



Université Mohamed Kheider de Biskra  
Faculté des sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine de Sciences de la matière  
Filière de chimie  
Chimie des matériaux  
Réf. :CH09

---

Présenté et soutenu par :

***Ben Salem Rania***

**Le : 11/06/2024**

## **Effet du dopage sur les propriétés physico-chimiques de l'oxyde mixte $ZnAl_2O_4$**

---

### **Jury :**

Mr	MEGHEZZI AHMED	Prof	Université Mohamed Kheider Biskra	Président
M <sup>me</sup>	DJOURDI LYNDA	M C A	Université Mohamed Kheider Biskra	Rapporteur
M <sup>me</sup>	BOUSSEHEL HAMIDA	M C A	Université Mohamed Kheider Biskra	Examineur

Année universitaire : **2023/2024**

## ***Remerciement***

*Nous remercions **ALLAH** tout puissant de nous avoir donnée la force et le courage pour réaliser ce travail.*

*Nos plus vifs remerciements s'adressent à Madame **LYNDA DJOUDI** Maître de Conférences à l'Université de Biskra, qui nous a assurées l'encadrement avec compétence et responsabilité, ainsi que pour la confiance qu'elle nous a accordées et pour son soutien.*

*Je suis très honorée et Je remercie respectueusement Monsieur **AHMED MEGHEZZI** Professeur à l'Université de Biskra pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de faire partie du jury.*

*Je tiens remercier sincèrement Madame **HAMIDA BOUSSEHEL**, Maître de Conférences à l'Université de Biskra, pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce travail et de l'enrichir par vos propositions.*

*Nous associons à ces remerciements l'ensemble de personnel du laboratoire pédagogique de Chimie de l'Université de Biskra, pour l'aide matériel et moyen qu'ils ont mis à notre disposition, pour mener à bien ce travail de recherche et tous les enseignants de Département des Sciences de la Matière filière Chimie de l'Université de Biskra pour leur encadrement tout au long de mes cinq années de formation.*

*A Tous Pour Tout Merci*



# *Dédicace*

*J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail à ceux qui ont tout sacrifié pour moi « **Mes Chers Parents** ».*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours*

*À la Mémoire de **Ma Chère Grand-Mère** que la Clémence du Dieu Règne sur Vous.*

*A Mes Sœurs et Mes chères Amies*

*A Tous Ceux qui Sèment le Bonheur sur Mon Chemin*

*À Tous Ceux que J'aime*

*A Toute la Promotion de Master 2 Chimie des Matériaux 2024*

***Ben Salem Rania***

# *Sommaire*

# Sommaire

Remerciement		
Dédicace		
Sommaire		
Liste des figures	i	
Liste des tableaux	iii	
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>	
<b><u>Chapitre I</u></b>		
<b>Étude bibliographique</b>		
I.1	Les oxydes mixtes	5
I.2	Généralités sur la structure spinelle	6
I.2.1	Description de la structure spinelle	6
I.2.2	Types de spinelles	8
I.2.2.1	Spinelle direct	8
I.2.2.2	Spinelle inverse	8
I.2.2.3	Spinelle mixte ou intermédiaire	8
I.3	Les défauts dans le spinelle	9
I.4	Propriétés des oxydes spinelles	10
I.4.1	Propriétés magnétiques	10
I.4.2	Propriétés optiques	10
I.4.3	Propriété électroniques	10
I.4.4	Propriétés catalytiques	11
I.5	Aluminate de zinc ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ )	11
I.5.1	Structure de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	11
I.5.2	Applications de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	12
I.6	Notions de matériaux semi-conducteurs	13
<b>Référence bibliographiques</b>		<b>14</b>

## **Chapitre II**

### **Méthode de Synthèse et Techniques de Caractérisation**

II.1	Méthode sol-gel	17
II.1.1	Historique	17
II.1.2	Principe du procédé Sol-gel	17
II.1.3	Les étapes importantes dans procédé sol-gel	18
II.1.4	Les voies de procédé sol-gel	19
II.1.5	Paramètres influençant la vitesse de réaction	20
II.1.6	Les avantages et les inconvénients du procédé sol gel	21
II.2	Les méthodes de caractérisations	21
II.2.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	21
II.2.1.1	Principe	22
II.2.1.2	Préparation des échantillons	22
II.3	Spectroscopie d'absorption UV-Visible	23
II.3.1	Principe	23
II.3.2	Absorption optique UV-visible	24
II.3.2.1	Principe	24
II.3.2.2	Mesure du gap optique	24
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>26</b>

## **Chapitre III**

### ***Résultats et discussion***

III.1	Protocole de synthèse	28
III.1.1	Synthèse de l'aluminate de zinc ( $ZnAl_2O_4$ ) pure et dopé	29
III.2	Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	32
III.3	Caractérisation optique par spectromètre ultraviolet –visible	34
III.3.1	Analyse des spectres UV-Visible	34
III.3.2	Estimation de l'énergie de gap ( $E_g$ )	37
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>39</b>
	<b>Conclusion générale</b>	<b>41</b>
	<b>Résumé</b>	

# Liste des figures

## Chapitre I

---

<u>N°</u>	<u>Figure</u>	<u>Page</u>
I.1	La structure cristalline des pyrochlores	5
I.2	Structure pérovskite $ABO_3$	6
I.3	Structure cristalline de type spinelle	6
I.4	maille élémentaire du réseau spinelle et sites interstitiels tétraédrique et octaédrique.	7
I.5	Représentation de polyèdres de coordination tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle. Les cations occupent le centre des tétraèdres ( <b>sites A</b> ) et des octaèdres ( <b>sites B</b> ) et les anions oxygène se trouvent au coin entre deux octaèdres et un tétraèdre.	8
I.6	Structures représentatives de (a) un spinelle normal ( $MgAl_2O_4$ ), (b) un spinelle inverse ( $NiFe_2O_4$ ) et (c) un spinelle mixte ou complexe ( $CuAl_2O_4$ ). Les polyèdres verts et violets correspondent respectivement aux sites d'occupation des métaux octaédriques et tétraédriques.	9
I.7	Structure cristalline du spinelle normal $ZnAl_2O_4$ (groupe spatial $Fd\bar{3}m$ ). Les cations $Zn^{2+}$ et $Al^{3+}$ sont répartis sur les sites des coordonnées tétraédrique (A) et octaédrique [B].	12
I.8	Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.	13

## Chapitre II

---

II.1	Etapes suivies durant le procédé sol-gel	19
II.2	schéma représente Les deux voies de synthèse dans le procédé sol-gel	20
II.3	Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier Shimadzu 8400s	22
II.4	Schéma descriptif du dispositif expérimental utilisé dans la mesure des spectres UV-Visible.	23
II.5	Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande du conduction inoccupée.	24
II.6	Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: <b>a)</b> direct, <b>b)</b> indirect.	24

II.7	Détermination de l'énergie de gap.	25
------	------------------------------------	----

### ***Chapitre III***

---

III.1	Les produits de départ (réactifs) utilisés dans la synthèse.	28
III.2	Les étapes de la synthèse de $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ par la méthode sol-gel.	30
III.3	Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ par la méthode sol-gel.	31
III.4	Spectres IRTF pour les compositions $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ et $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ .	33
III.5	Spectres IRTF de l'oxyde $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ( $x=0.0$ ; $0.1$ et $0.2$ )	34
III.6	Spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ et $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ .	36
III.7	Spectres d'absorptions UV-Visible de l'oxyde $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ( $x=0.0$ ; $0.1$ et $0.2$ )	36
III.8	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour les compositions $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ et $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ .	38
III.9	La variation de l'énergie de gap $E_g$ en fonction du taux en fer ( $x$ ) dans l'oxyde $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ( $x=0.0$ ; $0.1$ et $0.2$ ).	38

# Liste des tableaux

## Chapitre III

---

<u>N°</u>	<u>Tableaux</u>	<u>page</u>
III.1	Caractéristiques des produits de départs	28
III.2	Quantités des produits de départs	29
III.3	Volumes de l'eau distillée pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique (AC)	29

# *Introduction générale*

### *Introduction générale*

Les oxydes mixtes suscitent un grand intérêt technologique et industriel. Leurs études occupent une place importante parmi les domaines investis par les chimistes de l'état solide. En effet, souvent on peut rencontrer un grand nombre d'oxydes mixtes possédant des propriétés physiques (électriques et magnétiques) remarquables qui explique l'intérêt dont ils ont fait l'objet [1]. Parmi les d'oxydes mixtes les spinelles de structure  $AB_2O_4$ .

Les nanomatériaux d'oxyde à structure spinelle présentent une large gamme de propriétés physiques et chimiques, ce qui en fait des matériaux polyvalents utilisés dans de nombreux domaines. Ils sont souvent des semi-conducteurs, des isolants électriques ou des conducteurs ioniques, en fonction de la nature des cations métalliques et de leur arrangement [2-7]. Ces composés ont également des applications importantes dans des domaines tels que l'agriculture, du médicament, l'électronique, l'optique, la catalyse et l'électrochimie [8-10].

Parmi les nanomatériaux de type spinelles les plus étudiés ces dernières années, l'aluminate de zinc  $ZnAl_2O_4$  généralement appelée la Gahnite. Ce matériau est connu pour ses diverses propriétés physiques et ses applications technologiques potentielles [11]. Il est caractérisé aussi par une transmittance élevée dans le visible, d'excellentes propriétés électriques et gap d'énergie assez important qui en fait un matériau semi-conducteur. Par conséquent, il est utilisé dans de nombreux dispositifs tels que les piles solaires, les panneaux plats d'affichage, les dispositifs invisibles de sécurité et bien d'autres [12].

Différentes méthodes ont été adoptées pour synthétiser les oxydes mixte à structure spinelle  $ZnAl_2O_4$  telles que la méthode de réaction à l'état solide, la méthode de combustion chimique, la voie sol-gel, le processus hydrothermal, la méthode solvothermal, la méthode de co-précipitation, etc [13-17].

Les propriétés optiques de l'aluminate de zinc sont uniquement contrôlées par la taille de ses particules. Dans le cas de la méthode de réaction à l'état solide et la méthode de co-précipitation, la probabilité de formation de nanoparticules est moindre. Ainsi, ces processus de synthèse ne peuvent pas aboutir à de meilleures propriétés optiques du matériau. Cependant, la méthode sol-gel est une voie très prometteuse pour obtenir des nanoparticules [18].

## *Introduction générale*

---

Néanmoins, lorsqu'un dopant actif est introduit dans ces spinelles, leurs propriétés optiques et magnétiques sont radicalement modifiées en fonction de sa répartition dans le spinelle. Les études sur la distribution des ions dopants dans les spinelles ont attiré beaucoup d'attention car elles pourraient permettre de mieux comprendre les corrélations entre la structure et les propriétés, telles que la couleur, le comportement magnétique, l'activité catalytique et les propriétés optiques, etc., qui dépendent fortement de l'occupation de ces deux sites par les dopants tels que les lanthanides et les métaux de transitions [19-22].

Le présent travail porte principalement sur la synthèse de nanoparticules d'aluminate de zinc ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) pure et dopée par le Fer (Fe) dans le site B avec différentes teneurs via le procédé sol-gel voie citrate et d'étudier l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres:

- Le premier chapitre comportera une étude bibliographique répertoriant des généralités sur les structures spinelles de type  $\text{AB}_2\text{O}_4$  et sur leurs propriétés associées. Il présentera l'état de l'art sur le composé d'aluminate de zinc ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ )
- Le deuxième chapitre détaillera la méthode expérimentale de préparation des oxydes type spinelles par voie humide qui comporte la technique sol-gel et les différentes techniques physico-chimique utilisées dans la caractérisation des poudres élaborées à savoir l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-visible.
- ♦ Le troisième chapitre exposera le procédé de synthèse des oxydes élaborés par la voie sol-gel, ainsi que la caractérisation des échantillons par la spectroscopie infrarouge et spectroscopie UV-visible. Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.

Une conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

### **Références bibliographiques**

- [1] A. Bahmani. Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie d'Oran (2012)
- [2] M. S. Seehra, Magnetic Spinels - Synthesis, Properties and Applications. In Tech. ISBN 978-953-51-2974-5 (2017)
- [3] E. Stefan and J. T. S. Irvine. Journal of Materials Science 46 (22): 7191-7197 (2011)
- [4] M. Mouallem- Bahout, S. Bertrand and O. Pena. Journal of Solid State Chemistry 178 (4): 1080-1086 (2005)
- [5] M.Y.Nassar, E.A. El-Moety and M.F. El-Shahat. RSC Advances 7(69): 43798-43811(2017)
- [6] M. Salavati-Niasari, F. Davar, M. Farhadi-Khouzani. Journal of Sol-Gel Science and Technology 51 (1): 48-52 (2009)
- [7] S.Taouai .Synthèse et caractérisation d'un oxyde mixte  $ZnSb_2O_4$ . Mémoire de Master, Université Mohamed Khider- Biskra(2019)
- [8] R.Santhanam and B.Rambabu. Journal of Power Sources 195 (17): 5442-5451 (2010)
- [9] A.Mekap, P. R Das and R. N. P. Choudhary. Advanced Materials Letters 5 (3): 152-156(2014)
- [10] S. Yuvaraj, S. Ramachandran, A. Subramani et al. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 33(4): 1199-1206. (2019)
- [11] L.E.Caldeira, C.S. Erhardt, F. Mariosi et al. Journal du magnétisme et des matériaux magnétiques 550: 169128. (2022)
- [12] S. Bouledjoudja. Caractérisation structurale et optique de l'oxyde  $ZnAl_2O_4$  préparé par voie Sol-gel. Mémoire de Master, Université Mohamed Seddik Ben Yahia- Jijel (2022)
- [13] H.P. de Macedoa, R.L.B. de Araújo Medeirosa, A.L. de Medeirosa et al. Materials Research 20 (Suppl. 2): 29–33(2017)
- [14] R. Ianos, I. Lazau and C. Pacurariu. Journal of the European Ceramic Society 321: 605–1611 (2012)

- [15] X. Wei and D. Chen. *Materials Letters* 60: 823–827 (2006)
- [16] M. Vasile and I. Grozescu. *Physica Scripta* T149 014064 (2012)
- [17] G.L. Fan, J. Wang and F. Li. *Catalysis communications* 15: 113–117(2011)
- [18] P.Mohanty, S. Mohapatro, R. Mahapatra et al. *Materials Today: Proceedings* 35: 130-132(2020)
- [19] N. Pellerin, C. Dodane-Thiriet, V. Montouillout et al. *Journal of Physical Chemistry B* 111: 12707 (2007)
- [20] V. Sepelak, S. Indris, I. Bergmann et al. *Solid State Ionics* 177: 2487 (2006)
- [21] L. Zou, X. Xiang, M. Wei, F. Li and D. G. Evans, *Inorganic chemistry* 47: 1361(2008)
- [22] A. Le Nestour, M. Gaudon, G. Villeneuve and al. *Inorganic chemistry* 46: 4067(2007)

# *Chapitre I*

## *Étude bibliographique*

Le premier chapitre aborde les notions essentielles qui seront nécessaires à l'étude des nanoparticules d'aluminate de zinc, qui est un matériau intéressant et prometteur pour ses propriétés et ces applications.

### I.1 Les oxydes mixtes

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

Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [1,2].

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- ✓ **Les pyrochlores** : de formule  $A_2B_2O_7$  ou A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple :  $Y_2Zr_2O_7$ ,  $Nd_2Zr_2O_7$ . Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

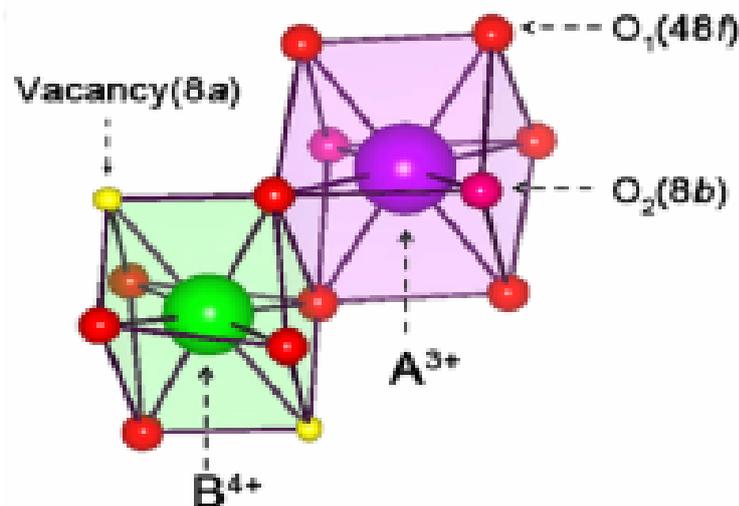


Figure I.1: La structure cristalline des pyrochlores. [3]

- ✓ **Les pérovskites** : des oxydes de formule  $ABO_3$  ou A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex :  $LaFeO_3$ ,  $SrCoO_3$ . [4]

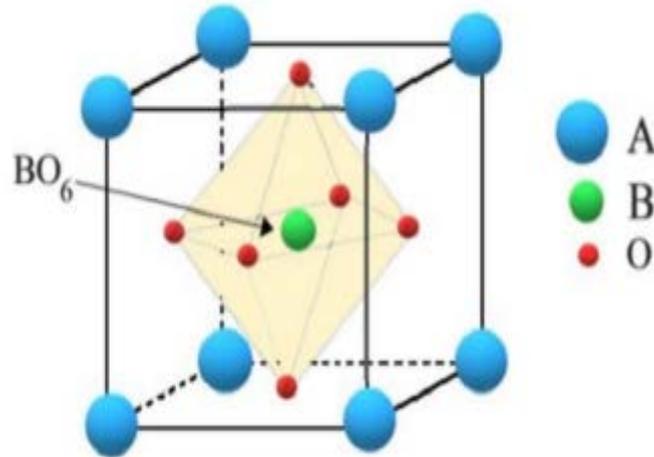


Figure I.2 : Structure pérovskite  $ABO_3$ . [5]

- ✓ **Les spinelles:** des oxydes de formule générale  $AB_2O_4$  où A désigne un cation divalent et B un cation trivalent ex :  $CoAl_2O_4$ ,  $NiFe_2O_3$ . [6]

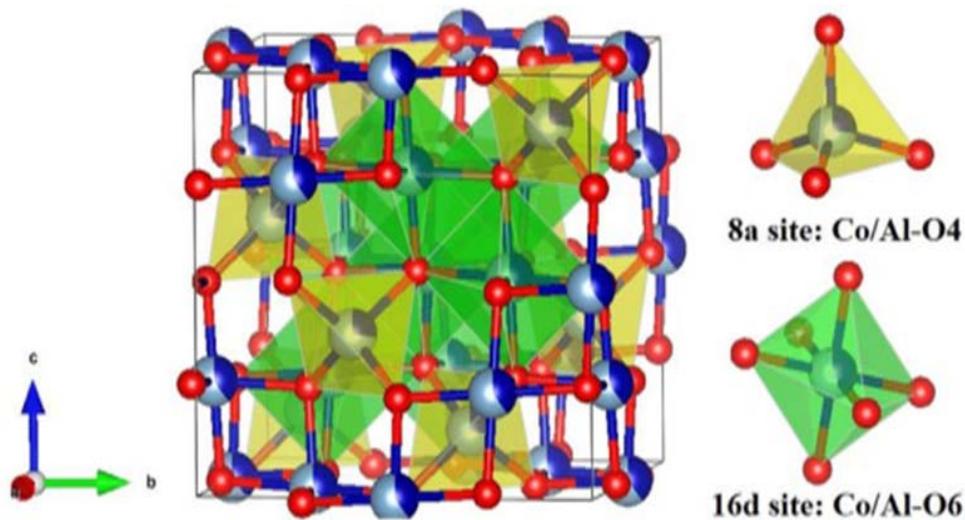


Figure I.3 : Structure cristalline de type spinelle. [7]

## I.2 Généralités sur la structure spinelle

### I.2.1 Description de la structure spinelle

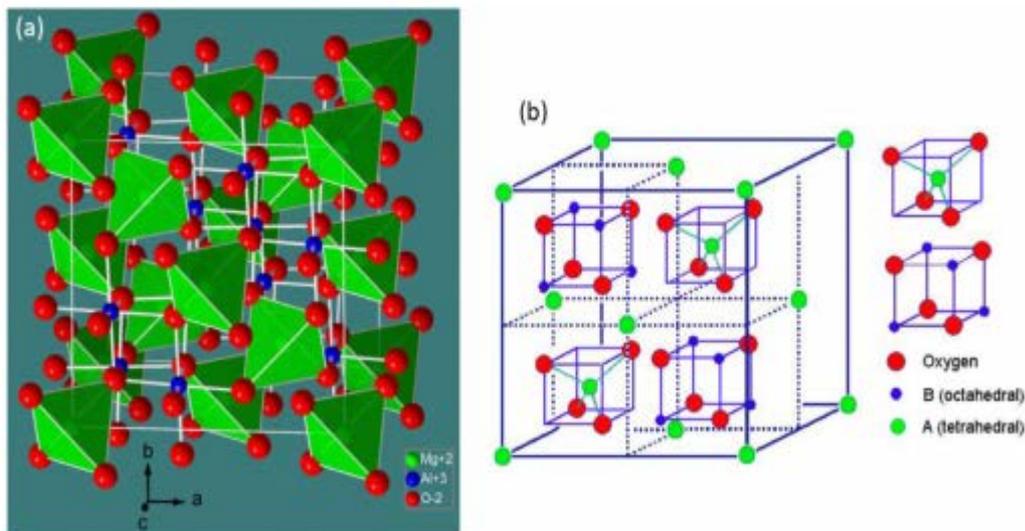
La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa en 1915[8]. Son nom vient du latin « SPINA », signifiant épine, et se rapporte à des cristaux pointus aux arêtes très vives [9].

Une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs, désigne au départ la structure cristalline du minéral de formule brute  $MgAl_2O_4$  et par analogie les composés de

formule générale  $A^{2+}B_2^{3+}O_4$  ou A désigne un cation divalent comme Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn. et B un cation trivalent tels que Al, Fe, Cr, V, Ga, In [10].

Dans les oxydes de structure spinelle les ions oxygènes  $O^{2-}$  étant beaucoup plus gros que les ions métalliques, forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) définissant les sites tétraédrique et octaédriques, dans lequel les sites tétraédriques (Td) sont occupés totalement par les cations A et les sites octaédriques (Oh) par les cations B [11].

La structure cubique du spinelle appartient au groupe d'espace  $Fd3m$ , la maille élémentaire est définie par 32 anions  $O^{2-}$  comportant 32 sites octaédriques B dont 16 sont occupés et 64 sites tétraédriques A dont 8 seulement sont occupés. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$  [11]. Une représentation de la maille élémentaire spinelle ainsi que les sites tétraédrique et octaédrique sont donnés en figure I.4.

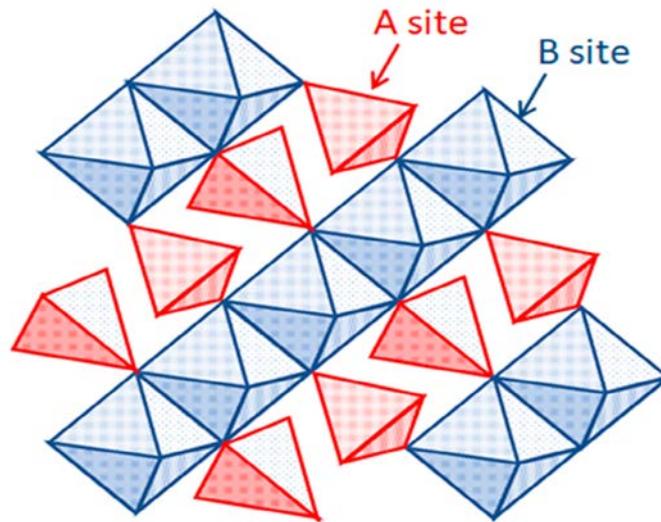


**Figure I.4** : maille élémentaire du réseau spinelle et sites interstitiels tétraédrique et octaédrique [12].

Une description simple de la structure consiste à diviser le cube primitif d'arête  $a$  en 8 petits cubes d'arête  $a/2$ . Chacun de ces huit cubes contient 4 atomes d'oxygène, qui décrivent un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ .

Les sites tétraédriques occupés se situent au centre d'un cube sur deux et sur la moitié des sommets de tous les cubes. Ainsi les sites tétraédriques occupés décrivent à leur tour deux sous-réseaux cubiques à faces centrées d'arête  $a$ , traduits l'un par rapport à l'autre de  $a/4$  le long de la direction  $[111]$  (la diagonale du cube). Les sites octaédriques occupés se situent dans un cube sur deux, et sont situés au quart de la diagonale du petit cube en partant de quatre de ses huit sommets. Ils forment ainsi un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$  [11].

L'ensemble de la structure peut être ensuite décrite comme une succession de couches de polyèdres de coordination tétraédriques et octaédriques (Figure I.5).



**Figure I.5 :** Représentation de polyèdres de coordination tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle. Les cations occupent le centre des tétraèdres (**sites A**) et des octaèdres (**sites B**) et les anions oxygène se trouvent au coin entre deux octaèdres et un tétraèdre [13].

## I.2.2 Types de spinelles

Selon la distribution cationique, c'est-à-dire la répartition des cations A et B entre les sites tétraédriques ou octaédriques, nous différencions trois types de structures spinelles (Figure I.6)

### I.2.2.1 Spinelle direct

La distribution cationique dans le spinelle direct dit normal pourrait s'écrire  $[A]^T [B_2]^O O_4$ .

Les sites tétraédriques sont occupés par les cations divalents A et les sites octaédriques sont occupés par les cations trivalents B [14]. Exemple de spinelle direct :  $ZnAl_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$ .

### I.2.2.2 Spinelle inverse

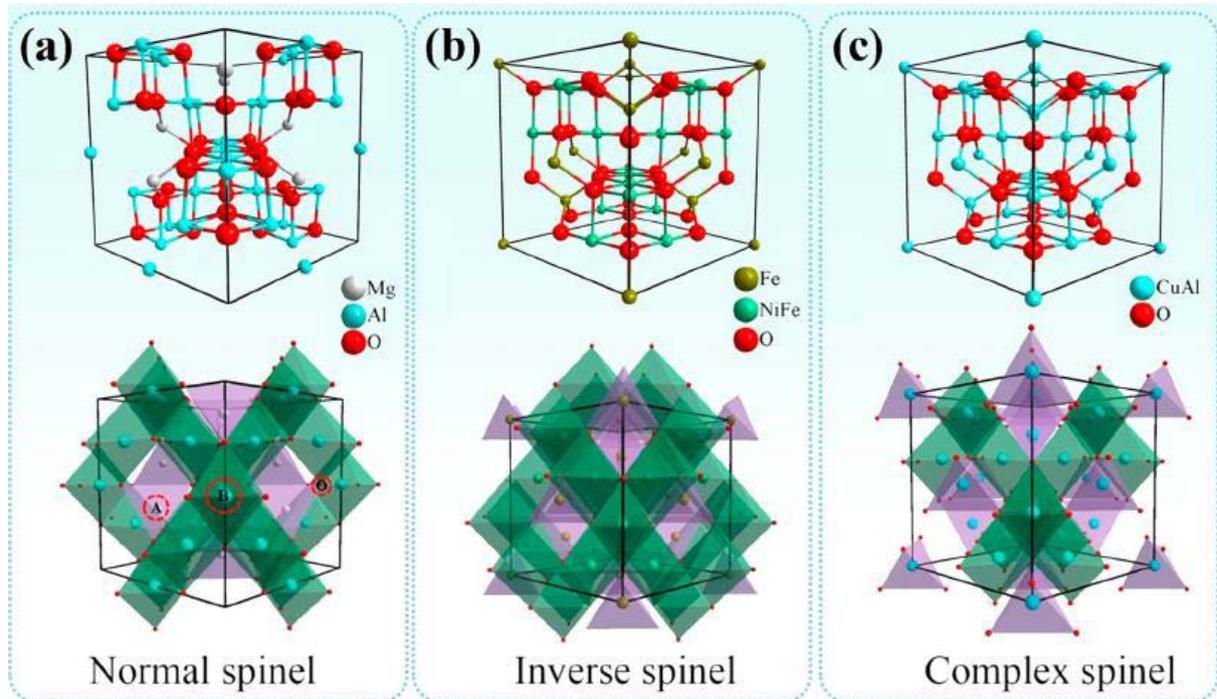
La distribution cationique dans le spinelle inverse dit indirect pourrait s'écrire  $[B]^T [AB]^O O_4$ .

La moitié des cations trivalents B occupent les sites tétraédriques et les sites octaédriques sont occupés par les ions trivalents B et divalents A [14]. Exemple de spinelle inverse :  $Fe_3O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ .

### I.2.2.3 Spinelle mixte ou intermédiaire

La distribution cationique sur les deux sites est plus complexe. On parle alors de spinelles mixtes, pour lesquels les cations di et trivalents se répartissent dans les sites octaédriques et tétraédriques comme pour  $CoMn_2O_4$  ou  $CuAl_2O_4$ . Un taux d'inversion  $\lambda$  de  $2/3$  correspond à

une distribution statistiquement aléatoire des cations sur deux sites cristallographiques. Leur formule générale s'écrit :  $[A_{1-\lambda}^{2+} B_{\lambda}^{3+}]^T [A_{\lambda}^{2+} B_{2-\lambda}^{3+}]^O O_4^{2-}$  avec une valeur  $\lambda$  égale à 0 pour une distribution normale, et égale à 1 pour une distribution inverse [ 9].



**Figure I.6** : Structures représentatives de (a) un spinelle normal (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), (b) un spinelle inverse (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et (c) un spinelle mixte ou complexe (CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Les polyèdres verts et violets correspondent respectivement aux sites d'occupation des métaux octaédriques et tétraédriques [15]

### I.3 Les défauts dans le spinelle

Les défauts dans la structure spinelle peuvent être classés en différentes catégories, selon leur nature et leur emplacement dans la structure cristalline. Ces défauts peuvent être introduits lors de la synthèse des matériaux spinelles ou se former spontanément en raison de conditions particulières [9].

**Lacunes** : Les lacunes sont des sites vides dans la structure cristalline où des atomes devraient normalement se trouver. Elles peuvent se produire sur les sites tétraédriques (A) ou octaédriques (B) de la structure spinelle. Les lacunes peuvent affecter les propriétés électriques, magnétiques et chimiques du matériau.

**Interstices** : Les interstices sont des sites supplémentaires entre les sites réguliers des ions dans la structure spinelle. Ces sites interstitiels peuvent être occupés par des ions étrangers, des

défauts ponctuels ou des molécules d'eau. La présence d'interstices peut influencer la densité, la conductivité électrique et les propriétés de diffusion des espèces chimiques.

**Substitutions** : Les substitutions se produisent lorsque des ions d'un type sont remplacés par des ions d'un autre type dans la structure spinelle. Par exemple, un cation divalent peut être remplacé par un autre cation divalent de taille similaire. Les substitutions peuvent modifier les propriétés magnétiques, optiques et de conduction électrique du matériau.

**Défauts de coordination** : Les défauts de coordination se produisent lorsque les cations ou les anions ne sont pas entièrement entourés par leurs voisins selon la coordination prévue par la structure spinelle. Ces défauts de coordination peuvent perturber les interactions chimiques et modifier les propriétés électriques, optiques et magnétiques du matériau.

## I.4 Propriétés des oxydes spinelles

### I.4.1 Propriétés magnétiques

Le ferrimagnétisme peut être observé dans les spinelles en dessous de la température critique lorsque les sites  $T_d$  et  $O_h$  sont occupés par des cations métalliques possédant des moments magnétique. Les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent de la nature des cations et leur répartition parmi les sites. Dans les études qui ont été abordées par L. Néel, le ferrimagnétisme du spinelle est principalement dû à l'interaction spin-spin entre les ions métalliques du spinelle [16].

### I.4.2 Propriétés optiques

Le spinelle présente l'avantage d'être un matériau transparent à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge et optiquement isotropes, de plus il est allochromatique dont la coloration est due à des impuretés ou des défauts dans la structure cristalline. Les ions ou les atomes étrangers vont faire varier la couleur suivant leur concentration [6].

### I.4.3 Propriété électroniques

Les oxydes de type spinelle présentent des propriétés électroniques intéressantes qui sont reliées à leurs structures cristallines spécifiques et de la nature des interactions entre les ions.

La conduction électronique des spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents, ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques [17]. Les spinelles peuvent être conducteurs, semi-conducteurs ou isolants selon leurs structures de bandes.

#### I.4.4 Propriétés catalytiques

L'application des spinelles dans le domaine catalytique dépend de leur surface spécifique, de la morphologie et la taille des particules. En effet, les particules de  $Mn_3O_4$  sont efficaces pour la réaction de la dégradation du bleu de méthylène en présence de peroxyde d'hydrogène, et la cinétique de dégradation dépend essentiellement de leur forme et de leur taille.

La catalyse hétérogène par les oxydes mixtes occupe une place très importante dans la majorité des procédés industriels de conversion d'énergie et de dépollution.

A coté de la catalyse est apparu la photocatalyse comme une solution, qui semble prometteuse, pour la dégradation des polluants qui menacent notre environnement, notamment l'eau et l'air. Parmi ces produits les métaux lourds et Les colorants organiques, ces derniers sont connus d'être des polluants fréquents qui menace la santé humaine et l'environnement [18].

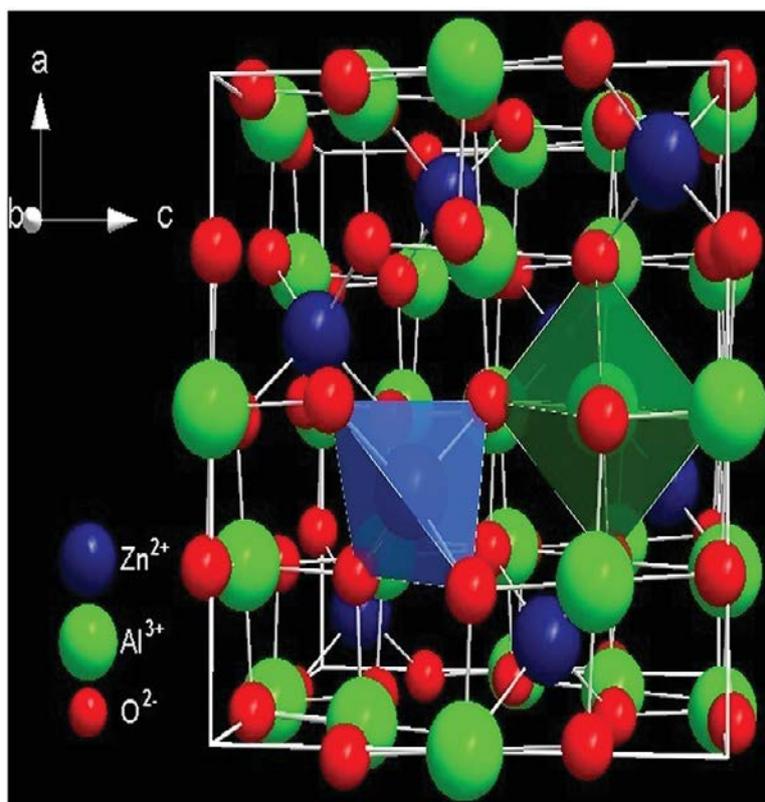
#### I.5 Aluminate de zinc ( $ZnAl_2O_4$ )

L'aluminate de zinc  $ZnAl_2O_4$  est un minéral naturel appelé **Gahnite** qui appartient à la famille des spinelles-aluminates [19]. Les céramiques à base d'aluminate de zinc ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs larges applications multifonctionnelles telles que catalyseur, support de catalyseur, conducteur de support transparent aux UV, capteur, matériau diélectrique et optique [20-22].  $ZnAl_2O_4$  est un semi-conducteur à large bande interdite ( $E_g = 3,8$  eV), Il est très réfléchissant à longueurs d'onde inférieures à 300 nm et transparentes à des longueurs d'onde supérieures à 320 nm [23,24]. La longueur d'onde d'émission peut être réglée par incorporation des éléments de transition ou des terres rares comme Ti, Cr, Mn, Nd, Eu, Tb, Dy, Er et Yb [25].

##### I.5.1 Structure de $ZnAl_2O_4$

Aluminate de zinc possède la structure d'un spinelle normal avec la formule chimique  $(Zn)[Al_2]O_4$  et une symétrie cubique avec un groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  [26].

Le spinelle  $ZnAl_2O_4$  est caractérisé par un paramètre de réseau  $a$  ( $a = b = c = 8,066$  Å) et  $Z=8$  [27]. Des atomes de zinc sont présents dans 8 sites tétraédriques et des atomes Al dans 16 sites octaédriques tandis que les atomes d'oxygène O sont situés à 32 emplacements [28]. La structure spinelle consiste en un réseau grossièrement cubique ( $\alpha=\beta=\gamma=90$ ) d'atomes d'oxygène, avec les cations en coordination tétraédrique (Td) et octaédrique (Oh) (Figure I.7) [29].



**Figure. I.7 :** Structure cristalline du spinelle normal  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (groupe spatial  $\text{Fd}\bar{3}m$ ). Les cations  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  sont répartis sur les sites des coordonnés tétraédrique (A) et octaédrique [B]. [26]

### I.5.2 Applications de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

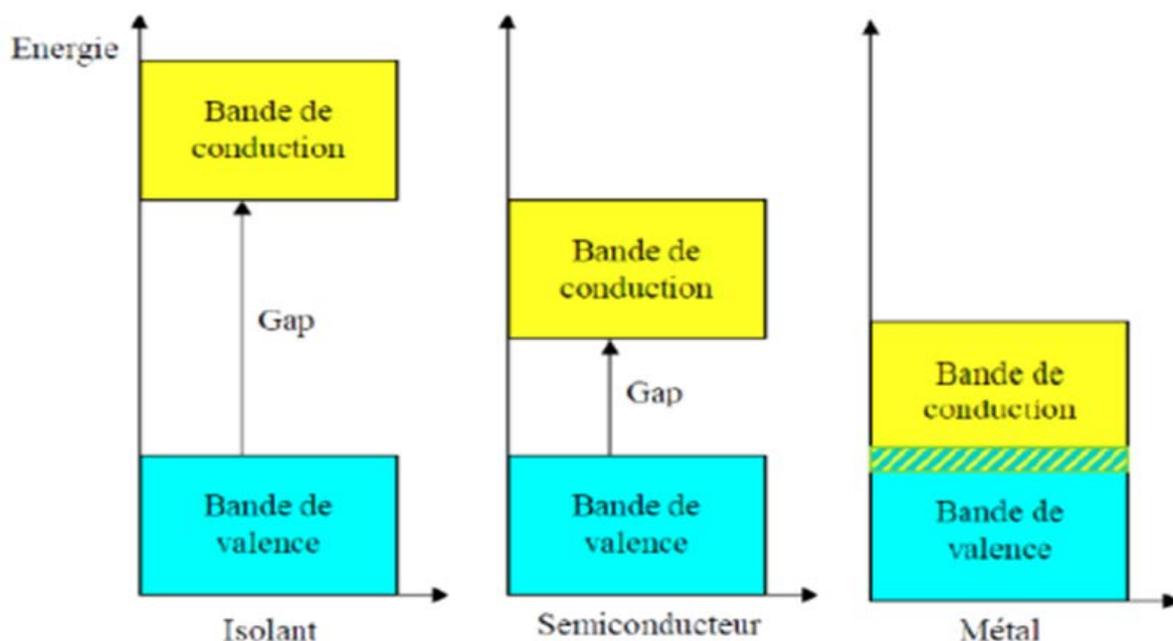
Les aluminates de zinc ont été largement utilisés dans de nombreux domaines technologiques tels que les industries du laser et de la céramique, les matériaux dosimétriques, applications de sensibilité chimique, biomatériaux, semi-conducteurs, diodes électroluminescentes blanches, électroluminescence écrans et dispositifs photo-catalytiques et photo-électroniques en raison de leur grande stabilité chimique et thermique, résistances mécaniques, excellentes résistances électriques et thermomécaniques, faible acidité et hydrophobie, faible constante diélectrique (ou permittivité relative), efficacité de fluorescence élevée, propriétés catalytiques et optiques, préparation simple et faible coût de production [23,24, 30-34]. Le spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  a été largement utilisé comme catalyseur dans diverses industries chimiques et pétrochimiques et dans les dispositifs photovoltaïques ultraviolets et les revêtements photovoltaïques réfléchissants dans les applications aérospatiales [35], ainsi que des études impliquant la dégradation des colorants organiques utilisant  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  comme photo-catalyseur sont rapportées dans la littérature [36-38].

## 1.6 Notions de matériaux semi-conducteurs

Les matériaux peuvent être classés selon leurs propriétés électriques, on distingue les matériaux isolants, conducteurs et semi-conducteurs [1] (figure I.8).

- **Isolants** : sont très résistants au courant électrique, et les électrons sont fortement liés aux atomes du réseau, ce qui nécessite beaucoup d'énergie pour les libérer.
- **Conducteurs** : ont une faible résistance au courant, et de ce fait ; une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ils peuvent alors circuler facilement dans un champ électrique.
- **Semi-conducteur** est un corps dont la conductivité électrique croît avec la température. La semi-conductrice des oxydes mixtes résulte de leur écart à la stœchiométrie qui se manifeste par l'apparition de divers types de défaut (lacunes anioniques, cationiques). On peut classer les semi-conducteurs comme:
  - **Semi-conducteurs de type n**: les porteurs de charge majoritaires sont des électrons.
  - **Semi-conducteurs de type p**: la conductivité électrique est assurée par les trous positifs qui correspondent physiquement à des lacunes électriques.

Les oxydes mixtes des métaux de transition sont susceptibles de présenter des propriétés semi-conductrices soit de type p, soit de type n.



**Figure I.8** : Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur [1].

**Références Bibliographiques**

- [1] H.Ben Chaira. Préparation, caractérisation et propriétés optiques des pérovskites  $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ . Mémoire de Master, Université Mohamed Khider –Biskra (2023)
- [2] R. Kamel. Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (M=Sr et Ce). Thèse de doctorat, Université Mentouri- Constantine (2008)
- [3] ZJ .Wang. Fabrication and properties of  $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$  (M = Zr, Hf) transparent ceramics. Thèse doctorat. Beijing, China: University of Chinese Academy of Sciences (2015)
- [4] S. Ben Abdallah. Etude physico-chimique d'un oxyde mixte. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider- Biskra(2019)
- [5] S.Hussain, M. S. Javed, A.Shaheen et al. *Ceramics International* 45 : 15164–15170 (2019)
- [6] A. Benaouad. Etude Des Propriétés Electroniques Et Optiques Du Matériaux De Groupe Spinelle (Galaxite). Mémoire de fin d'étude, université- Mostaganem(2018)
- [7] C.Lucile. Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et epsomite : relation structure-propriétés. Thèse doctorat, Université- Bordeaux(2015)
- [8] M.Assaous et S.Bounames. Etude de l'adsorption d'un colorant sur un matériau hybride à base d'oxydes et test photocatalytique. Mémoire de Master Université Mohamed Seddik Ben Yahia- Jijel (2023)
- [9] S.Taouai. Synthèse et caractérisation d'un oxyde mixte  $\text{ZnSb}_2\text{O}_4$ . Mémoire de Master, Université Mohamed Khider- Biskra(2019)
- [10] L. Balboul .Contribution à l'étude de la structure et les propriétés magnétiques de l'oxyde spinelle. Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf- Msila (2020)
- [11] F.Z. Akika. Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes spinelles  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{M}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  (M = Ni et Cu). Thèse de doctorat, Université Mohamed Seddik Ben Yahia- Jijel (2014)
- [12] V. Tsurkan, H.A. Krug von Nidda, J. Deisenhofer et al. *Physics Reports* 926:1–86 (2021)
- [13] O. Vozniuk, T Tabanelli, N. Tanchoux et al. *Catalysts* 8 : 332 (2018)
- [14] N.Ahmia et H. Bechtalah. Etude photocatalytique et photoélectrochimique de quelques semi-conducteurs. Mémoire de Master Université Mohamed Seddik Ben Yahia- Jijel (2020)
- [15] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen et al. *Chemical reviews* 117: 10121-10211(2017)
- [16] K. Saker, « Etude des propriétés des couches minces  $\text{Co}_3\text{O}_4$  : Al élaborées par spray pneumatique », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2021)

- [17] L. Becheddad et H. Becheddad. Synthèse, caractérisation et évaluation de l'activité photocatalytique du  $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{4+}/\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Mémoire de Master, Université Ibn Khaldoun Tiaret (2020)
- [18] F. Lamara et I. Krid. Etude des propriétés électriques et application des oxydes spinelles  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  avec M : Cu, Ni dans la photocatalyse. Mémoire de Master Université Mohamed Seddik Ben Yahia- Jijel (2016)
- [19] L. Cornu, M. Gaudon and V. Jubera. Journal of Materials Chemistry C 1(34): 5419-5428 (2013)
- [20] W. Staszak, M. Zawadzki and J. Okal. Journal of Alloys and Compounds 492: 500 (2010)
- [21] N. J. van der Laag, M. D. Snel, P. C. M. M. Magusin and G. de with. The Journal of the European Ceramic Society 24: 2417 (2004)
- [22] X. Y. Chen, C. Ma, Z. J. Zhang and B. N. Wang. Materials Science and Engineering B151: 224 (2008)
- [23] D. Dwivedi, C. Murugesan, M. Leskes et al. Materials Research Bulletin 98:219– 224 (2018)
- [24] P. Kumari, Y. Dwivedi and A. Bahadur. Optik 154: 126–132 (2018)
- [25] D. Zhang, B. Zhu, S. Ren et al. Materials Research Express 8(2): 025902 (2021)
- [26] M. Fabian, P. Bottke, V. Girman et al. RSC Advances 5: 54321–54328 (2015)
- [27] C. He, H. Ji, Z. Huang et al. Journal of Rare Earths 36(9):931-938 (2018)
- [28] R. Saniz, D. Lamoén and B. Partoens. Physical review B 87:174101 (2013)
- [29] V. D'ippolito, G B. Andreozzi, F. Bosi et al. Mineralogical Magazine 77(7): 2941-2953 (2013)
- [30] M. Kumar and S. K. Gupta. Journal of Luminescence 168: 151– 157 (2015)
- [31] M. Mohapatra, M. Kumaran and R. M. Kadam. Journal of Physics and Chemistry of Solids 114:83–87 (2018)
- [32] S. F. Wang, Y. T. Tsai and J. P. Chu. Ceramics International 42:17673–17679 (2016)
- [33] A. Movasati, S. M. Alavi and G. Mazloom. Fuel. 236: 1254–1262 (2019)
- [34] R. Yang, A. Han, M. Ye et al. Journal of Alloys and Compounds 696:1329–1341 (2017)
- [35] S. Bouledjoudja. Caractérisation structurale et optique de l'oxyde  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  préparé par voie Sol-gel. Mémoire de Master Université Mohamed Seddik Ben Yahia- Jijel (2022)
- [36] X. Zhao, L. Wang, X. Xu et al. American Institute of Chemical Engineers Journal 58(2):573-582 (2012)

[37] S. Battiston, C. Rigo, E C. Severo et al. Materials Research 17(3):734-738 (2014)

[38]T.Tangcharoen, J.T.Thienprasert and C. Kong mark. International Journal of Applied Ceramic Technology (2021)

## *Chapitre II*

# *Méthodes de Synthèse et Techniques de Caractérisation*

Dans ce chapitre, nous allons décrire le procédé Sol gel adopté pour la synthèse des oxydes mixtes de type spinelle et les techniques physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des nanomatériaux élaborées

## II.1 Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est une technologie d'élaboration de matériaux inorganiques ou hybrides en voie humide et à basse température. Ce type de synthèse appartient à la famille des procédés dits de « chimie douce ».

### II.1.1 Historique

La première synthèse par le procédé sol-gel a été décrite par un chimiste français, Jacques-Joseph Ebelmen qui décrivit dès 1845, selon ses observations, « sous l'action d'une atmosphère humide un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide ». Le procédé sol-gel était né cependant, il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière [1].

Ce procédé qui s'est développé d'une façon importante au cours des trois dernières décennies, a ouvert de réelles perspectives pour la synthèse des matériaux.

Cette voie permet la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides par une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à partir de précurseurs moléculaires ou de sels en solution qui conduisent à la formation de réseaux oxydes [2].

Le procédé sol-gel présente un intérêt très attractive car il permet de produire des matériaux d'une très grande pureté, et homogénéité, ainsi que de contrôler précisément la morphologie des objets synthétisés par conséquent, d'améliorer la reproductibilité de ses propriétés physiques [2].

### II.1.2 Principe du procédé Sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ».

Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide ou il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée «sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals [3].

### II.1.3 Les étapes importantes dans procédé sol-gel

Les étapes importantes dans procédé sol-gel sont [4] :

- 1. Hydrolyse :** Le processus d'hydrolyse peut démarrer avec un mélange d'alcoolates métalliques et de l'eau dans un solvant (généralement de l'alcool) à une température ambiante ou légèrement élevée. Des catalyseurs acides ou de basiques sont ajoutés pour accélérer la réaction.
- 2. Polymérisation :** Cette étape consiste à la condensation des molécules adjacentes où  $H_2O$  et ROH sont éliminés et les liaisons d'oxydes métalliques sont formées. Les réseaux polymériques atteignent les dimensions colloïdales à l'état liquide (sol).
- 3. Gélification :** Dans cette étape, les réseaux polymères se lient pour former un réseau tridimensionnel dans le liquide. Le système devient un peu rigide, caractéristique d'un gel. Le solvant ainsi que l'eau et l'alcool restent à l'intérieur des pores du gel. L'agrégation des plus petites unités de polymères en réseau principal se poursuit progressivement avec le vieillissement du gel.
- 4. Séchage :** Ici, l'eau et l'alcool sont éliminés à une température modérée (inférieure à  $20^\circ C$ ), laissant un oxyde métallique hydroxylé avec un contenu résiduel organique. Si l'objectif est de préparer une grande surface de poudre d'aérogel avec une faible densité apparente, le solvant est éliminé de façon supercritique.

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

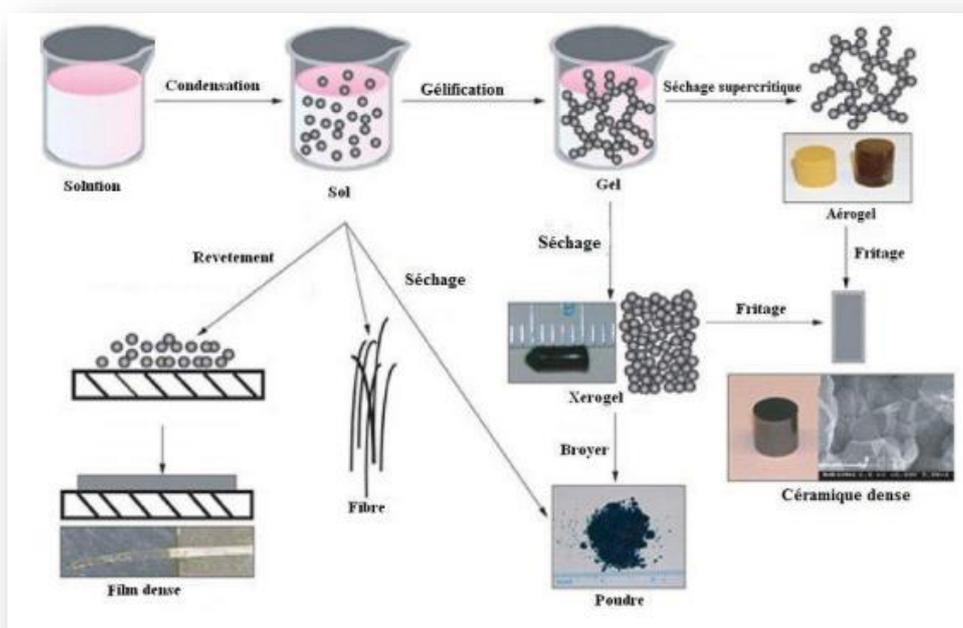
- ✓ **Les Xérogels :** Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants.
- ✓ **Les Aérogels :** Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, il est possible de contourner le point critique du solvant. L'aérogel fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée. Cette méthode oblige à

travailler avec des températures et des pressions élevées. La figure ci-dessous montre les différentes méthodes de séchage de gel.

**5. Déshydratation :** Cette étape est effectuée entre 400 et 800°C pour chasser les résidus organiques et l'eau chimiquement liée, produisant un oxyde métallique vitreux ayant jusqu'à 20%-30% de microporosité.

**6. La densification :** Des températures supérieures à 1000°C sont utilisées pour former le produit dense d'oxyde. Dans cette étape on utilise un four spécifique.

Les étapes qui interviennent dans le procédé sol-gel sont schématisées dans la figure II.1



**Figure II.1 :** Etapes suivies durant le procédé sol-gel [5].

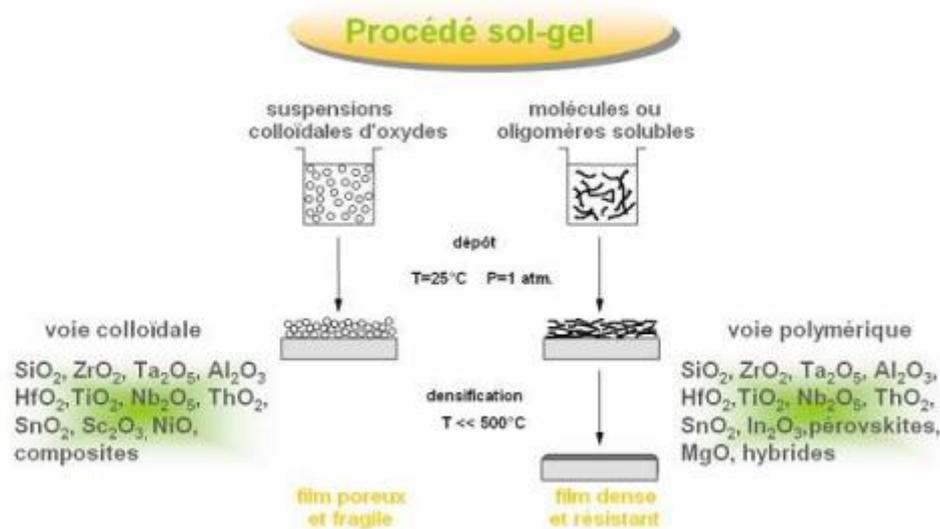
#### II.1.4 Les voies de procédé sol-gel

Il existe deux types de procédés sol-gel : le sol-gel « polymérique » et le sol-gel « colloïdal », qui se différencient d'une part par la nature du précurseur utilisé (alcoxyde pour le sol-gel polymérique ou sels pour le sol-gel colloïdal) mais surtout par la nature physico-chimique du sol relative aux conditions de polymérisation inorganique [6].

La figure II.2, représente Les deux voies de synthèse dans le procédé sol-gel.

- **Le sol-gel polymérique** ou la transition sol-gel s'effectue par la formation de chaînes polymériques (phénomène de croissance) qui vont s'entrelacer pour former le réseau tridimensionnel créant ainsi un gel « polymérique ».

- **Le sol-gel colloïdal** repose quant à lui sur la formation d'un sol, c'est-à-dire une dispersion de particules denses (phénomène de nucléation) de taille nanométrique (de quelques nanomètres jusqu'à quelques dizaines de nanomètres), qui va être déstabilisée de manière contrôlée afin de former un réseau tridimensionnel composé des particules du sol : le gel « colloïdal »



**Figure II.2 :** schéma représente Les deux voies de synthèse dans le procédé sol-gel. [4]

### II.1.5 Paramètres influençant la vitesse de réaction

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Les vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors de la mise en œuvre du procédé [2].

1. **La température :** c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [7].
2. **Le type et la concentration en précurseur :** la concentration de précurseur dans le sol est importante surtout lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres ce qui retarde les réactions .
3. **Le solvant :** les précurseurs ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau, exemple dans le cas des alcoxydes, il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles les réactions

entres les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils). [7]

- 4. Le pH du sol:** au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. [7]

### II.1.6 Les avantages et les inconvénients du procédé sol gel

De nombreux avantages sont apportés par cette méthode [8, 9] :

- Obtention des poudres fines.
- Une meilleure homogénéité chimique du système
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- Les pertes par évaporation sont minimisées, ainsi que la pollution de l'air.
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- Facile à mettre en œuvre et les équipements nécessaires pour la synthèse sont disponibles.
- Elaboration de matériaux de différentes formes.

Malgré ces avantages, la technique sol gel a les inconvénients suivants [10]:

- Le cout élevé pour la majorité des précurseurs.
- Le temps du procédé est long (la durée d'obtention des gels peut varier d'heures à des jours).
- Des groupements hydroxyles et des carbonates restent après traitement thermique.
- Un retrait du gel important lors du séchage.

## II.2 Les méthodes de caractérisations

### II.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est une méthode d'identification basée sur l'absorption par l'échantillon du rayon IR. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Les liaisons vont donc vibrer à des

fréquences différentes, une création de tables d'absorption s'effectue. En observant cette absorption pour une fréquence donnée, on est capable d'en déduire la nature de la liaison. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [11].

Le domaine infrarouge pour les nombres d'ondes compris entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  (soit des longueurs d'ondes comprises entre 2.5 et 25  $\mu\text{m}$ ) correspond au domaine moyen infrarouge de vibration des molécules.

### II.2.1.1 Principe

Le principe de base de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est relativement simple : Le rayonnement électromagnétique provenant d'une source infrarouge est focalisé sur l'interféromètre de Michelson au niveau de la séparatrice, il est converti en un faisceau dont l'énergie est modulée en fonction de temps. Cette modulation est caractéristique du spectre de fréquence initial de la source. Après l'absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé, le signal enregistré par le détecteur se présente sous la forme d'un interférogramme. Ce dernier est reconverti numériquement par la transformée de Fourier en un spectre de fréquences. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette molécule va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise pour les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe [12].

### II.2.1.2 Préparation des échantillons

Les spectres de l'infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformé de Fourier type SHIMADZU 8400S-FTIR (Figure II.3) à l'Université de Biskra .Les pastilles des poudres à analyser sont composées de 1 mg de l'échantillon préalablement broyé et dispersé avec 200mg de KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par  $\text{cm}^2$  de façon à obtenir des pastilles translucides de 10 mm de diamètre.



**Figure II.3:** Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier Shimadzu 8400s. [2]

## II.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode de caractérisation très commune dans Les laboratoires. Elle est basée sur la propriété de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules [13].

### II.3.1 Principe

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu l'interaction entre les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (**100nm-380nm**), du visible (**380nm-800nm**) ou du proche infrarouge (**800nm-1100nm**) de spectromètre et de la matière. Les ions ou les complexe sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. [3]

Le spectre électronique est la fonction qui relié l'intensité lumineuse absorbé par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde selon la Loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon lc = \log(I/I_0) = \log(1/T)$$

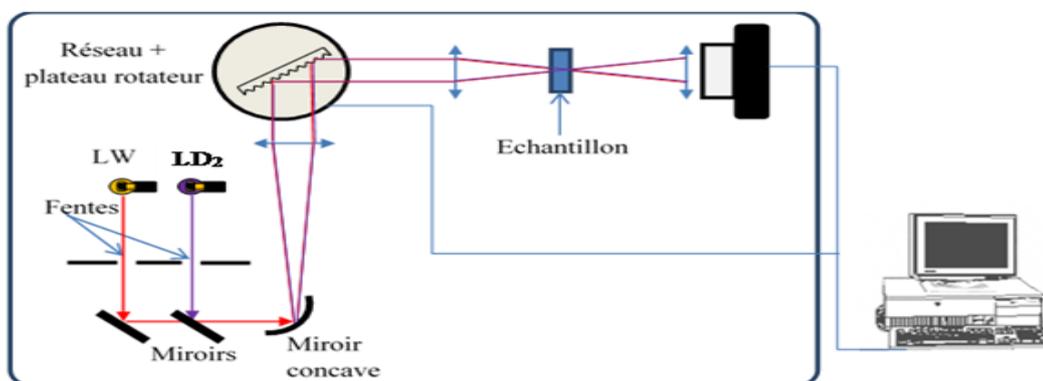
Avec :

A : l'absorbance (sans unité)

C : la concentration de l'échantillon (mol. L<sup>-1</sup>)

$\epsilon$ : coefficient d'absorption molaire (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

T : transmittance (%).

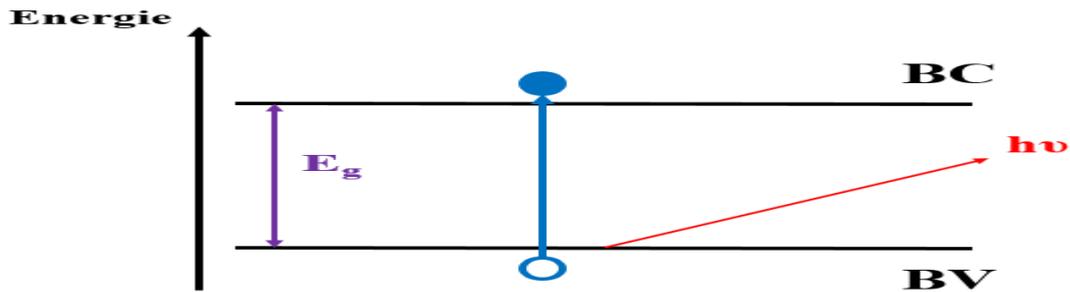


**Figure II.4:** Schéma descriptif du dispositif expérimental utilisé dans la mesure des spectres UV-Visible [3].

## II.3.2 Absorption optique UV-visible

### II.3.2.1 Principe

Lors de l'absorption optique, l'énergie du photon absorbé est donnée à un électron, qui est ainsi transféré de la bande de valence (**BV**) à la bande de conduction (**BC**). L'énergie entre la partie inférieure de la **BC** et la partie supérieure de la **BV** est l'énergie de bande interdite, appelée souvent énergie du gap  $E_g$ . L'absorption ne peut avoir lieu que si l'énergie du photon  $h\nu$  soit supérieure à  $E_g$  (Figure II.5). [14]

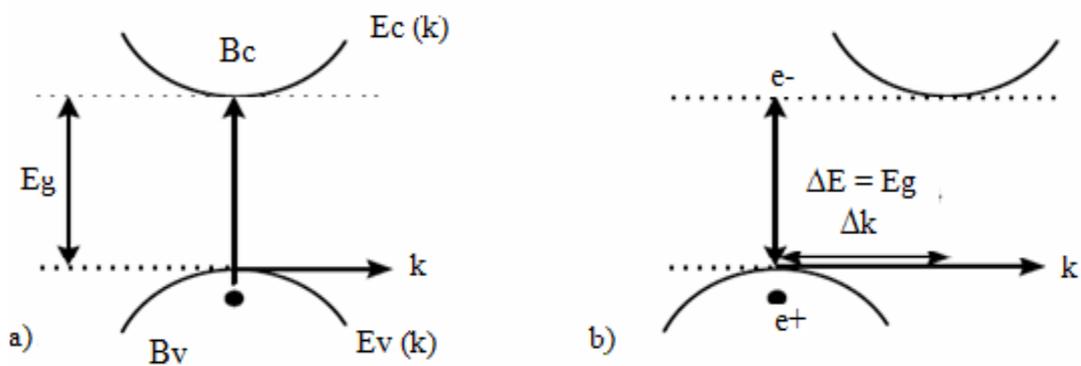


**Figure II.5 :** Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande du conduction inoccupée. [14]

### II.3.2.2 Mesure du gap optique

On parle de gap direct, lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont face à face (même valeur de  $k$ ) (Figure II.6.a). La nature du gap joue un rôle essentiel dans l'interaction rayonnement matière, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique.

Alors que pour le gap indirect, le maximum de la bande de valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction (différents vecteurs d'onde  $k$ ) (Figure II.6.b). [15]



**Figure II.6:** Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: a) direct, b) indirect. [16]

Le gap optique est calculé à partir du modèle de Tauc dans la région de forte absorption :

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^n \quad (1)$$

Où  $n$  est un entier dépendant de la nature de transition ; dans le cas d'un gap direct,  $n=1/2$  et alors que pour un gap indirect,  $n=2$ ,  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence,  $A$  est une constante qui dépend des propriétés du matériau et  $(\alpha)$  est le coefficient d'absorption déterminé à partir des mesures expérimentales de l'absorbance ( $A$ ) suivant la relation [17]:

$$\alpha = \frac{2,3026A}{d} \quad (2)$$

Où  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon.

En extrapolant la courbe à ordonnée nulle c'est-à-dire pour  $(\alpha h\nu)^n = 0$ , nous en déduisons la valeur expérimentale du gap optique  $E_g$  (figure II.7.)

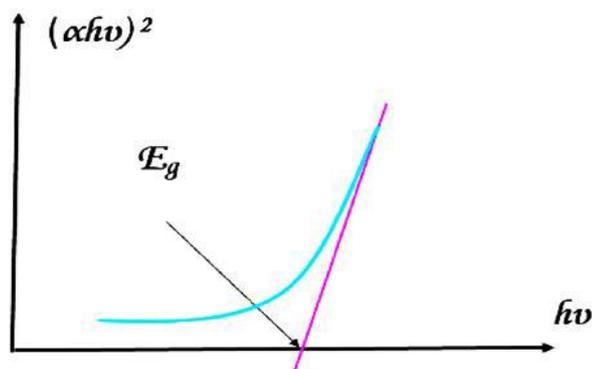


Figure II.7 Détermination du l'énergie de gap [18].

## Références bibliographiques

- [1] J.Livage. Revue du verre 6 : 5-206(2000)
- [2] S.Ghellaba. Substitutions cationiques et caractérisation des oxydes complexes de type Pérovskite  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ . Mémoire de Master, Université Mohamed Khider –Biskra (2023)
- [3] S. Kebaili. Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de  $\text{TiO}_2$ . Mémoire de Master, Université de Boumerdès (2017)
- [4] H.Ben Chaira. Préparation, caractérisation et propriétés optique des pérovskites  $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ . Mémoire de Master, Université Mohamed Khider –Biskra (2023)
- [5] K.H. Mehenni, I. Aleiat. L'effet des températures du traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces  $\text{TiO}_2$  super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip coating). Mémoire de Master, Université Mohamed Khider - Biskra (2019).
- [6] Alban Gossard. Synthèse d'oxydes par voie sol-gel colloïdale : Application aux précurseurs de combustibles nucléaires. Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier France (2014)
- [7] F. Collignon. Cahier technologique sol-gel. Centre de Ressources Technologiques en Chimie, Belgique (2008)
- [8] A.C. Pierre. Introduction aux procédés sol-gel. Ed. Septima, Paris 45 (1992)
- [9] A. Bahmani. Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie d'Oran (2012)
- [10] Y.Sayah et N. Zeghdoud .Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte  $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$  (M= Na). Mémoire Master, Université Mohamed khider Biskra (2020)
- [11] L. Chebil. Acylation des flavonoïdes par les lipases de candida antarctica et de pseudomonascepacia: études cinétique, structurale et conformationnelle. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France (2006)
- [12] F.M. Boroumand. Spectroscopie FTIR quantitative de réflectance et transmittance diffuses. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, France (1991)
- [13] S.Yarik. L.Moussous. L. Dégradation des polluants organiques par des catalyseurs de type pérovskite/ $\text{TiO}_2$ . Mémoire de Master, Université de Bejaïa (2016)

- [14] M. Aymen Yanguï, Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche, Thèse de Doctorat Université Paris-Saclay et Université de Sfax (2016)
- [15] Chovet, A., & Masson, P. Physique des semi-conducteurs. École Polytechnique, Universitaire de Marseille (2004)
- [16] A. Mebrek. Elaboration et caractérisation de céramiques ZnO–TiO<sub>2</sub>. Thèse de Doctorat Université Badji mokhtar Annaba (2018)
- [17] H. M. Pathan, J. D. Desai , C. D. Lokhande. Applied Surface Science, 202: 47–56 (2002)
- [18] Labrèche Fayçal, « Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titane pur et dopés Nd et Ag », Thèse de Doctorat, Université de Jijel (2018)

# *Chapitre III*

## *Résultats et discussion*

Ce chapitre est consacré à la description du protocole de synthèse des différentes compositions élaborées par le procédé sol-gel voie citrate ainsi que la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

### III.1 Protocole de synthèse

Dans le cadre de ce travail, le procédé sol-gel voie citrate est adopté pour l'élaboration des solutions solides de type spinelle du formule  $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$  avec  $x = 0.00 ; 0.1 ; 0.2$ .

Les produits de départ (réactifs) utilisés pour la synthèse sont illustrés dans la figure III.1 et leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau III. 1



Nitrate de Zinc    Nitrate d'Aluminium    Nitrate de Fer    Acide Citrique

**Figure III.1 :** Les produits de départ (réactifs) utilisés dans la synthèse.

**Tableau III.1:** Caractéristiques des produits de départs.

Nom	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Etat physique	Fournisseur
Nitrate de Zinc	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.48	98.0	Poudre blanche	Biochem chemopharm
Nitrate d'Aluminium	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375.13	99.0	cristaux blancs	Biochem chemopharm
Nitrate de Fer	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404.00	99.0	cristaux incolores à violet pâle.	Biochem chemopharm
Acide Citrique	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	210.14	99.5	Poudre blanche	Biochem chemopharm

Pour synthétiser les oxydes mixtes de différentes compositions, des quantités stœchiométriques des réactifs ont été pesées avec un volume d'eau distillée pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique sont résumées dans le tableau III.2 et le tableau III.3.

**Tableau III.2:** Quantités des produits de départs.

Compositions	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , H <sub>2</sub> O
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11.36	28.645	/	24.07
ZnAl <sub>1,9</sub> Fe <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	11.179	26.788	1.518	23.694
ZnAl <sub>1,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>4</sub>	11.009	24.988	2.990	23.330

**Tableau III.3 :** Volumes de l'eau distillée pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique (AC).

Compositions	Volumes l'eau distillée (ml)			
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , H <sub>2</sub> O
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	34.08	143.23	/	120.35
ZnAl <sub>1,9</sub> Fe <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	33.537	26.788	4.554	71.082
ZnAl <sub>1,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>4</sub>	33.027	74.966	8.970	69.991

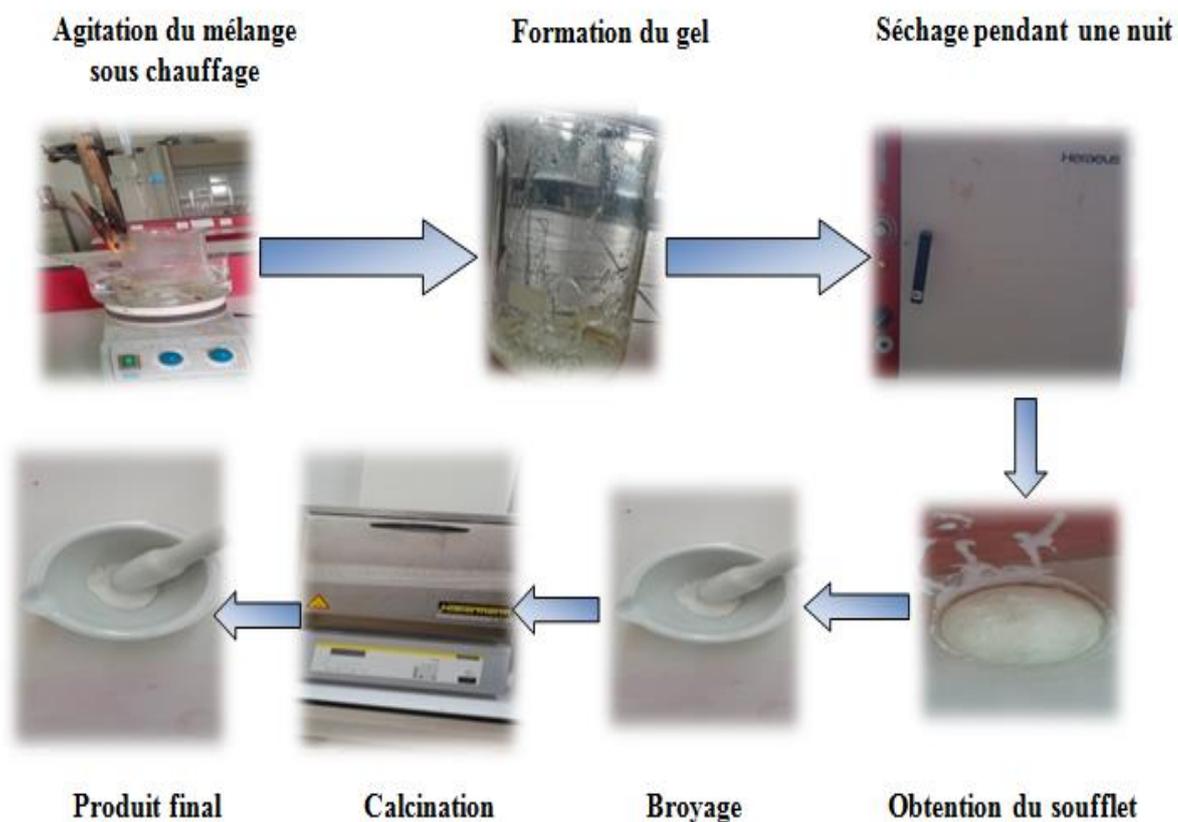
### III.1.1 Synthèse de l'aluminate de zinc (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) pure et dopé

La synthèse de l'aluminate de zinc (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) par la méthode sol-gel voie citrate est réalisée selon le protocole suivant : Les différents précurseurs nitrate de zinc Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ,6H<sub>2</sub>O et nitrate d'aluminium Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,9H<sub>2</sub>O préalablement pesés dans les proportions stœchiométrique dissout dans l'eau distillée sous agitation modérée à température ambiante, ensuite mélangés et agités durant 20 minutes. Une fois le mélange est homogène, on y introduit le complexant l'acide citrique agent chélatant dissout dans l'eau distillée au préalable goutte à goutte sous agitation magnétique.

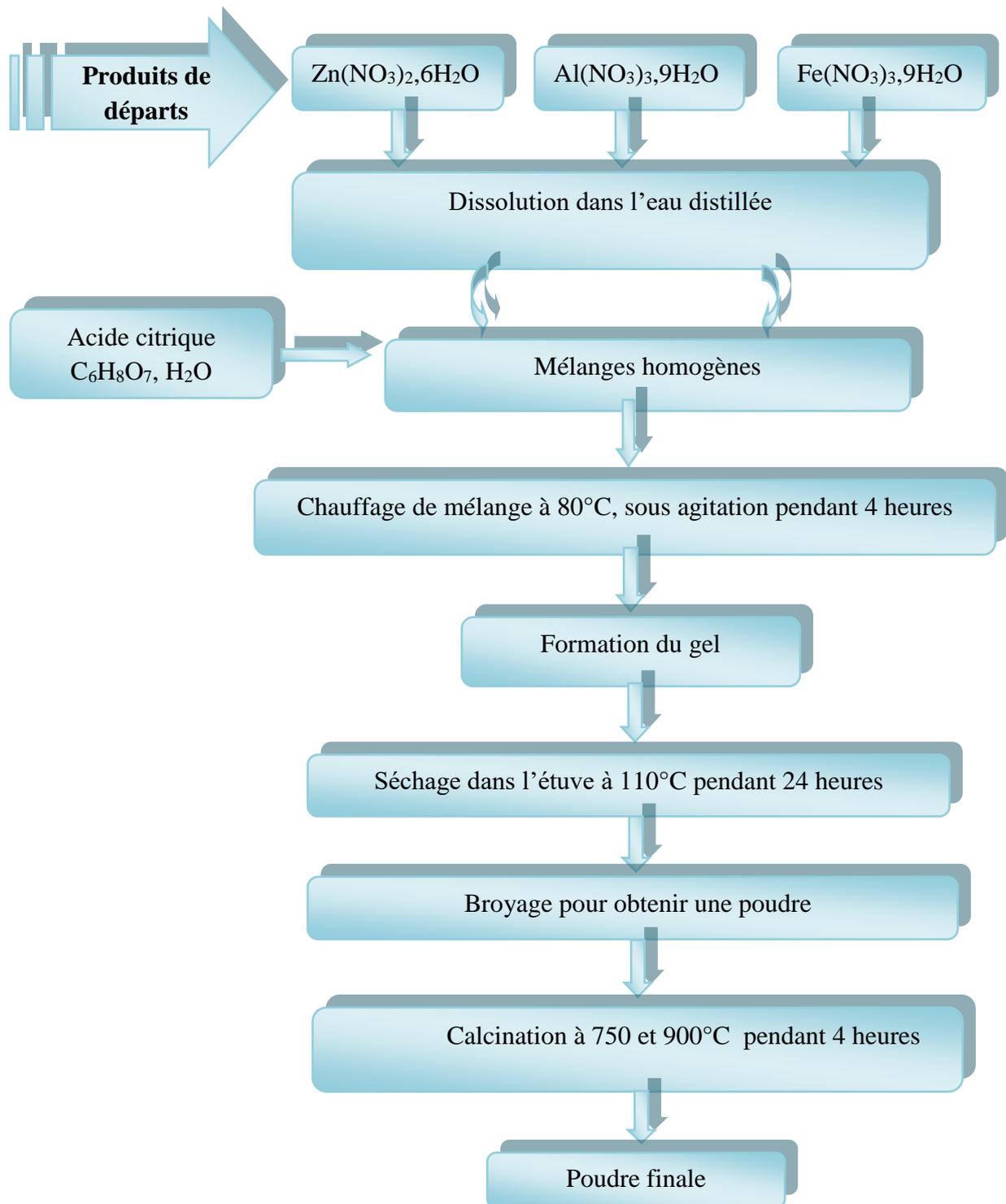
Lorsque les réactifs en solution sont complètement homogènes, le bécher est ensuite plongé dans un bain marie dont la température est maintenue à 80°C sous agitation magnétique rigoureuse pour assurer la complexation des cations, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux formé par évaporation de l'eau durant quatre heures environ.

Le gel obtenu est alors séché à l'étuve à 110°C pendant une nuit, afin d'éliminer l'eau résiduelle, menant à la formation d'un soufflet. Le soufflet obtenu est ensuite broyé soigneusement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée, calcinée dans un four à moufle porté à 900°C sous air pendant 4 heures avec une montée en température de 5°C/min. Le même protocole de la synthèse a été adopté pour les composés  $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ , tandis que la calcination a été portée à 750°C sous air pendant 4 heures avec une montée en température de 5°C/min.

Le processus utilisé pour l'élaboration des poudres  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  est représenté sur la figure III.2 et figure III.3.



**Figure III.2.** Les étapes de la synthèse de  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  par la méthode sol-gel.



**Figure III.3** : Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  par la méthode sol-gel.

### III.2 Caractérisation par infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) vérifie la formation de la structure spinelle dans les échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  pure et dopé par le fer dans le site B.

Les spectres de transmission infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) enregistrés dans la gamme de nombres d'onde  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  à température ambiante, après calcination à  $900^\circ\text{C}$  pour  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  pure et  $750^\circ\text{C}$  relatifs aux compositions  $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$  pendant 4h sont représentés dans la figure III.4.

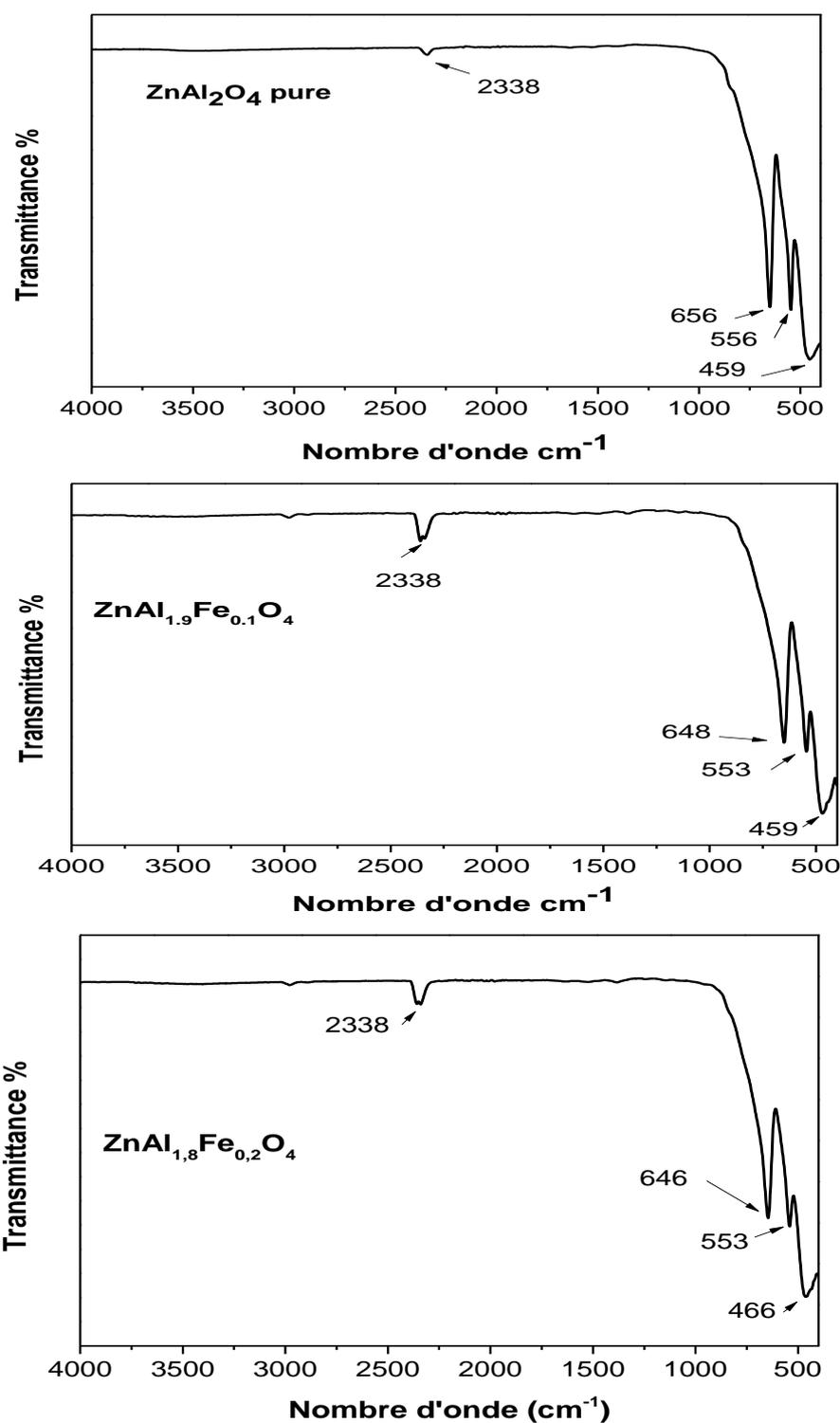
La structure de type spinelle peut être confirmée par les bandes à basse fréquence (inférieures à  $1000\text{ cm}^{-1}$ ), qui sont liées aux modes d'élongation et de déformation des liaisons Al-O et O-Al-O. Si les ions  $\text{Al}^{3+}$  se trouvent dans les octaèdres  $\text{AlO}_6$ , la structure est alors un spinelle normal et les vibrations d'élongation et de déformation sont dans la plage spectrale entre  $400$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  [1, 2].

Le spectre IRTF de la composition  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (Figure III.4), révèle que les trois bandes d'absorption situées à  $459$ ,  $556$  et  $656\text{ cm}^{-1}$  proviennent des modes de vibration d'élongation et de déformation des liaisons des octaèdres  $\text{AlO}_6$  et tétraèdres  $\text{ZnO}_4$ , qui appartiennent aux pics caractéristiques de la structure spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [3–5]. Le pic à  $656\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration d'élongation symétrique de la liaison Al-O en position B de l'octaèdre  $\text{AlO}_6$  et le pic  $459\text{ cm}^{-1}$  est attribué au mode de vibration de la déformation de l'angle de la liaison O-Al-O dans l'octaèdre  $\text{AlO}_6$ , le pic  $556\text{ cm}^{-1}$  est attribué au mode de vibration d'élongation symétrique de la liaison Zn-O en position A du tétraèdre  $\text{ZnO}_4$ . Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données de la littérature [6-9].

Une faible bande d'absorption à  $2338\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration d'élongation du  $\text{CO}_2$  [10].

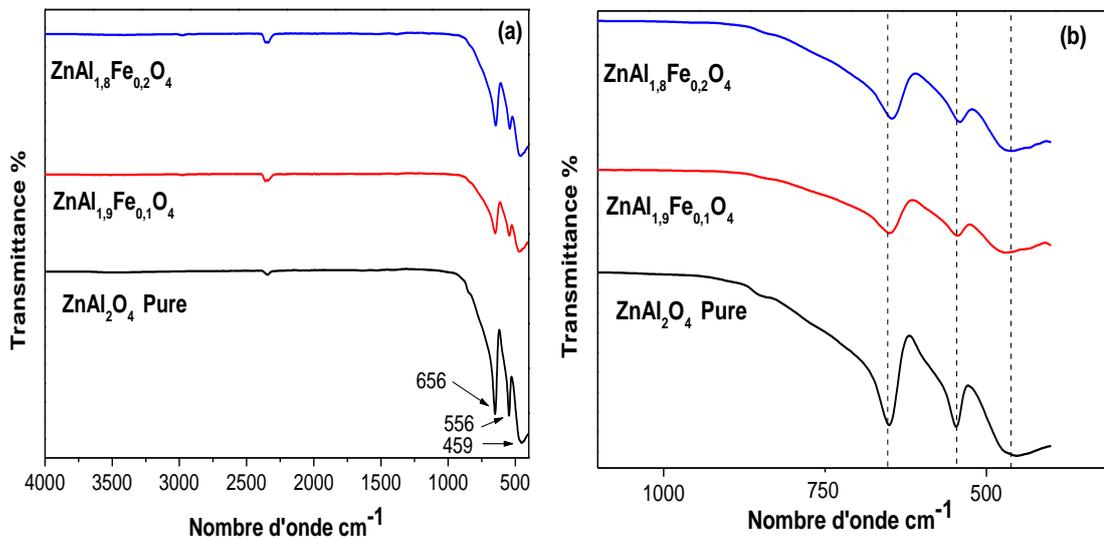
Les spectres FTIR pour les échantillons  $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$  (Figure III.4) montrent trois bandes caractéristiques bien définies dans la plage de  $400$  à  $700\text{ cm}^{-1}$ , décrivant la formation de la structure spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Les bandes situées à  $(648\text{-}646)$ ,  $(466\text{-}459)$  et  $553\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations des liaisons métal-oxygène (M-O ; M= Al, Fe, Zn) dans l'octaèdre  $\text{MO}_6$  et le tétraèdre  $\text{ZnO}_4$  dans la

structure spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [11-13]. Tous les échantillons contiennent une bande d'absorption commune autour  $2338\text{ cm}^{-1}$ . La bande d'absorption à  $2338\text{ cm}^{-1}$  peut-être liée à la présence de  $\text{CO}_2$  à la surface de la poudre ou dans l'atmosphère [14]. Aucune autre d'impureté de résidu inorganique n'est détectée par les spectres IRTF ce qui suggère la grande pureté des poudres.



**Figure III.4** : Spectres IRTF pour les compositions  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$

L'influence du dopage par le fer (Fe) dans le site B sur le composé  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est illustrée sur la figure III.5a. et b. On constate que l'augmentation du dopant Fer (Fe) a engendré un déplacement de la bande d'absorption liée aux vibrations Al-O vers les basses fréquences (figure III.5b).



**Figure III.5** : Spectres IRTF pour l'oxyde  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $x=0.0$  ;  $0.1$  et  $0.2$ ).

### III.3. Caractérisation optique par spectromètre ultraviolet -visible

#### III.3.1. Analyse des spectres UV-Visible

Les mesures d'absorption optique ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV-visible-NIR de type **Perkin Elmer Lambda 950** dans la gamme spectrale (200-800 nm).

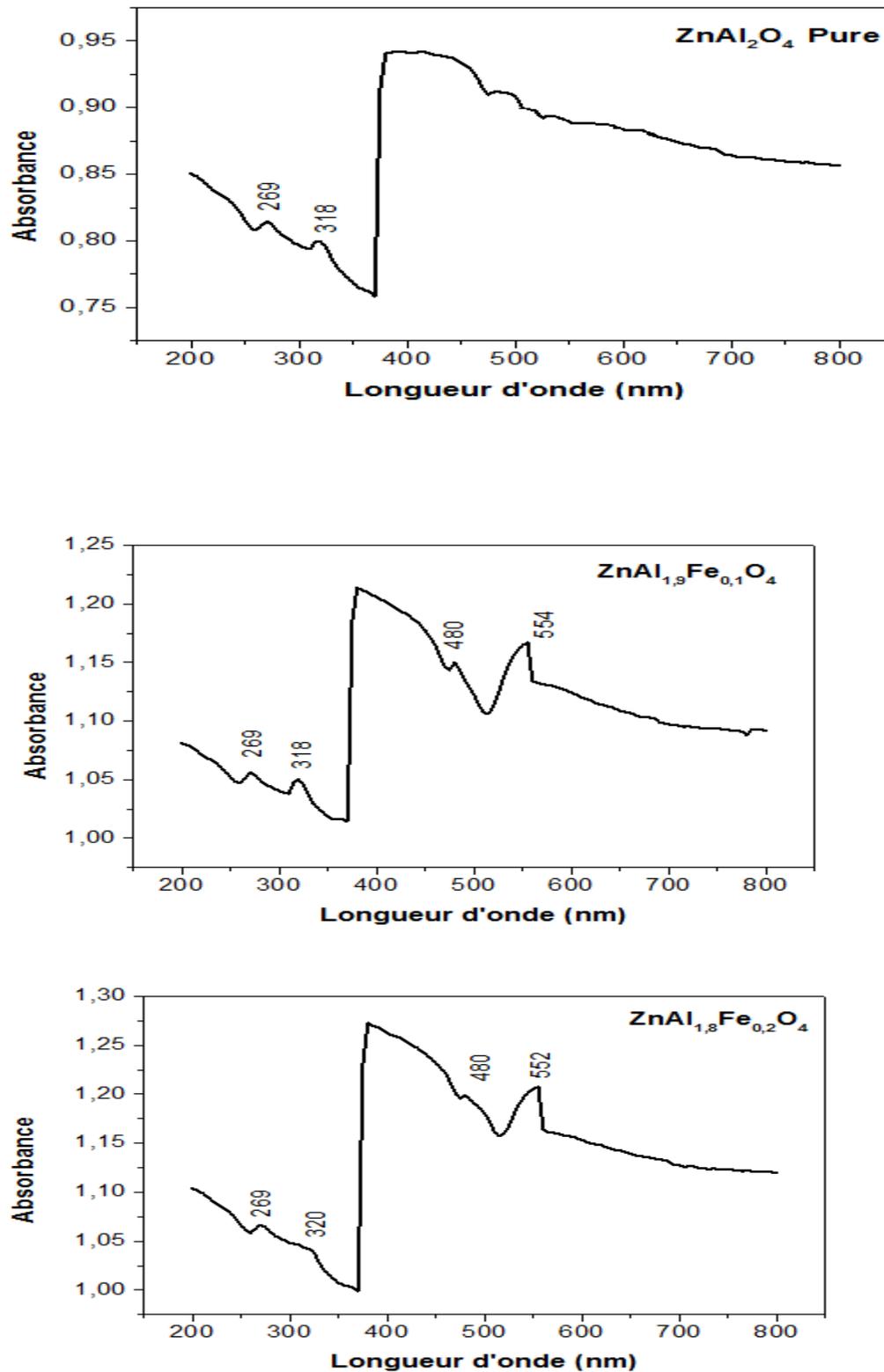
L'effet du dopage par le Fer sur les propriétés optiques de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  a été étudié à température ambiante en enregistrant leurs spectres UV-Vis, comme le montre la figure III.6 et figure III.7

La figure III.6 et la figure III.7 montre que les spectres d'absorptions UV-Vis pour l'ensemble des échantillons, peuvent être divisés en deux régions : la région ultraviolette dans la plage [200 - 400] et la région visible entre [400 - 800].

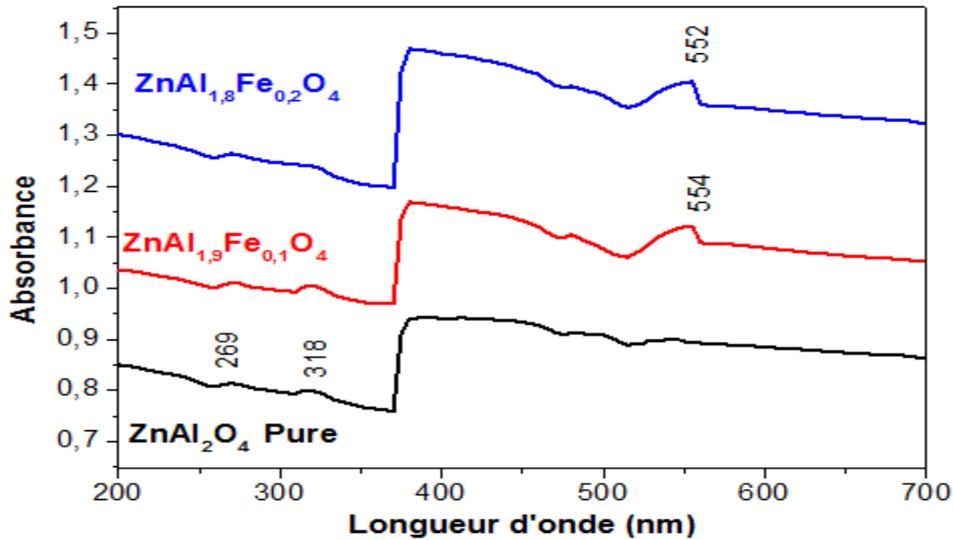
Pour le spectre d'absorption de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , on constate, dans la région ultraviolette la présence de deux bandes d'absorption à 269 et 318nm qui sont attribuées au transfert de charge entre la bande de valence par les orbitales  $2p$  des  $\text{O}^{2-}$  ( $\text{O}^{2-}$ ,  $2p^6$ ) et la bande de conduction constituée par des orbitales  $4s$  et  $4p$  du zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $4s^0 4p^0$ ), sachant que les niveaux énergétiques des orbitales vides de l'aluminium sont trop élevés pour être impliqué dans le transfert de charge [15,16]. On observe dans la région visible du spectre d'absorption de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (figure III.6) ne comporte aucune bande d'absorption. Néanmoins, on constate une légère absorption constante et monotone due aux défauts de structure. Comme l'absorption est faible dans le domaine visible, on déduit que le composé  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est transparent dans le visible.

Les spectres d'absorption de  $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$  révèlent dans la région ultraviolette deux bandes d'absorption à 269 et 318-320 nm qui sont attribuées au transfert de charge entre la bande de valence du  $\text{O}^{2-}$  et la bande de conduction du zinc. La région visible du deux spectre d'absorption comporte deux bande d'absorption autour de 480 et 552-554 nm qui sont dues au transfert de charge entre la bande de valence du  $\text{O}^{2-}$  et la bande de conduction du  $\text{Fe}^{+3}$ [17]. Cela signifie qu'il y'a une absorption de la lumière visible. D'autre part on peut observer dans la figure III.7, l'absorbance augmente avec l'augmentation du taux de dopage Fe dans  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Ces résultats indiquent que l'oxyde  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  synthétisé par voie sol-gel pourrait être un matériau prometteur photo-actif dans la lumière visible pour les applications photocatalytique et de cellules solaires.



**Figure III.6 :** Spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnAl<sub>1,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> et ZnAl<sub>1,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figure III.7 :** Spectres d'absorptions UV-Visible de l'oxyde ZnAl<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (x=0.0 ; 0.1 et 0.2).

### II.3.2. Estimation de l'énergie de gap ( $E_g$ )

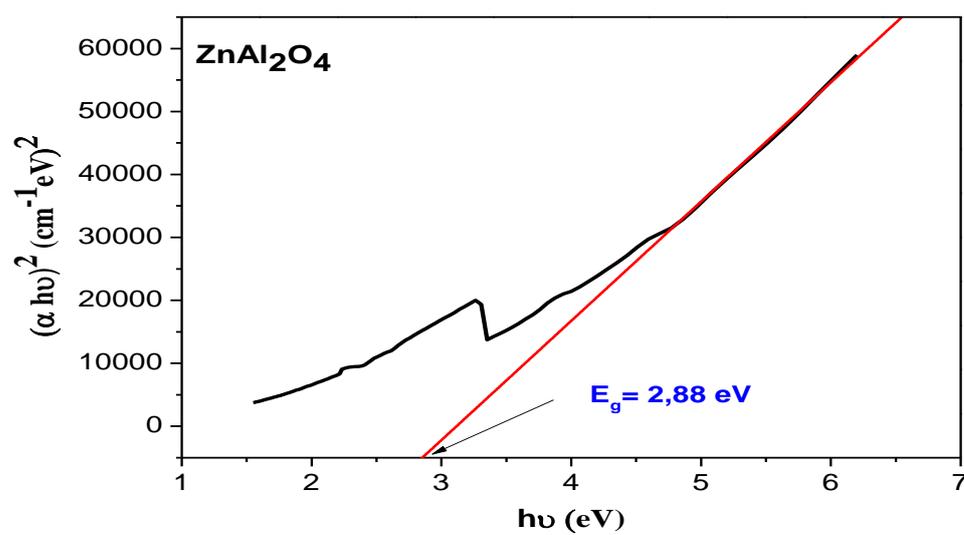
L'estimation du gap optique des composés élaborés ZnAl<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (x=0.0 ; 0.1, 0.2), a été calculé en appliquant la relation de Tauc [18] (Eq1) pour un gap direct du composé ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur et dopé.

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Eq1}$$

La valeur estimée de  $E_g$  est déduite par extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  sur l'axe des abscisses ( $h\nu$ ), comme le montre la figure III.8.

Les valeurs calculées de la bande interdite  $E_g$  des échantillons ZnAl<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> sont 2.88 eV, 2.66 eV, et 2.69 eV pour x = 0.0 ; x = 0.1 et x = 0.2 respectivement. (Voir figure III.8). La bande interdite a diminué comparativement à la matrice ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, comme le montre la figure III.9. La diminution de la bande interdite est attribuée à l'effet de dopage. Néanmoins on a constaté une augmentation de la bande interdite lors de l'augmentation du taux du dopage par le Fer à 20% (Figure III.9)

La valeur de la bande interdite obtenue de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> d'environ 2.88 eV est inférieure à la valeur (3,8 eV) indiquée dans la littérature [19,20], ce qui pourrait être attribué à la manifestation d'un plus grand nombre de défauts dans la bande de conduction et la bande de valence de l'échantillon synthétisé [21].



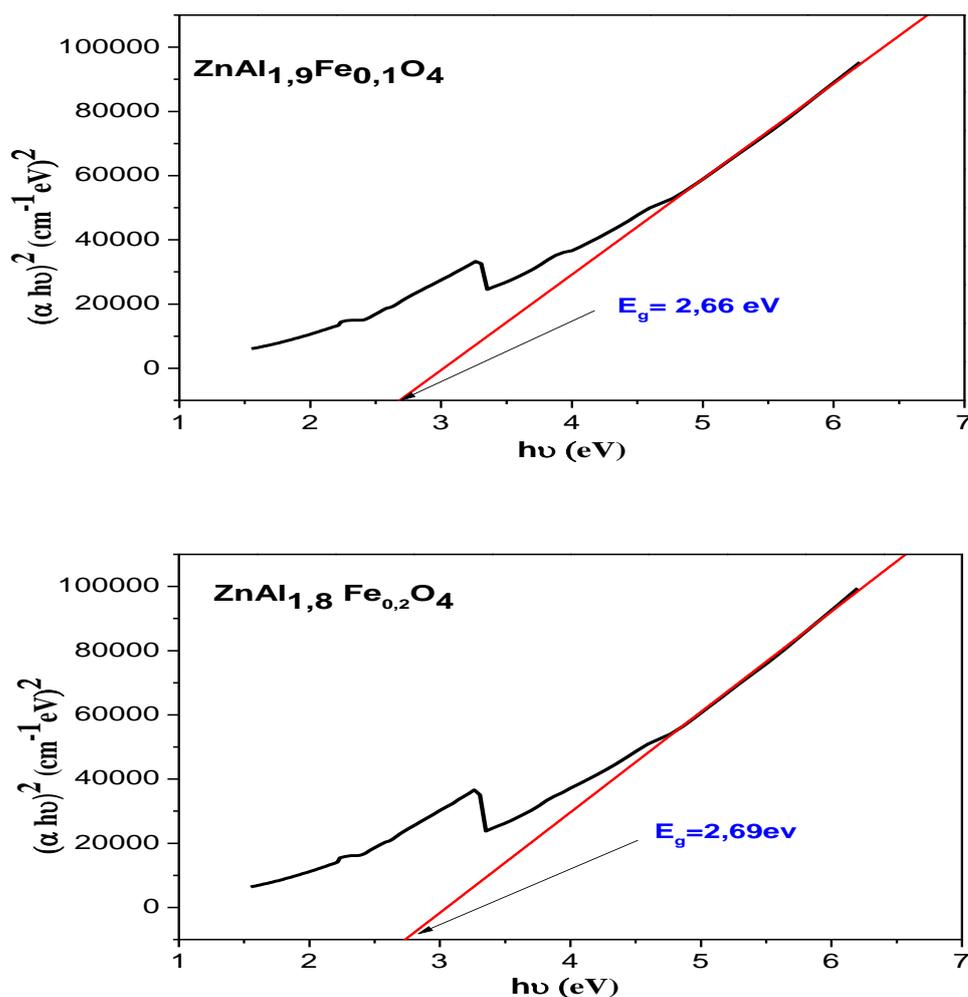


Figure III.8 : Courbe  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  pour les compositions  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ .

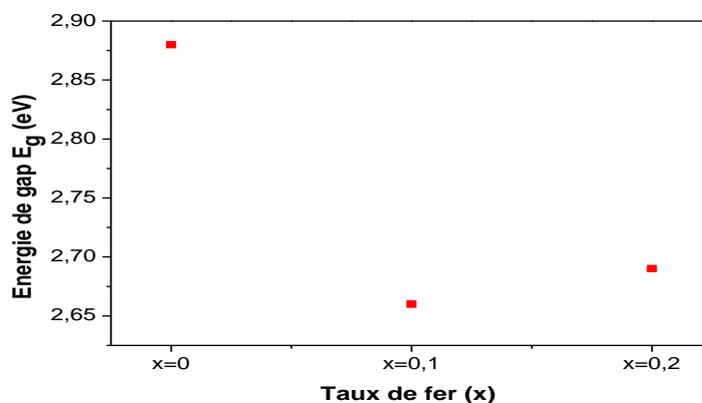


Figure III.9 : La variation de l'énergie de gap  $E_g$  en fonction du taux en fer (x) dans l'oxyde  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $x=0.0$  ; 0.1 et 0.2).

**Références bibliographiques**

- [1] M. Jain, Manju, A. Gundimedda, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 797: 148 (2019)
- [2] R. Yuvasravana, P.P. George and N. Devanna. *Materials Today: Proceedings* 4:10664 (2017)
- [3] W. Staszak, M. Zawadzki and J. Okal. *Journal of Alloys and Compounds* 492: 500 (2010)
- [4] X.Wu, Z.Wei, X. Chen et al. *Journal of Physical Chemistry A*91: 2651 (2017)
- [5] A. Saffar, H.A. Ahangar, S. Salehi et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 99: 158 (2021)
- [6] S.G. Menon, K.S. Choudhari, S.A. Shivashankar et al. *Journal of Alloys and Compounds* 728: 484 (2017)
- [7] Z. Chen, X. Zhao and S. Wei. *Optik -International Journal for Light and Electron Optics* 242: 167151 (2021)
- [8] Zhao, W.H., Wei, Z.Q., He, Y.J. et al. *Journal of Electronic Materials* 48: 6807–6814 (2019)
- [9] H. Filalia, N. Boukheita, R. Bouhroumb et al. *Acta Physica Polonica A* 5:140 (2021)
- [10] Wei XH and Chen DH. *Materials Letters* 60: 823–827 (2006)
- [11] P.K. Haldar, S.Dey, S. Mukhopadhyay et al. *International Ceramic Review* 63: 382–385 (2014)
- [12] T.S. Nirmala, N. Iyandurai, S. Yuvaraj et al. *Materials Research Express* 7: 046104 (2020)
- [13] M.K.Habibi, S.M. Rafiaei, A. Alhajiet al. *Journal of Molecular Structure* 1228:129769 (2021)
- [14] T.Tangcharoen, J.T.Thienprasert and C. Kongmark. *Journal of Advanced Ceramics* 8 (3): 352–366 (2019)

- [15] S.V. Motlounge, F.B. Dejene, H.C. Swart et al. *Ceramics International* 5: 6776 (2015)
- [16] S. Bouledjoudja. Caractérisation structurale et optique de l'oxyde  $ZnAl_2O_4$  préparé par voie Sol-gel. Mémoire de Master, Université Mohamed Seddik Ben Yahia- Jijel (2022)
- [17] P. R. Vanga, R.V. Mangalaraja and M. Ashok, *Experimental Nanoscience* 11:1348-1359(2016)
- [18] J. Tauc and F. Abeles, *Optical Properties of Solids*; North-Holland: Amsterdam, (1970)
- [19] Chaudhary, A. Mohammad and S.M. Mobin. *Materials Science and Engineering B* 227:136–144 (2018)
- [20] S.-F. Wang, G.-Z. Sun, L.-M. Fang et al. *Scientific Reports* 5: 12849 (2015)
- [21] P. Mohanty, S. Mohapatro, R. Mahapatra et al, *Materials Today: Proceedings* 35 (2020)

# *Conclusion générale*

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail a porté sur l'élaboration par procédé sol-gel voie citrate et la caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) et spectrophotomètre UV-visible des oxydes mixtes de type spinelle  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  avec  $x = 0.0 ; 0.1$  et  $0.2$  ainsi que l'étude de l'influence de la substitution dans le sous réseau B par le fer sur les propriétés structurales et optiques de la composition  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- ✚ L'examen par spectroscopie infrarouge (IRTF) pour toutes les compositions a révélé trois bandes caractéristiques bien définies dans la plage de  $400$  à  $700\text{ cm}^{-1}$ , décrivant la formation de la structure spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Les bandes situées à  $(648-646)$ ,  $(466-459)$  et  $553-556\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations des liaisons métal-oxygène (M-O ; M= Al, Fe, Zn) de l'octaèdre  $\text{MO}_6$  et le tétraèdre  $\text{ZnO}_4$  dans la structure spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Tous les échantillons contiennent une bande d'absorption commune autour  $2338\text{ cm}^{-1}$ . La bande d'absorption à  $2338\text{ cm}^{-1}$  peut-être liée à la présence de  $\text{CO}_2$  à la surface de la poudre ou dans l'atmosphère. Aucune autre d'impureté de résidu inorganique n'est détectée par les spectres IRTF ce qui suggère la grande pureté des poudres. Par ailleurs on a constaté que l'augmentation du dopant Fe dans la matrix  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  a engendré un déplacement de la bande d'absorption liée aux vibrations Al-O vers les nombres d'onde moins élevés.
- ✚ L'étude par spectroscopie UV-Visible montre que les spectres d'absorptions de tous les échantillons peuvent être divisés en deux régions : la région ultraviolette dans la plage [200 - 400] et la région visible entre [400 - 800]
  - la région UV présente deux bandes d'absorption pour l'ensemble des échantillons à environ 269 et 318 nm.
  - Par ailleurs, dans la région visible comporte deux bandes d'absorption autour de 480 et 552-554 nm pour les composés dopés par le fer, tandis que le composé pure  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ne comporte aucune bande d'absorption, ce qui nous permet de déduire que le composé  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est transparent dans le visible et les composés  $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$  pourraient être des photo-sensibilisateurs actifs en lumière visible.

## ***Conclusion générale***

---

✚ L'estimation du gap optique ( $E_g$ ) des composés élaborés  $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$  sont 2.88 eV, 2.66 eV, et 2.69 eV pour  $x = 0.0$  ;  $x = 0.1$  et  $x = 0.2$  respectivement. La bande interdite a été diminuée comparativement à la matrix  $ZnAl_2O_4$ . La diminution de la bande interdite est attribuée à l'effet de dopage. Néanmoins on a constaté une augmentation de la bande interdite lors de l'augmentation du taux du dopage par le fer à 20%. Ces résultats indiquent que l'oxyde  $ZnAl_{1.9}Fe_{0.1}O_4$  synthétisé par voie sol-gel pourrait être un matériau prometteur dans des applications optiques, par exemple la photocatalyse, les cellules solaires, etc.

**Résumé :** Ce travail a porté sur la synthèse des oxydes mixtes de structure spinelle de formule  $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$  avec  $x = 0, 0.1$  et  $0.2$  par le procédé sol-gel voie citrate et d'étudier l'effet de la substitution dans le site B par le fer (Fe) sur les propriétés structurales et optiques de la composition  $ZnAl_2O_4$ . La spectroscopie infrarouge (IRTF) a montré trois bandes caractéristiques dans la plage de  $400$  à  $700\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations des liaisons métal-oxygène ( $M-O$ ;  $M= Al, Fe, Zn$ ) de l'octaèdre  $MO_6$  et le tétraèdre  $ZnO_4$  dans la structure spinelle  $ZnAl_2O_4$ . La spectroscopie UV-Visible a révélé que l'énergie de gap  $E_g$  des échantillons a été diminuée comparativement à la matrix  $ZnAl_2O_4$ . Néanmoins on a constaté une augmentation de la bande interdite lors de l'augmentation du taux du dopage par le Fer à 20%. Ces résultats indiquent que l'oxyde  $ZnAl_{1.9}Fe_{0.1}O_4$  synthétisé par voie sol-gel pourrait être un matériau prometteur dans des applications optiques, par exemple la photocatalyse, les cellules solaires, etc

**Mots clés :** oxydes, spinelle, sol-gel, UV-Visible, gap.

**Abstract:** This work focused on the synthesis of mixed oxides of spinel structure with formula  $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$  with  $x = 0, 0.1$  and  $0.2$  by the sol-gel process citrate route and study the effect of substitution in the site B by iron (Fe) on the structural and optical properties of the  $ZnAl_2O_4$  composition. The infrared spectroscopy (IRTF) study showed three characteristic bands in the range of  $400$  to  $700\text{ cm}^{-1}$  which are attributed to the vibrations of the metal-oxygen bonds ( $M-O$ ;  $M= Al, Fe, Zn$ ) of the octahedron  $MO_6$  and the  $ZnO_4$  tetrahedron in the  $ZnAl_2O_4$  spinel structure. UV-Visible spectroscopy revealed that the  $E_g$  gap energy of the samples was reduced compared to the  $ZnAl_2O_4$  matrix. However, an increase in the band gap was observed when the iron doping rate increased to 20%. These results indicate that the oxide  $ZnAl_{1.9}Fe_{0.1}O_4$  synthesized by sol-gel route could be a promising material in optical applications, for example photocatalysis, solar cells, etc.

**Key words:** oxides, spinel, sol-gel, UV-Visible, gap

**ملخص :** ركز هذا العمل على تخليق أكاسيد مختلطة ذات بنية الإسبنيل  $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$  صيغتها spinelle مع  $x = 0, 0.1$  و  $0.2$  بطريقة سترات عملية السول جل ودراسة تأثير الاستبدال في الموقع B بالحديد (Fe) على الخواص الهيكلية والبصرية لتكوين  $ZnAl_2O_4$ . أظهر التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IRTF) ثلاثة نطاقات مميزة في نطاق  $400$  إلى  $700\text{ cm}^{-1}$  والتي تعزى إلى اهتزازات روابط المعدن والأكسجين ( $MO_6$ ) للمجسم الثماني ( $MO_6$ ;  $M= Al, Fe, Zn$ ) و اظهر التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية لرباعي وجوه  $ZnO_4$  في بنية الإسبنيل  $ZnAl_2O_4$  أن طاقة فجوة  $E_g$  للعينات قد انخفضت مقارنةً بمصفوفة  $ZnAl_2O_4$ . ومع ذلك، لوحظت زيادة في فجوة النطاق عندما ارتفع معدل تطعيم الحديد إلى 20%. تشير هذه النتائج إلى أن أكسيد  $ZnAl_{1.9}Fe_{0.1}O_4$  الذي تم تصنيعه بواسطة طريق sol-gel يمكن أن يكون مادة واعدة في التطبيقات البصرية، على سبيل المثال التحفيز الضوئي، والخلايا الشمسية، وما إلى ذلك.

**الكلمات المفتاحية:** الأكاسيد، الإسبنيل، السول جل، الأشعة فوق البنفسجية المرئية، الفجوة



## تصريح شرفي

### خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيدة(ة): بن مسالم رانيا

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء تخصص: كيمياء المواد

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 208023849 الصادرة بتاريخ: 2022-06-13

المسجل بكلية: العلوم الدقيقة قسم: علوم المادة  
والمكلف بإنجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: Effet du Dapage sur les propriétés

physico chimique N'oxyde Mixte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2024/05/30

إمضاء المعني بالأمر