

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire

Présenté par :

M^{lle}. Aicha BEDRANE

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie
Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

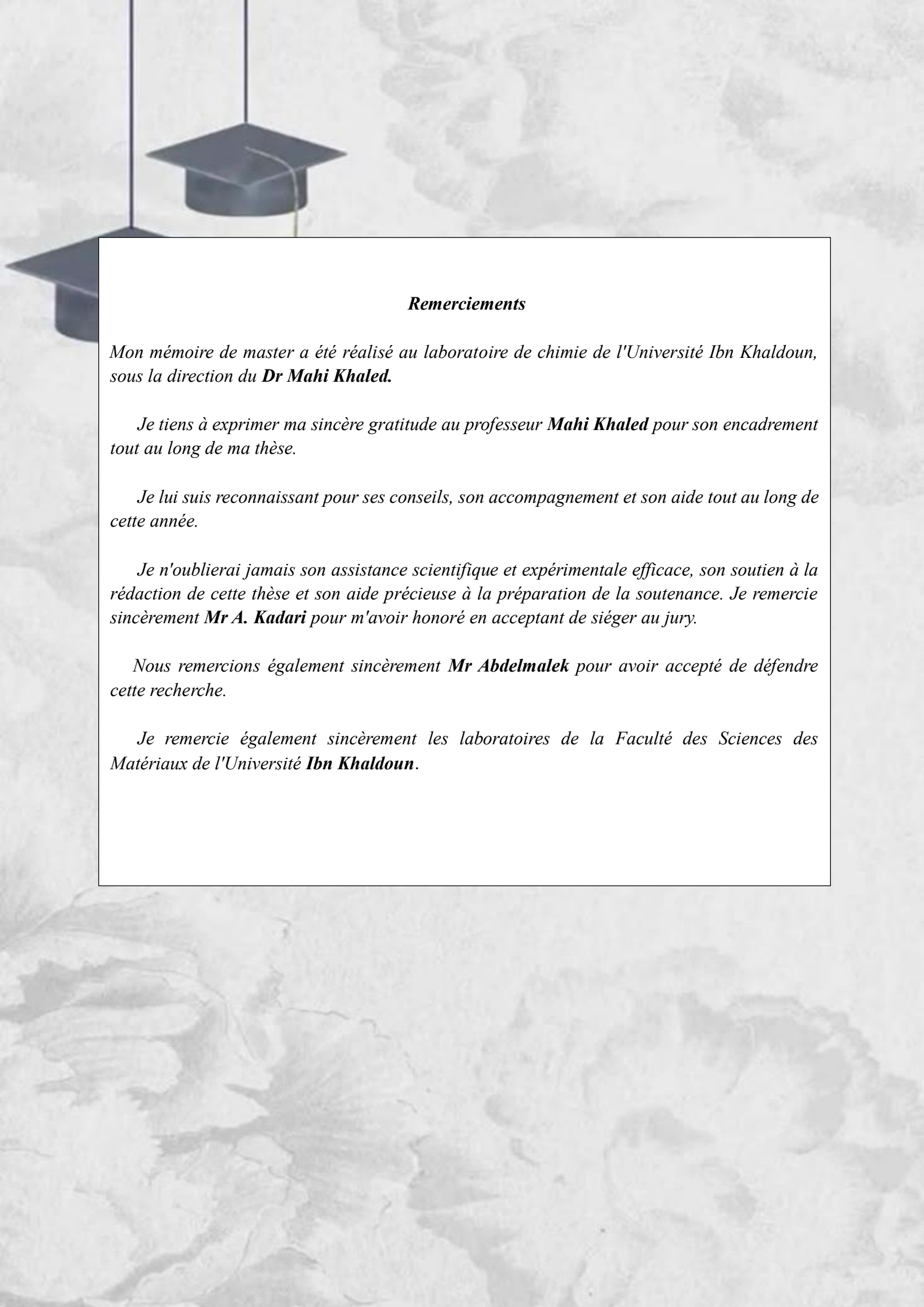
Étude des propriétés physico-chimiques des nanopoudres
de type AB_2O_4 : Influence de la température de calcination

Soutenu le : Juin 2025

Devant le jury :

• Mr. A. KADARI	Prof	Président
• Mr. A. KHARROUBI	MCA	Examineur
• Mr. K. MAHI	MCA	Encadrant
• Mr. G. BENABDELLAH	MCA	Co-Encadrant

Année Universitaire 2024/2025



Remerciements

*Mon mémoire de master a été réalisé au laboratoire de chimie de l'Université Ibn Khaldoun, sous la direction du **Dr Mahi Khaled**.*

*Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au professeur **Mahi Khaled** pour son encadrement tout au long de ma thèse.*

Je lui suis reconnaissant pour ses conseils, son accompagnement et son aide tout au long de cette année.

*Je n'oublierai jamais son assistance scientifique et expérimentale efficace, son soutien à la rédaction de cette thèse et son aide précieuse à la préparation de la soutenance. Je remercie sincèrement **Mr A. Kadari** pour m'avoir honoré en acceptant de siéger au jury.*

*Nous remercions également sincèrement **Mr Abdelmalek** pour avoir accepté de défendre cette recherche.*

*Je remercie également sincèrement les laboratoires de la Faculté des Sciences des Matériaux de l'Université **Ibn Khaldoun**.*



Dédicaces

Avec amour et gratitude, je dédie cette œuvre à :

*À l'homme qui a été mon soutien et mon modèle, qui m'a donné la vie et a sacrifié tout ce qui était précieux pour moi : mon cher père **Ali**, que Dieu le bénisse et lui accorde une longue vie.*

*À la femme qui a enduré, enduré et soutenu sans relâche, et qui a toujours été ma source de force et de bonheur : ma mère bien-aimée, **Malika**, que Dieu la récompense de tous les bienfaits pour moi.*

*À mes chers frères, **Mohammed** et **Abed**, qui ont toujours été à mes côtés par leur soutien et leurs encouragements à chaque étape de mon parcours.*

*À mes chères sœurs, **Khawla**, **Marwa**, **Mariam**, **Ritadj** et **Aya**, je demande à Dieu de perpétuer l'amour entre nous et de vous accorder bonheur et joie.*

*À mes chères amies, **Aya**, **Wafaa** et **Houda**, mes compagnes et sources de joie et de soutien, merci pour chaque beau moment partagé ensemble.*

Table des matières

Introduction générale	1
 CHAPITRE I :	
Généralités sur les oxydes mixtes (les spinelles)	
 I.1. Introduction	 2
I.2. Généralités sur les oxydes mixtes	3
I.2.1. Définition et classification	3
I.2.2. Propriétés physiques et chimiques des oxydes mixtes	3
I.2.3. Les pyrochlores	4
I.2.4. Les pérovskites	5
I.2.5. Les spinelles	7
I.2.6. Les catégories de spinelles	9
I.2.a.spinelle normal	9
I.2.b.spinelle inverse	10
I.4. Propriétés des matériaux spinelles	11
I.4.1. Propriétés magnétiques	11
I.4.2. Propriétés optoélectroniques	12
I.4.3. Propriétés électroniques	12
I.4.4. Propriétés optiques	13
I.5. Domaines d'application les matériaux de types spinelle	14
I.6. Conclusion	17
Références Bibliographiques	18

Chapitre II :
Méthodes expérimentales de caractérisation des matériaux
de type spinelles

II.1. Introduction	20
II.2.Spectroscopie ultraviolet –visible	21
II.2.1.principe de fonctionnement	24
II.2.2.Détermination de la bande interdite	25
II.3.Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier	26
II.3.1.Constitution d'un spectromètre infrarouge a transformée de Fourier	28
II.4.Diffraction des rayons X	31
II.4.1.Analyse de la courbe de diffraction des rayons X(XRD)	33
II.4.1.1.Identification des phases cristallins	33
II.4.1.2.Détermination des paramètres de maille	33
II.4.1.3.Calcul de la taille des cristallites	33
II.4.1.4.Calcul de la distance interréticulaire dhkl	34
II.4.2.Application à l'indice cristallin et aux paramètres de maille	34
II.4.3.avantage de l'analyse par diffraction des rayons X(DRX)	36
II.4.4.Inconvénients et limitations de l'analyse par diffraction des rayons X	36
II.5.Conclusion	38
Références Bibliographiques	39

Chapitre III:
Résultats et discussion

III.1. Introduction	40
III.2. Méthode de préparation	41
III.2.1. Méthode de sol-gel	41
III.2.1.1.étapes de la méthode sol-gel	41
III.2.1.2. Avantages de la méthode Sol-gel	42

III-3. Préparation des poudres CdFe₂O₄	43
III-3-1. Caractérisation des solutions précurseurs	43
III.3.2.Séchage du gel obtenu	43
III-3-3. Calcination et formation de la ferrite	43
III-4. Caractérisation des poudres préparées	46
III-4-1.Caractérisation par spectroscopie UV-Visible	46
III.4.2.Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	49
III-4-3 Carctérisation par diffraction de rayon X	52
III -4-3.a.Taille des grains (D)	53
III -4-3.b.Distance inter -réticulaire (d_{hkl})	54
III -4-3.c.Paramètre de maille (a)	54
Référence bibliographique	57
Conclusion générale	50
Résumé	

Liste des figures du chapitre 01

Figure I-1 : La structure cristalline des pyrochlores.

Figure I-2 : La structure cristalline des pérovskites.

*Figure I-3 : Cristaux de spinelle dans leur emballage
de calcite blanche.*

Figure I-4 : Structure d'un spinelle de type AB_2O_4 .

*Figure I-5 : Structures représentatives du spinelle
normal ($MgAl_2O_4$).*

*Figure I-6 : Structures représentatives du spinelle
inverse ($MgGa_2O_4$).*

Liste des figures du chapitre 02

Figure II-1 : Schéma fonctionnel d'un spectrophotomètre ultraviolet-visible monofaisceau.

Figure II-2 : Spectre UV-visible d'une molécule.

Figure II-3 : Niveau d'énergie lors d'excitation électronique.

Figure II-4 : Le spectre électromagnétique, incluant région infrarouge.

Figure II-5 : Répartition du spectre infrarouge selon les longueurs d'onde et les nombres d'ondes.

Figure II-6 : Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF.

Figure II-7 : Spectre infrarouge typique - variation de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde.

Figure II-8 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

Liste des figures du chapitre 03

Figure III-1 : Principale étape d'une synthèse d'un matériau par voie Sol-gel.

Figure III-2 : Organigramme de synthèse des oxydes CdFe_2O_4 par la méthode sol-gel .

Figure III-3: Les étapes de préparation de la poudre CdFe_2O_4 par sol-gel.

Figure III-4 : Spectres d'absorbance UV-Visible des nanoparticules de ferrite de cadmium.

Figure III-5 : Spectres de transmittance UV-Visible des nanoparticules de ferrite de cadmium.

Figure III-6 : Détermination du gap des matériaux de ferrite de cadmium.

Figure III-7 : Spectres FTIR de spinelles de ferrite de cadmium (CdFe_2O_4)
(a)- calcinée à température 500 °C
(b)- calcinée à température 700 °C
(c)- calcinée à température 900 °C

Figure III-8 : Représentation des trois Spectres FTIR du ferrite de cadmium.

Figure III-9 : Diffractogrammes de Rayons X pour les trois spectres du ferrite de cadmium.

Liste des tableaux Chapitre 03

***Tableau III-1 : Les paramètres pour l'échantillon de ferrite
de cadmium (CdFe_2O_4).***

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Les spinelles, de formule générale AB_2O_4 , présentent une structure cristalline caractérisée par une répartition spécifique des cations sur des sites tétraédriques et octaédriques, ce qui conditionne leurs propriétés physiques et chimiques. Ils sont classés en trois types : normaux, inversés et partiellement inversés, selon la distribution cationique. Dans ce travail, des ferrites de cadmium ($CdFe_2O_4$) ont été synthétisés par la méthode sol-gel, puis calcinés à différentes températures (500 °C, 700°C et 900 °C) afin d'étudier l'effet de la température sur leurs propriétés structurales et optiques.

Le premier chapitre présente un aperçu général des oxydes mixtes, appuyé par une étude bibliographique approfondie portant sur les principales familles structurales telles que les pyrochlores, les pérovskites et les spinelles. Une section spécifique est consacrée aux oxydes mixtes de type spinelle, dans laquelle une analyse détaillée est menée sur leur structure cristallographique et leurs propriétés physiques, notamment magnétiques, électroniques, optiques et optoélectroniques.

Le deuxième chapitre présente les principales techniques de caractérisation utilisées, à savoir : la diffraction des rayons X pour l'identification des phases cristallines et l'estimation de la taille des cristallites ; la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des transitions électroniques et la détermination de la bande interdite ; et la spectroscopie infrarouge (IRTF) pour l'analyse des liaisons chimiques et des groupes fonctionnel.

Le troisième chapitre porte sur l'étude détaillée des propriétés structurales et optiques des ferrites de cadmium ($CdFe_2O_4$), synthétisés par la méthode sol-gel et traité thermiquement à différentes températures de calcination (500, 700 et 900 °C), afin d'évaluer l'influence des conditions thermiques sur leur organisation cristalline, leur microstructure et leur comportement optique.

Ce travail s'achève par une conclusion générale récapitulant l'ensemble des résultats obtenus et les principales observations tirées de cette étude.

CHAPITRE I :

APERÇU APPROFONDI SUR LES

OXYDES MIXTES (LES

SPINELLE)

I-1. Introduction

Les oxydes mixtes suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés physiques remarquables, qui varient en fonction de leur domaine d'application. Parmi ces matériaux, les structures spinelles occupent une place centrale en raison de leur grande diversité et de leurs multiples fonctionnalités. De nombreuses études, tant théoriques qu'expérimentales, se sont concentrées sur l'analyse de leurs propriétés électroniques [1-4], structurales [5-9], mécaniques [10-12] et optiques [13-18], mettant en évidence la richesse des familles d'oxydes mixtes de type spinelle."

Dans ce chapitre, nous commencerons par un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes, en mettant en évidence leurs principales caractéristiques et leur classification. Nous aborderons ensuite les trois grandes familles d'oxydes mixtes : les pyrochlores, les pérovskites et les spinelles, en détaillant leur structure cristallographique et leurs propriétés intrinsèques.

Enfin, nous consacrerons une section approfondie à l'étude des matériaux spinelles, en décrivant en détail leur structure cristallographique, ainsi que leurs propriétés magnétiques, optoélectroniques, électroniques et optiques. Nous mettrons également en avant leurs applications technologiques, qui s'étendent à divers domaines tels que l'électronique avancée, l'énergie, les capteurs, les dispositifs optiques et les matériaux multifonctionnels.

I-2. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des composés inorganiques cristallins constitués d'au moins deux types de cations métalliques combinés à des anions oxygène. Ils présentent une grande diversité structurale et des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, qui en font des matériaux de choix pour de nombreuses applications industrielles et technologiques.

I-2-1. Définition et classification

Les oxydes mixtes se distinguent des oxydes simples par la présence de plusieurs éléments métalliques, ce qui modifie leurs propriétés électroniques, optiques et magnétiques. Ils peuvent être classés en fonction de leur structure cristallographique, parmi lesquelles :

Les pérovskites (ABO_3) : caractérisées par une structure cubique ou distordue, elles sont utilisées dans les cellules photovoltaïques, les supraconducteurs et les matériaux ferroélectriques.

Les spinelles (AB_2O_4) : présentant une structure cubique compacte où les cations occupent des sites tétraédriques et octaédriques, elles sont exploitées pour leurs propriétés magnétiques, catalytiques et optiques.

Les pyrochlores ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) : structures dérivées des fluorites, elles sont d'un grand intérêt pour les oxydes conducteurs et les matériaux pour le stockage d'énergie.

Les grenats, les ilménites et d'autres familles structurales qui possèdent des propriétés spécifiques en fonction de leur composition chimique et de leur arrangement cristallin.

I-2-2. Propriétés physiques et chimiques des oxydes mixtes

Les oxydes mixtes possèdent des propriétés variées en raison de leur composition chimique et de leurs interactions cationiques. Parmi les plus remarquables, on peut citer :

Propriétés électroniques (conductivité électrique variable, semi-conductrice ou métallique, influencée par la distribution des charges et la présence de valences mixtes). Propriétés optiques (fort pouvoir d'absorption dans certaines plages du spectre électromagnétique, effet photochromique ou luminescence). Propriétés magnétiques (ferromagnétisme, ferrimagnétisme ou antiferromagnétisme selon la nature des cations et leur distribution dans le réseau cristallin). Propriétés thermiques et mécaniques (stabilité thermique élevée, résistance mécanique et aux environnements agressifs).

I-2-3. Les pyrochlores

Les pyrochlores constituent une classe importante de matériaux cristallins présentant une structure tridimensionnelle caractéristique. Leur formule chimique générale est $A_2B_2O_7$, où :

A représente un cation trivalent (oxydation +3), généralement issu des terres rares (comme La^{3+} , Bi^{3+}).

B est un cation tétravalent (oxydation +4), comme Ti^{4+} , Zr^{4+} ou Ru^{4+} .

Parmi les exemples notables de composés pyrochlores, on peut citer $Bi_2Ru_2O_7$ et $La_2Zr_2O_7$.

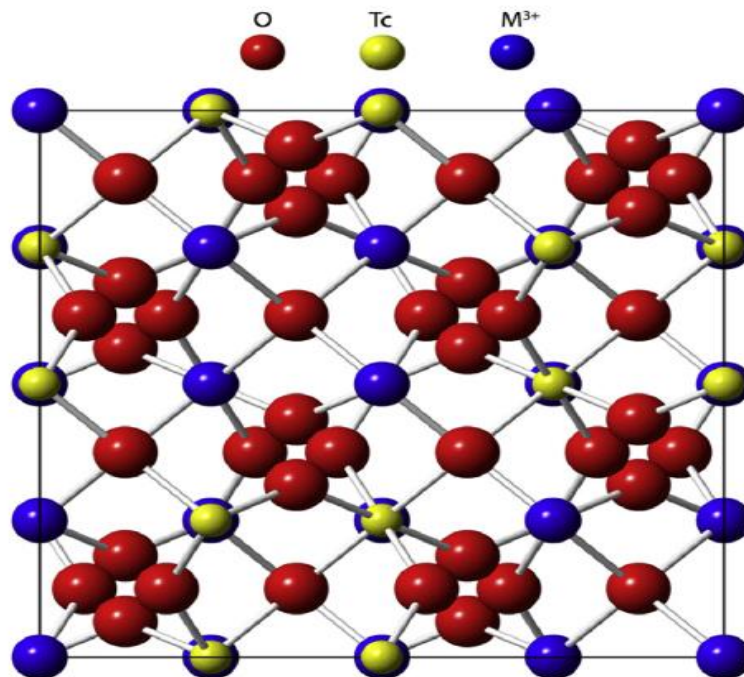


Figure I-1 : La structure cristalline des pyrochlores.

Dans la figure I-1, la disposition des atomes dans le réseau cristallin du pyrochlore est illustrée.

Les cations A^{3+} forment un sous-réseau distinct (cerclé en bleu).

Les cations B^{4+} sont disposés dans des tétraèdres connectés (cerclés en rouge).

Les oxygènes occupent des positions spécifiques, stabilisant la structure et influençant les propriétés électroniques et ioniques du matériau.

Les matériaux de type pyrochlore sont particulièrement étudiés pour leurs propriétés physico-chimiques, qui les rendent intéressants pour diverses applications technologiques et industrielles :

Confinement des déchets radioactifs : Leur structure robuste et leur stabilité chimique permettent d'incorporer et d'immobiliser certains éléments radioactifs à longue durée de vie.

Piles à combustible et conducteurs ioniques : Certains pyrochlores présentent une conductivité ionique élevée, les rendant utiles comme électrolytes solides dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC).

Matériaux catalytiques et électroniques : Certains pyrochlores, en particulier ceux contenant des métaux de transition, montrent des propriétés intéressantes en catalyse et en électronique.

I-2-4. Les pérovskites

Les pérovskites sont une famille de matériaux cristallins de formule générale ABO_3 , où A est un gros cation, généralement un métal alcalino-terreux (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) ou une terre rare (La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+}), et B un cation plus petit, souvent un métal de transition (Ti^{4+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}), entouré d'un réseau d'oxygènes sous forme d'octaèdres BO_6 .

Les pérovskites adoptent une structure cristalline cubique idéale appartenant au groupe d'espace Pm-3m, bien que des distorsions puissent la rendre tétragonale, orthorhombique ou rhomboédrique.

Dans la structure ci-dessous (Figure I-2), le cation A (en vert) est situé au centre d'une cavité formée par les octaèdres BO_6 , tandis que le cation B (en bleu clair) est entouré de six atomes d'oxygène, stabilisant l'architecture cristalline. Les ions oxygène (en rouge) occupent les sommets des octaèdres BO_6 et assurent la cohésion du réseau. Cette architecture confère aux pérovskites une remarquable flexibilité chimique et une large gamme de propriétés physiques.

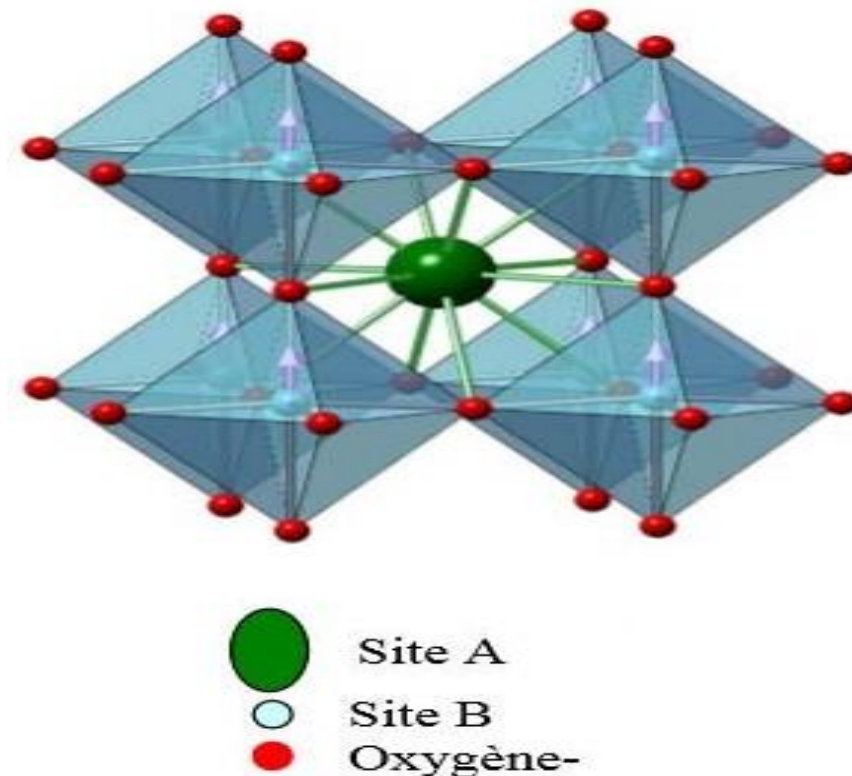


Figure I-2 : La structure cristalline des pérovskites.

Les pérovskites sont reconnues pour leur diversité de comportements électroniques, magnétiques et optiques, qui dépendent fortement de la nature des cations A et B. Certaines sont ferroélectriques et présentent une polarisation spontanée réversible sous l'effet d'un champ électrique, comme BaTiO_3 et PbTiO_3 . D'autres sont métalliques ou semi-conductrices, utilisées dans l'électronique et la spintronique (SrRuO_3 , LaMnO_3 dopé), tandis que certaines possèdent des propriétés magnétiques, comme les manganites dopées ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$), connues pour leur magnétorésistance colossale.

Quelques exemples de pérovskites notables incluent CaTiO_3 , utilisé comme céramique diélectrique, SrTiO_3 , un semi-conducteur à large bande interdite utilisé en optoélectronique, BaTiO_3 , un matériau ferroélectrique essentiel dans les condensateurs et capteurs, et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, qui domine actuellement la recherche en photovoltaïque.

I-2-5. Les spinelles

La structure spinelle a été identifiée pour la première fois en 1915 par W. H. Bragg et par S. Nishikawa la même année. Depuis cette découverte, de nombreux chercheurs ont approfondi la compréhension de cette structure cristalline, apportant des descriptions détaillées basées sur des études expérimentales et théoriques.



Figure I-3 : Cristaux de spinelle dans leur emballage de calcite blanche.

Elle est décrite comme un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'anions O^{2-} , dans lequel les cations s'insèrent dans des sites spécifiques. Le groupe d'espace cristallin associé à cette structure est $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, ce qui reflète sa haute symétrie et son organisation périodique.

Dans cette structure, les sites tétraédriques sont notés A, tandis que les sites octaédriques sont notés B. La maille unitaire peut être décrite comme une maille

rhomboédrique contenant deux unités formulaires AB_2O_4 . Toutefois, cette représentation n'est pas la plus intuitive pour illustrer la disposition des atomes. C'est pourquoi il est plus courant d'adopter une description basée sur la plus petite maille cubique multiple, qui offre une meilleure visualisation de l'architecture cristallographique du matériau.

Cette maille cubique conventionnelle contient 32 atomes d'oxygène, définissant 64 sites A et 32 sites B potentiellement disponibles pour les cations. Cependant, seuls 8 sites A et 16 sites B sont effectivement occupés, conformément à la stœchiométrie du spinelle AB_2O_4 . Par conséquent, cette maille contient 8 unités formulaires de ce type, consolidant ainsi l'arrangement ordonné des ions dans le réseau cristallin.

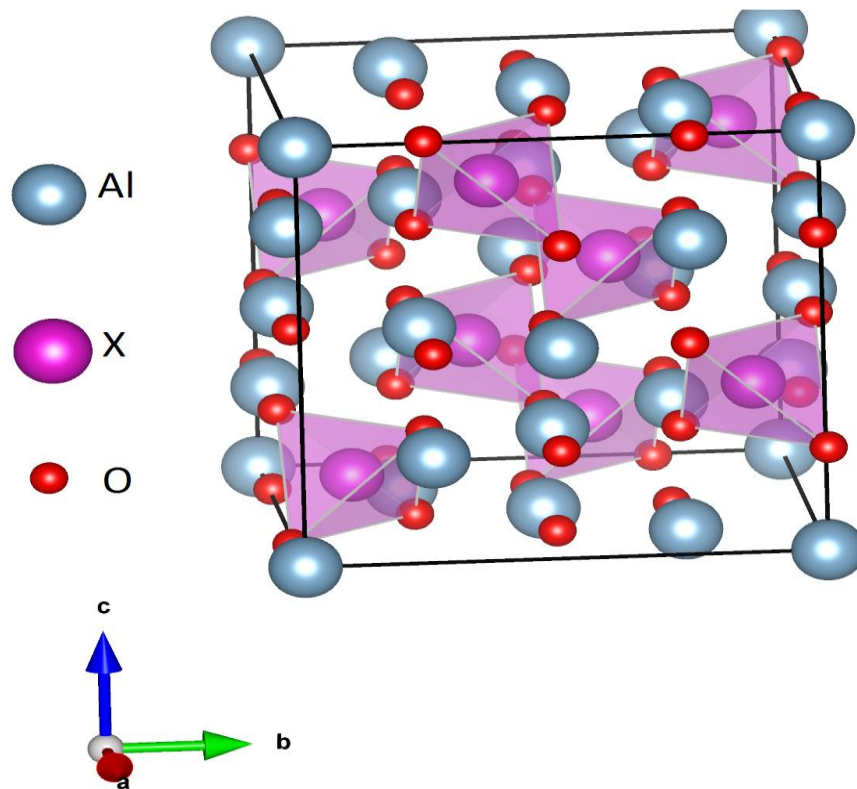


Figure I-4 : Structure d'un spinelle de type AB_2O_4 .

La structure spinelle est particulièrement intéressante en raison de la flexibilité de son réseau cristallin, qui permet une grande diversité de compositions chimiques. Selon la distribution des cations entre les sites A et B, on distingue principalement différents types de spinelles :

I-2-6. Les catégories de spinelles

Les spinelles sont classés en normaux, inverses et mixtes, selon la répartition des cations A^{2+} et B^{3+} entre les sites tétraédriques et octaédriques. Cette distribution dépend du rayon ionique des cations, de l'énergie de stabilisation cristalline (CFSE) et des conditions de synthèse.

a- Spinnelle normal ($A^{2+}[B_2^{3+}]O_4$)

Les cations A^{2+} occupent les sites tétraédriques, tandis que les B^{3+} remplissent les sites octaédriques, ce qui est favorisé lorsque A a un petit rayon ionique et B une forte stabilisation en environnement octaédrique. Ces spinelles sont généralement isolants, présentent une large bande interdite et une excellente transparence optique, ce qui les rend adaptés aux applications en optique et en céramiques techniques.

Exemples : $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $CdAl_2O_4$.

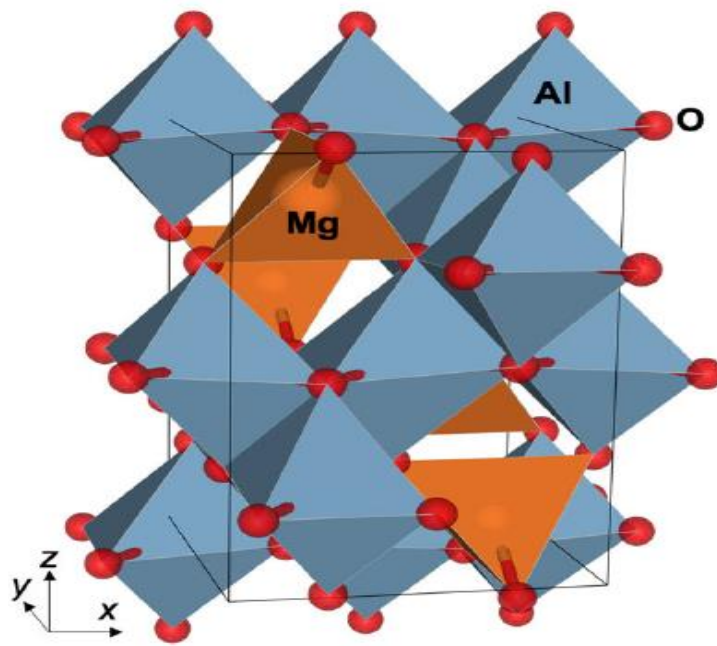


Figure I-5 : Structures représentatives du spinelle normal ($MgAl_2O_4$).

b- Spinelle inverse ($B^{2+}[A^{3+}B^{3+}]O_4$)

Dans ces structures, la moitié des cations B^{3+} occupe les sites tétraédriques, tandis que les A^{2+} et l'autre moitié des B^{3+} se logent en octaédrique. Ce type de répartition est favorisé lorsque A^{2+} a une préférence pour un environnement octaédrique ou un grand rayon ionique. Ces spinelles présentent souvent une conductivité électronique, un comportement ferrimagnétique, et une activité catalytique élevée, les rendant intéressants pour les applications magnétiques et électrochimiques.

Exemples : $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$.

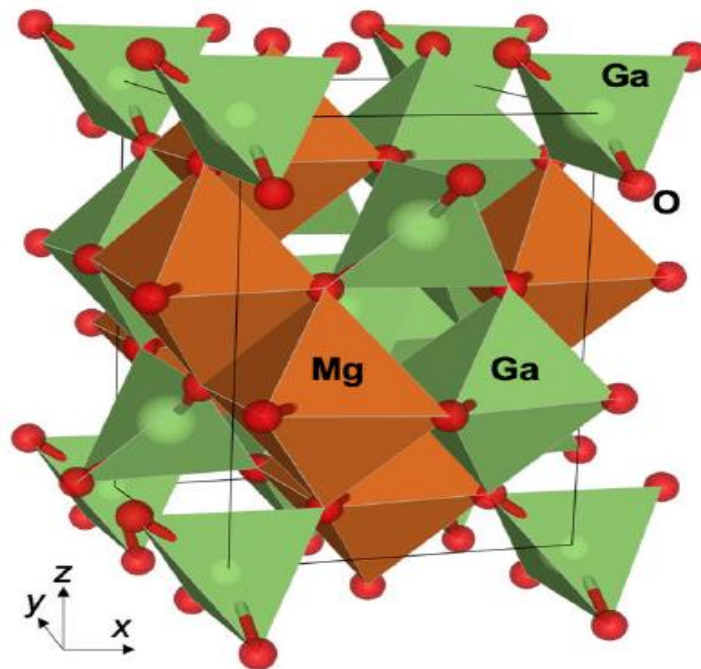


Figure I-6 : Structures représentatives du spinelle inverse ($MgGa_2O_4$).

c- Spinelle mixte ($A_{1-x}B_xO_4$, avec $0 < x < 1$)

Dans ces matériaux, les cations A et B sont partiellement distribués entre les sites tétraédriques et octaédriques, la répartition étant influencée par la température de synthèse, la nature chimique des cations et les contraintes du réseau cristallin. Cette flexibilité permet d'ajuster les propriétés magnétiques, électriques et catalytiques en fonction de la composition.

Exemples : $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$, $Mg_{0.5}Fe_{0.5}Al_2O_4$.

I-4. Propriétés des matériaux spinelles

I-4-1. Propriétés magnétiques

Les matériaux à structure spinelle présentent une grande variété de comportements magnétiques, qui dépendent fortement de la nature des cations présents ainsi que de leur distribution entre les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) du réseau cristallin. Cette distribution cationique influence directement les interactions magnétiques qui se manifestent au sein du matériau.

Parmi les comportements magnétiques observés, le ferrimagnétisme est l'un des plus caractéristiques des spinelles, notamment dans les ferrites. Ce phénomène a été largement étudié par Louis Néel, dont les travaux pionniers ont jeté les bases de la compréhension moderne des interactions magnétiques dans ces systèmes complexes.

Selon la théorie de Néel, le ferrimagnétisme dans les spinelles résulte principalement d'interactions d'échange antiferromagnétiques entre les ions métalliques occupant les sites A et B. Ces interactions, souvent désignées par le terme d'interactions spin-spin, engendrent un couplage antiparallèle des moments magnétiques sur les deux sous-réseaux. Cependant, comme les moments magnétiques des cations sur les deux sites ne sont généralement pas équivalents, cela conduit à une aimantation résultante non nulle, caractéristique du ferrimagnétisme.

L'intensité et la nature de ces interactions dépendent non seulement du type d'ions métalliques impliqués, mais également de leur configuration électronique, de leur rayon ionique, et du degré d'inversion de la structure spinelle (c'est-à-dire de la proportion des cations échangeant leurs positions entre les sites A et B). Ainsi, une légère modification de la composition ou de la distribution cationique peut profondément influencer les propriétés magnétiques globales du matériau.

I-4-2. Propriétés optoélectroniques

Les spinelles présentent des propriétés optoélectroniques particulièrement intéressantes, qui trouvent leur origine dans leur structure électronique en bandes, à l'instar de la majorité des oxydes métalliques.

De manière générale, dans les spinelles, la bande de valence est principalement formée par les orbitales 2p de l'oxygène, entièrement occupées, tandis que la bande de conduction est constituée essentiellement des orbitales vides des cations métalliques, notamment les orbitales 3d des éléments de transition. La largeur de la bande interdite (gap énergétique) qui sépare ces deux niveaux détermine le comportement optoélectronique du matériau, sa capacité à absorber ou transmettre certaines longueurs d'onde de lumière.

La nature et l'amplitude de cette bande interdite varient selon : le type de cations présents (nature, valence, configuration électronique). Leur répartition sur les sites tétraédriques et octaédriques. Les interactions entre les orbitales cationiques et les orbitales de l'oxygène. Les éventuelles substitutions dopantes (par exemple avec des ions de transition).

Ces facteurs influencent la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction, ce qui se traduit par des propriétés d'absorption optique, de photoconductivité, ou encore de luminescence spécifiques. Par exemple, l'introduction contrôlée d'ions dopants peut réduire la largeur de la bande interdite, permettant au matériau d'absorber dans le visible ou l'infrarouge, ce qui est particulièrement recherché dans les dispositifs optoélectroniques tels que les capteurs, les cellules photovoltaïques ou les photocatalyseurs.

I-4-3. Propriétés électroniques

Les spinelles présentent un comportement électronique fortement dépendant de leur structure cristalline. Le transport des charges électriques dans ces matériaux s'effectue principalement par un mécanisme de saut d'électrons (ou hopping) entre les cations situés sur des sites cristallographiques.

Plus précisément, ce mécanisme implique des transferts électroniques entre les cations localisés dans les sites octaédriques de la structure spinelle. Cette préférence s'explique par la proximité relative des sites octaédriques, dont la distance inter-sites est généralement plus courte que celle observée entre deux sites tétraédriques ou entre des sites de coordination différente (tétraédrique ↔ octaédrique). La faible distance favorise un meilleur recouvrement des orbitales électroniques et facilite ainsi la mobilité des porteurs de charge.

Ce type de conduction, souvent qualifié de conduction par sauts polaronique, est typique des oxydes complexes et dépend fortement de plusieurs facteurs, tels que : la nature et la valence des cations métalliques ; le degré de désordre cationique (distribution aléatoire des ions sur les sites octaédriques et tétraédriques) ; la température ; et les éventuelles substitutions dopantes.

Dans certains cas, la présence de cations multivalents (comme $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$) permet des sauts électroniques rapides, contribuant à une conduction de type semi-conducteur ou, dans certaines conditions, à un comportement métallique localisé. Cette complexité rend les spinelles particulièrement intéressants pour des applications en électronique, en magnétisme, et dans les dispositifs de stockage ou de conversion d'énergie.

I-4-4. Propriétés optiques

Les matériaux de type spinelle présentent des propriétés optiques particulièrement intéressantes. L'un de leurs atouts majeurs réside dans leur transparence à la fois dans le domaine du visible et dans celui de l'infrarouge moyen, couvrant une large gamme spectrale allant de 0,2 à 6 μm . Cette transparence, combinée à leur isotropie optique, les rend attrayants pour de nombreuses applications optoélectroniques et photoniques.

En termes d'indices de réfraction, les spinelles possèdent des valeurs comprises entre 1,712 et 1,736, ce qui influence leur comportement optique, notamment en termes de réflexion et de transmission de la lumière.

Par ailleurs, les spinelles sont des matériaux allochromatiques, c'est-à-dire qu'ils doivent leur coloration à la présence d'ions métalliques, notamment des éléments de transition, introduits en faibles concentrations dans la structure cristalline. Ces ions substituent partiellement les cations d'origine et influencent fortement la teinte du matériau en fonction de leur nature, de leur concentration et de leur site de coordination (octaédrique ou tétraédrique). Les principales colorations observées sont les suivantes : Cr^{3+} (coordination octaédrique) : teinte rouge à rose. Fe^{3+} (coordination octaédrique) : teinte verte. Fe^{2+} (coordination tétraédrique) : teinte bleue à violette.

I-5. Domaines d'applications les matériaux de types spinelle

Les matériaux à structure spinelle, de formule générale AB_2O_4 , possèdent une grande polyvalence qui leur confère un large éventail d'applications technologiques et industrielles. Grâce à la diversité des propriétés physiques, chimiques, optiques et magnétiques qu'ils peuvent exhiber en fonction de leur composition, ces matériaux sont utilisés dans plusieurs secteurs stratégiques.

✓ Catalyse et détection de gaz

Les spinelles font partie des familles cristallines les plus prometteuses pour des applications catalytiques, notamment en raison de leur stabilité thermique, de leur grande surface spécifique et de leur aptitude à héberger divers cations dans leur réseau. Certains composés, en particulier ceux à base de métaux de transition, sont utilisés comme catalyseurs dans des réactions redox, dans le traitement des gaz d'échappement ou dans des procédés de conversion énergétique. En parallèle, ces matériaux peuvent également servir de capteurs pour la détection de gaz non polluants (comme l'O_2 , CO_2 ou NO_x), grâce à leur réponse électrique ou optique aux variations de l'environnement gazeux.

✓ Optique et joaillerie

Certains spinelles, lorsqu'ils sont synthétisés sous forme transparente et parfaitement cristalline, présentent des propriétés optiques intéressantes dans le domaine du visible. Cette transparence, associée à une dureté élevée et à une bonne résistance aux rayures, permet leur utilisation dans la fabrication de pierres synthétiques destinées à la joaillerie de luxe. Ils

trouvent aussi leur place dans l'horlogerie haut de gamme, notamment pour les verres de montres, où leurs qualités esthétiques et mécaniques sont recherchées.

✓ **Technologies infrarouges**

Les oxydes spinelles contenant des métaux de transition, notamment ceux à base de fer (Fe), sont également étudiés pour leur sensibilité aux rayonnements infrarouges. Utilisés sous forme de couches minces, ces matériaux peuvent servir comme couches actives dans les dispositifs de détection infrarouge, tels que les capteurs thermiques ou les dispositifs d'imagerie infrarouge. Leurs propriétés optoélectroniques, modulables par dopage ou ingénierie de la structure, les rendent compétitifs pour ce type d'applications.

Au-delà des applications classiques mentionnées précédemment, les matériaux spinelles font l'objet d'un intérêt croissant dans plusieurs domaines technologiques émergents, grâce à la richesse de leurs propriétés physico-chimiques modulables.

✓ **Stockage et conversion de l'énergie**

Les spinelles sont largement étudiés comme matériaux électroactifs pour les batteries lithium-ion, en particulier dans les cathodes (ex. : LiMn_2O_4), où leur structure cristalline tridimensionnelle permet une diffusion efficace des ions Li^+ . Leur stabilité thermique, leur capacité à accueillir différents états d'oxydation et leur faible coût en font des candidats sérieux pour des dispositifs de stockage d'énergie durables. En parallèle, ils sont également envisagés dans les supercondensateurs comme matériaux d'électrode, où leur conductivité électronique et leur surface spécifique peuvent être optimisées pour améliorer les performances en termes de densité d'énergie et de puissance.

✓ **Optoélectronique avancée**

Grâce à leur bande interdite modulable et leur capacité à absorber et émettre de la lumière dans des plages spectrales précises, les spinelles peuvent être utilisés dans des dispositifs optoélectroniques, tels que les diodes électroluminescentes (LEDs), les photodétecteurs ou encore les cellules solaires hybrides. Le contrôle fin de leur composition et

de leur dopage permet de concevoir des matériaux avec des propriétés optiques sur mesure, adaptés aux exigences de dispositifs intelligents ou intégrés.

✓ Photocatalyse et dépollution

Certains spinelles dopés, en particulier ceux à base de Co, Ni, Fe ou Cu, présentent une activité photocatalytique sous irradiation UV ou visible. Ils sont capables de générer des espèces réactives ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$) permettant la dégradation de polluants organiques persistants dans l'eau ou l'air, comme les colorants industriels, les pesticides ou les composés pharmaceutiques. Ces propriétés les rendent prometteurs pour le développement de technologies vertes de traitement de l'environnement, dans le cadre d'une approche durable.

✓ Matériaux magnétiques pour l'électronique de spin

Les spinelles ferrimagnétiques, comme Fe_3O_4 ou CoFe_2O_4 , sont également au cœur des recherches dans le domaine de la spintronique, où l'on exploite le spin des électrons en plus de leur charge. Leur grande coercitivité, leur anisotropie magnétique élevée et leur stabilité à température ambiante les rendent adaptés aux dispositifs de mémoire magnétique (MRAM), aux têtes de lecture des disques durs, ou encore aux composants radiofréquences (isolateurs, circulateurs).

En somme, la structure adaptable des spinelles, leur chimie riche et la possibilité de moduler finement leurs propriétés en font des matériaux multifonctionnels à fort potentiel pour les technologies de demain, à la croisée de l'électronique, de l'énergie et de l'environnement.

I-6. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté un aperçu général des propriétés structurales des oxydes de type spinelle, en mettant en évidence leur architecture cristalline particulière et la distribution caractéristique des cations sur les sites tétraédriques et octaédriques.

Les spinelles constituent une famille de matériaux aux propriétés physiques, chimiques, électroniques et mécaniques remarquables, notamment en raison de leur stabilité thermique, leur dureté, leur transparence optique sur une large gamme spectrale, ainsi que leur potentiel de conduction ionique ou électronique selon leur composition.

Grâce à ces caractéristiques multifonctionnelles, les matériaux à structure spinelle sont aujourd'hui largement utilisés ou en cours d'intégration dans de nombreuses applications technologiques.

Leur structure polyvalente et la possibilité de moduler leurs propriétés par substitution cationique font des spinelles des matériaux d'avenir, tant dans les domaines de l'optoélectronique que de la photonique, de la céramique technique, ou encore de la conversion et du stockage de l'énergie.

Références

- [1] D. Mo Shang, W.Y. Ching,
Phys. Rev. B 54 (1996) 16555.
- [2] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, B.
Bouhafs,
Phys. Lett. A 344 (2005) 271.
- [3] Xu. Yong-Nian, W.Y.
Ching, Phys. Rev. B 43 (1991) 4461.
- [4] A. Wanner,
Mater. Sci. Eng. A 248 (1998) 35.
- [5] S.H. Wei, S.B. Zhang,
Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [6] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga,
Eur. Phys. J. B. 56 (2007) 1.
- [7] A. Bouhemadou, R. Khenata,
Phys. Lett. A. 360 (2006) 339.
- [8] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga,
Comput. Mat. Sci. 39 (2007) 709.
- [9] A. Bouhemadou, R. Khenata, Modelling Simul.
Mater. Sci. Eng. 15 (2007) 787.
- [10] A. Martin Pandàs, Aurora Costales, M.A. Blanco, J.M. Recio,
Victor Luaña,
Phys. Rev.B 62 (2000) 13970.
- [11] C. Aksel, B. Rand, F.L. Riley, P.D. Warren,
J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 745.
- [12] P. Thibaudeau, F. Gervais,
J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 3543.
- [13] A. Ibarra, R. Vila, F.A. Garner,
J. Nucl. Mater. 233 (1996) 1336.

- [14] I.V. Afanasyev-Charkin, D.W. Cooke, V.T. Gritsyna, M. Ishimaru,
K.E. Sickafus
Vacuum 58 (2000) 2.
- [15] T. Suzuki, G.S. Murugan, Y. Ohishi,
J. Lumin. 113 (2005) 265.
- [16] R. Khenata, H. Baltache, M. Sahnoun, A. Bouhemadou,
B. Bouhafs, M. R´erat
J. Algerian Adv. Mater. 3 (2006)171.
- [17] J.M. Leger, J. Haines, M. Schmidt, J.P. Petitet, A.S. Pereira,
J. Jordana,
A.H Nature 383(1996) 401.
- [18] A, Bouhemadou, R. Khenata, D. Rached, F. Zerarga,
M. Maamache,
Eur. Phys. J. Appl.Phys. 38 (2007) 203.

CHAPITRE 02 :

METHODES EXPERIMENTALES

DE CARACTERISATION DES

MATERIAUX DE TYPE

SPINELLES

II-1. Introduction

Les oxydes mixtes tels que les pyrochlores, pérovskites et spinelles présentent des propriétés structurales et fonctionnelles remarquables qui les rendent attractifs pour de nombreuses applications technologiques. Pour en comprendre la structure et le comportement, il est essentiel de recourir à des techniques de caractérisation appropriées. Parmi les méthodes les plus utilisées, on trouve :

La diffraction des rayons X (DRX), qui permet d'identifier les phases cristallines et d'estimer la taille des cristallites via la formule de Scherrer [1] ;

La spectroscopie UV-Visible, utilisée pour étudier les transitions électroniques et déterminer la largeur de bande interdite [1,2] ;

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), qui renseigne sur la nature des liaisons chimiques et des groupes fonctionnels présents dans le matériau [2, 3, 4].

Ce chapitre est consacré à la présentation de ces techniques, en soulignant leur rôle complémentaire dans l'analyse structurale et chimique des oxydes mixtes.

II-2. Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est une technique analytique très répandue et essentielle dans de nombreux domaines de la recherche scientifique, notamment en chimie, biologie, science des matériaux, pharmacologie et environnement. Elle permet à la fois d'identifier qualitativement et de quantifier avec précision des substances en solution.

Cette méthode repose sur la mesure de l'absorption de la lumière par un échantillon lorsqu'il est exposé à un rayonnement électromagnétique dans les régions ultraviolette (100 à 400 nm) et visible (400 à 800 nm) du spectre. Lorsque la lumière traverse une solution, certaines longueurs d'onde sont absorbées en fonction de la structure électronique des molécules présentes. Ce phénomène d'absorption est lié à des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie des électrons.

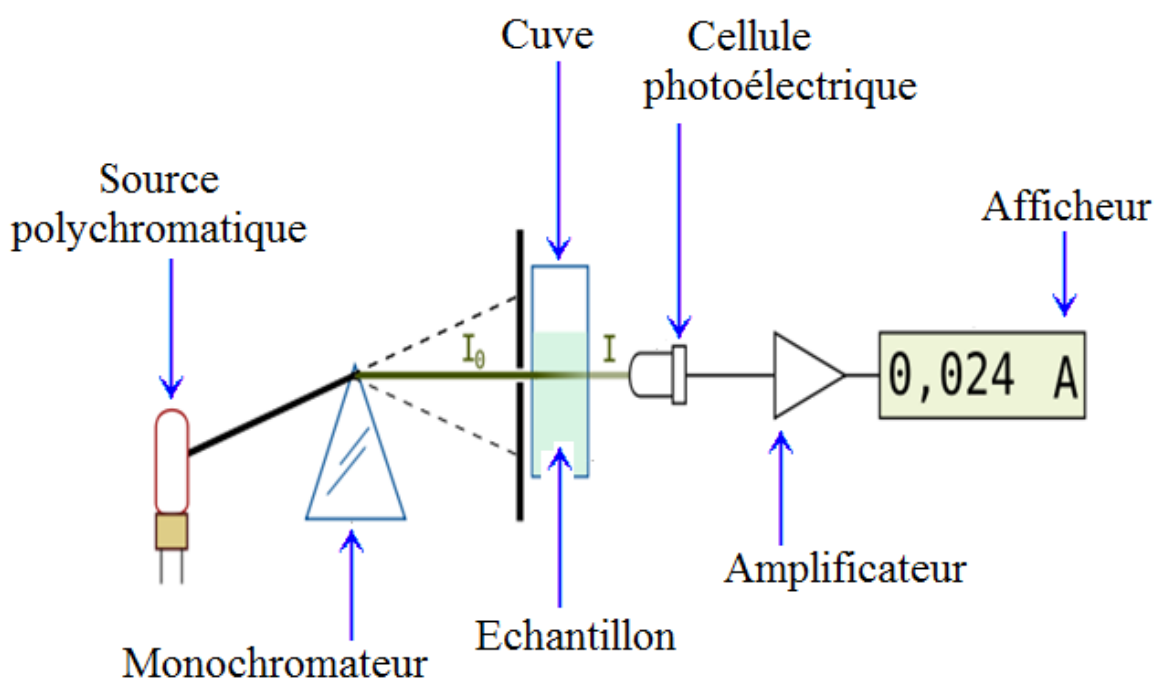


Figure II-1 : Schéma fonctionnel d'un spectrophotomètre ultraviolet-visible monofaisceau.

L'intensité de la lumière absorbée est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante selon la loi de Beer-Lambert, ce qui fait de la spectroscopie UV-Vis une méthode puissante pour les analyses quantitatives. Elle est également précieuse pour suivre l'évolution d'une réaction chimique en temps réel, caractériser des composés organiques ou inorganiques, ou encore déterminer la bande interdite des matériaux semi-conducteurs.

Les composants fondamentaux d'un spectrophotomètre UV-Vis pour son fonctionnement repose sur une chaîne d'éléments optoélectroniques qui agissent de manière séquentielle pour fournir une mesure précise de l'absorbance. Les composants principaux sont les suivants :

Source polychromatique :

Elle émet un faisceau lumineux couvrant un large intervalle spectral allant de l'ultraviolet à la lumière visible. Typiquement, une lampe au deutérium est utilisée pour la région UV, tandis qu'une lampe au tungstène-halogène est utilisée pour le visible. Cette lumière contient donc toutes les longueurs d'onde nécessaires pour balayer le spectre de l'échantillon.

Monochromateur :

Ce système optique, représenté ici par un prisme (ou parfois un réseau de diffraction), sert à sélectionner une longueur d'onde précise à partir du rayonnement incident. Grâce à ce dispositif, seule une lumière monochromatique (c'est-à-dire d'une seule longueur d'onde) est dirigée vers l'échantillon. Cela permet d'analyser l'absorption à différentes longueurs d'onde, point par point.

Cuve contenant l'échantillon :

Appelée également cuvette, elle est placée dans le trajet du faisceau lumineux. Elle contient la solution à analyser, généralement dans un récipient en quartz (transmissif aux UV). Deux intensités lumineuses sont distinguées :

I_0 : l'intensité incidente (avant l'échantillon)

I : l'intensité transmise (après absorption par l'échantillon)

Cellule photoélectrique (détecteur) :

Ce composant convertit le signal lumineux transmis (III) en un signal électrique proportionnel à l'intensité de la lumière reçue. Ce signal est ensuite traité électroniquement.

Amplificateur :

Il renforce le signal électrique issu du détecteur pour assurer une lecture plus précise, surtout si l'intensité transmise est très faible (forte absorption).

Afficheur :

L'absorbance ou l'intensité est affichée numériquement (comme dans la figure : 0,024 A). Cette valeur permet, via la loi de Beer-Lambert, de déterminer la concentration de l'espèce absorbante.

Le résultat obtenu par la technique ultraviolet-visible (spectrophotomètre) correspond à des spectres d'émission ou d'absorption et il ressemble à des courbes de variation d'absorption ou transmission en fonction de la longueur d'ondes (Figure II-2).

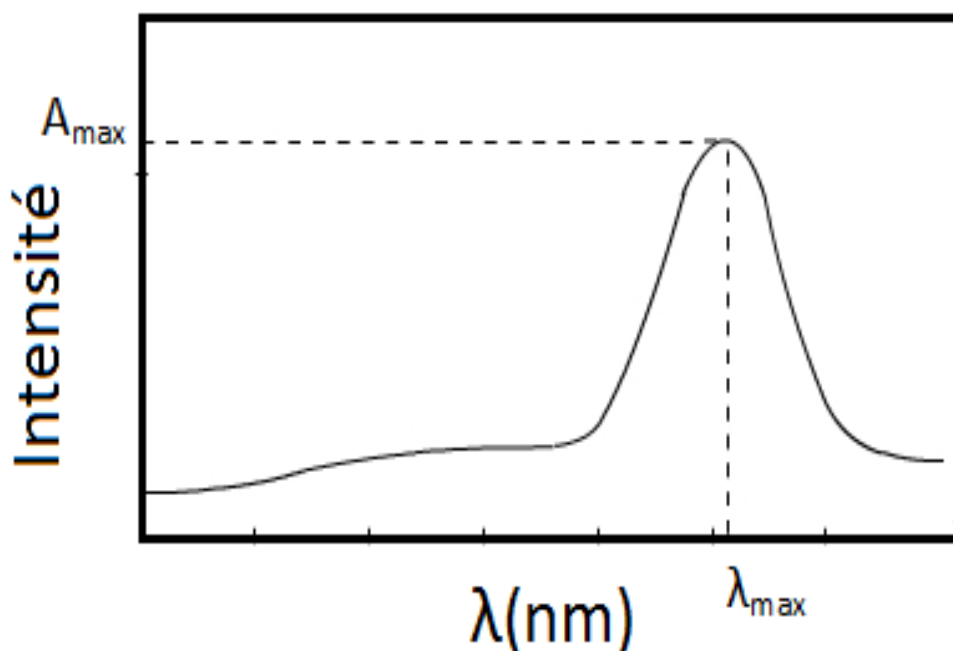


Figure II-2 : Spectre UV-visible d'une molécule.

Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (longueur d'onde maximum $\lambda_{\max}$), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde donc l'analyse d'un tel spectre mène à la détermination de la longueur d'onde du maximum d'absorption $\lambda_{\max}$.

II-2-1. Principe de fonctionnement

La longueur d'onde d'un rayonnement électromagnétique absorbé est caractérisée par la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques. La spectroscopie d'absorption, conduisant expérimentalement à la détermination des longueurs d'ondes absorbées, permet ainsi d'obtenir les écarts ΔE entre niveau électroniques et par conséquent des renseignements sur la structure électronique de l'édifice.

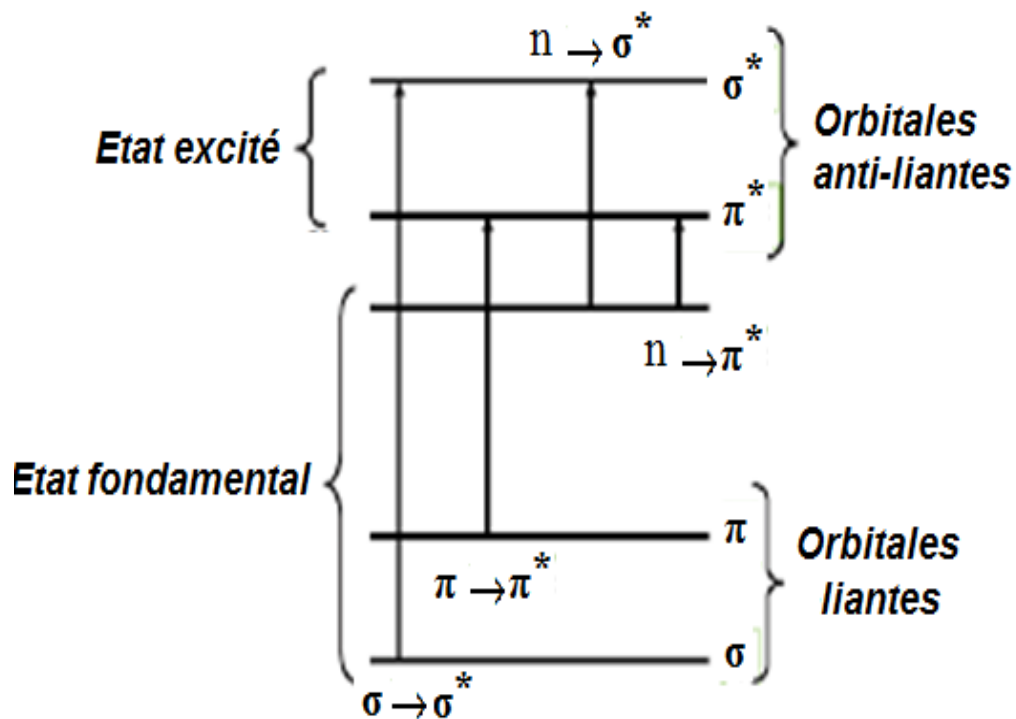


Figure II-3 : Niveau d'énergie lors d'excitation électronique.

La figure II-3 représente les différentes transitions électroniques probables dans la méthode de UV-visible.

Lorsqu'un échantillon absorbe les rayonnements lumineux de longueur d'onde dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental (σ , p ou π) à un état excité (anti liante σ^* ou π^*). Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible.

Lors d'une telle transition électronique, l'énergie absorbée dépend de la différence d'énergie entre les deux états, donc de la longueur d'onde de cette transition selon la relation de Bohr:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Avec :

ΔE : différence d'énergie (J).

h : constante de Planck $6,62 \cdot 10^{-34}$ J s.

c : vitesse de la lumière $3 \cdot 10^8$ m/s.

λ : longueur d'onde (m).

ν : fréquence (s^{-1}).

II-2-2. Détermination de la bande interdite (E_g)

La spectrophotométrie UV-Visible est également un outil fondamental pour la caractérisation optique des matériaux semi-conducteurs, notamment pour déterminer leur énergie de bande interdite (E_g), c'est-à-dire l'énergie minimale requise pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

Cette détermination repose sur l'analyse de l'absorption optique du matériau en fonction de l'énergie du photon incident. Le comportement de l'absorbance à proximité du bord d'absorption permet d'extraire E_g à l'aide de la relation de Tauc, qui s'écrit :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

où :

α : coefficient d'absorption.

$h\nu$: énergie du photon (en eV).

A : constante liée au matériau.

n : dépend de la nature de la transition électronique.

$n=1/2$ pour une transition directe autorisée.

$n=2$ pour une transition indirecte autorisée.

II-3. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

Parmi les techniques analytiques disponibles pour l'étude structurale des matériaux, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) constitue un outil puissant et polyvalent. Elle permet d'obtenir des informations précieuses sur la nature des liaisons chimiques au sein d'un échantillon, qu'il soit organique (identification des groupements fonctionnels) ou inorganique (détection de types de liaisons ou d'ions caractéristiques).

L'infrarouge se situe dans le spectre électromagnétique entre la lumière visible et les micro-ondes, comme illustré dans la Figure II-4 ci-dessous :

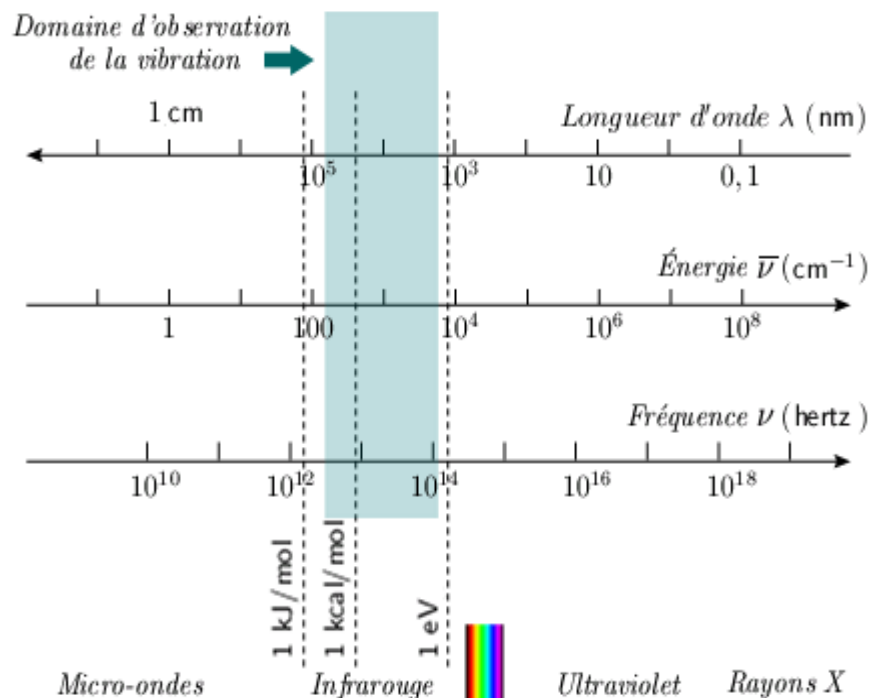


Figure II-4 : Le spectre électromagnétique, incluant la région infrarouge.

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption sélective des radiations électromagnétiques par les liaisons chimiques présentes dans la matière. Chaque type de liaison absorbe l'énergie dans une gamme spécifique de longueurs d'onde correspondant à ses modes de vibration (étirements, déformations, etc.). Ces absorptions sont ensuite traduites sous forme de spectre, caractéristique de la composition chimique de l'échantillon.

La région infrarouge du spectre s'étend approximativement de 0,8 μm à 1000 μm , soit de 12500 à 10 cm^{-1} en nombre d'ondes. Cette vaste zone est traditionnellement subdivisée en trois domaines (voir Figure II-5) :

- ✓ Infrarouge proche (IR proche) : de 0,8 à 2,5 μm (ou 12500 à 4000 cm^{-1}).
- ✓ Infrarouge moyen (IR moyen) : de 2,5 à 25 μm (ou 4000 à 400 cm^{-1}).
- ✓ Infrarouge lointain (IR lointain) : de 25 à 1000 μm (ou 400 à 10 cm^{-1}).

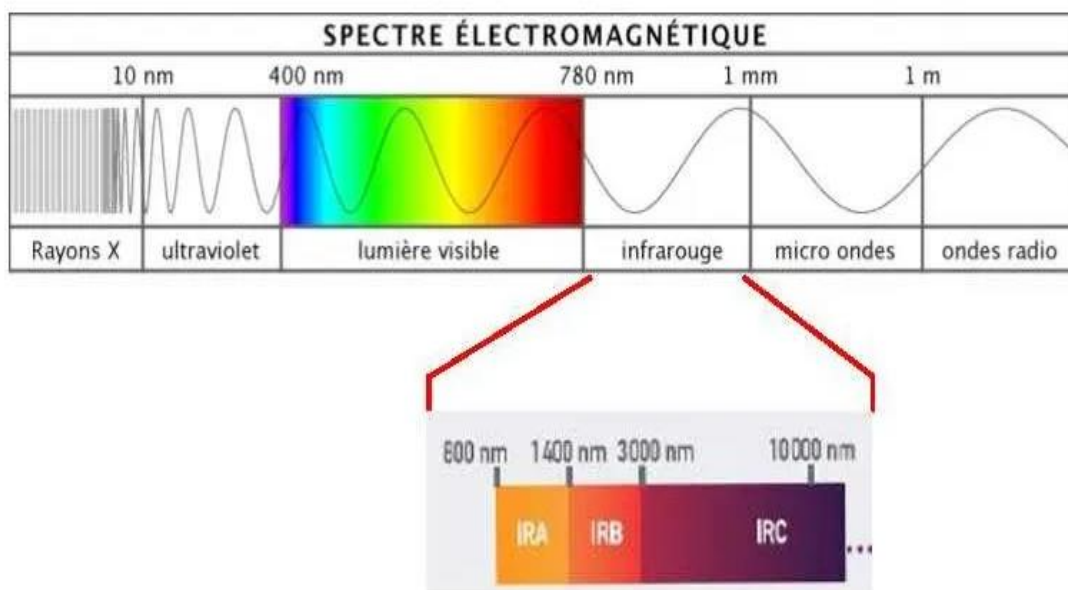


Figure II-5 : Répartition du spectre infrarouge selon les longueurs d'onde et les nombres d'ondes.

La zone IR moyen, notamment, est la plus utilisée en spectroscopie IR classique, car elle englobe la majorité des vibrations fondamentales des liaisons chimiques présentes dans les composés organiques et inorganiques.

La technique à transformée de Fourier permet quant à elle d'améliorer la résolution, la sensibilité et la rapidité de l'analyse par rapport aux spectromètres dispersifs traditionnels. Elle repose sur l'analyse mathématique du signal absorbé par l'échantillon via un interféromètre, puis sa transformation en spectre par application de l'algorithme de Fourier.

II-3-1. Constitution d'un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier

Un spectromètre IRTF est un instrument analytique sophistiqué conçu pour enregistrer le spectre infrarouge d'un échantillon avec une grande précision. Il repose sur une architecture optimisée pour capter, moduler, détecter et convertir les signaux infrarouges en données exploitables. Comme illustré dans la Figure II-6, un spectromètre IRTF se compose principalement des éléments suivants :

1. Une source lumineuse polychromatique

Généralement de type Globar (un bâton de silicium dopé au carbone), elle émet un rayonnement thermique intense couvrant toute la gamme de l'infrarouge moyen. Son rôle est d'illuminer l'échantillon avec un large spectre de longueurs d'onde.

2. Un interféromètre de Michelson

C'est le cœur du spectromètre IRTF. Il module la lumière provenant de la source à l'aide de miroirs mobiles et fixes, générant des interférences entre les différentes composantes du rayonnement. Cette modulation permet d'obtenir un interférogramme, c'est-à-dire un signal composite en fonction du temps ou de la position du miroir mobile.

3. Un compartiment échantillon

C'est dans cette zone que le rayonnement modulé traverse (ou est réfléchi par) l'échantillon à analyser. Les liaisons chimiques présentes absorbent certaines longueurs d'onde spécifiques, modifiant ainsi le signal initial.

4. Un détecteur photosensible

Il capte le signal infrarouge transmis ou réfléchi par l'échantillon. Différents types de détecteurs peuvent être utilisés selon la gamme spectrale visée (par exemple, DTGS

ou MCT). Le détecteur convertit le signal lumineux en un signal électrique analogique.

5. Un convertisseur analogique-numérique (CAN)

Ce composant électronique numérise le signal analogique émis par le détecteur. Il prélève des points à intervalles réguliers et les convertit en données numériques traitables par le système informatique. Ces données sont ensuite transformées en spectre grâce à l'application de la transformée de Fourier.

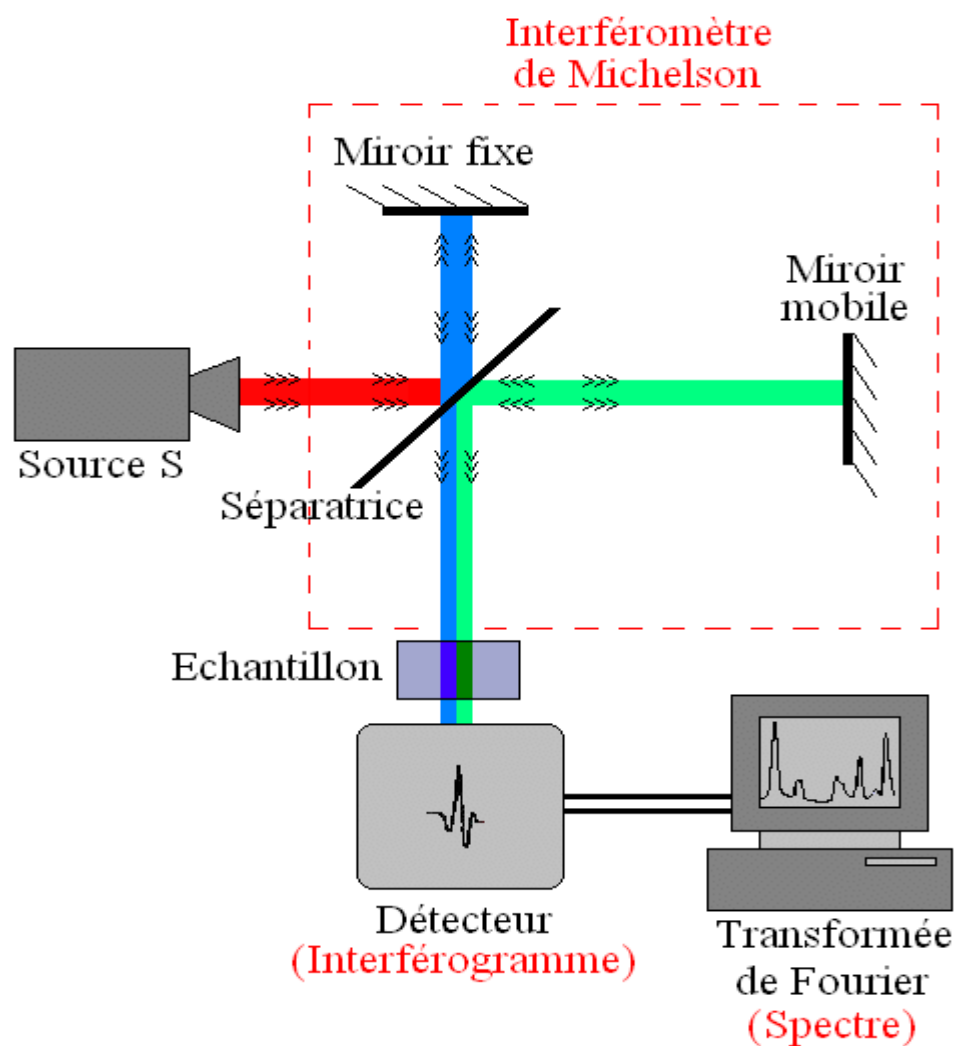


Figure II-6 : Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF.

La spectroscopie infrarouge repose sur un principe fondamental : l'absorption sélective du rayonnement infrarouge par les liaisons chimiques présentes dans un matériau. Lorsque le faisceau infrarouge traverse ou interagit avec l'échantillon, certaines longueurs d'onde correspondant aux fréquences de vibration des liaisons chimiques sont absorbées. Ces absorptions donnent lieu à un spectre infrarouge révélateur de la structure moléculaire de la matière analysée.

Les liaisons chimiques présentes dans les molécules vibrent (étirements, déformations angulaires, etc.) à des fréquences bien déterminées. En détectant ces vibrations caractéristiques, la spectroscopie IR permet d'identifier les groupes fonctionnels et donc les fonctions chimiques contenues dans l'échantillon, qu'il soit organique ou inorganique.

Le spectre infrarouge, tel qu'illustré dans la Figure II-7, représente généralement l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (ou plus couramment en fonction du nombre d'ondes exprimé en cm^{-1}). Ce spectre se présente sous forme de pics caractéristiques, chacun correspondant à une vibration moléculaire particulière.

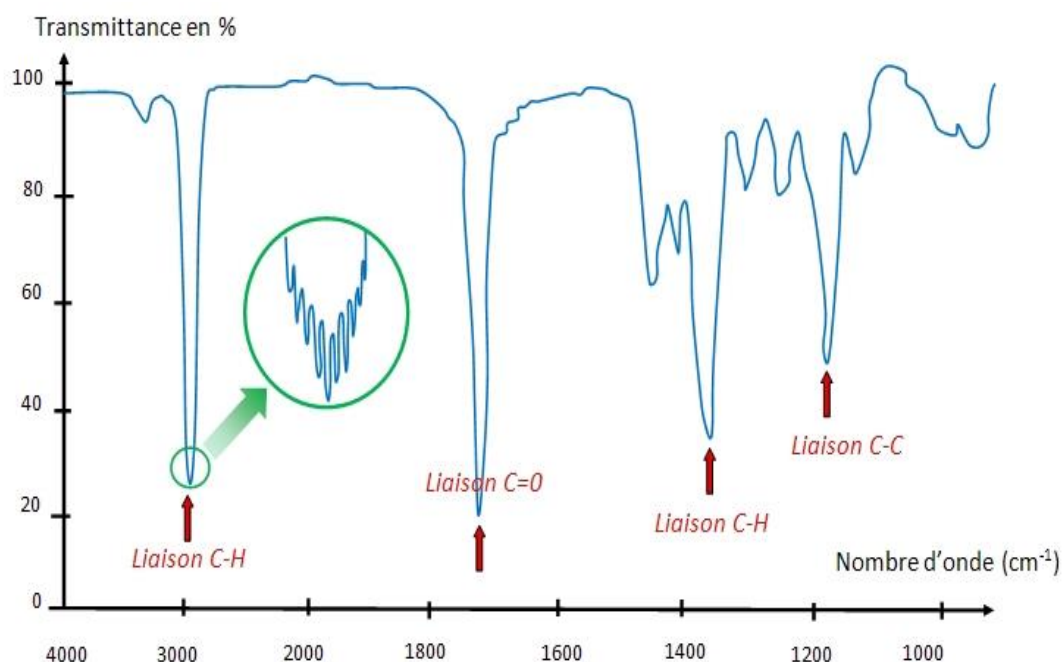


Figure II-7 : Spectre infrarouge typique - variation de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde.

Les informations extraites de ce spectre peuvent être de deux natures : qualitatives et quantitatives.

1. Informations qualitatives :

Chaque type de liaison chimique absorbe l'énergie infrarouge à une fréquence spécifique. Ainsi, les longueurs d'onde ou nombres d'ondes auxquels l'échantillon présente des pics d'absorption sont directement caractéristiques des groupes chimiques présents (ex : C=O, O-H, N-H, etc.). Grâce à des tables de corrélation spectroscopique, il est possible d'attribuer ces absorptions à des fonctions chimiques précises, permettant ainsi une caractérisation structurale du matériau.

2. Informations quantitatives :

L'intensité d'un pic d'absorption (sa hauteur ou l'aire sous le pic) est proportionnelle à la quantité du groupe chimique responsable de cette absorption. En mesurant cette intensité à une longueur d'onde caractéristique, il est possible :

- ✓ de comparer la concentration d'un même groupe fonctionnel entre plusieurs échantillons,
- ✓ ou, si la composition chimique est constante, de comparer l'épaisseur des couches de matériaux (films minces ou revêtements).

Cependant, pour obtenir une mesure absolue, il est nécessaire de procéder à une étalonnage préalable, par exemple en utilisant une méthode de référence. Cela permet d'établir une relation expérimentale fiable entre l'intensité spectrale, la concentration et/ou l'épaisseur.

II-4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode analytique puissante utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux cristallins. Elle permet d'obtenir des informations précises sur la nature cristallographique, l'agencement atomique, ainsi que la taille des cristallites, les contraintes internes, ou encore la présence de phases secondaires dans un échantillon solide.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction des rayons X, qui sont des radiations électromagnétiques de courte longueur d'onde (comparable aux distances interatomiques, soit de l'ordre de l'angström), avec le réseau cristallin du matériau. Lorsque l'échantillon est exposé à un faisceau monochromatique de rayons X, ces derniers sont diffractés par les plans atomiques (hkl) du cristal.

La condition pour qu'un phénomène de diffraction constructive soit observé est décrite par la loi de Bragg [5, 6], exprimée par la relation suivante :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$$

où :

n est l'ordre de diffraction (entier),

λ est la longueur d'onde du rayonnement incident,

d_{hkl} est la distance interplanaire entre les plans cristallins (hkl),

θ est l'angle d'incidence (égal à l'angle de diffraction).

Cette équation traduit la condition de constructivité des ondes diffractées, c'est-à-dire que les ondes issues des différents plans atomiques interfèrent de manière constructive lorsqu'elles respectent cette relation, ce qui conduit à l'apparition de pics caractéristiques sur le diffractogramme.

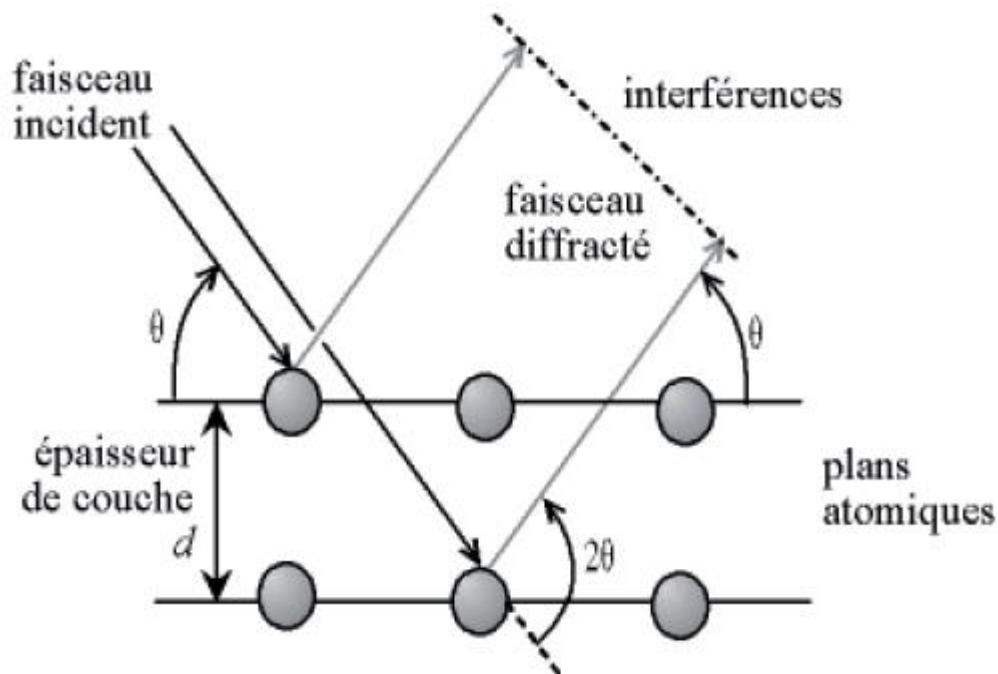


Figure II-8 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

II-4-1. Analyse de la courbe de diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de la courbe de diffraction des rayons X, aussi appelée diffractogramme, constitue une étape importante pour l'identification et la caractérisation des matériaux cristallins. Cette courbe représente l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Chaque pic observé correspond à la diffraction constructive issue de plans atomiques spécifiques du réseau cristallin, selon la loi de Bragg.

II-4-1-1. Identification des phases cristallines

Les positions angulaires (2θ) des pics permettent d'identifier les distances interplanaires d_{hkl} , caractéristiques de chaque phase cristalline. En comparant le diffractogramme expérimental avec les bases de données cristallographiques (comme la PDF du ICDD), on peut déterminer les phases présentes dans l'échantillon, qu'il s'agisse d'un composé pur ou d'un mélange multiphasé.

II-4-1-2. Détermination des paramètres de maille

À partir des positions des pics et des indices de Miller (hkl) associés, on peut calculer les paramètres de maille du cristal, en particulier dans les systèmes cubique, tétragonal, hexagonal ou orthorhombique. Ces paramètres permettent de confirmer la structure cristalline (par exemple, spinelle, pérovskite, etc.) et d'identifier d'éventuelles substitutions ioniques, distorsions du réseau, ou variations de composition.

II-4-1-3. Calcul de la taille des cristallites

L'élargissement des pics de diffraction est généralement lié à la taille des cristallites (nanométrie) et à la présence de défauts ou de contraintes internes dans le matériau. On peut estimer la taille moyenne des cristallites (D) à partir de la formule de Scherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

où :

K est un facteur de forme (généralement $\approx 0,9$),

λ est la longueur d'onde du rayonnement X,

β est la largeur à mi-hauteur du pic (en radians),

θ est l'angle de diffraction.

II-4-1-4. Calcul de la distance interréticulaire dhkl

La distance interplanaire entre les plans cristallins d'indices de Miller (hkl), notée dhkl, peut être déduite directement à partir de la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin(\theta)}$$

Dans la plupart des cas, on considère le premier ordre de diffraction (n=1), ce qui simplifie la formule :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)}$$

Cette distance est caractéristique de la structure cristalline et dépend de la nature des plans considérés. En suivant l'évolution de dhkl avec un traitement donné (par exemple, un dopage), on peut détecter des déformations du réseau, des variations de composition, ou l'apparition de contraintes internes.

II-4-2. Application à l'indice cristallin et aux paramètres de maille

Dans les systèmes cristallins simples (cubique, orthorhombique, etc.), la distance dhkl peut être reliée aux paramètres de maille selon la géométrie du système. Par exemple, pour un système cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

où :

a est le paramètre de maille.

Ainsi, la mesure de plusieurs pics associés à des plans différents permet de calculer précisément le paramètre de maille du cristal.

Les déformations du réseau cristallin induites par des contraintes internes ou des défauts ponctuels peuvent également contribuer à l'élargissement des pics. Des méthodes plus avancées, comme l'analyse de Williamson-Hall, permettent de séparer les contributions de la taille des cristallites et des microcontraintes à l'élargissement observé.

En comparant les diffractogrammes de différents échantillons (par exemple, avec différentes concentrations de dopant, ou traités thermiquement à différentes températures), il est possible de suivre l'évolution structurale du matériau : apparition/disparition de phases, modification des paramètres de maille, croissance cristalline, ou relâchement des contraintes.

Nous avons représenté sur la figure II-10 la variation de l'intensité (I) en fonction de l'angle d'incidence (2θ) correspondant la courbe obtenue de la diffraction des rayons X sur poudres, ce dernier est principalement utilisé pour identification :

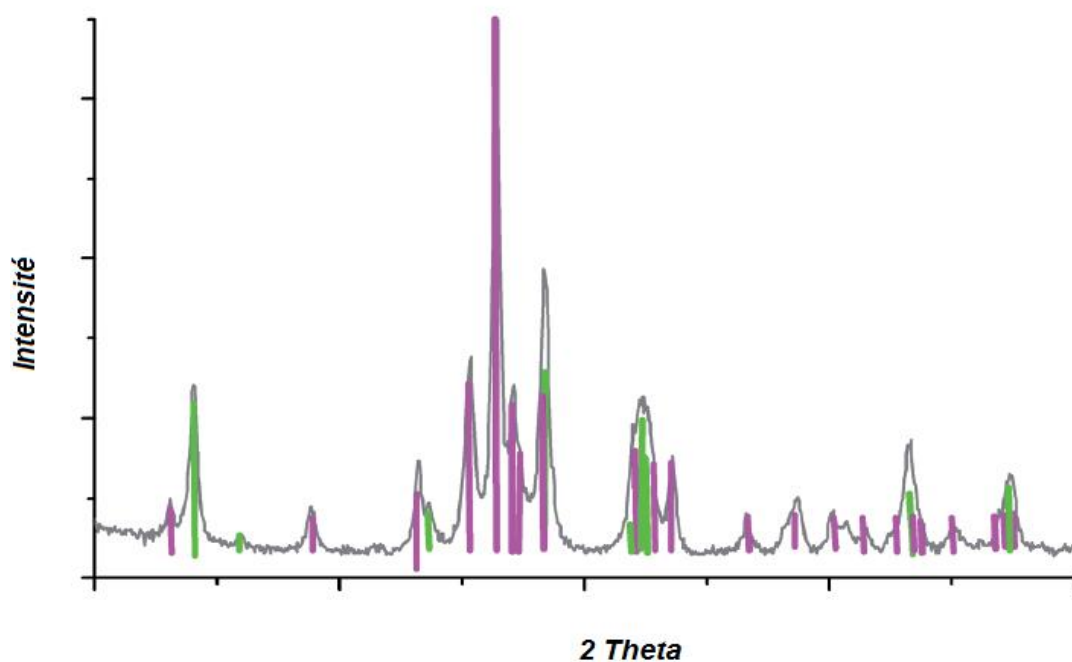


Figure II-10 : Variation de l'intensité (I) en fonction de l'angle d'incidence (2θ).

II-4-3. Avantages de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X présente de nombreux atouts qui en font une technique incontournable dans la caractérisation des matériaux cristallins. Parmi ses principaux avantages, on peut citer :

Simplicité de mise en œuvre expérimentale :

La préparation de l'échantillon est généralement simple. Elle se limite le plus souvent à un broyage fin et à un dépôt homogène sur un support plat, sans nécessiter de traitement chimique complexe ou destructif. Cette facilité d'utilisation en fait une méthode accessible et adaptée à des analyses de routine.

Rapidité des mesures :

Les diffractogrammes peuvent être obtenus en quelques minutes à quelques dizaines de minutes, selon les paramètres choisis (plage angulaire, pas, durée de comptage). Cela permet une acquisition rapide des données, utile notamment pour les études cinétiques ou les contrôles qualité.

Capacité à analyser des systèmes multiphasés :

La DRX permet de détecter et d'identifier plusieurs phases cristallines présentes dans un même échantillon, même en cas de mélange complexe. Elle est donc adaptée à l'analyse des matériaux composites, des produits de réaction ou des échantillons naturels.

Technique non destructive :

L'analyse n'altère pas l'échantillon, ce qui permet de le conserver ou de le soumettre à d'autres techniques de caractérisation par la suite (MEB, FTIR, etc.).

II-4-4. Inconvénients et limitations de l'analyse par diffraction des rayons X

Malgré ses nombreux avantages, la DRX présente aussi certaines limitations qu'il est important de considérer :

Limitation aux matériaux cristallins :

Cette technique est peu ou pas informative pour les matériaux amorphes ou mal cristallisés, qui ne génèrent pas de pics nets mais plutôt des halos diffus.

Caractère généralement qualitatif :

L'analyse est principalement qualitative (identification des phases), sauf si des traitements plus avancés sont réalisés (quantification par Rietveld, correction d'absorption, etc.). Les intensités des pics dépendent de nombreux facteurs (orientation préférentielle, texture, absorption) et ne reflètent pas toujours directement les proportions relatives.

Déplacement ou élargissement des pics :

Les contraintes internes, les défauts cristallins, ou les variations de composition peuvent entraîner un décalage ou un élargissement des pics, rendant l'interprétation plus complexe et potentiellement source d'erreurs si elle n'est pas corrigée.

Sensibilité limitée aux phases minoritaires :

Les phases présentes en très faibles quantités (inférieures à quelques %) peuvent ne pas être détectées ou rester masquées par les pics dominants. Cela limite la capacité de détection de traces ou d'impuretés.

Interprétation difficile dans les échantillons complexes :

Dans les matériaux multiphasés, désordonnés ou contenant des dopants à faible concentration, l'analyse du diffractogramme peut devenir difficile et nécessite des outils numériques avancés ou une expertise approfondie.

II-5. Conclusion

Ce chapitre a présenté les principales techniques de caractérisation utilisées en chimie des matériaux, particulièrement adaptées à l'étude des oxydes mixtes tels que les pyrochlores, pérovskites et spinelles. Ces méthodes offrent une approche complémentaire pour élucider la structure, les propriétés électroniques et les interactions chimiques au sein des matériaux.

La diffraction des rayons X (DRX) a été décrite comme un outil fondamental permettant de déterminer les paramètres de maille, d'identifier les phases cristallines, et d'estimer la taille moyenne des cristallites, grâce notamment à l'application de la formule de Scherrer.

La spectroscopie UV-Visible permet, quant à elle, d'analyser les transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie, fournissant ainsi des informations précieuses sur la structure de bande et les propriétés optiques des matériaux.

Enfin, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) fournit des indications sur les modes vibratoires caractéristiques des liaisons chimiques, permettant l'identification des groupes fonctionnels présents dans la structure.

Références

- [1] Warda Tibermacine,
Etude structurale et propriétés des oxydes de structure
spinelles $\text{Ni}_{1-x}\text{F}_x\text{Al}_2\text{O}_4$
Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2019).
- [2] Zegadi Akram
Elaboration de spinelle MgAl_2O_4 à partir de nanopoudres synthétisées
Thèse Doctorat, (2019).
- [3] Fouzi Bouanaka
Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique multicanaux d'un
plasma basse pression
Diplôme de Magister (2008)
- [4] Y. Liu, N. Wang, C. Yang, W. Hu,
Sol-gel synthesis of nanoporous NiCo_2O_4 thin films on ITO glass as high-
performance supercapacitor electrodes,
Ceram. Int. 42 (2016) 11411-11416.
- [5] R. Didier, P. Grecias,
exercices et problèmes de chimie générale spé.
2ème édition. (1997)
- [6] R. Ran, X. Wu, D. Weng,
J. Alloys Compd. 169, 414 (2006).

CHAPITRE 03 :

RESULTATS ET DISCUSSION

III-1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'élaboration de matériaux de type spinelle, en particulier les ferrites de cadmium (CdFe_2O_4), synthétisées par la méthode sol-gel, puis traitées thermiquement à différentes températures de calcination (500, 700 et 900 °C). Cette technique de chimie douce offre de nombreux avantages, tels qu'un contrôle précis de la stœchiométrie, une excellente homogénéité chimique, ainsi que la possibilité d'obtenir des poudres nanostructurées à des températures relativement basses.

Les échantillons préparés ont été caractérisés à l'aide de trois techniques complémentaires. La spectroscopie UV-Visible permet de déterminer les propriétés optiques fondamentales, notamment l'énergie de la bande interdite (gap optique), en relation avec la structure électronique des ferrites. La diffraction des rayons X (DRX) fournit des informations essentielles sur la cristallinité, la taille des cristallites, les paramètres de maille et la phase cristalline formée. Enfin, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'identifier les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, révélant ainsi la présence des groupements fonctionnels et la nature des liaisons métal-oxygène au sein du réseau cristallin

III-2. Méthode de préparation

III-2-1. Méthode de sol-gel

La méthode sol-gel est une technique de synthèse chimique très utilisée pour élaborer des matériaux à base d'oxydes métalliques (comme des céramiques, verres ou couches minces) [1, 2], souvent à température relativement basse. Elle permet un excellent contrôle de la composition chimique et de la structure à l'échelle nanométrique.

La méthode sol-gel est un procédé de chimie douce (chimie en solution à basse température) consistant à passer d'un sol (suspension colloïdale de particules solides dans un liquide) à un gel (réseau solide poreux contenant un liquide dans ses pores), suivi d'un séchage et d'un traitement thermique pour obtenir un matériau dense ou poreux [3-5].

III-2-1-1. Étapes de la méthode sol-gel

1. Préparation du sol (solution initiale)

Le processus commence par la préparation d'un sol, qui est une solution colloïdale contenant des particules très fines de matériau. Les précurseurs chimiques, généralement des alcools métalliques (alcoxydes) ou des sels métalliques, sont dissous dans un solvant approprié.

2. Formation du gel

Le sol se transforme lentement en un gel : un réseau solide piégeant le solvant dans ses pores. Ce gel peut être de type aérogel (si le séchage se fait en supprimant le solvant sans effondrement de la structure) ou xérogel (séchage conventionnel, structure poreuse plus compacte).

3. Séchage

On évapore le solvant du gel, ce qui peut provoquer une rétraction et des tensions internes (d'où l'apparition de fissures). Objectif : obtenir un xérogel sec, souvent fragile et poreux.

4. Traitement thermique (calcination)

Le matériau est ensuite chauffé (souvent entre 400 et 1100 °C) pour :

- ✓ Éliminer les résidus organiques,
- ✓ Densifier la structure,
- ✓ Favoriser la cristallisation de la phase désirée.

III-2-1-2. Avantages de la méthode sol-gel

- ✓ Synthèse à basse température.
- ✓ Contrôle très précis de la stœchiométrie.
- ✓ Possibilité d'obtenir des matériaux nanostructurés.
- ✓ Compatibilité avec des revêtements minces, fibres, poudres ou monolithes.
- ✓ Méthode adaptable pour le doping (ajout de dopants comme Mn^{2+} , Co^{2+} ...).

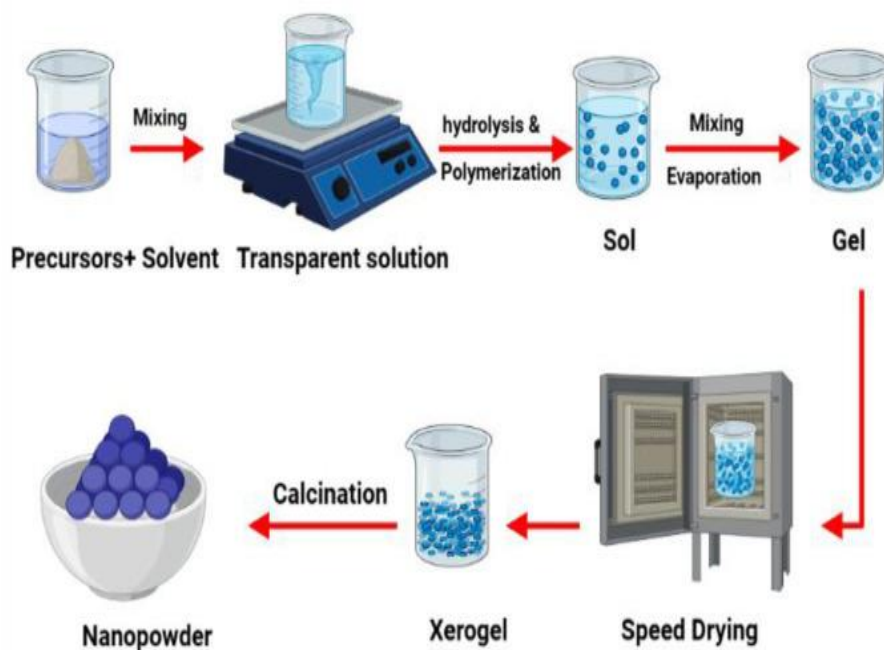


Figure III-1 : Principale étape d'une synthèse d'un matériau par voie Sol-gel.

III-3. Préparation des poudres CdFe_2O_4

III-3-1. Préparation des solutions précurseurs

La synthèse commence par la dissolution des précurseurs métalliques dans un solvant. Pour cela, une quantité de 10,00 g de nitrate de fer(III) nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est pesée avec précision. Ce composé, très soluble dans l'eau, fournit les ions Fe^{3+} nécessaires à la formation des ferrites. Pour la synthèse de CdFe_2O_4 , une masse de 4.72 g de nitrate de cadmium tétrahydraté ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) est introduite, accompagnée de la quantité stoechiométrique appropriée de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Les deux nitrates métalliques sont dissous dans 200 mL d'eau distillée sous agitation magnétique continue, jusqu'à obtention d'une solution homogène et limpide.

Une fois les ions métalliques dissous, 1,20 g d'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) sont ajoutés à la solution. L'urée joue un double rôle dans ce processus : d'une part, elle complexe les ions métalliques, évitant la précipitation prématurée d'hydroxydes, et d'autre part, elle agit comme combustible lors de la phase d'auto-combustion. En chauffant progressivement la solution entre 80 °C et 90 °C, on favorise l'évaporation du solvant tout en initiant les réactions de complexation. La solution devient progressivement visqueuse, signe du début de la gélification. Cette étape, sous agitation constante, dure environ 5 heures, jusqu'à formation complète d'un gel homogène brun foncé.

III-3-2. Séchage du gel obtenu

Le gel ainsi formé est transféré dans des creusets ou des boîtes en verre et placé dans une étuve réglée à 120 °C, pour un séchage de 24 heures. Cette étape vise à éliminer l'eau résiduelle présente dans le réseau poreux du gel, aboutissant à la formation d'une poudre sèche. À ce stade, le matériau reste amorphe ou partiellement structuré, et nécessite un traitement thermique supplémentaire pour obtenir la phase cristalline souhaitée.

III-3-3. Calcination et formation de la ferrite

L'étape de calcination est indispensable pour obtenir la phase spinelle des ferrites. Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la température de calcination sur les échantillons préparés, en appliquant des traitements thermiques à 500, 700 et 900 °C. La poudre séchée est soumise à ces températures pendant 4 heures. Le produit final est une poudre fine, composée de particules nanométriques à structure spinelle bien définie. Ces matériaux peuvent ensuite

être caractérisés par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse optique par UV-Visible.

Le protocole détaillé est représenté dans le schéma ci-dessous :

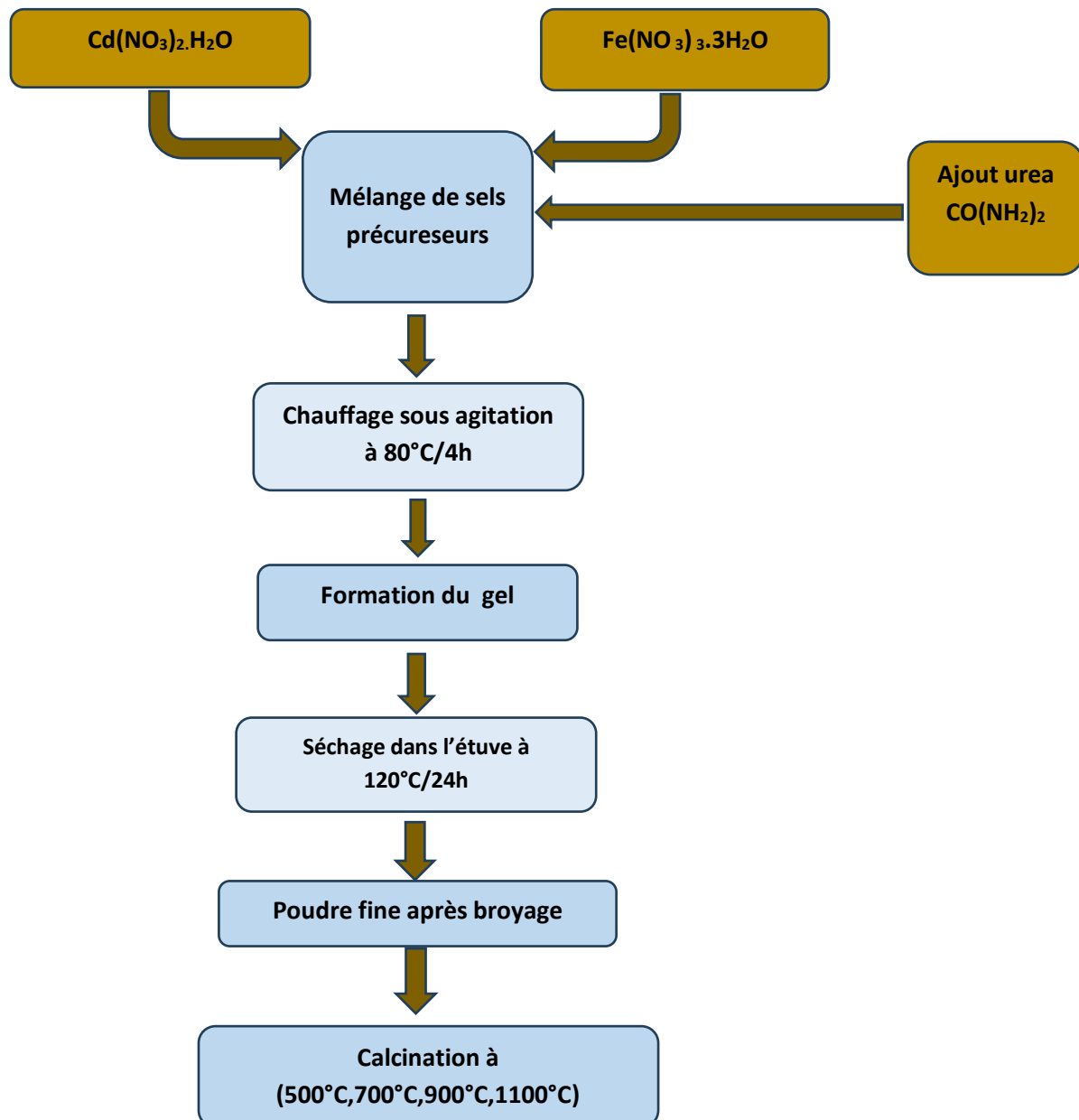


Figure III-2 : Organigramme de synthèse des oxydes CdFe_2O_4 par la méthode sol-gel .

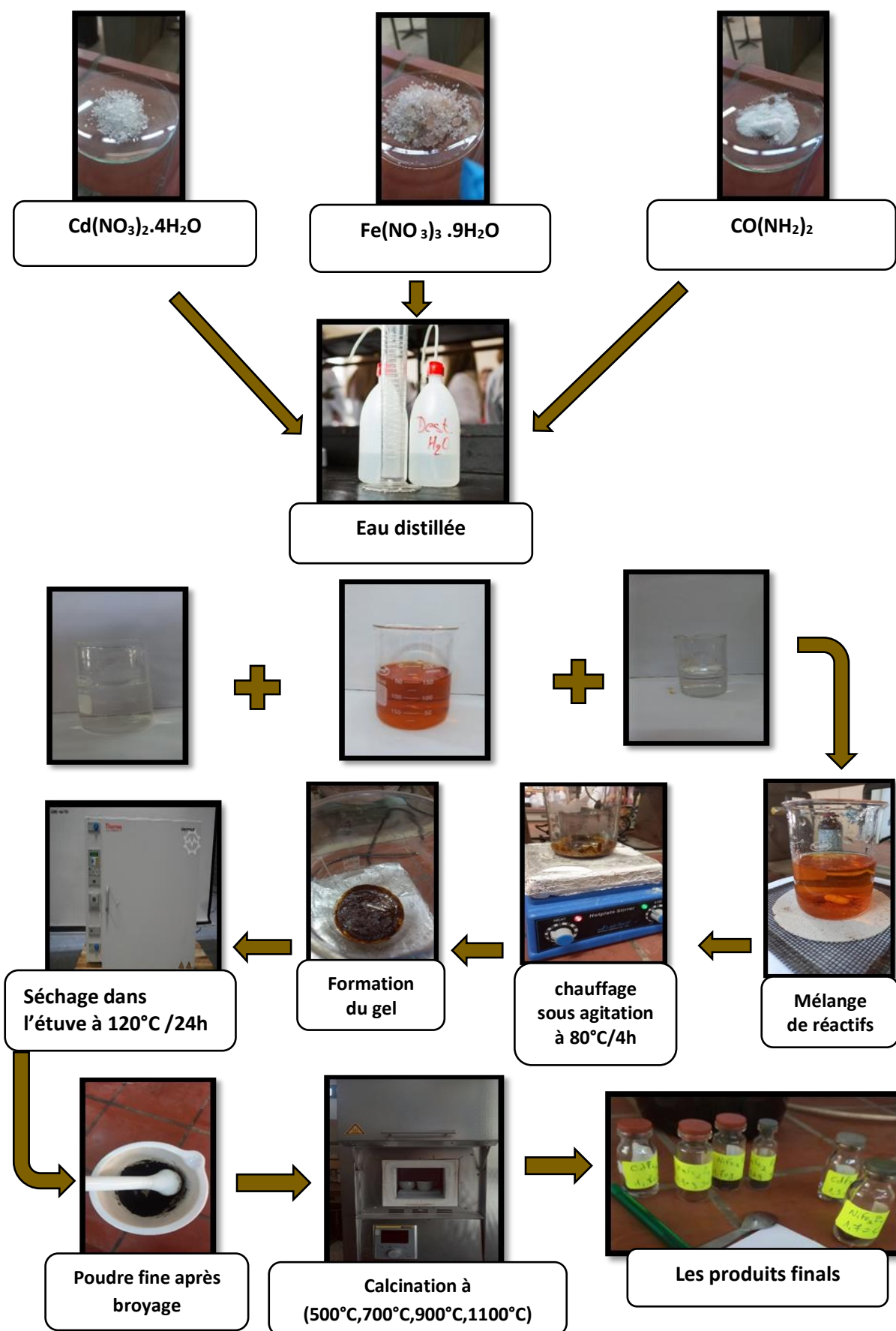


Figure III-3: Les étapes de préparation de la poudre CdFe_2O_4 par sol-gel.

III-4. Caractérisation des poudres préparées

III-4-1. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible constitue une technique d'analyse essentielle pour l'étude des transitions électroniques et la détermination des caractéristiques optiques des matériaux, notamment l'énergie de gap. Dans ce travail, les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU (modèle UV-1650-PC), opérant dans une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 900 nm. Les spectres d'absorption et de transmittance optique obtenus pour les nanoparticules de ferrite de cadmium synthétisées sont présentés dans les figures III-4 et III-5 respectivement, mettant en évidence les propriétés électroniques et optiques du matériau étudié.

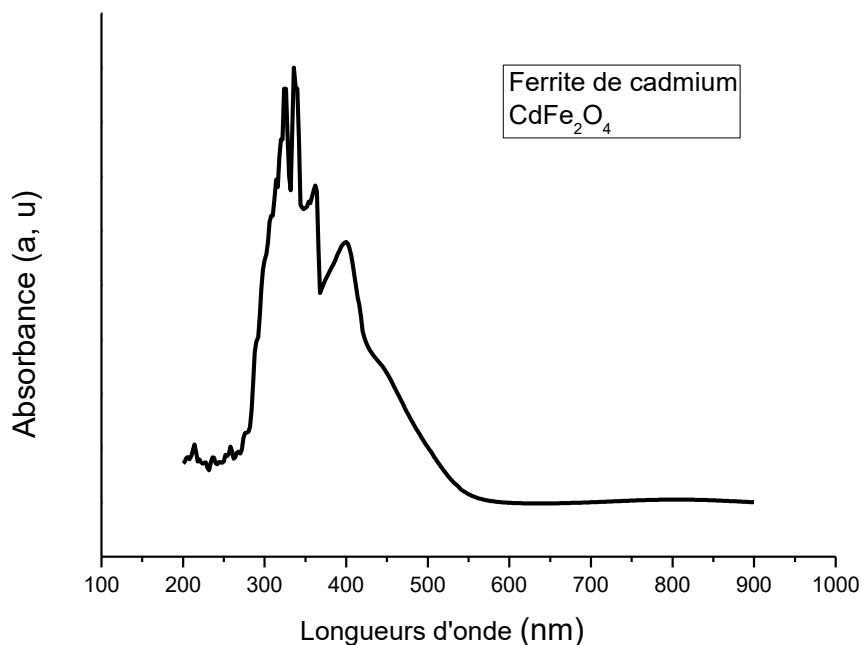


Figure III-4 : Spectres d'absorbance UV-Visible des nanoparticules de ferrite de cadmium.

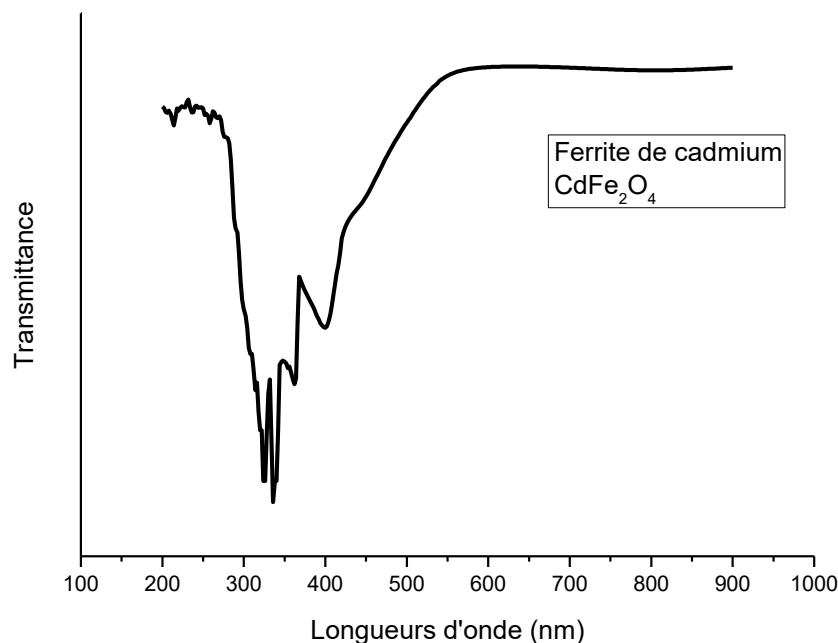


Figure III-5 : Spectres de transmittance UV-Visible des nanoparticules de ferrite de cadmium.

Le spectre d'absorbance montre une forte absorption dans la région allant de 200 à environ 450 nm, avec plusieurs bandes distinctes. Ces pics d'absorption peuvent être attribués aux transitions électroniques entre les niveaux d'énergie des ions métalliques (Fe^{3+} , Cd^{2+}), notamment les transitions de type d-d ainsi que les transitions de charge transfert entre le métal et l'oxygène. La décroissance progressive de l'absorbance au-delà de 450 nm indique que le matériau absorbe faiblement dans le visible lointain et le proche infrarouge.

Le spectre de transmittance il présente une très faible transmittance dans la même région (200-450 nm), confirmant une absorption significative dans cette gamme. Au-delà de 500 nm, la transmittance augmente fortement, suggérant que le matériau devient pratiquement transparent aux plus grandes longueurs d'onde.

Ces résultats traduisent clairement la présence d'une bande interdite dans l'ultraviolet ou le proche visible, caractéristique des ferrites de type spinelle semi-conductrices. L'énergie de cette bande interdite peut être estimée à l'aide de la méthode de Tauc [6, 7], en traçant $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$, où $n=2$ pour une transition directe autorisée.

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

$h\nu$: Énergie des photons incidents.

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

n : Exposant dépendant du type de transition (directe ou indirecte).

A : Constante spécifique du matériau.

E_g : Énergie du gap optique (eV).

Cette mesure a permis de déterminer les valeurs l'énergie du gap (E_g) pour les deux matériaux préparé. L'énergie du gap optique est calculée en analysant la partie linéaire de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents. Cette analyse est réalisée en extrapolant la droite et en trouvant son point d'interception avec l'axe des énergies, comme illustré dans la figure III-6.

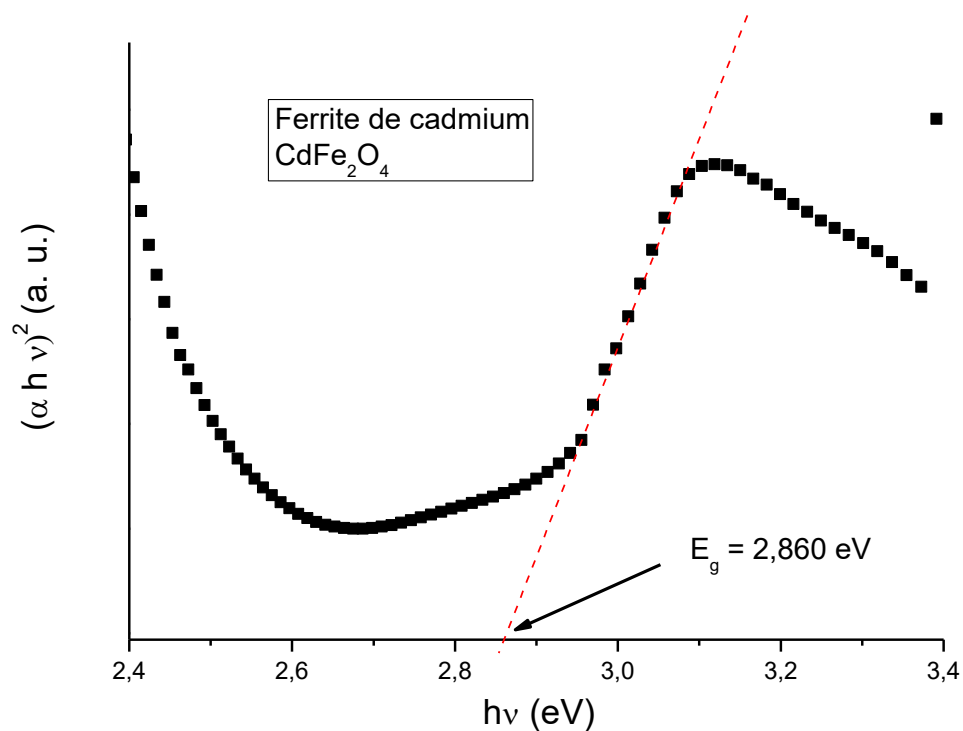


Figure III-6 : Détermination du gap des matériaux de ferrite de cadmium.

La figure III-4 présente la courbe de Tauc tracée pour la ferrite de cadmium, à partir de laquelle l'énergie de gap optique E_g peut être déterminée. En extrapolant la portion linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$ jusqu'à son intersection avec l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g . Pour CdFe_2O_4 , l'énergie de gap optique ainsi déterminée est d'environ 2,860 eV.

Cette valeur est en bon accord avec celle rapportée par Golsefidi et al. [8], confirmant la validité des résultats expérimentaux et la qualité du matériau synthétisé.

III-4-2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres infrarouges en transmission ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre FT-IR Alpha Bruker, opérant dans la gamme spectrale de 500 à 4000 cm^{-1} . La technique du pastillage au KBr a été employée, en mélangeant 1 mg d'échantillon avec 0,3 g de bromure de potassium.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) permet d'identifier les vibrations de liaison et les groupes fonctionnels présents dans les matériaux analysés. Les figures III-7 à III-8 illustrent les spectres de transmission des nanopoudres de ferrite de cadmium synthétisées, calcinées à différentes températures (500, 700 et 900, respectivement).

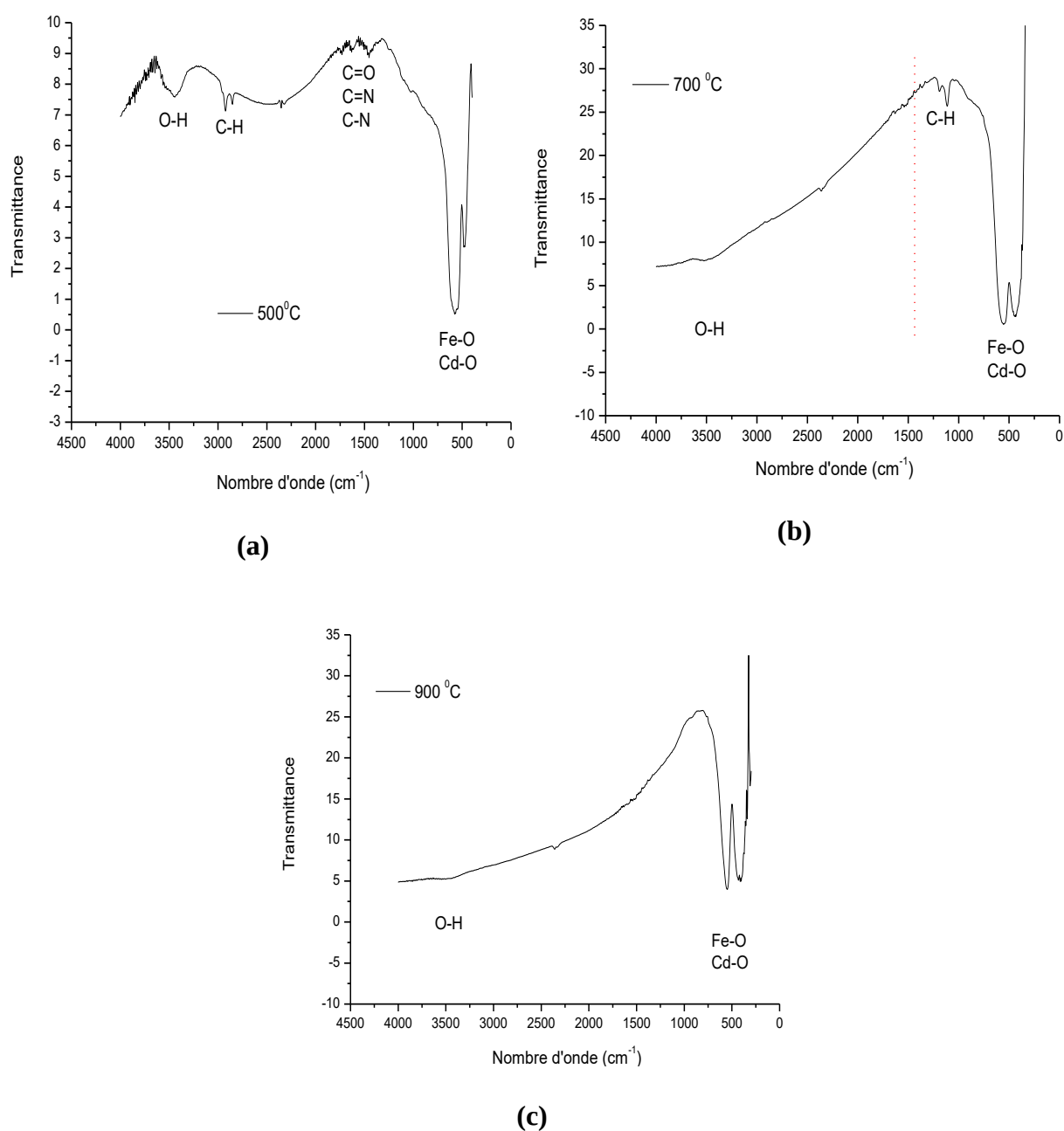
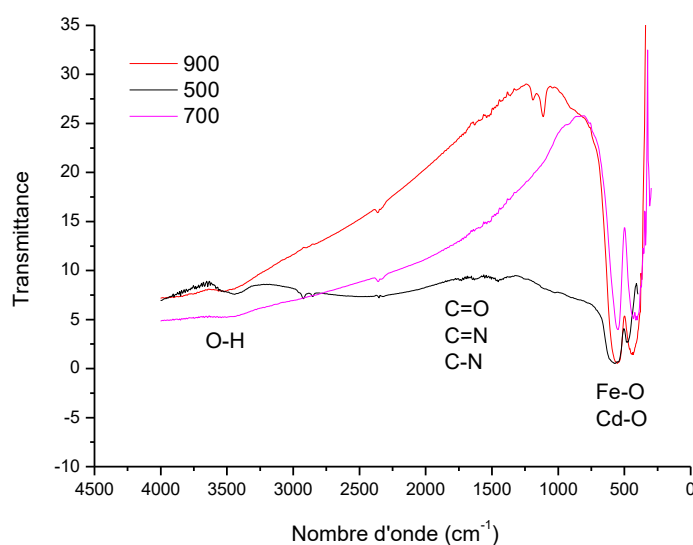


Figure III-7 : Spectres FTIR de spinelles de ferrite de cadmium (CdFe_2O_4)

(a)- calcinée à température 500 °C

(b)- calcinée à température 700 °C

(c)- calcinée à température 900 °C



**Figure III-8 : Représentation des trois Spectres FTIR
du ferrite de cadmium.**

L'analyse FTIR des échantillons traités à différentes températures (500 °C, 700 °C et 900 °C) révèle une évolution significative de la structure chimique du matériau au cours du traitement thermique. La bande large observée autour de 3400 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (O–H), généralement liés à l'eau adsorbée ou aux groupes OH de surface. Cette bande, bien marquée à 500 °C, diminue progressivement à 700 °C et disparaît à 900 °C.

Dans la région des 1800-1300 cm^{-1} , plusieurs bandes sont identifiées : à $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ (liaison C=O), $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ (liaison C=N), et $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ (liaison C–N) [9-11], indiquant la présence de résidus organiques provenant des précurseurs. Ces bandes sont dominantes à basse température, mais leur intensité décroît nettement à 700 °C et elles disparaissent totalement à 900 °C, preuve d'une combustion thermique complète des composés organiques.

En dessous de 700 cm^{-1} , des bandes caractéristiques apparaissent autour de 600 cm^{-1} (Fe–O) et 500 cm^{-1} (Cd–O), correspondant aux vibrations de liaisons métal–oxygène. Leur intensité croissante avec la température, et leur définition marquée à 900 °C, indiquent la formation progressive puis complète d'une phase cristalline inorganique, probablement un oxyde mixte tel que CdFe_2O_4 .

III-4-3. Caractérisation par diffraction de rayon X

La figure III-9 illustrent les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les échantillons de CdFe_2O_4 soumis à différents traitements de calcination à 500, 700, et 900 pendant 5 heures.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre MiniFlex 600, utilisant un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Afin d'assurer une caractérisation structurale complète et précise, la diffraction a été enregistrée dans une plage angulaire 2θ allant de 3° à 90° , avec un pas de $0,02^\circ$. Cette configuration permet une haute résolution, favorisant la détection fine et fiable des pics de diffraction.

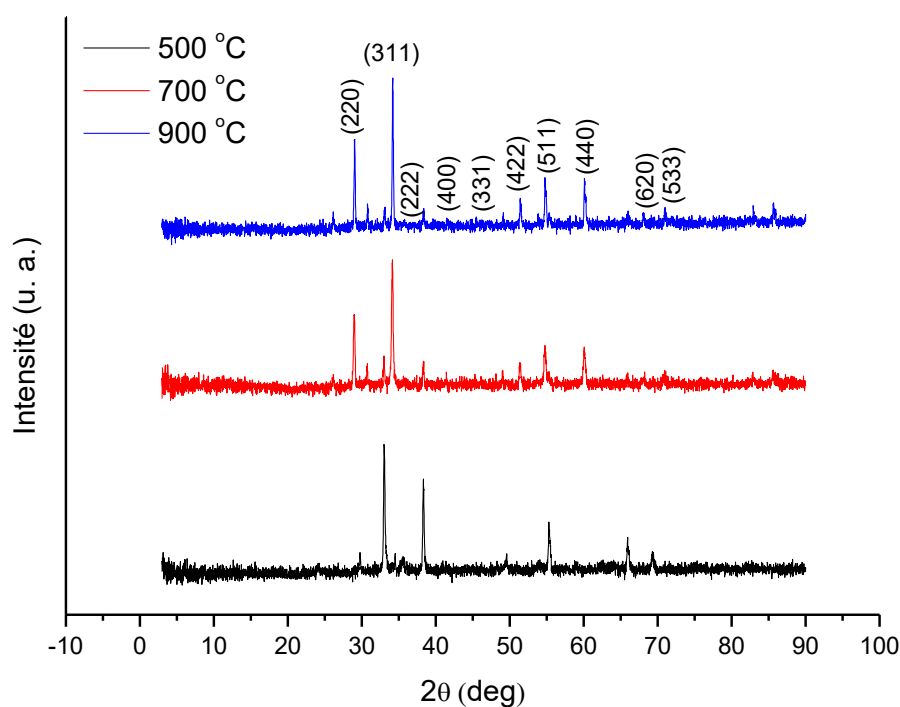


Figure III-9 : Diffractogrammes de Rayons X pour les trois spectres du ferrite de cadmium.

Les spectres ci-dessus illustrent les diffractogrammes de rayons X des poudres de CdFe_2O_4 calcinées à 500 °C, 700 °C et 900 °C. Les pics de diffraction observés sont en parfait accord avec la fiche JCPDS n° 22-1063, correspondant à la phase cubique à structure spinelle du CdFe_2O_4 .

Les pics caractéristiques apparaissent aux angles $2\theta \approx 29,1^\circ, 34,1^\circ, 35,6^\circ, 41,6^\circ, 45,3^\circ, 51,3^\circ, 54,8^\circ, 59,9^\circ, 67,9^\circ, 71,1^\circ, 71,8^\circ$ et $78,5^\circ$, et sont attribués aux plans cristallins (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (620) et (533).

L'évolution des diffractogrammes montre clairement que l'élévation de la température de calcination améliore la cristallinité du matériau : à 500°C , les pics sont larges et peu intenses, traduisant une faible cristallinité et la présence de petites cristallites ; à 700°C , les pics deviennent plus nets et intenses, signe d'une meilleure organisation cristalline ; à 900°C , les pics sont bien définis, intenses et fins, indiquant une cristallisation optimale et une structure spinelle bien développée. L'absence de pics secondaires dans l'ensemble des échantillons témoigne de la pureté de la phase CdFe_2O_4 , particulièrement marquée à haute température.

III-4-3.a Taille des grains (D)

La taille des grains cristallins, notée, correspond à la dimension moyenne des domaines cristallins cohérents, c'est-à-dire des régions où le réseau cristallin est ordonné sans interruption. La méthode de Debye-Scherrer, également appelée méthode de diffraction des rayons X sur poudres, est largement utilisée pour estimer cette taille à partir des données de diffraction des rayons X. Elle repose sur l'observation selon laquelle des cristallites de petite taille provoquent un élargissement des pics de diffraction dans le diffractogramme. Plus les cristallites sont fins, plus les pics sont larges.

Cet élargissement peut être quantifié par la formule de Scherrer, qui relie la largeur du pic à la taille des cristallites [12-14] :

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Avec : D est la taille moyenne des cristallites (en nanomètres ou en angströms), K est le facteur de forme (ou constante de Scherrer), typiquement compris entre 0,89 et 1 (souvent pris comme 0,9), λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé (ex. : $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ pour $\text{Cu K}\alpha$), β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction, exprimée en radians, θ est l'angle de Bragg (la moitié de l'angle 2θ du pic).

III-4-3.b Distance inter-réticulaire (d_{hkl})

La distance inter-réticulaire, notée d_{hkl} , représente la distance entre deux plans cristallins parallèles caractérisés par les indices de Miller (hkl) dans un réseau cristallin. Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal, l'interaction avec ces plans provoque une diffraction. La position et l'intensité des pics de diffraction dépendent directement de la distance inter-réticulaire.

La distance inter-réticulaire elle peut être déterminée expérimentalement à l'aide de la loi de Bragg [15, 16], qui décrit les conditions de diffraction des rayons X par les plans atomiques d'un cristal. Cette loi s'énonce comme suit :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

avec : n représente l'ordre de diffraction (entier), λ est la longueur d'onde du rayonnement incident (généralement des rayons X), d_{hkl} désigne la distance séparant deux plans atomiques parallèles caractérisés par les indices de Miller (hkl), θ est l'angle de diffraction mesuré par rapport aux plans cristallins.

Pour calculer d_{hkl} , nous réarrangeons la formule de Bragg comme suit :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

III-4-3.c Paramètre de maille (a)

Le paramètre de maille (ou constante de réseau) est une grandeur qui définit la dimension des unités élémentaires répétitives dans un cristal, appelées mailles cristallines. Ces paramètres, notés généralement a, b, c, et les angles α , β , γ , varient selon le système cristallin (cubique, hexagonal, orthorhombique, etc.). Leur détermination est essentielle pour caractériser la structure cristalline d'un matériau et comprendre ses propriétés physico-chimiques.

Pour chaque pic de diffraction observé dans le spectre DRX, on peut calculer la distance interréticulaire d_{hkl} , associée à un ensemble de plans cristallins identifiés par leurs indices de Miller (hkl). La relation entre d_{hkl} et le paramètre de maille dépend du système cristallin.

Pour un système cristallin cubique, cette relation est exprimée par l'équation suivante [17, 18] :

$$a = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire, a est le paramètre de maille, et h , k , et l sont les indices de Miller.

Cette équation permet de déterminer le paramètre de maille en fonction des pics de diffraction observés dans les spectres de DRX. En mesurant les angles de diffraction et en utilisant la loi de Bragg, nous pouvons obtenir d_{hkl} . Ensuite, en appliquant l'équation ci-dessus, nous pouvons calculer les paramètres de maille a pour notre système cubique.

Le volume unitaire d'une cellule cristalline est une mesure importante car il représente l'espace occupé par une seule unité répétitive du réseau cristallin. Pour une phase cubique, le volume unitaire V de la cellule cristalline peut être calculé simplement car toutes les dimensions sont égales. La formule pour le volume unitaire d'une cellule cubique est :

$$V = a^3$$

où a est le paramètre de maille du cube.

Les résultats obtenus pour les deux matériaux sont regroupés dans le tableau III-1.

<i>Paramètres</i>	<i>CdFe₂O₄</i> <i>(500 °C)</i>	<i>CdFe₂O₄</i> <i>(700 °C)</i>	<i>CdFe₂O₄</i> <i>(900 °C)</i>
<i>D(nm)</i>	19,55	19,60	21,06
<i>a = b(Å) = c(Å)</i>	08,98	08,70	08,69
<i>d_{hkl} (nm)</i>	0,2707	0,2624	0,2620
<i>V(Å³)</i>	724,18	659,78	656,37

Tableau III-1 : Les paramètres pour l'échantillon de ferrite de cadmium (CdFe₂O₄).

L'étude des diffractogrammes de rayons X du ferrite de cadmium (CdFe₂O₄) calciné à différentes températures (500 °C, 700 °C et 900 °C) montre une évolution significative des paramètres structuraux. La taille des cristallites (D) augmente légèrement de 19,55 nm à 21,06 nm avec la température, traduisant une croissance des grains par frittage thermique. Parallèlement, le paramètre de maille cubique ($a = b = c$) diminue de 8,98 Å à 8,69 Å, ce qui suggère une densification de la structure cristalline et une meilleure organisation atomique. Cette tendance est confirmée par la diminution de la distance interréticulaire (d_{hkl}) et du volume de la maille (V), passant respectivement de 0,2707 nm à 0,2620 nm et de 724,18 Å³ à 656,37 Å³. L'ensemble de ces résultats indique que l'augmentation de la température de calcination améliore la cristallinité du matériau et favorise une structure plus compacte, ce qui peut influencer favorablement ses propriétés physiques et fonctionnelles.

Référence

- [1] <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-software>
- [2] H. Ryu, B.K. Singh¹, K.S. Bartwal,
Effect of Sr substitution on photoluminescent properties of BaAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺,
Physica B 403 (2008) 126–130.
- [3] M.A. Rodri'guez, C.L. Aguilar, M.A. Aghayan,
Solution combustion synthesis and sintering behavior of CaAl₂O₄,
Ceramics International 38 (2012) 395–399.
- [4] B.D. Cullity, J.W. Weymouth,
Elements of X-ray diffraction,
Am. J. Phys. 25 (6) (1957) 394–395.
- [5] V. Singh, Jun-Jie Zhu, M.K. Bhide, V. Natarajan,
Synthesis, characterisation and luminescence investigations of Eu activated CaAl₂O₄
phosphor,
Optical Materials 30 (2007) 446–450.
- [6] L. Mustafa, S. Anjum, S. Waseem, R. Zia, R. Choudhry, S. M. Ramay, A. Mahmood,
S. Atiq, and S. U.D. Khan,
Investigation of Structural, Magnetic, and Optical Properties of ZnO Codoped with Co
and Cd,
Adv. Cond. Matter Phys. Vol. 2014, ID 362864.
- [7] Tauc, J.
Amorphous and Liquid Semiconductors;
Plenum Press: New York, 1974; 171 pp
- [8] Mazyar Ahmadi Golsefidi
Influence of the surfactant, capping agent and reductant agent on the morphology
and size of CdFe₂O₄ nanoparticles
J Mater Sci: Mater Electron DOI 10.1007/s10854-016-6318-z

- [9] S. Wang, F. He, X. Zhao, J. Zhang, Z. Ao, H. Wu, Y. Yin, L. Shi, X. Xu, C. Zhao, S. Wang, H. Sun,
Appl. Catal. B-Environ. 257 (2019), 117931.
- [10] H. S. Mansur, R. L. Ore'fice, A. A.P. Mansur,
characterization of poly (vinylalcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-
derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy,
Polymer, 45 (2004) 7193–7202.
- [11] Mahmoud Naseri
Optical and magnetic properties of monophasic cadmium ferrite (CdFe_2O_4)
nanostructure prepared by thermal treatment method
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 8853 (2015) 30150-5
- [12] M. Salavati-Niasari, F. Davar, T. Mahmoudi,
A simple route to synthesize nanocrystalline nickel ferrite (NiFe_2O_4) in the presence
of octanoic acid as a surfactant,
Polyhedron 28, 1455 (2009)
- [13] S.K. Stephen, T. Varghese,
Effect of Yb^{3+} substitution on the structural and optical properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{WO}_4$
nanoparticles-NIR luminescence emissions for optical communication and
bioanalyses,
Mater. Charact. 174, 110985 (2021)
- [14] H.P. Klug, L.E. Alexander,
X-ray diffraction procedures: For polycrystalline and amorphous materials,
2nd edn. (John Wiley and Sons, New York, 1974)
- [15] T. Tangcharoen, W. Klysubun,
Synchrotron X-ray absorption spectroscopy and cation distribution studies of
 NiAl_2O_4 , CuAl_2O_4 , and ZnAl_2O_4 nanoparticles synthesized by sol-gel auto
combustion method,
J. Mol. Struct. 1182, 219 (2019)
- [16] M.K. Hussien, F.B. Dejene,
Effect of Cr^{3+} doping on structural and optical property of ZnGa_2O_4 synthesized by
sol gel method,
Optik 181, 514 (2019)

- [17] Q. Lu, Z. Wei, X. Wu, S. Huang, M. Ding, J. Ma,
Electronic structure and optical properties of spinel structure $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$
nanopowders synthesized by sol–gel method,
Chem. Phys. Lett. 772, 138582 (2021)
- [18] F. Deganello, A.K. Tyagi,
Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better
materials,
Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 64, 23 (2018)

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons examiné l'impact de la température de calcination (500, 700 et 900 °C) sur les propriétés structurales et optiques des ferrites de cadmium (CdFe_2O_4) de type spinelle. Les échantillons ont été synthétisés via la méthode sol-gel, qui permet d'obtenir des poudres homogènes et d'une finesse remarquable, garantissant ainsi un contrôle optimal sur la stœchiométrie et la pureté des produits obtenus.

La caractérisation des échantillons a été réalisée par plusieurs techniques analytiques, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie UV-visible. La DRX a permis de déterminer la structure cristalline et d'estimer la taille des cristallites. La spectroscopie IR a été utilisée pour analyser les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels présents dans les matériaux, tandis que la spectroscopie UV-visible a fourni des informations sur les propriétés optiques, telles que l'absorption et la transmission lumineuse.

Nos résultats indiquent que la température de calcination influence de manière significative les propriétés structurales et optiques des matériaux synthétisés. Ces données sont importantes pour le développement de nouvelles propriétés physico-chimiques, ouvrant des perspectives d'application dans des domaines variés tels que l'optoélectronique, la catalyse et les dispositifs de stockage d'énergie.

Les résultats de diffraction des rayons X confirment la formation d'une phase spinelle pure, avec une amélioration significative de la cristallinité à haute température, traduite par une augmentation de la taille des cristallites et une réduction progressive du paramètre de maille et du volume de la cellule unitaire.

La spectroscopie FTIR révèle une disparition progressive des résidus organiques avec l'élévation de la température, ainsi qu'une intensification des bandes caractéristiques des liaisons Fe–O et Cd–O, témoignant de la consolidation du réseau cristallin.

Conclusion générale

Les analyses UV-Visible montrent une forte absorption dans l'ultraviolet et un gap optique d'environ 2,86 eV, en accord avec la nature semi-conductrice du matériau.

L'ensemble de ces résultats confirme l'efficacité de la méthode sol-gel pour obtenir des ferrites nanostructurés de haute pureté, et souligne le rôle clé de la température de calcination dans l'optimisation des propriétés physico-chimiques du CdFe_2O_4 , en vue de potentielles applications optoélectroniques, catalytiques ou environnementales.

Résumé :

Dans ce travail, des nanopoudres de ferrite de cadmium (CdFe_2O_4) ont été synthétisées par la méthode sol-gel, une technique de chimie douce permettant un bon contrôle de la stœchiométrie et une homogénéité à l'échelle nanométrique. Les échantillons obtenus ont été calcinés à différentes températures (500 °C, 700 °C et 900 °C) afin d'étudier l'effet du traitement thermique sur les propriétés structurales et optiques du matériau. La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) a révélé une amélioration progressive de la cristallinité avec l'augmentation de la température, accompagnée d'une croissance de la taille des cristallites et d'une réduction du paramètre de maille. La spectroscopie infrarouge (FTIR) a confirmé la formation de la phase spinelle CdFe_2O_4 par la disparition des résidus organiques et l'apparition marquée des bandes caractéristiques des liaisons Fe–O et Cd–O. Par ailleurs, la spectroscopie UV-Visible a permis de déterminer une énergie de gap optique d'environ 2,86 eV, indiquant un comportement semi-conducteur adapté aux applications optoélectroniques ou photocatalytiques.

Mots-clés : CdFe_2O_4 , Sol-Gel, Température de calcination, DRX, FTIR, UV-Visible.