

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 Physique

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} : **HEBBAL ELHADJA**

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Génie des matériaux

Sujet :

***Synthèse et caractérisations électriques et optiques
de phases de type spinelle***

Soutenu le : 08 juin 2015

Devant le jury:

• M. Belarbi El Habib	Pr	Président
• M.Halis Ladjel	MAA	Examineur
• M. Haouzi Ahmed	Pr	Encadreur

Dédicace :

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents,

À mes frères et mes sœurs,

À tous ma famille

HEBBAL

Pour leur soutien et leur encouragement

À tous mes amis partout,

À tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science et

tous ceux qui utilisent la science pour le bien et la

prospérité de l'humanité

REMERCIEMENTS

Remerciements

Avant tout, je remercie **Dieu** tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il m'a donnée durant toutes ces années d'étude.

Je tiens à remercier monsieur **Pr. Haouzi Ahmed**, professeur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret pour m'avoir proposé ce sujet et pour la grande aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur **A.AMMARI** qui a fait tout son possible pour m'aider, et me guider dans ce travail, pour avoir encore et toujours donné les bons conseils.

Je remercie aussi les **membres de jury** qui m'ont fait l'honneur de Juger mon travail à savoir **M.L.HALIS** et **M le professeur H.BLARBI**.

Ainsi, je remercie également **mes enseignants** du département de physique qui ont fait de grands efforts afin de parfaire ma formation.

J'exprime mes profondes gratitude à **ma famille** pour leurs encouragements, leur affection et leur soutien moral à mon égard.

Je tiens également à remercier **mes amis** pour leur aide, leur patience, leur compréhension et leur encouragement.

Hebbal Elhadja

RESUME

ملخص

في هذا العمل قمنا بإعداد انواع من الاسبينيل كوبالتيت النيكل وفريت الزنك، بتقنية (صول - جال) من الأملاح المعدنية الذائب في محلول الإيثانول. ونتيجة لذلك قمنا بتحليل العينات باستخدام عدة طرق: بنيوية، بصرية و كهربائية و المتمثلة في الأشعة السينية، الأشعة فوق البنفسجية مقاومة التحليل الطيفي النتائج التجريبية المتحصل عليها سمحت بمراقبة نسبة وجود الشوائب لكل من كوبالتيت النيكل و فريت الزنك النتائج البصرية اثبتت ان انواع الاسبينيل موجودة في مجال 1.88-2.01 الكترون فولط، اما النتائج الكهربائية اثبتت ان الموصلية الكهربائية في مجال معين لكل من كوبالتيت النيكل و فريت الزنك .

Résumé

Dans ce travail nous avons préparé des phases de type spinelles de cobaltite de nickel et ferrite de zinc par la voie sol-gel à partir des sels métalliques, ($\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) dissous dans une solution de l'éthanol. Nous avons ensuite effectué des analyses structurales optiques et électriques par différentes techniques de caractérisation : la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie UV-visible et spectroscopie d'impédance complexe.

Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de vérifier que les phases de NiCo_2O_4 et ZnFe_2O_4 des phases impuretés. Les mesures optiques ont montré que ces phases présentent une bande interdite 'Gap' de 1.88 à 2.01 eV. Les mesures électriques ont révélées que la conductivité électrique est de l'ordre de $10^{-3.16}$ pour cobalt de nickel et $10^{-6.27}$ pour ferrite de zinc à température ambiante.

Liste des symboles

Liste des symboles:

σ	Conductivité électrique.
θ	L'angle d'incidence des rayons X.
d_{hkl}	La distance interréticulaire entre les plans de la famille $\{hkl\}$.
n	Nombre entier.
λ	La longueur d'onde du rayonnement incident.
K	Facteur de forme.
$\Delta(2\theta)_{\text{exp}}$	Largeur à mi-hauteur de la réflexion.
$\Delta(2\theta)_s$	Largeur à mi-hauteur de la réflexion d'un standard.
I	L'intensité incidente.
I_0	L'intensité transmise.
C	Concentration du milieu.
T	Transmittance.
R	Résistance.
G	Conductance du diélectrique.
C_0	Capacité.
ε_0	La permittivité du vide.
S	La surface.
e	Distance entre les armateurs du condensateur.
ε_r'	Permittivité réelle.
ε_r''	Permittivité imaginaires.
V	Tension alternative sinusoïdale.

LISTE DES SYMBOLES

f	La fréquence.
V_0	Les amplitudes de la tension.
ϕ	Le déphasage.
Z	Impédance.
$R_e(Z)$	Partie réelle de l'impédance.
$I_m(Z)$	Partie imaginaire de l'impédance.
$Y(\omega)$	L'admittance complexe.
σ'	Conductivité réelle.
τ	Le temps de relaxation dipolaire.
ϵ_∞	La permittivité à très haute fréquence par rapport à f max.
ϵ_s	La permittivité statique à basse fréquence.
$\Delta\epsilon$	La force diélectrique de la relaxation.
α	Facteur décrit la distribution des temps de relaxation.
β	L'asymétrie de la distribution des temps de relaxation.
ω	Pulsation du champ électrique.
E_g	L'énergie de gap optique.
A	L'absorption.
\vec{E}	Champ électrique alternatif.
K_b	Constante de Boltzmann.
E_a	L'énergie d'activation,
T	La température en degré Kelvin.
Z''	Partie imaginaire de l'impédance complexe.
Z'	La partie réelle de l'impédance complexe.
h	Constante de Planck.

LISTE DES SYMBOLES

ρ	Résistivité.
μ	Moment magnétique à saturation.
μ_{Th}	Moment magnétique théorique.
μ_{exp}	Moment magnétique expérimental.
a_0	Paramètre de maille.
T	Température.

Liste des figures

Liste des figures :

I.1	Cristaux de spinelle dans leur emballage de calcite blanche.....	1
I.2	Structure de spinelle de forme minéral $Mg\ Al_2O_4$	1
I.3	Sites tétraédriques (bleu), sites octaédriques (vert) et les atomes d'oxygène (rouge)..	2
I.4	(a) Maille primitive d'arête a divisée en huit cubes et (b) Zoom sur deux cubes adjacents.....	2
I.5	Structure cristalline de l'oxyde Co_3O_4	8
I.6	principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel.....	12
II.1	Représentation schématique du diffractomètre des rayons x.....	18
II.2	principe de détermination de la grandeur des cristallites.....	20
II.3	Le spectre électromagnétique.....	21
II.4	Le principe d'UV-Visible.....	22
II.5	Circuit équivalent du montage en SIC.....	24
II.6	Représentation de l'impédance dans le plan complexe.....	27
II.7	Comportement électrique de quelques circuits selon la modélisation de Bauerle.....	28
II.8	Evolution thermique de la polarisation spontanée et de la permittivité relative réelle à diverses fréquences.....	30
II.9	Diagramme Cole-Cole d'une relaxation de type Debye.....	30
II.10	Diagramme de $\epsilon''(\omega) = f(\epsilon')$ d'une relaxation de type Cole-Cole.....	31
II.11	Diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ pour une relaxation de type Davidson.....	32
II.12	Diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ correspondant au modèle de Hvriliak et Negami.....	33
III.1	Solution de nitrate de cobalt obtenu à partir de la méthode sol gel.....	36
III.2	Protocole d'élaboration de la phase $NiCo_2O_4$	37
III.3	Solution de ferrite de Zinc obtenu à partir de la méthode sol gel.....	37
III.4	Protocole d'élaboration de la phase $ZnFe_2O_4$	38
III.5	Spectre de diffraction-X de l'échantillon $NiCo_2O_4$	39
III.6	Spectre de diffraction-X de l'échantillon $ZnFe_2O_4$	40
III.7	Diagramme des techniques d'analyses utilisées.....	41
III.8	Montage « dip-coating ».....	42
III.9	Spectrophotomètre Shimadzu UV-1650pc.....	44
III.10	Spectre d'absorption de l'échantillon $NiCo_2O_4$	45
III.11	Spectre d'absorption de l'échantillon $ZnFe_2O_4$	45
III.12	Evolution de $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ pour $NiCo_2O_4$	46

LISTE DES FIGURES

III.13 Evolution de $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ pour $ZnFe_2O_4$	47
III.14 Pastille.....	48
III.15 Le montage expérimental de mesure.....	49
III.16 La pente de la courbe d'Arrhenius de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de température pour $NiCo_2O_4$	50
III.17 Evolution du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de température pour $ZnFe_2O_4$	51
III.18 Evolution de la permittivité réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r pour $NiCo_2O_4$	52
III.19 Evolution de la permittivité réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r pour $ZnFe_2O_4$	53
III.20 Variation de conductivité σ'_r en fonction de fréquence pour $NiCo_2O_4$	54
III.21 Variation de conductivité σ''_r en fonction de fréquence pour $NiCo_2O_4$	55
III.22 Variation de conductivité σ'_r en fonction de fréquence pour $ZnFe_2O_4$	55
III.23 Variation de conductivité σ''_r en fonction de fréquence pour $ZnFe_2O_4$	56
III.24 Variation de partie imaginaire de l'impédance complexe Z'' en fonction la partie réelle Z' pour $NiCo_2O_4$	57
III.25 Variation de partie imaginaire de l'impédance complexe Z'' en fonction la partie réelle Z' pour $ZnFe_2O_4$	58
III.26 Evolution de la permittivité réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r en fonction fréquence à différente température pour $NiCo_2O_4$	59
III.27 Evolution de la permittivité imaginaire ϵ''_r en fonction de permittivité réelle ϵ'_r à différente température pour $NiCo_2O_4$	60
III.28 Evolution de la permittivité réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r en fonction fréquence à différentes températures pour $ZnFe_2O_4$	61

Liste des tableaux

Liste des tableaux :

I.1 Caractéristiques physico-chimiques des spinelles directes.....	4
I.2 Caractéristiques physico-chimiques des spinelles inverses.....	5
I.3 Valeurs des moments à saturation expérimentales et théoriques.....	7
I.4 Distributions cationiques proposées dans la littérature.....	9
III.1 : Liste des produits chimiques utilisés dans la synthèse.....	35
III.2 : Paramètres cristallographiques calculés sur NiCo_2O_4 et ZnFe_2O_4 élaborés par voie sol gel.....	40
III.3 : résumé les valeurs des gaps optiques obtenus pour NiCo_2O_4 et ZnFe_2O_4	47
III.4 : Energies d'activation des échantillons étudiés.....	51

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale

Liste des symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Chapitre I :

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Description générale.....	1
I.2. Propriétés de structure de spinelle.....	3
I.3. Les différentes phases spinelles.....	4
I.3.1. Distribution cationique.....	4
I.3.2. Spinelle direct.....	4
I.3.3. Spinelle inverse.....	5
I.3.4. Intermédiaire.....	5
I.4. Propriétés des ferrites spinelles.....	5
I.4.1. Composition chimique.....	6
I.4.2. Propriétés magnétiques des ferrites spinelles.....	6
I.4.3. Propriétés électriques.....	7
I.4.4. Applications des ferrites spinelles.....	7
I.5. Distribution cationique dans $Ni_xCo_{3-x}O_4$.....	8
I.6. La ferrite de Zinc $ZnFe_2O_4$.....	9
I.7. Méthode de préparation.....	10
I.7.1 La voie sol-gel.....	10
I.7.2. Définitions.....	11
I.7.3. Principe.....	12
I.7.4. Mécanisme réactionnel.....	13
I.7.5. Avantages et inconvénients.....	14
I.8. Applications.....	15
Conclusion	
Références bibliographiques	

TABLE DES MATIERES

Chapitre II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. Techniques de caractérisation utilisée.....	16
II.1. La diffraction des rayons X(DRX).....	16
II.1.1. principe de diffraction de rayons X.....	17
II.1.2. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X.....	19
II.1.3. Analyse des spectres de diffraction de rayons X.....	19
II.1.4. Détermination de la taille des cristallites DRX.....	21
II.2. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible.....	21
II.3.Spectroscopie d'impédance complexe(SIC).....	24
II.3.1. Principe.....	26
II.3.2. Modèle de Bauerle.....	27
II.3.3. Analyse des spectres d'impédance.....	28
II.3.4. Modèles de la relaxation diélectrique.....	29

Conclusion

Références bibliographiques

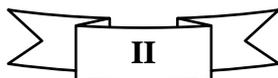


TABLE DES MATIERES

Chapitre III :

RESULTATS ET DISCUSSION

PARTIE A: PREPARATON DES ECHANTILLONS

III. Préparation des échantillons.....	35
III.1. Produits chimiques.....	35
III.1.1. Elaboration des solutions.....	35

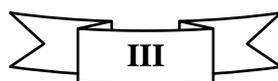
PARTIE B: CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS ET INTERPRETATION DES RESULTATS

III.2. Caractérisations par DRX.....	39
III.3.1. Caractérisations optiques.....	42
III.3.1.1. Spectre d'absorption UV/Vis.....	43
III.3.1.2. Détermination du gap optique des films de ZnFe ₂ O ₄ et NiCo ₂ O ₄	46
III.3.2. Caractérisations électriques.....	48
III.3.2.1. Mesures diélectriques.....	48
III.3.2.2. Préparation de l'échantillon.....	48
III.3.2.3. Cellule de mesure et appareillage.....	48
III.3.2.4. Mesures diélectriques.....	49
III.3.2.5. Mesures de l'impédance complexe.....	54

Conclusion

Références bibliographique

Conclusion Générale



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'expérience a toujours montré l'existence de matériaux conducteurs et de matériaux isolants. D'autres matériaux se trouvent dans une situation intermédiaire, on peut les qualifier à la fois de mauvais isolants et de mauvais conducteurs : ce sont les semi-conducteurs. On classe ces matériaux, selon leur résistivité.

Les matériaux à base des éléments de transition à structure spinelle présentant des propriétés semi-conductrices ont déjà fait l'objet de très nombreux travaux tant au plan fondamental qu'appliqué, mais ils continuent à susciter beaucoup d'intérêt dans les domaines de la catalyse et de la photocatalyse.

La méthode Sol-gel est l'une des voies de synthèse chimique de ces matériaux. Par rapport aux techniques conventionnelles, cette méthode se réalise à basse température, en phase liquide (assurant une bonne homogénéité) et conduit à des matériaux très purs. L'idée de base consiste à créer progressivement un réseau d'oxyde par simple polymérisation de précurseurs moléculaire en solution. On obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment des « Sols » ou des « gels ». Notre choix s'est porté sur les oxydes de cobaltite de nickel et ferrite de Zinc déjà utilisés dans plusieurs secteurs : l'environnement, l'énergie, le textile, la chimie, le cosmétique, la santé, l'automobile, l'électronique, l'agronomie les peintures, et la production de papier, pour le faible coût de cette matière première, sa relative innocuité vis-à-vis de l'environnement et enfin pour les perspectives offertes par les nombreuses variétés polymorphe de ces composés.

Ce mémoire comporte trois chapitres :

- **le chapitre I** de ce mémoire est consacré à un bilan bibliographique dans lequel sont présentées les informations qui ont servi de base lors de ce travail. La méthode de préparation sol-gel utilisée dans ce travail a été décrite de façon profonde. Les différents types de structure spinelles ont été également cités.
- Le **chapitre II** est dédié aux différentes techniques de caractérisations. Il s'agit de la diffraction des rayons x (DRX), la spectrophotométrie UV/Visible et la Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC)
- Le **chapitre III** est consacré aux modes de synthèse des poudres d'oxydes spinelle, et leurs caractérisations par les différentes techniques. Il comporte de même une interprétation des résultats obtenus

INTRODUCTION GENERALE

- Enfin, dans une conclusion générale rassemble les principaux résultats tirés de cette étude.

Chapitre I :

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre I :

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Sommaire

I.1 Description générale.....	1
I.2. Propriétés de structure de spinelle.....	3
I.3. Les différentes phases spinelles.....	4
I.3.1. Distribution cationique.....	4
I.3.2. Spinelle direct.....	4
I.3.3. Spinelle inverse.....	5
I.3.4. Intermédiaire.....	5
I.4. Propriétés des ferrites spinelles.....	5
I.4.1. Composition chimique.....	6
I.4.2. Propriétés magnétiques des ferrites spinelles.....	6
I.4.3. Propriétés électriques.....	7
I.4.4. Applications des ferrites spinelles.....	7
I.5. Distribution cationique dans $Ni_xCo_{3-x}O_4$.....	8
I.6. La ferrite de Zinc $ZnFe_2O_4$.....	9
I.7. Méthode de préparation.....	10
I.7.1 La voie sol-gel.....	10
I.7.2. Définitions.....	11
I.7.3. Principe.....	12
I.7.4. Mécanisme réactionnel.....	13
I.7.5. Avantages et inconvénients.....	14
I.8. Applications.....	15

Conclusion

Références bibliographiques

Historique

Le spinelle est un minéral répandu se formant à haute température dans le système cristallin cubique. Il se trouve dans des roches magmatiques basiques (gabbros, basaltes, péridotites...), dans des roches métamorphiques pauvres en silice, et quelques fois dans des roches du faciès granulite. Les pays producteurs de spinelles sont principalement Myanmar, Sri Lanka, Afghanistan, Brésil, Tanzanie, les premiers spinelles cobaltifères répertoriés provenaient principalement du Sri Lanka.

I.1. Description générale

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa en (1915). Une description détaillée de cette structure a été donnée par d'autres auteurs.



Figure I.1: Cristaux de spinelle dans leur emballage de calcite blanche.

Le spinelle est une espèce minérale de la famille des oxydes de formule minérale $MgAl_2O_4$ (oxyde de magnésium et d'aluminium) [1].

• **Motif $MgAl_2O_4$**

- * Cubique F $a = 8.08 \text{ \AA}$
- $Z = 4$ (Motif périodique $Mg_2Al_4O_8$)
- * $\rho = 3.58 \text{ g.cm}^{-3}$
- * $r_{Mg^{2+}} = 0.57 \text{ \AA}$, $r_{Al^{3+}} = 0.535 \text{ \AA}$ $r_{O^{2-}} = 1.36 \text{ \AA}$
- * Compacité : $T = 0.67$
- * $d_{Mg^{2+}-O^{2-}} = 1.917 \text{ \AA}$
- * $d_{Al^{3+}-O^{2-}} = 1.928 \text{ \AA}$

Coordinnence :

$$[Mg^{2+}] = 4 \quad , \quad [O^{2-}] = 4$$

$$[Al^{3+}] = 6$$

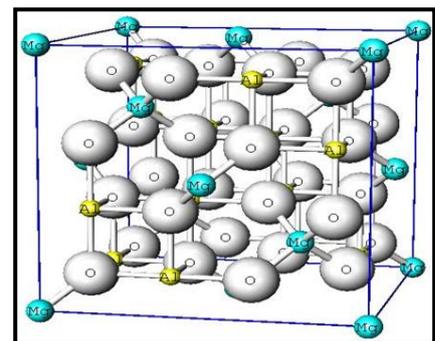


Figure I.2: structure de spinelle de forme minéral $MgAl_2O_4$.

Les spinelles ont pour formule chimique générale AB_2O_4 dans laquelle A et B représentent les cations et O les anions [2].

Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} sont des ions de plus grande dimension ($r=0.14$ nm ou 1.4 \AA). Ils forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques (A) et octaédriques (B) :

- * Dans les sites tétraédriques A : le cation est entouré de quatre ions oxygènes,
- * Dans les sites octaédriques B : le cation est entouré de six ions oxygènes [3].

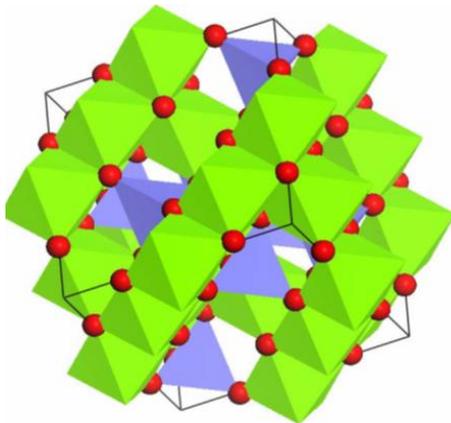


Figure I.3: Sites tétraédriques (bleu), sites octaédriques (vert) et les atomes d'oxygène (rouge).

La maille spinelle peut être divisée en huit cubes d'arête $a/2$. Dans deux cubes ayant en commun une face ou un sommet, les positions ioniques sont différentes, mais elles sont identiques dans deux cubes ne partageant qu'une arête. Il est suffisant de représenter les positions ioniques dans deux cubes adjacents pour décrire la structure totale. Cet arrangement produit la formation de 64 sites tétraédriques, dont 8 sont occupés par les cations A et 32 sites octaédriques dont 24 sont occupés par les cations B.

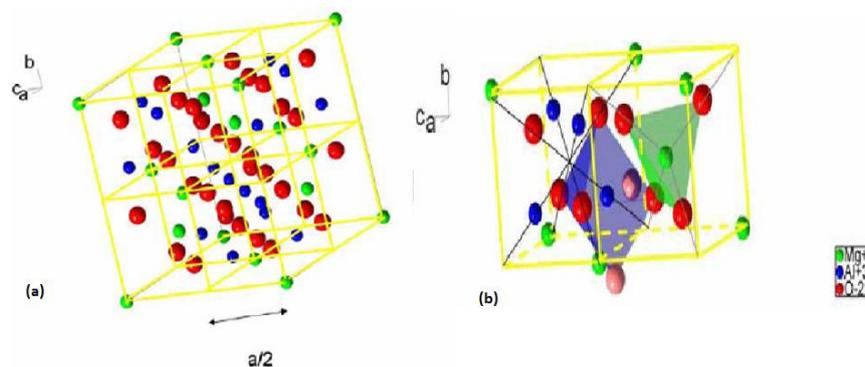


Figure I.4: (a) Maille primitive d'arête a divisée en huit cubes et (b) Zoom sur deux cubes adjacents.

Ces ions sont un ion A et trois ions B qui constituent avec l'ion oxygène une unité qui peut être considérée comme l'unité de base du réseau spinelle. Chaque ion A et B est entouré par quatre et six ions oxygène respectivement. La direction O-A est celle de l'une des diagonales du cube et la direction O-B coïncide avec ses arêtes. Les paramètres de maille des spinelles déterminés expérimentalement sont, généralement, compris entre 8 et 8.11 Å [4].

Chacun de ces huit cubes partiels contient 4 atomes d'oxygène, qui décrivent un tétraèdre. L'arête d'une maille cubique à faces centrées du réseau constitué par les atomes d'oxygène est de longueur $a/2$ (Figure I.4 (b)) [5].

I.2. Propriétés de structure de spinelle

a) Propriétés optiques

- * Fluorescence : luminescent, fluorescent
- * Ultraviolet : (rouge)
- * Transparence : translucide, transparent à opaque

b) Propriétés chimiques

- * Densité : 3,58 g/cm³
- * Température de fusion : 2135 °C

c) Propriétés physiques

- * Magnétisme
- * Radioactivité : aucune

Les différents facteurs qui contribuent à l'énergie totale de la maille dans les spinelles sont :

- 1- L'énergie élastique ;
- 2- L'énergie électrostatique (Madelung) ;
- 3- Effets de polarisation.

Dans le cas général, les deux premières énergies sont suffisantes pour déterminer l'énergie ionique totale des oxydes métalliques. L'énergie élastique se rapporte au degré de distorsion dans la structure cristalline due à la différence des rayons ioniques supposant que les ions adoptent la forme sphérique. Des cations avec les rayons ioniques entre 0.225 - 0.4 Å, devraient occuper les sites tétraédriques, alors que les cations ayant des rayons entre 0.4 - 0.73 Å devraient entrer dans les sites octaédriques. Puisque les cations trivalents sont plus petits que les divalents, une tendance vers l'arrangement inverse serait prévue [1].

I.3. Les différentes phases spinelles

I.3.1. Distribution cationique

L'existence de deux types de sites cristallographique (tétraédrique et octaédrique) permet d'envisager des arrangements cationiques variables entre ces deux sites non équivalents, qui peuvent être décrits grâce au degré d'inversion λ . La répartition des cations dans les différents sites peut alors s'écrire de la façon suivante :



Par conversion, les cations occupant les sites octaédriques (écrits entre crochets). Lorsque la température augmente, la migration des cations entre les différents sites cristallographiques est favorisée et le degré d'inversion augmente.

Le complexe de la structure spinelle provient avant tout du grand nombre de cations susceptibles de s'y insérer. Les propriétés physico-chimiques des spinelles dépendent non seulement des types de cations dans la maille, mais également de leurs distributions dans les sites disponibles dans le cristal. La situation d'un cation (valence et environnement) dépend d'un grand nombre de facteurs qui lui sont propres mais qui sont aussi dépendants des autres espèces métalliques environnantes [6].

I.3.2. Spinnelle direct

* $\lambda=0$, le spinelle est normal ou direct

Si les 8 ions divalents se trouvent dans les sites tétraédriques et les 16 ions trivalents dans les sites octaédriques, le spinelle est dit normal ou direct. Les spinelles directs les plus connus sont les ferrites de zinc ($ZnFe_2O_4$) les ferrites de cuivre ($CuFe_2O_4$). Le tableau I.1 résume quelques paramètres physico-chimiques (paramètre de maille, résistivité électrique, masse molaire, densité) des deux spinelles directs les plus connus.

Spinnelle direct	a (Å)	ρ (ohm.cm)	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)
ZnFe ₂ O ₄	8.44	100	297.47	5.33
CuFe ₂ O ₄	8.37	105	239.25	5.42

Tableau I.1: Caractéristiques physico-chimiques des spinelles directs

I.3.3. Spinelle inverse

* $\lambda=0.5$, le spinelle est inverse

Dans ce type de spinelle, les cations répartissent les deux sites octaédriques et tétraédriques à proportions égales. Les ferrites de nickel (NiFe_2O_4) les ferrites de cobalt (CoFe_2O_4) et la magnétite (Fe_3O_4) caractérisent ces spinelles.

Le tableau I.2 résume quelques-unes de leurs propriétés physico-chimiques les plus importantes.

Spinelle inverse	a (Å)	ρ (ohm.cm)	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)
NiFe_2O_4	8.33	$10^3 \cdot 10^4$	234.4	5.38
Fe_3O_4	8.40	$4 \cdot 10^{-7}$	231.6	5.24

Tableau I.2: Caractéristiques physico-chimiques des spinelles inverses.

I.3.4. Intermédiaire

* $\lambda=0.33$, le spinelle est dit intermédiaire.

Si on trouve des ions divalents placés partiellement dans des sites A et B : $\text{M}_{1-x}^{3+} \text{M}_{1-x}^{2+} [\text{M}_{1-x}^{2+} \text{M}_{1+x}^{3+}] \text{O}_4$. Nous trouverons, par exemple, que la cobaltite de cobalt possède une structure spinelle normale, tandis que la cobaltite de nickel présente une structure spinelle inverse.

Il faut noter que les facteurs qui déterminent si le spinelle est normal, inverse, ou intermédiaire sont très complexes. Ils sont, en général, déterminés par un ensemble d'analyses par diffraction de rayons X, spectroscopie de photoélectrons de rayons X et des mesures des propriétés magnétiques [7].

I.4. Propriétés des ferrites spinelles

Les ferrites spinelles sont groupe très large d'oxydes qui possèdent la structure du spinelle naturel, plus de 140 oxydes et 80 sulfures ont été systématiquement étudiés. Plusieurs spinelles d'importance commerciale sont élaborés, mais l'un des matériaux le plus important et probablement le plus ancien du point de vue application magnétique est la magnétite Fe_3O_4 , qui est un oxyde naturel, les spinelles sont essentiellement ioniques. Les sites particuliers occupés par des cations sont, cependant, influencés par plusieurs autres facteurs.

Ainsi, les ferrites spinelles sont des oxydes magnétiques très importants du point de vue technologique en raison de leurs propriétés magnétiques, électriques. Des ferrites sont intensivement employées dans les dispositifs à micro-ondes, les ordinateurs, les médias d'enregistrement magnétiques etc.... La connaissance de la distribution des cations et de l'alignement de spin est essentielle pour comprendre les propriétés magnétiques des ferrites spinelles. Les propriétés physiques et chimiques intéressantes des ferro-spinelles résultent de leur capacité de distribuer les cations parmi les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) disponibles [1].

I.4.1. Composition chimique

La formule la plus générale de ferrite possédant la structure du minéral spinelle $MgAl_2O_4$ est $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$ où :

- * X est un cation divalent
- * Y est un cation trivalent
- * O_4^{2-} est l'anion oxygène divalent.

Dans le cas des ferrites simples, Y correspond au fer. Les cations trivalents Al^{3+} ou Cr^{3+} peuvent également se substituer au fer en position Y. Le cation X est un ion divalent de la série des métaux de transition ou Mg^{2+} dont le rayon ionique est compris entre 0,6 et 0,9 Å. Pour les ferrites les plus courantes, il représente Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} ou Cd^{2+} . Une combinaison de différents ions divalents est possible et on parle alors, de solution solide de ferrites ou de façon générale de ferrite mixte.

I.4.2. Propriétés magnétiques des ferrites spinelles

Les ferrites spinelle sont des oxydes magnétiques dont le principal constituant est le fer. Louis Néel fut un des premiers à apporter sa contribution à la compréhension des propriétés magnétiques de ces oxydes, utilisées dans de nombreuses applications industrielles (aimants permanents, noyaux inducteurs, ... etc.).

Le moment magnétique à saturation des ferrites est la différence entre les deux moments magnétiques de deux sous-réseaux à $T \approx 0$ K. Le Tableau I.3 représente les différents moments à saturation obtenus sur les différentes ferrites.

On remarque un accord entre la valeur expérimentale et théorique dans la plupart des ferrites, excepté le cas du cobalt où la contribution orbitale est loin d'être négligeable.

Ferrites	Site A	Site B	$\mu_A(\mu_B)$	$\mu_B(\mu_B)$	$\mu_{Th}(\mu_B)$	$\mu_{exp}(\mu_B)$
Fe_3O_4	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Fe^{2+})$	5	5+(4)	4	4.1
$CoFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Co^{2+})$	5	5+(3)	3	3.7
$NiFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Ni^{2+})$	5	5+(2)	2	2.3
$CuFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Cu^{2+})$	5	5+(1)	1	1.3
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Li_{0.5})$	5	7.5+(0)	2.5	2.6
$MgFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Mg)$	5	5	0	1.1

Tableau I.3: Valeurs des moments à saturation expérimentales et théoriques.

I.4.3. Propriétés électriques

La résistivité des ferrites spinelle à température ambiante dépend de leur composition chimique. Elle varie de $10^{-2} \Omega.cm$ jusqu'à des valeurs supérieures à $10^{11} \Omega.cm$. Les ferrites à faible résistivité contiennent simultanément des ions ferriques et ferreux dans des sites cristallins équivalents (sites octaédriques). Dans ces cas, on observe une faible résistivité associée à une forte constante diélectrique. Van Uitert [8] suppose que cette amélioration de la conductivité résulte d'une légère dissociation dans la ferrite :



Plusieurs auteurs ont trouvé que les ferrites qui présentaient une conductivité élevée aux basses fréquences, possédaient toujours une constante diélectrique élevée. On peut relier la permittivité ε à la conductivité σ et à la pulsation ω par l'équation :

$$\varepsilon = \varepsilon' - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (I.3)$$

I.4.4. Applications des ferrites de spinelle

Les ferrites sont des matériaux magnétiques utilisées dans de nombreuses applications industrielles (aimants permanents, noyaux inducteurs,...etc). En raison de leur faible cout de fabrication et leur résistance élevée, les ferrites magnétiques sont très compétitives sur le marché des matériaux doux. En effet, leur domaine d'application fréquentiel s'étend de quelques centaines de GHz. De plus, elles possèdent une faible perte diélectrique et magnétique, une faible conductivité, une perméabilité constante sur une large gamme de fréquence, une bonne stabilité avec la température et le temps ainsi qu'une bonne aimantation à saturation [3].

Dans ce travail nous avons choisi deux échantillons de structure spinelle sont :

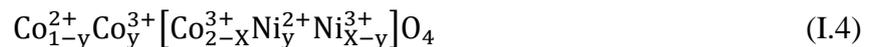
- 1) Cobaltite de nickel " NiCo_2O_4 "
- 2) Ferrite de zinc " ZnFe_2O_4 "

I.5. Distribution cationique dans $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

Les études fondamentales sur la détermination, la répartition atomique et la détermination des états d'oxydation des cations dans le réseau des oxydes à valences mixtes des métaux de transition ont apporté une meilleure connaissance de leurs propriétés à l'état solide. A cet effet, différentes propositions sur la distribution de charge sont rapportées dans la littérature pour les oxydes spinelles $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ [7].

I.5.1. Description cristallographique

La formule générale des oxydes de cobalt dopés par le nickel, $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ où x est compris entre 0 et 1, est la suivante :



Avec : y compris entre 0 et x .

Cette imprécision dans la répartition cationique résulte de sa forte dépendance à l'ensemble des paramètres expérimentaux des procédés de fabrication. A titre d'illustration, lors de la synthèse de NiCo_2O_4 , Nikolov et al. ont obtenu le composé $\text{Co}^{2+}[\text{Ni}^{3+}, \text{Co}^{3+}]\text{O}_4$ alors que Kim et al. ont obtenu $\text{Co}^{3+}[\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{3+}]\text{O}_4$.

a) Co_3O_4

La structure cristallographique des oxydes mixtes à base de cobalt a un impact important sur leurs propriétés électro-catalytiques. Les oxydes Co_3O_4 possèdent une structure cristalline de type spinelle, (Figure I.5)

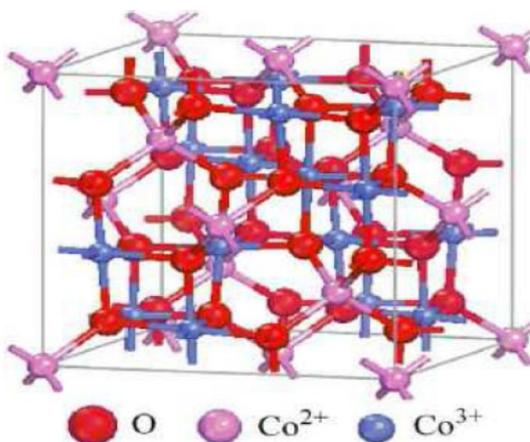


Figure I.5: Structure cristalline de l'oxyde Co_3O_4 .

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 possède une structure de type spinelle normale mais il est possible de modifier cette conformation par dopage. Nikolov et al, en caractérisant l'influence de dopants sur les performances électro-catalytiques des oxydes de cobalt, ont mis en avant l'effet bénéfique de la présence de Co^{3+} dans les sites tétraédriques du spinelle. L'intérêt d'un dopage par le nickel est ainsi exacerbé puisqu'il s'insère préférentiellement dans les sites octaédriques et tend à inverser la structure du spinelle [9].

b) NiCo_2O_4

Plusieurs configurations ont été données pour NiCo_2O_4 , la plus citée est $\text{Co}^{2+}(\text{Ni}^{\text{III}};\text{Co}^{\text{III}})\text{O}_4$. On trouve aussi des distributions cationiques qui n'ont pas été encore suffisamment prouvées. Le tableau I.4 présente les différentes distributions cationiques proposées dans la littérature [10,11].

Auteurs	Sites tétraédriques	Sites octaédriques
Knop et al [12]	Co^{3+}	$\text{Ni}^{2+}\text{Co}^{\text{III}}$
King et al [13]	$\text{Co}_{0.9}^{2+}\text{Co}_{0.1}^{3+}$	$\text{Ni}_{0.9}^{2+}\text{Ni}_{0.1}^{3+}\text{Co}^{3+}$
Lenglet et al [14]	$\text{Co}_{0.8}^{2+}\text{Co}_{0.2}^{3+}$	$\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Ni}_{0.8}^{3+}\text{Co}_1^{\text{III}}$
Rios et al [9]	$\text{Co}_{0.59}^{2+}\text{Co}_{0.41}^{3+}$	$\text{Ni}_{0.41}^{2+}\text{Ni}_{0.59}^{\text{III}}\text{Co}_1^{\text{III}}$

Tableau I.4: Distributions cationiques proposées dans la littérature.

c) $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$

Les distributions cationiques pour $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ de composition x ($0 \leq x \leq 1$), n'ont été rapportées que récemment par Rios et al [9]. Ils proposent pour la cobaltite $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ une distribution cationique de la forme :

$$\text{Co}_{0.43}^{2+}\text{Co}_{0.57}^{3+}[\text{Co}_{1.43}^{\text{III}}\text{Co}_{0.27}^{2+}\text{Ni}_{0.3}^{2+}]\text{O}_4 \quad (\text{I.5})$$

I.6. La ferrite de zinc ZnFe_2O_4

Les ferrites de zinc sont des séries de composés inorganiques synthétiques de zinc et de fer (ferrite) avec la formule générale de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

La ferrite de zinc ZnFe_2O_4 appartient à la famille des ferrites de structure spinelle. En théorie, elle présente une distribution normale des cations Fe^{+3} et Zn^{+2} . En effet en compétition avec les ions Fe^{+3} , les ions Zn^{+2} occupent préférentiellement les sites A

(tétraédriques), et les ions Fe^{+3} se trouvent alors sur les sites B (Octaédriques) selon la formule $(\text{Zn}^{+2})_{\text{A}} [\text{Fe}^{+3}]_{\text{B}}\text{O}_4$.

ZnFe_2O_4 a été largement appliqué dans de divers domaines d'industrie comprenant matériaux, sonde de gaz et photocatalyse magnétiques de semi-conducteur. Les propriétés de ZnFe_2O_4 sont fortement affectées par la dimension particulaire. Beaucoup de méthodes ont été développées pour préparer les nanoparticules ZnFe_2O_4 [5].

I.7. Méthode de préparation

La réduction du volume de petites particules par rapport au matériau massif confère aux nanoparticules des propriétés singulières, notamment magnétiques, optiques ou catalytiques. Le but recherché est d'obtenir des électrodes de grande surface spécifique, présentant une bonne conductivité électrique et une stabilité importante. Deux procédés généraux de préparation d'oxydes à valences mixtes se distinguent :

- Synthèse directe par inter-diffusion : cela se fait généralement à haute température, dans un mélange stœchiométrique d'oxydes à valences mixtes stables à ces températures.
- Décomposition de sels métalliques, ou les complexes mixtes obtenus peuvent montrer des structures non stœchiométriques.

Dans ce travail, nous avons préparés les deux échantillons par le deuxième processus mentionné ci-dessous [7].

I.7.1. La voie sol-gel

Le procédé sol-gel est apparu un peu avant le 20^{ème} siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique des verres. Il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température [15].

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 [16].

La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (i.e. le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (i.e. le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial. On peut distinguer deux types principaux de précurseurs chimiques : des sels métalliques ou des alcoxydes.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application [17].

I.7.2. Définitions

Le procédé sol-gel est une voie de synthèse des poudres dans laquelle un ou plusieurs éléments sont utilisés sous forme de sol et/ou gel dans le but d'obtenir un solide homogène, généralement amorphe.

L'état « sol » Le sol est défini comme étant une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Afin que les particules solides plus denses restent dispersées dans le liquide, il est nécessaire que leur taille soit suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Les particules colloïdales sont décrites comme étant des particules solides ayant un diamètre compris entre 10 et 100 Å contenant chacune 10^3 à 10^9 atomes.

L'état « gel » Le gel est un réseau amorphe, rigide interconnecté contenant des pores submicroniques. Il existe deux types de gel :

- **Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures<) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques. Les gels colloïdaux, qui sont obtenus par déstabilisation de PH de sol.
- **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [18]. Les gels polymériques obtenus par gélification d'un sol.

Ce dernier type de gel, utilise, des alcoolats métalliques de formules générales $M(OR)_n$ ou M est l'élément métallique et R est le groupement alkyl. Ce procédé met en jeu des réactions de polymérisation inorganiques. Suivant leur mode de préparation et séchage, les gels prennent différents noms :

-**Xérogel** : gel obtenu par évaporation du solvant par un traitement thermique a pression atmosphérique ; il est nommé aussi hydrogel.

-**Aérogel** : gel dont le solvant a été évacué dans des conditions hypercritiques dans un autoclave.

Les deux voies, suivies pour arriver aux gels sont données dans la (figure I.6) :

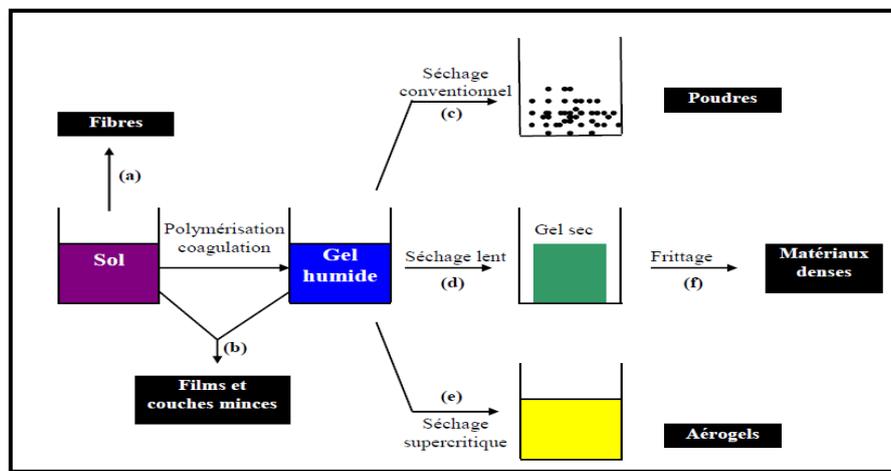


Figure I.6 : principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel.

- La gélification

La gélification est la transformation du sol en un gel colloïdal (ou polymérique) en passant par le point de gélification. A ce point, le mouvement des particules est empêché par les interactions du champ électrique et le système se fige. Pratiquement, ce point correspond à une transformation brutale d'un sol visqueux en un solide : le gel.

I.7.3. Principe

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ...etc. L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les

applications. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

I.7.4. Mécanisme réactionnel

Le procédé sol-gel met en jeu des réactions de polymérisation inorganiques. Un réseau macromoléculaire d'oxyde peut être obtenu via l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires. On prendra comme exemple des alcoxydes qui sont les précurseurs les plus souvent utilisés :

- a) **L'hydrolyse** : L'hydrolyse de l'alcoxyde est réalisable en présence de l'eau ou un mélange eau/alcool, entraînant ainsi la formation d'un groupement hydroxo M-OH :

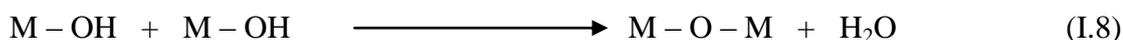


- b) **Condensation** : Elle donne lieu à trois mécanismes compétitifs :

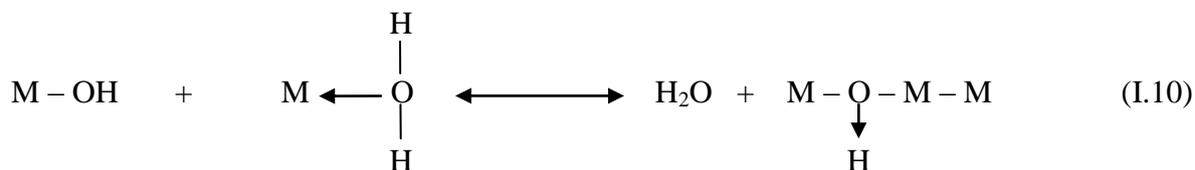
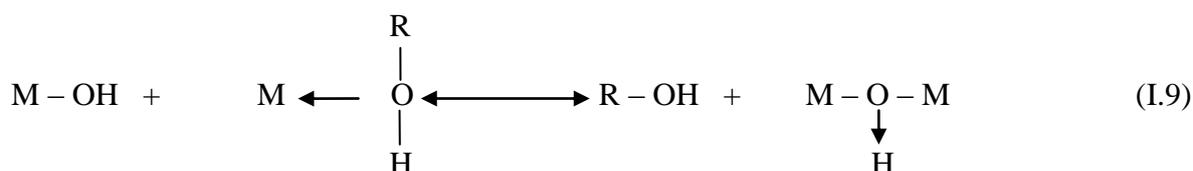
- **Alcoxolation** : Formation d'un groupe oxo pontant avec l'élimination d'une molécule d'alcool.



- **Oxolation** : Formation de ponts d'oxygène et élimination d'une molécule d'eau (H₂O)



- **Olation** : formation de pont hydroxo. Elimination soit d'une molécule de solvant (alcool R-OH) ou de l'eau (H₂O).



La structure et la morphologie de l'oxyde résultant dépendent fortement de la contribution de charge réaction. Elles interviennent simultanément et leurs cinétiques sont influencées par de nombreux facteurs, notamment la nature du précurseur, solvant, concentration en alcoolat et quantité d'eau utilisée [19].

I.7.5. Avantages et inconvénients

- ✓ Obtention des poudres fines.
- ✓ Une meilleure homogénéité chimique du système.
- ✓ Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- ✓ Les pertes par évaporation sont minimisées, ainsi que la pollution de l'air.
- ✓ Formation des films de verre et de céramiques utilisables en microélectronique.
- ✓ La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basse en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- ✓ Facile à mettre en œuvre et les équipements nécessaires pour la synthèse sont disponibles.
- ✓ Obtention des couches de grandes surfaces et possibilité d'effectuer des dépôts sur des substrats de géométrie complexe et permet de contrôler l'épaisseur et l'homogénéité d'épaisseur.
- ✓ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- ✓ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération
- ✓ Réalisation de dépôt multi-composant en une seule opération

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

- ✓ Maîtrise délicate du procédé.
- ✓ La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours voire des mois).
- ✓ Un très grand retrait du gel lors du traitement thermique
- ✓ La présence de fissures durant le séchage des gels dans le cas des dépôts de couches minces, et pour cette raison, un séchage hypercritique est recommandée.
- ✓ Cout des précurseurs des précurseurs relativement élevé [20].

La méthode sol gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les

biomatériaux, les capteurs, les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [7].

I.8. Applications

Les applications des spinelles sont extrêmement variées et se retrouvent, par exemple, dans le domaine du magnétisme, l'électronique, de l'optique ou encore de la mécanique notamment dans l'industrie électrique grâce à leurs propriétés électriques et/ou magnétiques. Ils sont également l'un des pôles les plus attrayants de l'électro-catalyse dans le cadre de l'effort technologique consacré à la conversion de l'énergie. Cependant, pour certains, les applications continuent à être encore limitées. C'est le cas des oxydes spinelles $Cu_x Mn_{x-3} O_4$ qui ont été largement étudiés comme des matériaux d'électrode pour la réaction de réduction de l'oxygène. De nombreuses recherches se poursuivent sur une vaste diversité d'oxydes spinelles afin de trouver de meilleurs rendements pour des applications industrielles [3].

Conclusion

La majeure partie de ce travail a été vouée à l'étude des composés NiCo_2O_4 et ZnFe_2O_4 de structure spinelle. Ces composés utilisés dans plusieurs secteurs : l'environnement, l'énergie, le textile, la chimie, le cosmétique, la santé, l'automobile, l'électronique, l'agronomie les peintures, et la production de papier, pour le faible coût de cette matière première, sa relative innocuité vis-à-vis de l'environnement et enfin pour les perspectives offertes par les nombreuses variétés allotropiques de ces composés.

Le cobaltite de nickel et ferrite de zinc ont pour la première fois été synthétisé par une réaction de 'chimie douce' est très attrayante car elle est connue pour permettre de synthétiser, à basse température, aussi bien des poudres nanométriques que des matériaux à microstructure fine. Elles assurent de surcroît une grande pureté chimique

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

Bibliographie du chapitre I:

- [1] Karima Belakroum "Magnétisme et structure dans le système spinelle $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ (1.003y31.30) : frustration et comportement verre de spin " thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, année 2009.
- [2] Toufic Jean Daou" Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques" thèse de doctorat, l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I, année 2007.
- [3] Ouramdane" Propriétés structurales et magnétique de nanoparticules et nanostructures de ferrites de zinc : $ZnFe_2O_4$ ", thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, année 2013.
- [4] Sylvain Hallynck" Elaboration et caractérisations de composites chargés en ferrite spinelle à morphologie contrôlée pour utilisations micro-ondes" thèse de doctorat, Université Strasbourg I – louis pasteur, année 2005.
- [5] Anne Le Nestour " Corrélacion structure –propriétés d'absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes a base de zinc type spinelle et wurtzite " thèse de doctorat, L'universite Bordeaux 1, année 2006.
- [6] Mme Nadour Epouse Hamidouche Hassina" Synthèse par Co-précipitation d'un oxyde mixte de fer et de chrome et caractérisation physico-chimique" Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, année 2012.
- [7] IDIRI Naima" Elaboration d'électrodes modifiées à base des nanoparticules $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ dans une matrice de polypyrrole" Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, année 2011.
- [8] L. G. V. Uitert, DC resistivity in the nickel and nickel-zinc ferrite system. J. Chem. Phys. 23 (1955) 1883-1887.
- [9] Florian Moureaux" Etude des réactions mettant en jeu l'oxygène dans un système électrochimique lithium-air aqueux rechargeable électriquement" Université de Grenoble, année 2011.
- [10] WRoth.J.Phy.Chen.Solides 25 (1964)1.
- [11] O.Knop, Reid, Sutarno, Y.Nakagawa, Can, Can .J.Chen.46 (1956)337.
- [12] O .Knop, Reid, KI, G, Sutarnme.
- [13] W.J.King, A.C.C.Tsemg, J. Electrochim.Acta 19 (1974) 493.
- [14]M.Lenglet, R, Gaillamet, J. Darr, D. Gryffoy. R. E.Vanduberglue, Solid. State Communications.74 (1990) 1035-1039.

- [15] Romain Bachelet" Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt", thèse de doctorat, Université de Limoges, année 2006.
- [16] Dossier Technique "Le Procédé Sol-Gel ", Rescoll centre de technologique année 2006.
- [17] J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, 1990.
- [18] W-S. Yoon, C.P. Grey, M. Balasubramanian, X.-Q. Yang, and J. McBreen, Chemistry of Materials, vol. 15, n° 16, (2003) pp. 3161–3169
- [19] J. Cho and G. Kim, Electrochemical Solid-State Letters, 2 (1999) 253.
- [20] F.SOARES-CARVALMO, Thèse de doctorat, Université de Limoges, n°.23, 1996.

Chapitre II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Sommaire

II. Techniques de caractérisation utilisée.....	16
II.1. La diffraction des rayons X(DRX).....	16
II.1.1. principe de diffraction de rayons X.....	17
II.1.2. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X.....	19
II.1.3. Analyse des spectres de diffraction de rayons X.....	19
II.1.4. Détermination de la taille des cristallites DRX.....	21
II.2. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible.....	21
II.3.Spectroscopie d'impédance complexe(SIC).....	24
II.3.1. Principe.....	26
II.3.2. Modèle de Bauerle.....	27
II.3.3. Analyse des spectres d'impédance.....	28
II.3.4. Modèles de la relaxation diélectrique.....	29

Conclusion

Références bibliographiques

Introduction

Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées pour l'étude des propriétés des phases spinelles.

Aujourd'hui les méthodes d'analyse sont beaucoup plus accessibles grâce à des logiciels fonctionnels donnant des informations directement exploitables. Elles permettent de contrôler l'efficacité des procédés du début à la fin du processus de fabrication.

Dans ce chapitre, je vais présenter les modes opératoires et les techniques expérimentales utilisés lors de notre travail. Il existe plusieurs méthodes physico-chimiques d'analyse, nous citerons en particulier :

- 1- La diffraction des rayons X (DRX).
- 2- La spectroscopie d'impédance complexe.
- 3- La spectroscopie UV-visible.

II. Techniques des caractérisations utilisées**II.1. La diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires (hkl) tridimensionnels. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

La diffraction des rayons X était utilisée surtout pour déterminer les structures des cristaux. Grâce à l'avancée technologique moderne, qui a introduit la diffractométrie, la diffraction permet la détermination des structures nouvellement élaborées, et d'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison automatisée avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de plus de 69 500 composés. Elle permet également d'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau dans les conditions d'utilisation telles que la température, le balayage gazeux, etc [21].

La diffraction des rayons X (DRX) est aujourd'hui l'une des techniques la plus largement répandue pour étudier et caractériser la structure et les propriétés microstructurales d'un solide cristallin. C'est dans les années soixante-dix que Rietveld a développé une méthode d'affinement des données de diffraction de rayons X permettant d'en élucider la structure cristalline et de quantifier les phases présentes. Elle est utilisée pour étudier aussi bien le comportement des semi et supraconducteurs que celui des alliages, des minéraux, des polymèresetc [3].

La diffraction des rayons X C'est une méthode de caractérisation macroscopique, non destructive et facile à mettre en œuvre. Elle donne des informations sur la cristallisation des matériaux, différentes selon la géométrie utilisée.

II.1.1. Principe de diffraction de rayon X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0,1Å et 100Å. Ceux utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'ondes voisines de 1Å, ordre de grandeur des distances interatomiques dans les cristaux métalliques. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques (de longueur d'onde λ) interagit avec un matériau métallique, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté [22].

Un cristal illuminé par un rayonnement donne naissance à un phénomène de diffraction lorsque les interférences des réflexions de ce rayonnement sur une famille de plans cristallographiques (hkl) sont constructives. La condition d'apparition de ces interférences est donnée par l'équation de Bragg:

La différence de marche optique entre les ondes diffusées par deux plans consécutifs est un nombre entier de longueur d'onde :

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

d_{hkl} : est la distance interréticulaire entre les plans de la famille {hkl} ;

θ : l'angle d'incidence des rayons X ;

n : nombre entier ;

λ : la longueur d'onde du rayonnement incident ;

Dans le cas d'un échantillon polycristallin (poudre) cette condition de diffraction se traduit par la formation d'un cône de diffraction. La position de ces cônes et l'intensité diffractée permettent l'établissement de diagrammes de diffraction $I = f(2\theta)$, projection

mono-dimensionnelle de l'espace réciproque tridimensionnel du cristal. Les informations contenues dans ce diagramme sont la position des réflexions, leur intensité et leur profil.

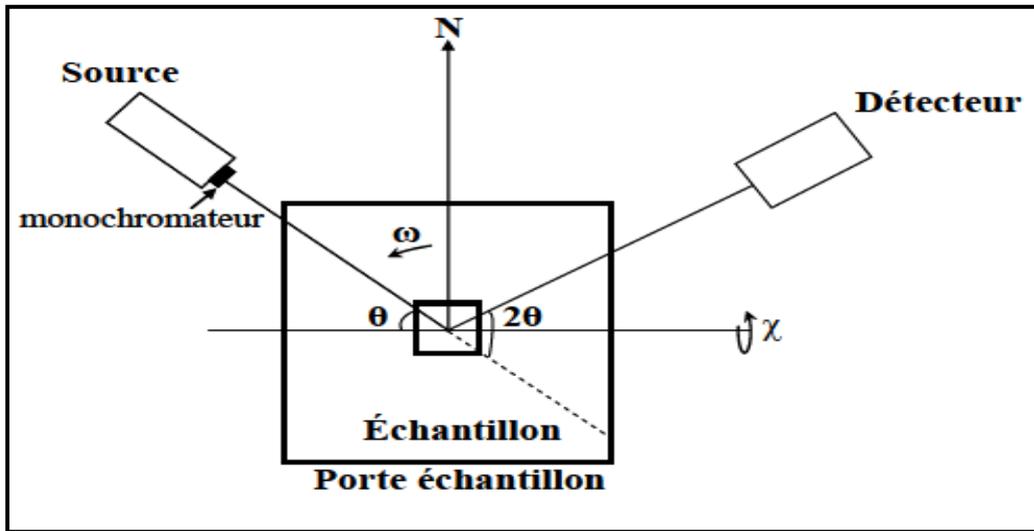


Figure II.1: Représentation schématique du diffractomètre des rayons x.

θ est l'angle de Bragg ;

2θ est l'angle entre la source et le détecteur.

L'axe de rotation ω est perpendiculaire au plan défini par la source, l'échantillon et le détecteur. C'est le mouvement du vecteur de diffraction par rapport à la normale de l'échantillon. Le mouvement de χ décrit l'inclinaison de l'échantillon par rapport à l'axe horizontal. Pour la diffraction des rayons X la taille des cristallites est calculée à partir de la relation de Scherrer :

$$d_{DRX} = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)_{int} \cos \theta} \quad (II.2)$$

d_{DRX} : taille des cristallites du pic considéré,

K : facteur de forme, voisin de 1

$$\Delta(2\theta)_{int} = \Delta(2\theta)_{exp} - \Delta(2\theta)_s \quad (II.3)$$

Où d_{hkl} est la dimension moyenne des cristallites dans la direction normale au plan hkl diffractant (Å), λ est la longueur d'onde de la radiation X utilisée (Å), θ est l'angle du pic de diffraction mesuré (degré), k la constante de Scherrer qui dépend des distorsions, des indices hkl et de la méthode adoptée pour mesurer

Cette méthode s'applique pour des tailles de cristallites comprises entre 5 nm et 500 nm [2].

II.1.2. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir, identification minéralogique simple ou structure cristalline et selon la nature du matériau, différentes analyses sont possibles. Les méthodes diffèrent selon qu'elles utilisent des rayons X polychromatique ou monochromatiques.

*** La méthode de Laüé**

Elle utilise un petit cristal ou une section plane dans un cristal sur lesquelles tombes le faisceau polychromatique de rayons X. Le cristal est immobile et l'interaction des rayons X avec les plans réticulaires fait que certaines incidences satisfont à la relation de Wulff-Bragg. Les rayons diffractés forment des taches : elles permettent de mettre en évidence la symétrie cristalline.

*** La méthode des poudres ou de Debye-Scherrer**

C'est la méthode la plus utilisée lorsque le matériau est réductible à une fine poudre (les grains sont de l'ordre de 0,01 mm), ce qui est presque toujours possible. On fait tomber le faisceau de rayons X qui est ici monochromatique sur la poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, dans un petit capillaire ou encore étalée sur un lame mince spéciale.

*** La méthode du cristal tournant**

Pour cette méthode il faut disposer d'un monocristal (de bonne qualité). Le cristal de petite taille est placé au centre de la chambre. Il tourne autour de son axe et reçoit le faisceau incident de rayons X monochromatique. Chaque rayon réfracté se traduit par l'apparition d'une tache sur la plaque photographique. On peut ainsi étudier le réseau cristallin [23].

II.1.3. Analyse des spectres de diffraction de rayons X

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

- 1) **La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- 2) **La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

- 3) **L'intensité relative:** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

Trois grandeurs définissent une raie de diffraction (figure II.2) : l'intensité, la position et le profil de la raie [24].

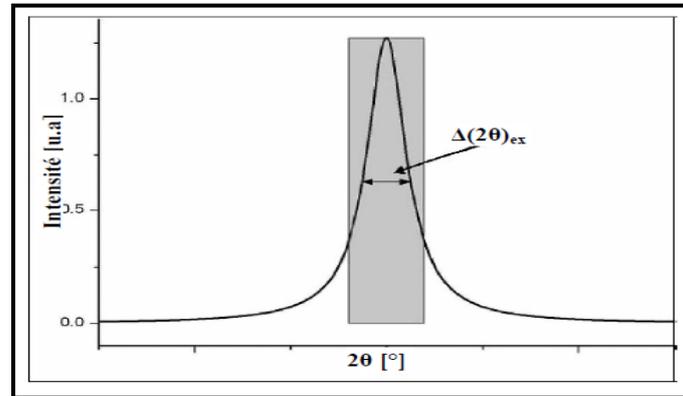


Figure II.2: principe de détermination de la grandeur des cristallites.

Profil Lorentzien de raie.

$\Delta(2\theta)_{\text{exp}}$: Largeur à mi-hauteur de la réflexion de l'échantillon,

$\Delta(2\theta)_s$: Largeur à mi-hauteur de la réflexion d'un standard (pour l'échantillon qui est bien cristallisé),

$\theta(\text{rad})$: angle de Bragg,

$\lambda(\text{nm})$: longueur d'onde du rayonnement X

Le paramètre de maille de la structure spinelle, a_0 , a été déterminé à partir de la distance entre les plans réticulaires $d_{(hkl)}$ principaux. Pour ce faire, on utilise la relation pour une maille cubique :

$$a_0 = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II.4})$$

Ou d représente la distance interréticulaire déterminée à partir de la relation de Wulff-Bragg.

Deux phénomènes bien distincts, basés sur l'interaction d'électrons avec les atomes, sont à l'origine de la production des rayons X, l'émission du spectre continu, d'une part, et celle des raies caractéristiques, d'autre part.

II.1.4. Détermination de la taille cristallites DRX

L'étude des diagrammes de diffraction des rayons X des poudres permet d'estimer les informations suivantes:

- ❖ Le paramètre de la maille à partir de la position des raies;
- ❖ La position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies;
- ❖ La microstructure (la taille des cristallites et le taux de déformation) à partir de l'analyse du profil des raies [25].

II.2. Spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible (UV-vis)

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185-400 ; 400-800 ; 800-1100 nm). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm. L'absorption des rayonnements par les molécules dans cette gamme de longueur d'onde est due au passage du niveau fondamental à un niveau excité sous l'effet du rayonnement ; plus précisément au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure. Le document de base fourni par les spectrophotomètres, appelé spectre, correspond au tracé des variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des photons incidents (Figure II.3)

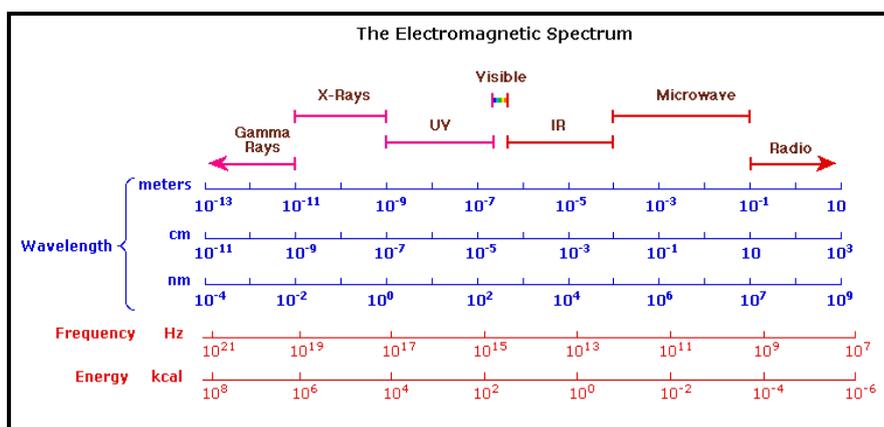


Figure II.3: Le spectre électromagnétique (source : Organic chemistry on line).

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le

phénomène d'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (\text{II.5})$$

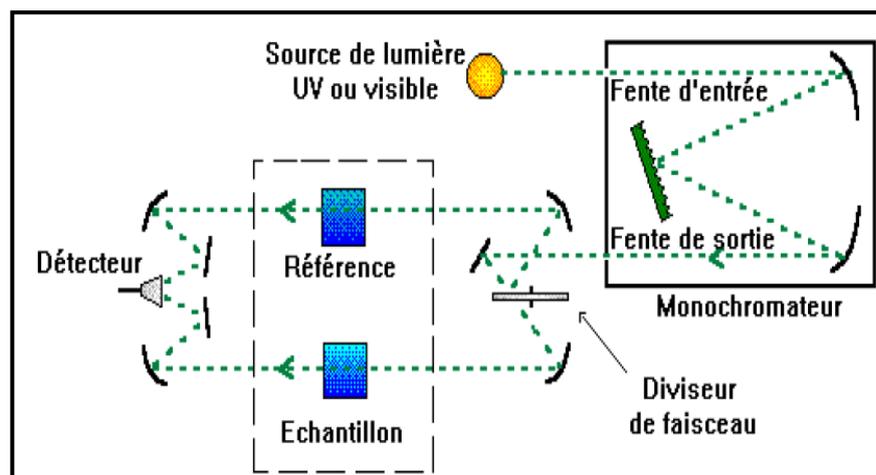


Figure II.4: le principe d'UV-Visible.

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de BEERLAMBERT qui s'exprime par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-2.3\epsilon lc} \quad (\text{II.6})$$

L'absorption:

$$A = \log (I/I_0) = \epsilon lc \quad (\text{II.7})$$

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

l : Longueur de la cuve en cm.

c : Concentration du milieu mol/l.

I et I_0 : Intensité du rayonnement respectivement avant et après le passage dans le milieu absorbant [26].

La spectrophotométrie UV permet de mesurer l'adsorption de la lumière. Son principe est simple : Un faisceau de lumière de longueur d'onde λ traverse la solution à analyser. En

mesurant la différence d'intensité du faisceau entrant et sortant on peut calculer l'intensité lumineuse adsorbée par la solution et en déduire la concentration de la substance absorbante [2].

La spectrophotométrie UV / Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

Les spectres dans l'UV / visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde, son inverse. La transmittance, notée T, est donnée par :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.8})$$

Où I_0 est l'intensité incidente et, I l'intensité transmise. L'absorbance est définie par :

$$A = -\log T \quad (\text{II.9})$$

Cette dernière grandeur est très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert que nous verrons plus loin. Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée.

Lorsqu'on étudie un composé à l'état gazeux, sous faible pression et pour peu que ce composé ait une structure simple, on obtient un spectre de raie ayant une structure fine [29].

II.2.1. Les avantages de la méthode

Les avantages de la méthode spectroscopie UV-visible sont nombreux :

- * Un large domaine d'application (chimie minérale, chimie organique, biochimie, ...)
90% des analyses médicales reposent sur de la spectrométrie UV-visible.
- * Une grande sensibilité : les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} à 10^{-5} jusqu'à 10^{-6} M après certaines modifications.
- * Une sélectivité largement adaptable : il existe souvent une longueur d'onde que seul le corps à doser absorbe, ce qui dispense d'une séparation chimique des composantes.
- * Une grande précisions : les erreurs ne dépassent pas 5% et peuvent être réduits à quelque dixième de pour-cent sous certaines précautions.

* La simplicité et la rapidité d'utilisation.

II.3. Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC)

La S.I.C apparait comme une méthode de choix pour étude des mécanismes a la fois de relaxation diélectrique et conduction dans un grand nombre de matériaux ou le transport de charge est assuré par des ions [27].

Dans ce type de spectroscopie, on observe la réponse d'un échantillon soumis à une tension alternative, dont on fait varier la fréquence. On mesure alors le déphasage entre le courant traversant l'échantillon et la tension imposée. Pour cela, on assimila le système (échantillon + électrode de mesure) a un circuit équivalent, représenté sur la (figure II.5) Il est formé d'une capacité montée en parallèle avec une résistance R_{dc} (ou $R=1/G$, G_{dc} étant la conductance du diélectrique).La mesure consiste alors a évaluer respectivement les composantes conductrices G_{dc} et capacitive C_{dc} du circuit équivalent.

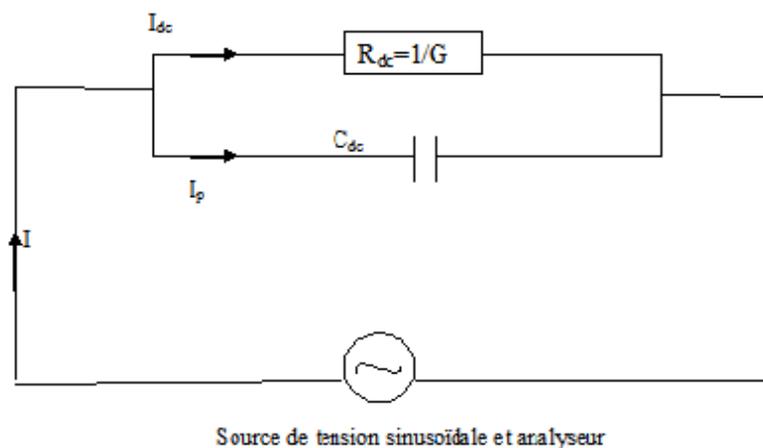


Figure II.5: Circuit équivalent du montage en SIC.

Dans un condensateur, dont le diélectrique est le vide, la capacité C_0 est donnée par :

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{s}{e} \quad (II.10)$$

Dans cette expression, ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0=8.85.10^{-12}$ F.m⁻¹), s et e sont respectivement la surface et la distance entre les armateurs du condensateur.

A partir de l'étude des solides qui conduisent difficilement le courant électrique, Faraday a montré que l'introduction de matière isolante entre les armateurs d'un tel condensateur fait croitre sa capacité C qui devient alors égale a :

$$C=\epsilon_r C_0 \quad (II.11)$$

Où ϵ_r représente le courant diélectrique relatif d'un diélectrique parfait. Dans le cas idéal, ϵ_r est réel. Mais dans la réalité, pour tenir compte des pertes associées dissipée, la permittivité, mesurée en courant alternatif, est toujours définie comme une grandeur complexe :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad (\text{II.12})$$

Les parties réelles et imaginaires de cette permittivité s'écrivent alors :

$$\epsilon_r' = \frac{C}{C_0} \quad (\text{II.13})$$

$$\epsilon_r'' = \frac{G}{C_0 \omega} \quad (\text{II.14})$$

Où ω étant la pulsation.

On remarque que les propriétés capacitive et conductrice correspondent respectivement aux parties réelle et imaginaire de la permittivité et que ϵ_r' apparait comme la constante diélectrique réelle du condensateur, alors que ϵ_r'' est appelé facteur de perte ou d'adsorption diélectrique.

Une autre façon d'exprimé le caractère résistif d'un condensateur consiste à faire appel à la notion conductivité totale σ_{ac} de la façon suivante :

$$\epsilon_r'' = \frac{\sigma_{ac}}{\epsilon_0 \omega} \quad (\text{II.15})$$

Sachant que σ_{ac} est égale a :

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{R} \frac{e}{S} = G \frac{e}{S} \quad (\text{II.16})$$

Où:

R est la résistance du système.

S est la surface de l'échantillon.

e est l'épaisseur de l'échantillon.

On montre, que σ_{ac} peut considérée comme la somme de deux termes [28,29]

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad (\text{II.17})$$

σ_{dc} est la conductivité mesurée en courant continu en fait référence au phénomène diffusif des porteurs de charges. $\sigma'(\omega)$ désigne la conductivité de polarisation créée par la réorientation dipolaire des porteurs de charges. Dans certains cas, il arrive que le premier terme vienne masquer fortement le second que l'on cherche à évaluer par les mesures de SIC. On peut alors pallier cette difficulté à l'aide montage judicieux, comme nous le qui consiste à insérer l'échantillon entre deux électrodes bloquantes.

Etant donnés les différentes expressions possibles des propriétés capacitives et conductrices des matériaux, il existe de multiples façon de rendre compte de la réponse du système lors de l'expérience de SIC. En effet, à partir de la mesure de la conductance G et de la capacité C, on peut à titre d'exemple représenter, à une température donnée :

- * Les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la conductivité totale σ_{ac} en fonction de la fréquence, en échelle logarithmique.
- * Les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence, en échelle semi-logarithmique.
- * **II.3.1. Principe :**

Aux bornes d'un échantillon, on applique une tension alternative sinusoïdale V de pulsation ω avec $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence, il circule alors un courant d'intensité I. En notation complexe, V et I s'expriment de la manière suivante:

$$V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t) \tag{II.18}$$

$$I(\omega) = I_0 \exp(j(\omega t - \phi)) \tag{II.19}$$

V_0 et I_0 sont respectivement les amplitudes de la tension et de l'intensité du courant et ϕ est le déphasage de l'intensité par rapport à la tension.

L'impédance complexe est dans ces conditions :

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0}{I_0} \exp(j\phi) = |Z| \exp(j\phi) \tag{II.20}$$

Cette impédance $Z(\omega)$ peut être représentée graphiquement dans le plan complexe.

- ⊕ soit en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et l'angle de phase $j\phi$;
- ⊕ soit en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle $R_e(Z)$ et sa partie imaginaire $I_m(Z)$.

Dans cette représentation à fréquences variables appelée diagramme de Nyquist, les différentes grandeurs sont reliées par les relations suivantes :

$$Z(\omega) = R_e(Z) + I_m(Z) \tag{II.21}$$

$$R_e = |Z| \cos \phi \tag{II.22}$$

$$I_m(Z) = |Z| \sin \varphi \tag{II.23}$$

$$\varphi = \arctan \frac{I_m(Z)}{R_e(Z)} \tag{II.24}$$

$$|Z|^2 = (R_e(Z))^2 + (I_m(Z))^2 \tag{II.25}$$

Il est également possible de représenter l'admittance complexe :

$$Y(\omega) = 1 / Z(\omega) \tag{II.26}$$

Lorsque la fréquence varie, l'extrémité du vecteur impédance décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié (figure 14). L'interprétation des courbes obtenues a suscité de nombreuses modélisations afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

Le premier modèle, dû à Baurle, a été développé par Schouler. Une autre approche des phénomènes avait été introduite par Cole et Cole (1941-1942).

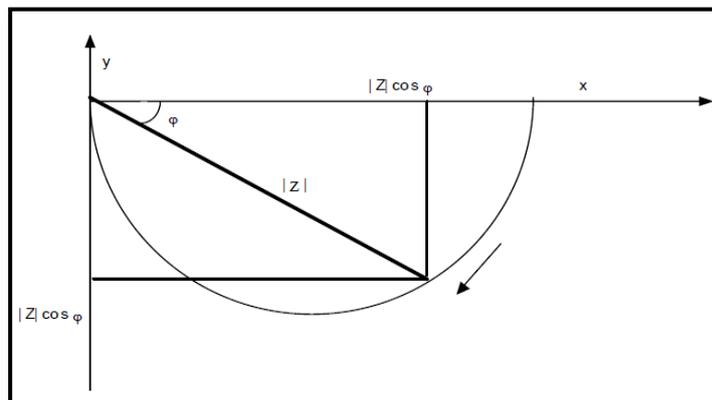


Figure II.6: Représentation de l'impédance dans le plan complexe.

II.3.2. Modèle de Bauerle

Ce model développé par Schouler (1973-1984) est basé sur le fait qu'il existe de grandes similarités entre la réponse des composés étudiés et les circuits RC. Trois exemples simples sont donnés sur la (figure II.7).

Chaque association RC est caractérisée par sa constante de temps $\tau = RC = 1/\omega_0$ où ω_0 est la pulsation au sommet de l'arc de cercle. Ce modèle simple présente l'avantage de rendre compte, en première approximation, du comportement électrique de la plupart des échantillons.

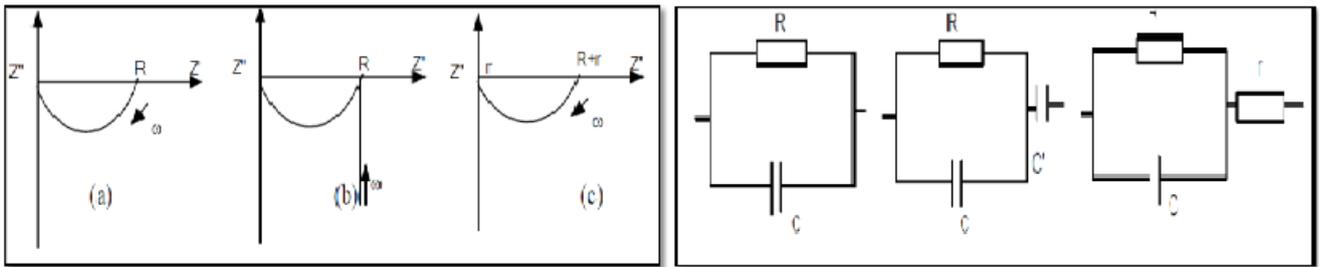


Figure II.7: Comportement électrique de quelques circuits selon la modélisation de Bauerle.

Pour des formes de diagrammes plus compliquées, on peut ajouter d'autres composants discrets à ceux des schémas simples donnés en exemples, de manière à affiner le mieux possible les mesures obtenues. Cependant, il convient de minimiser le nombre des composants, afin d'être en mesure de leur attribuer une signification physique.

La figure II.7 (a) rend compte de la conductivité propre du matériau étudié, les impédances correspondant aux autres phénomènes physiques étant négligeables.

La figure II.7 (b) traduit le fait qu'aux basses fréquences intervient des phénomènes caractéristiques des électrodes. Les électrodes sont dites bloquantes vis-à-vis de la conduction ionique, ce qui se symbolise par un condensateur C en série avec le circuit RC représentatif du comportement des matériaux étudiés. Ce condensateur représente la capacité des deux interfaces électrode-électrolyte disposées en série. La réponse de C', qui se manifeste aux basses fréquences, se traduit par une droite sur le diagramme de Nyquist.

La figure II.7(c) correspond à la présence d'une résistance parasite r due à la sonde de mesure et aux diverses connexions électriques qui se superposent à la mesure propre de l'échantillon. [30].

II.3.3. Analyse des spectres d'impédance

L'analyse des spectres expérimentaux obtenus par la spectroscopie d'impédance rapporte un arc-circulaire dans le plan complexe (plan de Cole-Cole). Ceci peut fournir des évaluations des paramètres R et C du circuit équivalent. Et par conséquent mené à une estimation quantitative des propriétés physiques notamment la conductivité électrique complexe, la relaxation du système, le constant diélectrique.....etc.

Dans la pratique, le résultat expérimental s'avère rarement un demi-cercle bien centre sur l'axe des X, cela est généralement du à plusieurs causes liées à la structure physique de l'échantillon. D'autres cas peuvent se présenter :

- L'arc ne traverse pas l'origine à cause de l'apparition d'autres arcs à des fréquences plus élevées.
- L'arc peut être distordu par d'autres temps de relaxation, en effet dans certains cas le temps de relaxation n'est pas unique mais distribué discrètement.

Cependant quand on possède une conductivité électrique apparente, la représentation de Cole-Cole du constant diélectrique devient moins utile à cause de la divergence ϵ'' à basse fréquence. Dans ce cas d'autres représentations peuvent être intéressantes, basées sur l'impédance, ou la conductivité complexe du matériau. Ou par la représentation graphique de la valeur réelle de la constante diélectrique ϵ' en fonction de la valeur réelle de la conductivité complexe σ' .

II.3.4. Modèle de la relaxation diélectrique

a) Modèle de relaxation Debye

La relaxation dipolaire au sens de Debye est un processus purement visqueux sans force de rappel élastique [31]. Les expressions de la permittivité diélectrique complexe et de ses parties réelle et imaginaire sont respectivement données par les expressions :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})(1 - i\omega\tau)}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{II.27}$$

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{II.28}$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \frac{\Delta\epsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{II.29}$$

ω est la pulsation

τ est le temps de relaxation dipolaire

ϵ_{∞} est la permittivité à très haute fréquence par rapport à f max

ϵ_s est la permittivité statique à basse fréquence

$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$ est la force diélectrique de la relaxation

On note que ϵ'' passe par un maximum pour $\omega = \omega_0 = \frac{1}{\tau}$ alors que ϵ' subit une inflexion.

Cette fréquence caractéristique correspond au maximum de dissipation de l'énergie dans le matériau. La représentation du spectre diélectrique de Debye est donnée par la (Figure II.8)

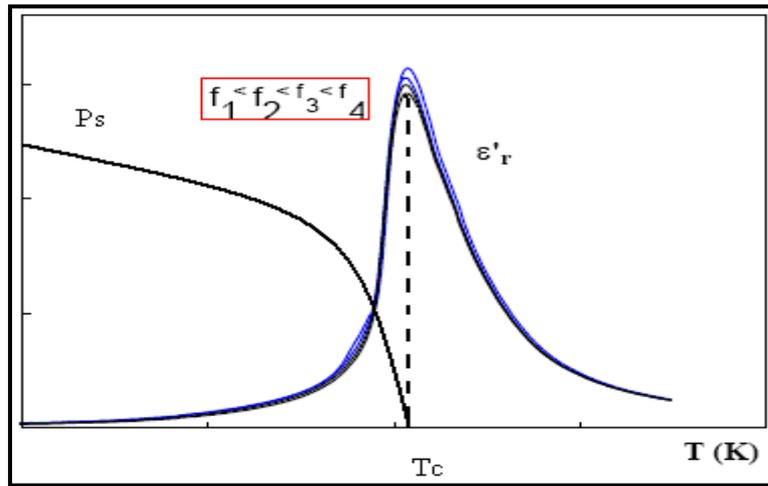


Figure II.8: Evolution thermique de la polarisation spontanée et de la permittivité relative réelle à diverses fréquences

Le graphe représentant $\epsilon''(\omega)$ en fonction de $\epsilon'(\omega)$, dit diagramme de Cole-Cole, est un demi-cercle de rayon $\frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2}$ centre en $(\epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2}; 0)$, (figure II.9)

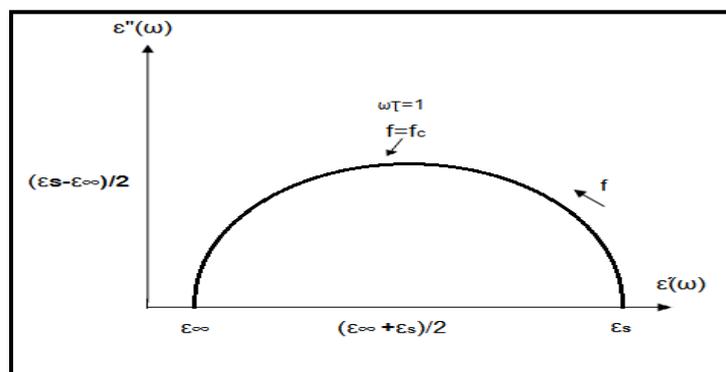


Figure II.9: Diagramme Cole-Cole d'une relaxation de type Debye.

Des études sur les phénomènes de relaxation diélectrique dans différents types de matériaux solides [32], ont montré que souvent la réponse en régime dynamique d'un grand nombre de matériaux s'éloigne considérablement de prédictions du modèle de Debye. A cause de l'inhomogénéité et des environnements différents que peuvent avoir les diverses molécules dans ces milieux ; les dipôles ne sont pas équivalents et la constante de temps τ n'est pas unique et elle doit être définie à l'aide d'une certaine distribution.

b) Modèle de Cole-Cole

L'expression de la permittivité proposée par K.S Cole et R.H.Cole (1941) [33] est :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \tag{II.30}$$

Avec : $0 < \alpha < 1$, ce facteur décrit la distribution des temps de relaxation.

La décomposition de cette relation en partie réelle et en partie imaginaire est donnée ; respectivement par les deux expressions ci- dessous. Le diagramme de Cole- Cole d'une telle relaxation est un arc de cercle centre en dessous de l'axe des $\varepsilon'(\omega)$ et le décalage du centre du demi-cercle renseigne sur la valeur du paramètre de distribution α (Figure18)

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})[1 + (\omega\tau)^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2}]}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha} + 2(\omega\tau)^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2}} \tag{II.31}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})(\omega\tau)^\alpha \sin \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha} + 2(\omega\tau)^\alpha \cos \frac{\alpha\pi}{2}} \tag{II.32}$$

Le diagramme de Cole –Cole d'une telle relaxation est un arc de cercle centre en dessous de l'axe des $\varepsilon'(\omega)$ et les décalages du centre du demi-cercle renseigne sur la valeur du paramètre de distribution α (figure II.10).

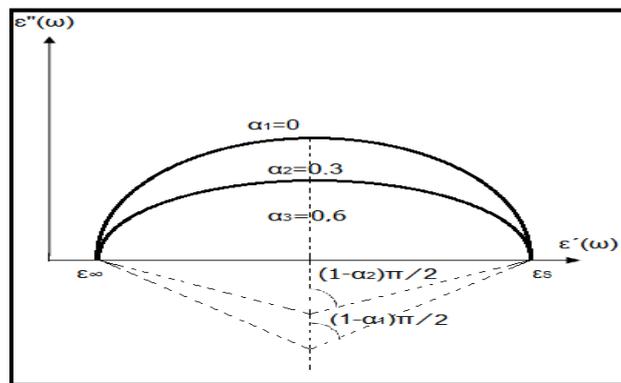


Figure II.10: Diagramme de $\varepsilon''(\omega) = f(\varepsilon')$ d'une relaxation de type Cole-Cole.

c) Modèle de Davidson-Cole

Davidson et Cole [34] ont proposé pour la permittivité l'expression suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \tag{II.33}$$

Avec $0 < \beta < 1$ il décrit l'asymétrie de la distribution des temps de relaxation.

La décomposition de la permittivité en partie en partie réelle et imaginaire donne :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cos(\beta\varphi) \cos(\varphi^{\beta}) \quad (\text{II.34})$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \sin(\beta\varphi) \cos(\varphi^{\beta}) \quad (\text{II.35})$$

Avec :

$$\tan(\varphi) = \omega\tau \quad (\text{II.36})$$

La représentation de Davidson- Cole dans le diagramme de Cole-Cole a la forme d'une demi-poire avec un angle d'inclinaison de $\frac{\beta\pi}{2}$ par rapport a la tangente de la courbe (figure II.11)

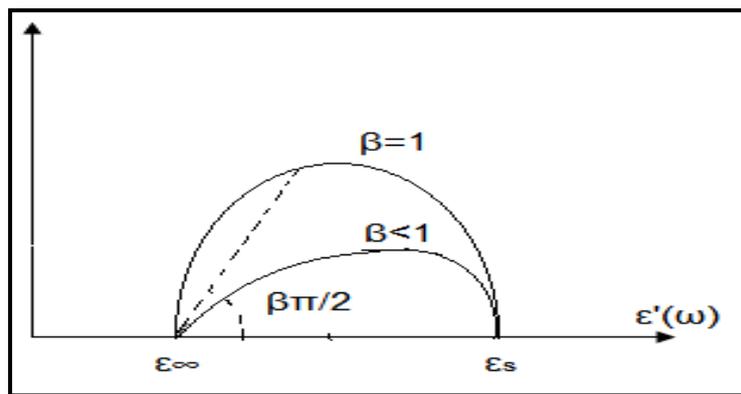


Figure II.11: Diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ pour une relaxation de type Davidson- Cole.

d) Modèle de Havriliak-Negami

Les mesures de permittivité diélectrique relative sur des matériaux polymères peuvent être ajustées en utilisant des modèles empiriques. Le plus utilisé est le modèle d'Havriliak-Negami (Havriliak et al, 1997) [35,36]. Il permet de donner une équation analytique de la permittivité complexe ε en fonction de la pulsation du champ électrique ω .

$\varepsilon(\omega)$ Peuvent être décomposés en une somme de réponses indépendantes suivant le principe de superposition.

Chacune de ces réponses est appelée « relaxation » ou « mode de relaxation ». Dans la gamme de fréquence précisée ci-dessus, il est improbable d'observer sur un même spectre la contribution de plus de 3 relaxations différentes. Pour chacune de ces relaxations, l'équation prédite par le modèle d'Havriliak-Negami est la suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha}]^{\beta}} \quad (\text{II.37})$$

Avec $0 < \alpha \leq 1$ et $0 < \beta \leq 1$ qui sont respectivement les paramètres quantifiant la déviation symétrique et asymétrique de la relaxation par rapport a une relaxation de type Debye

Les expressions de Debye, Cole-Cole et Davidson-Cole sont retrouvées respectivement pour les cas ou :

- $\alpha = 1$ et $\beta = 1$: l'expression de Debye.

- $\beta = 1$ et $0 < \alpha < 1$: l'expression de Cole – Cole.

- $\alpha = 1$ et $0 < \beta < 1$: l'expression de Davidson – Cole.

ω est la pulsation du champ électrique (rad.s^{-1}).

$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$ est la dispersion diélectrique de la relaxation.

τ est le temps de relaxation associé a la relaxation (s).

α est le paramètre donnant la largeur de la distribution des temps de la relaxation.

β est le paramètre de dissymétrie de la distribution des temps de la relaxation.

Cette expression est très utilisée dans les études des relaxations diélectriques observées dans des milieux polymères.

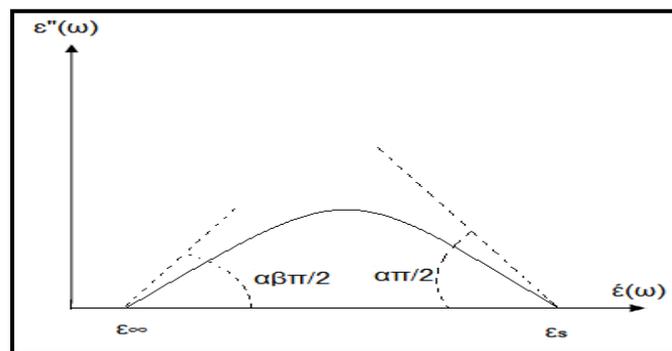


Figure II.12: Diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ correspondant au modèle de Hvriliak et Negami.

Cette expression est très utilisée dans les études des relaxations diélectriques observées dans les milieux polymères. Nous avons vu précédemment qu'un matériau peut avoir plusieurs types de réponses diélectriques, résumées comme suit :

- Réponse de type Debye : Lorsque tous les dipôles le formant ont le même temps de relaxation et le même environnement
- Réponse de type Cole-Cole : Lorsqu'il existe des fluctuations dans l'environnement dans le quel baignent les dipôles créant une distribution des temps de relaxation.
- Réponse de type Davidson-Cole : Lorsqu'a basse fréquence l'environnement se polarise du fait de l'orientation du dipôle. Alors qu'a haute fréquence, l'environnement ne suit plus les dipôles.
- Réponse du type Havriliak-Negami : il s'agit du cas général regroupant les réponses du type Cole-Cole et du type Davidson-Cole.

Conclusion

Nous avons décrit dans une partie de ce chapitre les principales techniques expérimentales qui ont été utilisées pour étudier les propriétés des phases des spinelles. Elles ont été utilisées de façon systématique pour parfaire les investigations des propriétés de matériaux cristallins de différentes symétries.

La diffraction des rayons X permet de donner une description des propriétés microstructurales des spinelles.

La spectrophotométrie UV/visible a été utilisée pour la détermination de l'énergie de gap.

La spectroscopie d'impédance complexe permet de faire une étude sur les paramètres mesurables qui sont la permittivité et la conductivité.

Les caractérisations effectuées ont permis la mise en évidence de la structure spinelle synthétisée et de déterminer ses paramètres physico-chimiques.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

Bibliographie du Chapitre II :

- [21] Pr. Lounis Chekour" Eléments de Diffraction des Rayons x & Travaux Pratiques", (D.E.S Physique - 4ème année), Université Mentouri de Constantine année 2005.
- [22] Kamel Maddouri" Effets des traitements thermiques sur la microstructure et le comportement à la corrosion d'un acier inoxydable de type 309" Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, année 2011.
- [23] Kennour Sadia" Synthèse par technique et caractérisation de compositions diélectriques de formulation $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_{3-x}\text{BaTiO}_3$ " Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, année 2011."
- [24] Mathilde Rieu" Préparation par voie sol-gel et caractérisation d'une cellule complète SOFC sur support métallique poreux" thèse de doctorat, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, année 2009.
- [25] Mlle Dar Kebira Fatma" Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre" Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, année 2013.
- [26] Philippe Galez" Techniques spectroscopiques d'analyse Spectrophotométrie UV/visible" année 2011.
- [27] J. L. Le Quéré, Sémon, "Les couplages Chromatographie en Phase Gazeuse Spectrométrie Infrarouge a transformée de Fourier (CPG/IRTF) dans l'analyse des acides gras d'origine biologique. Analisis Magazine ", vol. 26, n°3, 1998).
- [28] J. R. Macdonald, electrochem and interfacial electrochem, 53, (1974).
- [29] S. Chouaib, Ben Rhaiem, and K. Guidara, "Dielectric relaxation and ionic conductivity studies of $\text{Na}_2\text{ZnO}_2\text{O}_7$ ", Journal of Indian Academy of Sciences, Vol. 34, No. 4, pp. 915-920, July, (2011).
- [30] Mourad Intissar" Généralités sur la conductivité " Sluyters, Recl. Trav. Chem, 1960, 79, 1092.
- [31] A. K. Jonscher, Presentation and interpretation of dielectric data, Thin solid films, 50, 187-204, (1978).
- [32] K. W. Wagner, In: Erklarung die dielektrischen Nachwirkungsvorgange auf Grund Maxwellscher vorsrellungenArchiv fur ElectrochniK. 2, 371-387, (1914)
- [33] K. S. Cole, R. H. J. Cole, Dispersion and absorption in dielectrics. I. Direct current characteristics, J. Chem. Phys. 10, 98-105, (1942).

- [34] D.W. Davidson et R. H. Cole, J. Chem. Phys. 19, 1484, (1951).
- [35] S. Havriliak and S. Negami, J. Pol. Sci: Part C 14, 99, (1966) ; S. Havriliak, S.Negami, Polymer, 8(1), 161, (1967).
- [36] L. Michel, P. Van Hentenryck, "A modeling language for global optimization and its implementation in Newton", Theoretical Computer Science, Vol. 173, n°13-48, (1997).

Chapitre III :

RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III :

RESULTATS ET DISCUSSION

Sommaire

PARTIE A: PREPARATON DES ECHANTILLONS

III. Préparation des échantillons.....	35
III.1. Produits chimiques.....	35
III.1.1. Elaboration des solutions.....	35

PARTIE B: CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS ET INTERPRETATION DES RESULTATS

III.2. Caractérisations par DRX.....	39
III.3.1. Caractérisations optiques.....	42
III.3.1.1. Spectre d'absorption UV/Vis.....	43
III.3.1.2. Détermination du gap optique des films de ZnFe ₂ O ₄ et NiCo ₂ O ₄	46
III.3.2. Caractérisations électriques.....	48
III.3.2.1. Mesures diélectriques.....	48
III.3.2.2. Préparation de l'échantillon.....	48
III.3.2.3. Cellule de mesure et appareillage.....	48
III.3.2.4. Mesures diélectriques.....	49
III.3.2.5. Mesures de l'impédance complexe.....	54

Conclusion

Références bibliographique

PARTIE A: PREPARATON DES ECHANTILLONS**Introduction**

Nous présentons dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales suivies pour préparer nos échantillons. Les produits synthétisés seront identifiés par DRX. L'énergie de gap sera déterminée par spectroscopie visible (UV-visible). Les caractérisations électriques seront effectuées par spectroscopie d'impédance complexe.

III. Préparation des échantillons**III.1. Produits chimiques**

- * Les oxydes utilisés pour la synthèse des matériaux de structure spinelle sont de haute pureté. Les solutions ont été préparées avec une eau distillée de résistivité ($10^4 \text{ M}\Omega\text{cm}$).
- * Les réactifs utilisés dans le présent travail sont des produits commerciaux dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Produit	Formule chimique	Marque	La masse molaire	Pureté
Cobalt II nitrate	$\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Biochem chemopharma	291.02	99%
Nitrate de nickel	$\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	290.81	98%
Nitrate de Zinc	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	panreac	297.47	98-102%
Nitrate de fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	404	99%
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	SIGMA- ALDRICH	46.07	99.8%

Tableau III.1 : Liste des produits chimiques utilisés dans la synthèse.

III.1.1. Elaboration des solutions**a) NiCo_2O_4**

La solution de NiCo_2O_4 est préparée à partir des sels métalliques : nitrate de nickel et nitrate de cobalt. La figure III.2 suivante illustre les principales étapes de préparation :



Figure III.1 : Solution de nitrate de cobalt obtenu à partir de la méthode sol gel.

Le protocole expérimental adapté consiste en un mélange de quantités de nitrate de nickel et nitrate de cobalt dans l'éthanol (97%). Le mélange est maintenu sous agitation (345 tr/pm) pendant 1 heure à la température 60°C jusqu'à la formation du gel de couleur rose clair. Les gels sont en suite, séchés à 120°C pendant 14 heures après quoi, un xérogel de couleur noir se forme. La dernière étape du processus consiste à une calcination à 600 °C pendant 1 heure. La poudre ainsi obtenue est homogénéisée par broyage dans un mortier. La figure III.2 schématise le mode opératoire de la synthèse ainsi décrite :

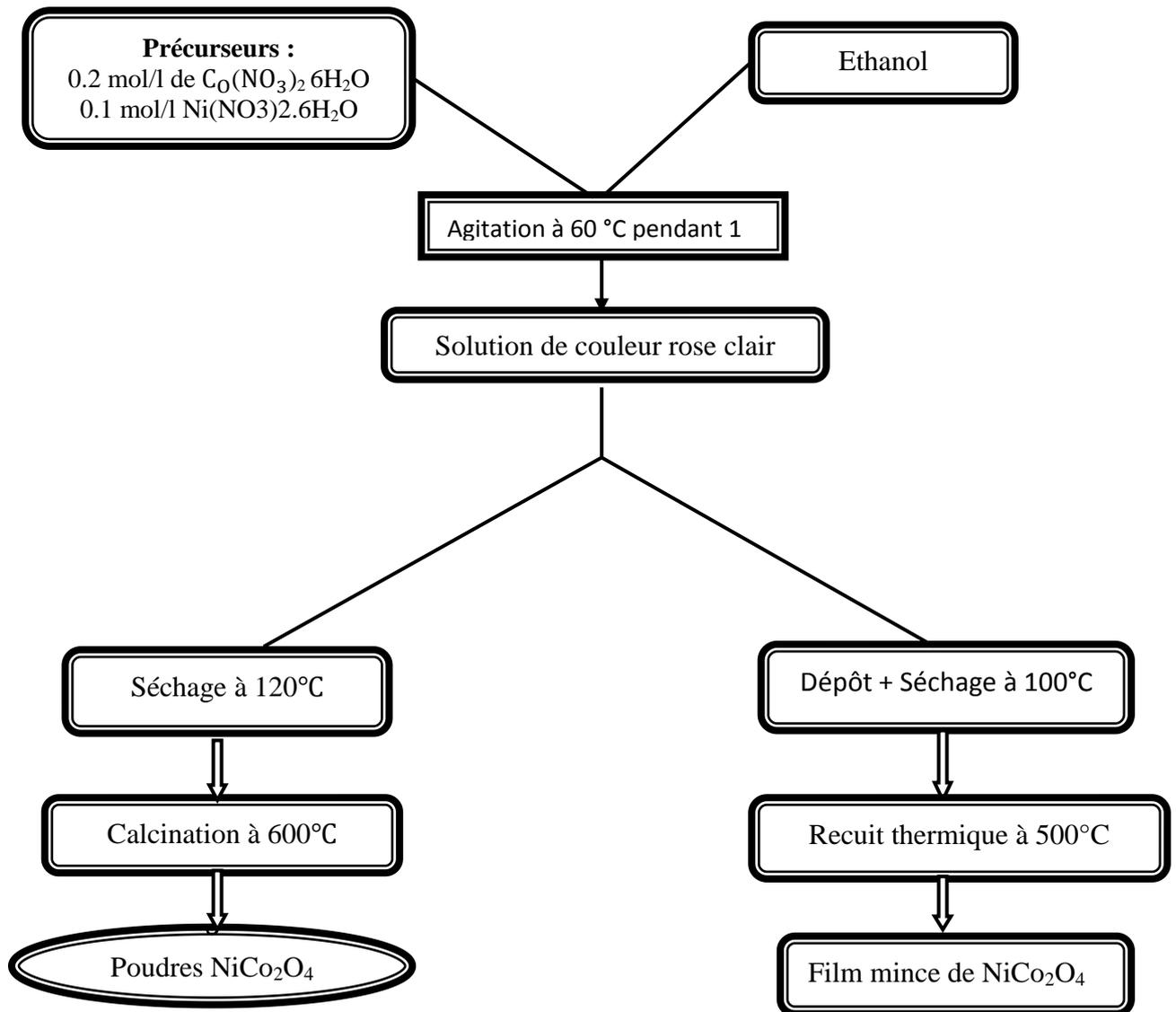


Figure III.2: Protocole d'élaboration de la phase NiCo_2O_4 .

b) ZnFe_2O_4

La solution de ZnFe_2O_4 est préparée à partir des sels métalliques : nitrate de Zinc et nitrate de fer. La figure suivante illustre les principales étapes de préparation :



Figure III.3 : Solution de ferrite de Zinc obtenu à partir de la méthode sol gel.

Le protocole expérimental adapté consiste en un mélange de quantités dans l'éthanol (97%). Le mélange est maintenu sous agitation (345 tr/pm) pendant 1 heure à la température 60°C jusqu'à la formation du gel. Les gels sont en suit, séchés à 120°C pendant 14 heures après quoi. La dernière étape du processus consiste à une calcination à 600 °C pendant 1 heure. La poudre ainsi obtenue est homogénéisée par broyage dans un mortier. La figure III.4 schématise le mode opératoire de la synthèse, ainsi décrite :



Figure III.4: Protocole d'élaboration de la phase ZnFe₂O₄.

**PARTIE B: CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS ET INTERPRETATION
DES RESULTATS**

Les phases préparées à savoir les spinelles NiCo_2O_4 et ZnFe_2O_4 ont été Caractérisées par DRX, UV/Visible et Spectroscopie d'Impédance Complexe.

III.2. Caractérisations par DRX

Les produits finaux obtenus ont été analysé par DRX. Cette analyse radiocristallographique a été réalisée sur un diffractomètre automatisé de type BRUKER AXS D8 utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le matériau à analyser est placé dans un porte-échantillon. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante entre 1 et 70° en 2θ .

Les figures ci dessous représentent les spectres de diffraction X des échantillons étudiés. Les raies relatives à la phase spinelle ont été indexées dans le système cubique (groupe spatiale $\text{Fd}3\text{m}$).

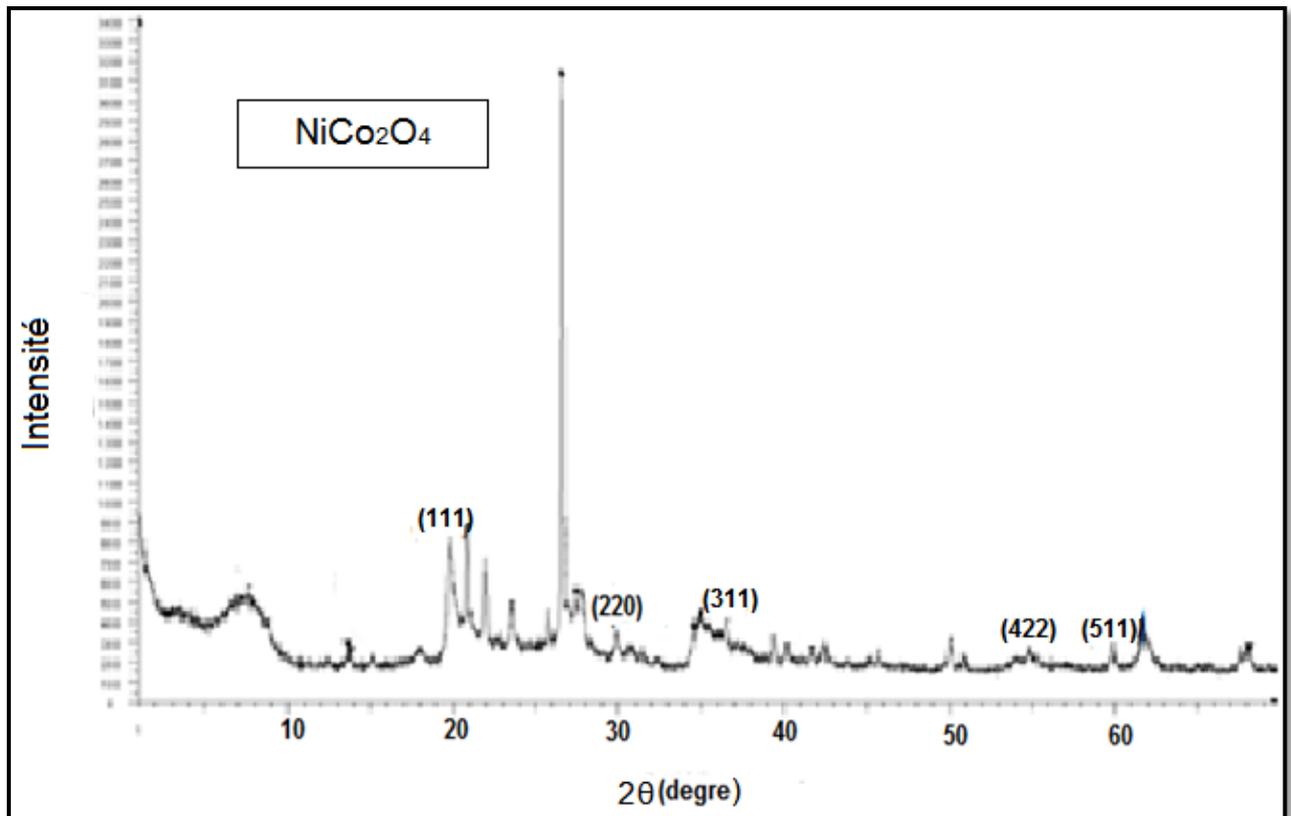


Figure III.5: Spectre de diffraction-X de l'échantillon NiCo_2O_4 .

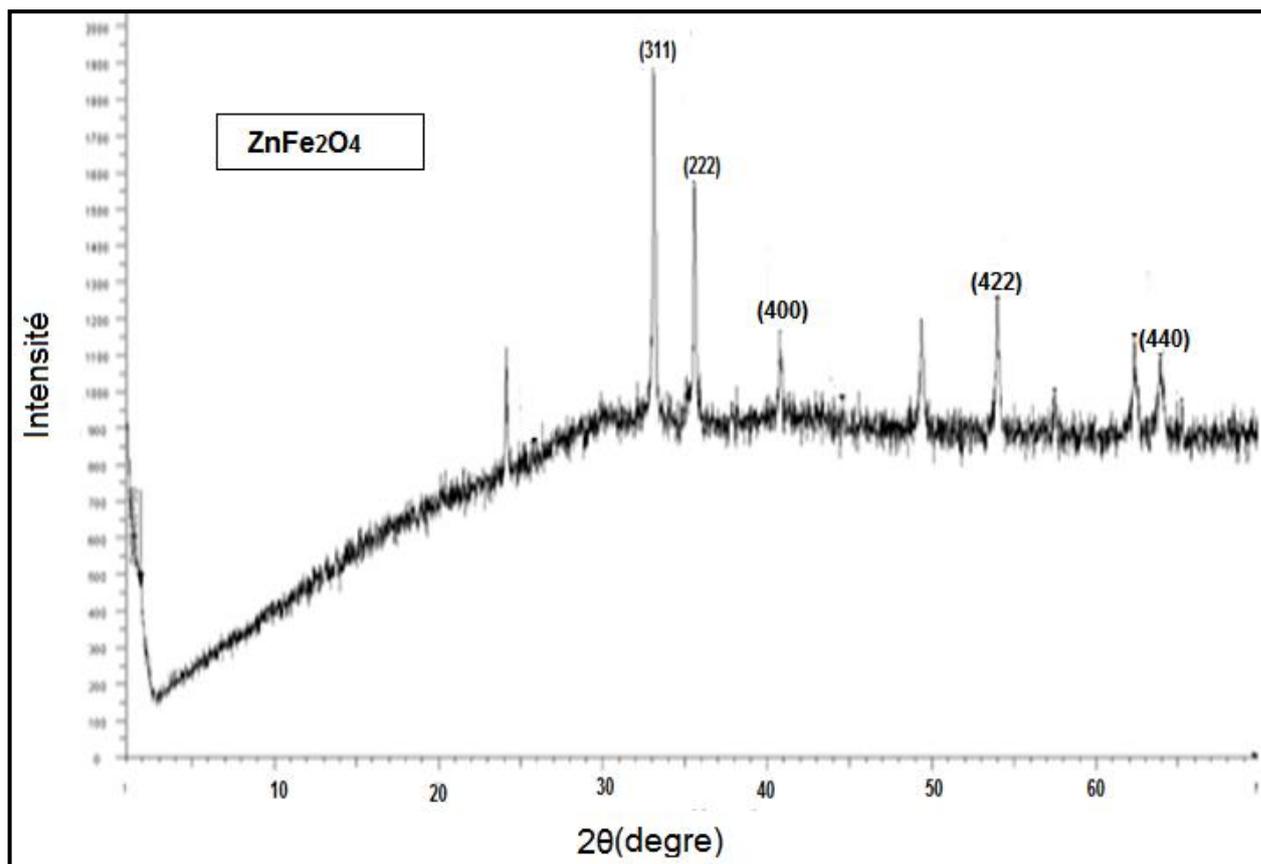


Figure III.6: Spectre de diffraction-X de l'échantillon ZnFe_2O_4 .

Le paramètre de maille de la structure spinelle, a_0 , a été déterminé à partir de la distance entre les principaux plans réticulaires $d_{(hkl)}$. Le tableau III.2 regroupe les résultats cristallographiques obtenus pour NiCo_2O_4 et ZnFe_2O_4 .

	NiCo_2O_4	hkl	ZnFe_2O_4	hkl
$d_{(hkl)}$	4.48636	111	2.702	311
	2.98911	220	2.52004	222
	2.56722	311	2.20918	400
	1.67325	422	1.69661	422
	1.54317	511	1.45416	440
Paramètre de maille a_0 (Å°)	8.19		8.61	

Tableau III.2: Paramètres cristallographiques calculés sur NiCo_2O_4 et ZnFe_2O_4 élaborés par voie sol gel.

III.3. Caractérisations optiques et électriques

Cette partie de notre travail consiste à évaluer les propriétés diélectriques et optiques de nos matériaux :

- a) Les paramètres optiques obtenus par UV/Visible sont :
 - L'énergie de gap optique E_g (eV),
 - L'absorption $A(\%)$.
- b) Les paramètres électriques obtenus par spectroscopie d'impédance complexe sont:
 - La conductivité électrique σ (S.m⁻¹),
 - La permittivité relative ϵ_r .

Ceci est schématisé dans le diagramme suivant :

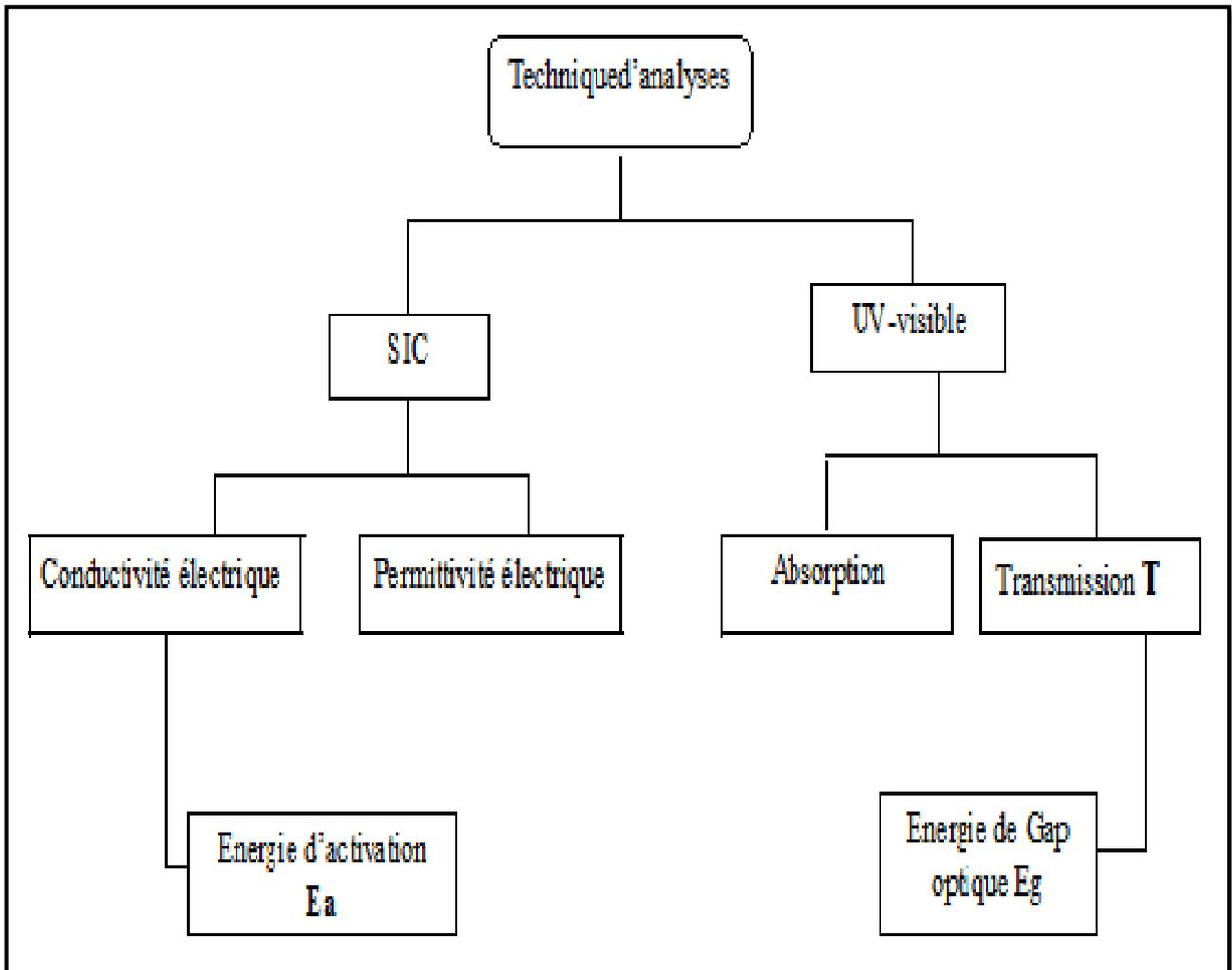


Figure III.7 : Diagramme des techniques d'analyses utilisées.

III.3.1. Caractérisations optiques

Les propriétés optiques de NiCo_2O_4 et ZnFe_2O_4 ont été obtenues sur des couches préparées par la technique « dip-coating » dont on donnera un aperçu dans ce qui suit :

a) Le trempage-tirage ou Dip-coating

Cette méthode à tremper le substrat dans la solution et à retirer à vitesse constante. Notants qu'elle permet le dépôt sur les deux faces du substrat dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. L'ensemble de ses éléments est représenté sur la figure ci dessous :

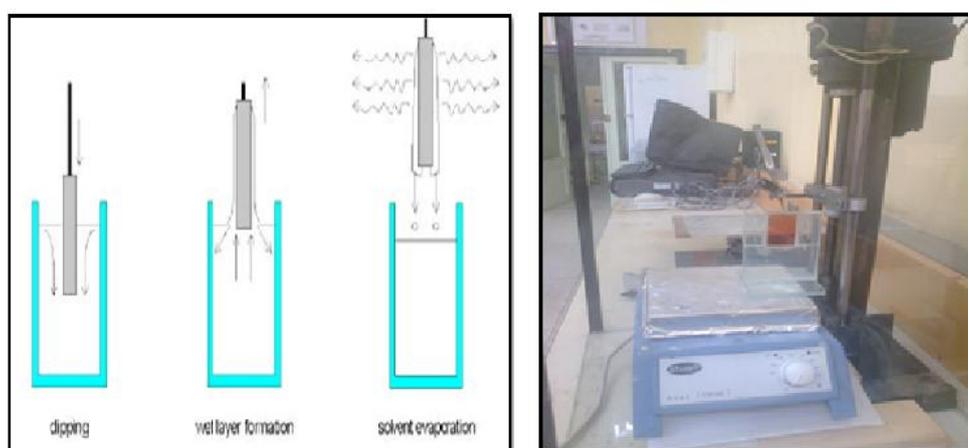


Figure III.8: Montage « dip-coating ».

La technique de trempage ou « Dip-coating » est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux :

b) Paramètre de dépôt

- Pression, Humidité atmosphérique.
- Température ambiante.
- Vitesse $V = 50 \text{ mm/min}$
- Solution : $C = 0.1 \text{ mol/l}$.
- Substrat : Verre pyrex.
- Temps d'émersion : $t = 2 \text{ min}$.
- Temps de suspension : $t = 5 \text{ min}$.

c) Dispositif d'élaboration Dip-coating

L'échantillon suspendu par une pince est plongé, puis retiré lentement du récipient à une vitesse constante (50 mm/mn) grâce à un réglage approprié du potentiomètre pilotant le moteur à courant continu.

La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon : une fois le substrat immergé, on le laisse dans la solution quelques secondes pour se stabiliser avec la surface du liquide. Après tirage elle est maintenue immobile pendant (5 min) pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils [37].

d) Séchage et recuit

Les films du gel d'oxyde, suspendus verticalement sur des portes échantillon, étaient séchés à 100 °C dans un four pendant 15 min. Le recuit des couches minces se fait à températures 500 °C avec un pas de 100°C, pendant 15 min.

III.3.1.1. Spectre d'absorption

L'absorption de la lumière est le phénomène de diminution de l'énergie de l'onde lumineuse lors de sa propagation dans une substance.

Elle résulte de la transformation de l'énergie de l'onde en énergie interne de la substance ou en énergie d'émission secondaire ayant une autre composition spectrale et autres directions de propagation (cas de la photoluminescence).

L'absorption de la lumière peut produire :

Le réchauffement de la substance,

L'ionisation des atomes et des molécules,

La création de porteurs libres dans les matériaux semi conducteurs...

Un spectre d'absorption est caractéristique de la substance traversée par le rayonnement lumineux [38].

Les propriétés optiques des films minces de ZnFe₂O₄ et NiCo₂O₄ élaborés par la technique Dip-coating, ont été déterminées à partir de la mesure de d'absorption dans la gamme de 200-900nm.

Le dispositif expérimentale utilisé dans ce travail est un spectromètre UV-visible de marque Shimadzu UV-1650 pc à double faisceaux, les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde 200-900 nm.



Figure III.9: spectrophotomètre Shimadzu UV-1650pc.

Les mesures UV-visible ont été faites en substrat à température ambiante en utilisant une cellule de verre de 1 cm de parcours optique.

L'utilité de la spectroscopie UV-Visible est nécessaire pour la détermination de l'énergie de gap optique E_g , ainsi que l'absorption de nos matériaux.

Resultats de mesure

Les spectres d'absorption dans l'UV-Visible en fonction de la longueur d'onde de deux échantillons, déposés sur des plaques de pyrex par la technique Dip-coating, sont présentés sur la figure III.10. et III.11

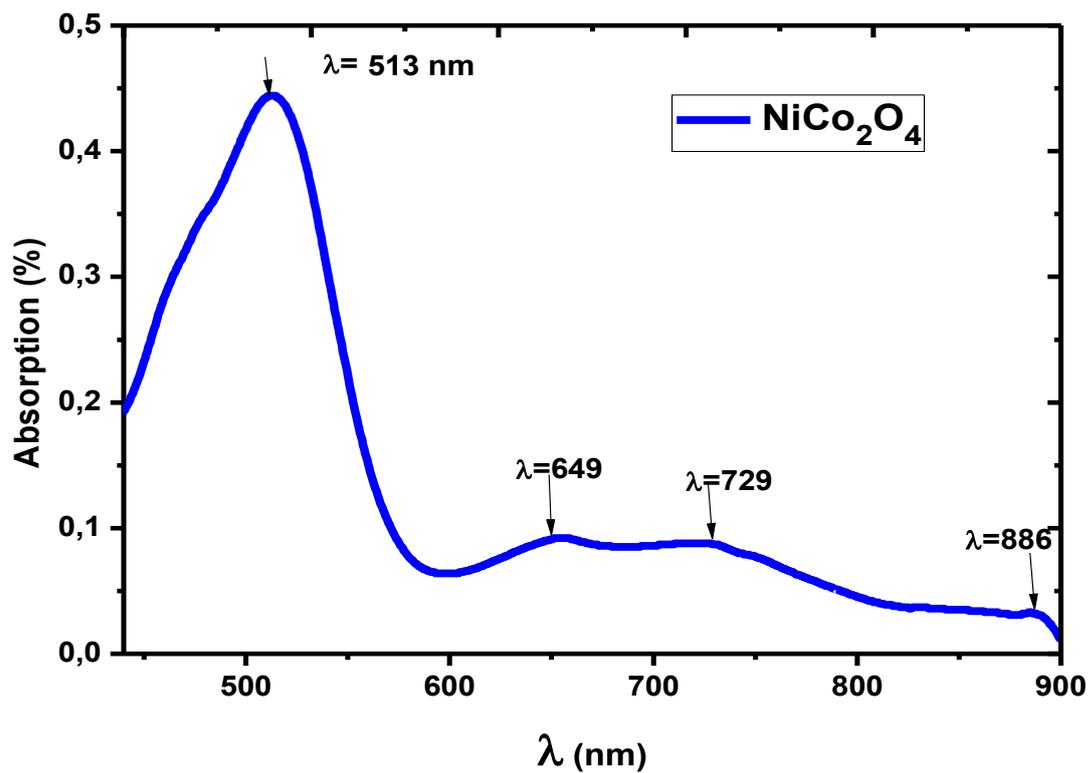


Figure III.10: Spectre d'absorption de l'échantillon NiCo₂O₄.

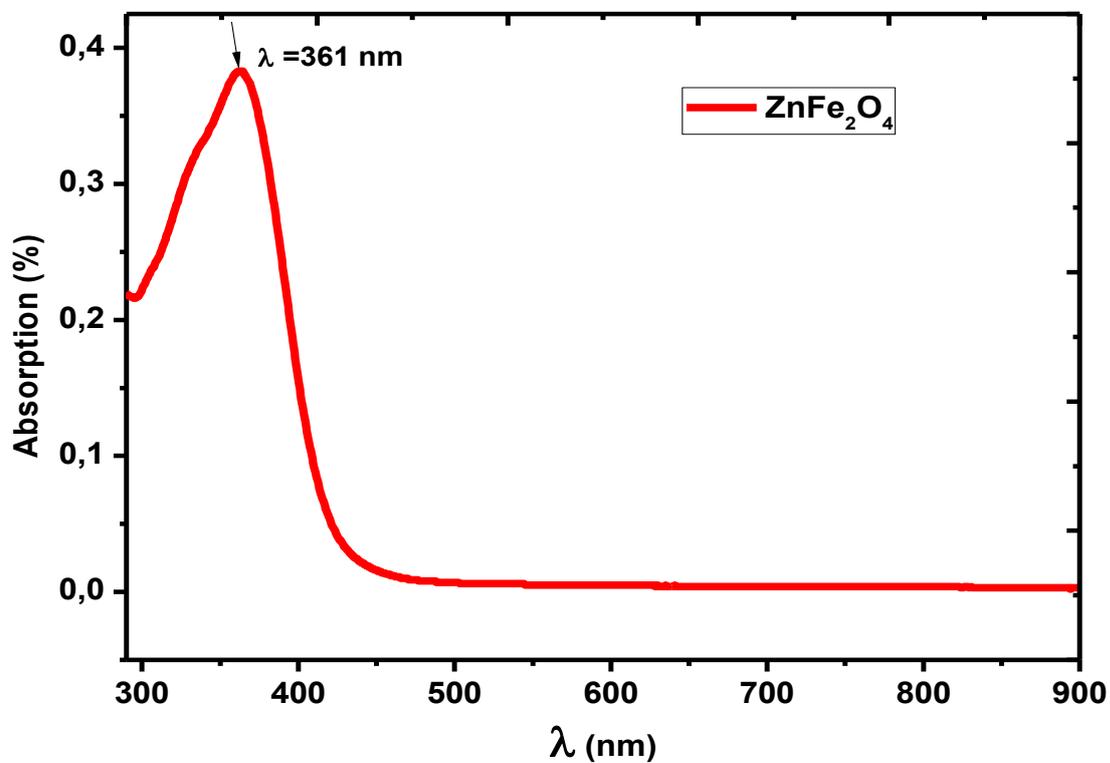


Figure III.11: Spectre d'absorption de l'échantillon ZnFe₂O₄.

Les spectres d'absorption UV-Visible présentent des absorptions dues au fer et au cobalt dans des proportions relatives variables influençant la couleur du spinelle. Les bandes d'absorption à 513, 649, 729, environ sont attribuées au Co^{2+} en coordination tétraédrique. Les bandes à 361 nm environ sont quand à elles dues au Fe^{2+} et coordination tétraédrique.

III.3.1.2. Détermination du gap optique des films de ZnFe_2O_4 et NiCo_2O_4

La transition d'un électron excité de la bande de valence à la bande de conduction qui correspond à l'absorption peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur. Pour des matériaux cristallins, le coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon $h\nu$, dans le cas d'une transition directe, s'exprime de la manière suivante :

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

Où : A^* est une constante dépendant du matériau considéré.

La densité optique $(OD)^2$ est définie comme étant le $\log(100/T)$ ou T est le taux de transmission et elle est proportionnelle au coefficient d'absorption. Si on porte alors sur un graphe $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite ou le gap optique du semi conducteur [37].

Les figures III.12 et III.13 montrent la variation de la densité optique en fonction de l'énergie pour les deux échantillons.

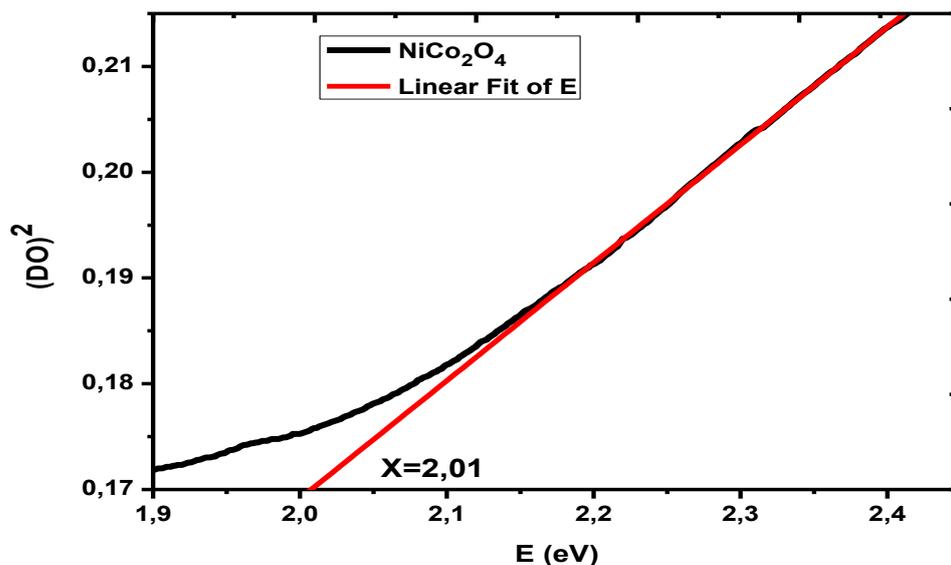


Figure III.12: Evolution de $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ pour NiCo_2O_4 .

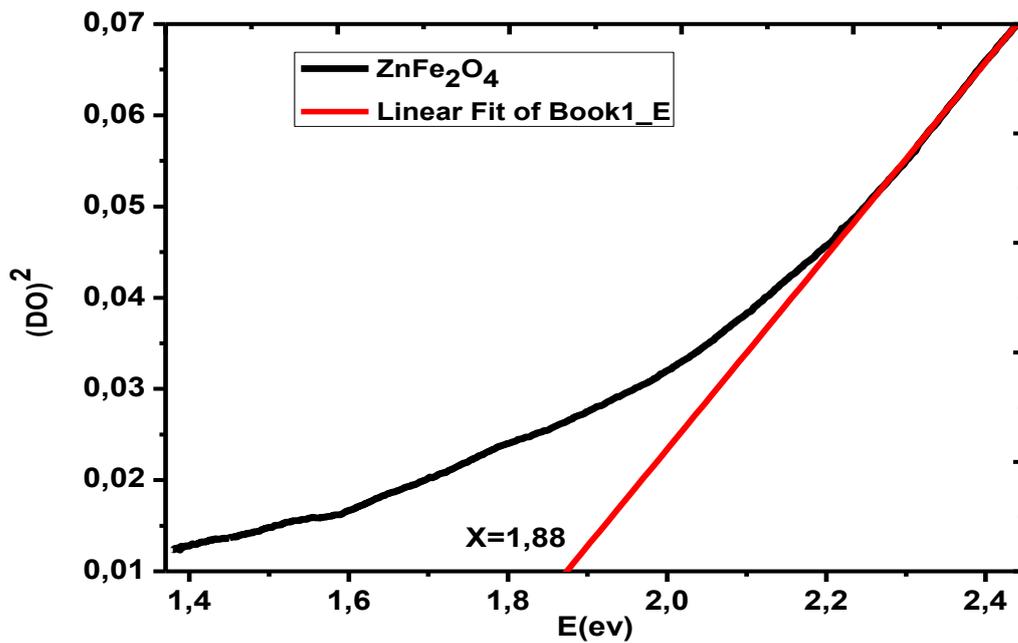


Figure III.13: Evolution de $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ pour $ZnFe_2O_4$.

Les valeurs de l'énergie de gap E_g des transitions directe des l'échantillon $ZnFe_2O_4$ et $NiCo_2O_4$ sont rassemblées dans le tableau suivant :

L'échantillon	E_g (eV)
$NiCo_2O_4$	2.01
$ZnFe_2O_4$	1.88

Tableau III.3: résumé les valeurs des gaps optiques obtenus pour $NiCo_2O_4$ et $ZnFe_2O_4$.

Le gap optique E_g de ces échantillons peut être obtenue en traçant la courbe $(OD)^2$ en fonction de l'énergie E_g , en extrapolant la portion droite à l'axe d'énergie. Les valeurs du gap optique déterminées pour nos échantillons sont 2.01eV et 1.88eV pour $NiCo_2O_4$ et $ZnFe_2O_4$ respectivement.

Conclusion

Un matériau est semi-conducteur si son énergie de gap optique E_g à température ambiante est comprise entre 1eV et 4eV. Après une étude des propriétés optiques, on conclut que $NiCo_2O_4$ et $ZnFe_2O_4$ sont des bons matériaux semi-conducteurs.

III.3.2. Caractérisations électriques

III.3.2.1. Mesures diélectriques

Les mesures diélectriques sont basées sur la détermination des propriétés électriques d'un matériau soumis à l'action d'un champ électrique alternatif \vec{E} de fréquence variable. L'orientation des dipôles et l'étude de leurs mouvements sous l'effet d'un champ alternatif permettent d'avoir des informations sur leurs degrés de liberté et sur le temps de relaxation de leurs orientations. Dans ce but, l'échantillon à étudier est utilisé comme diélectrique d'un condensateur, dont on mesure les différentes caractéristiques telles que la capacité, le facteur de dissipation et la conduction. Ces mesures sont réalisables :

- Dans une large gamme de fréquences (100 Hz -100KHz) et permettent de suivre la variation de la polarisation en fonction du champ électrique.
- En fonction de la température et permettent d'étudier la variation thermique de la constante diélectrique.

On peut atteindre par ces mesures, la valeur de ϵ'_r (permittivités relatives réelles), de ϵ''_r (permittivités relatives imaginaires).

III.3.2.2. Préparation de l'échantillon

Les mesures diélectriques sont réalisées sur des échantillons sous forme de disques de diamètre et de d'épaisseur connus.

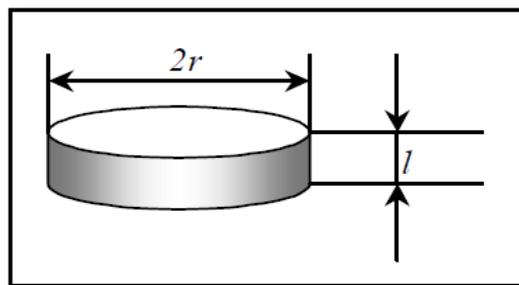


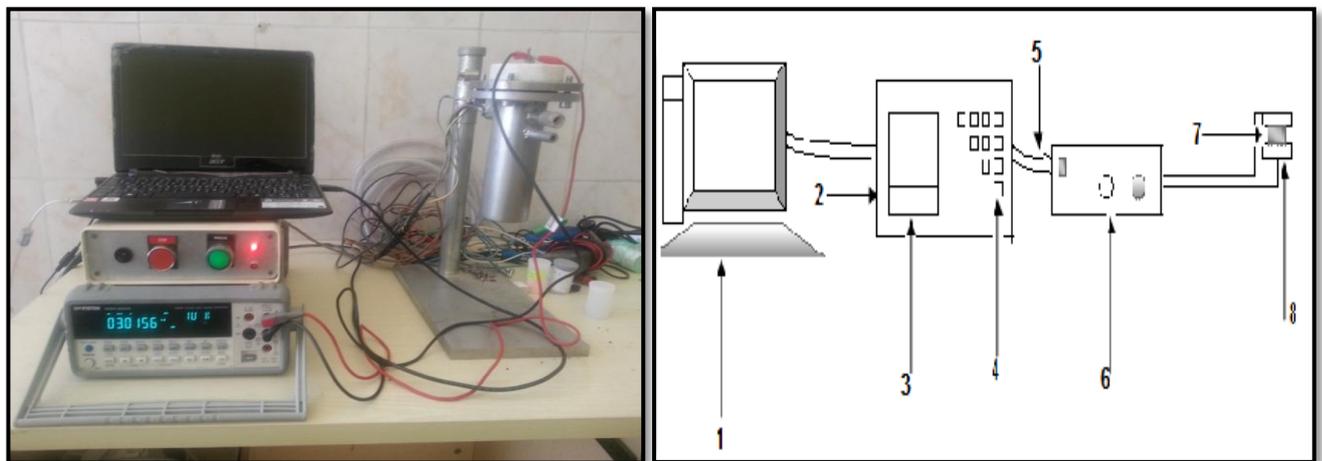
Figure III.14: Pastille.

III.3.2.3. Cellule de mesure et appareillage

C'est une technique physico-chimique permettant d'étudier les propriétés électrique à l'aide d'une impédance -mètre de type GW Instek, en mesurant la conductivité électrique et la permittivité en variant la température et la fréquence.

L'appareil que nous avons utilisé comporte une cellule de test entre deux électrodes, ou est placé l'échantillon, l'électrode de garde (en acier) chauffés par des résistances similaires pour éviter le gradient de température. Elle est déterminée à partir de la mesure de la résistance (R) au moyen d'un Ohm-mètre dans le domaine de température (300 – 600 K) selon la méthode des deux pointes alignées. La température des deux « pointes » est mesurée au moyen d'un thermocouple.

Le dispositif de mesure est représenté par la figure III.13



- | | | |
|------------------------|------------------------|------------------|
| 1: ordinateur | 4: boutons de commande | 7: l'échantillon |
| 2: impédance-mètre | 5: fils de l'appareil | 8: électrode |
| 3: tableau d'affichage | 6: four | |

Figure III.15: le montage expérimental de mesure.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- gamme de température : 285 à 500K.
- gamme de fréquence: 100 Hz à 100KHz
- vitesse de chauffe et de refroidissement : 5 K.mn⁻¹.

Toutes ces mesures ont été effectuées au Laboratoire de synthèse et catalyse de l'université Ibn Khaldoun Tiaret.

III.3.2.4. Mesures diélectriques

a) Conductivité électrique

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, donc à permettre le passage d'un courant électrique.

La valeur de la conductivité électrique σ est donnée par la relation d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \text{Exp} (-E_a / K_b T) \quad (\text{III.2})$$

Où :

- * σ_0 représente une constante,
- * K_b est la constante de Boltzmann, ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ j K}^{-1}$)
- * E_a est l'énergie d'activation,
- * T est la température en degré Kelvin [39].

La linéarisation de l'équation (III.2) donne :

$$\ln \sigma = (\ln \sigma_0 - E_a / k_b T) \quad (\text{III.3})$$

$$E_a = 0,198 \times \text{pente}. \quad (\text{III.4})$$

Les valeurs de conductivité sont représentées sur un diagramme d'Arrhenius qui présente la variation de $\log(\sigma)$ en fonction de $1000/T$. Par comparaison à l'expression précédente, cette variation est attendue linéaire. L'énergie d'activation est déduite de la pente de droite.

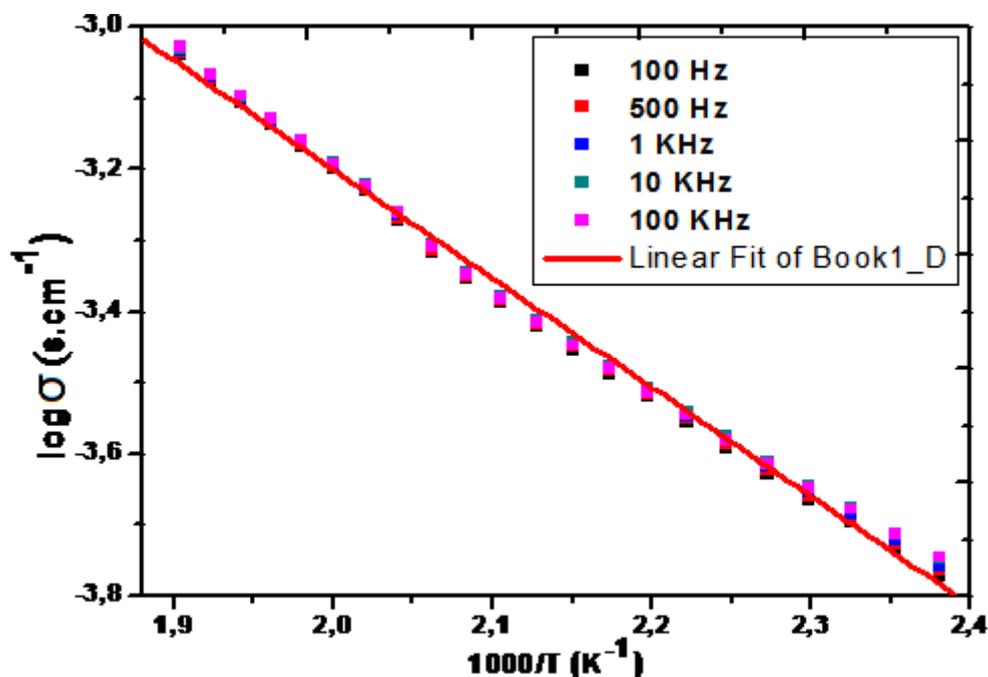


Figure III.16: La pente de la courbe d'Arrhenius de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de température pour NiCo_2O_4 .

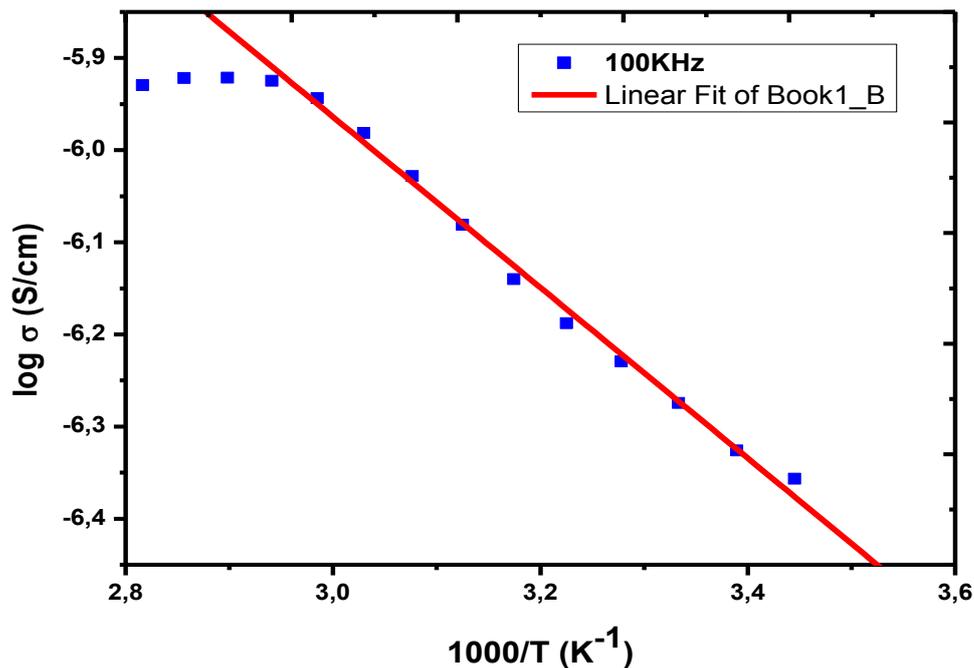


Figure III.17: Evolution du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de température pour ZnFe_2O_4 .

b) Calcul de l'énergie d'activation

La linéarisation de l'équation III.2 permet de déterminer, à partir de la courbe d'Arrhenius de la conductivité électrique, les énergies d'activation consignées dans le tableau III.4.

Echantillon	E_a (eV)
NiCo_2O_4	0.30
ZnFe_2O_4	0.21

Tableau III.4: Energies d'activation des échantillons étudiés.

L'augmentation de σ avec la température révèle un comportement semi-conducteur classique, propriété exigée en photocatalyse. A température ambiante, σ voisine de $10^{-3.16} 10^{-6.27} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

La variation de $\log \sigma$ en fonction de $1000/T$ élucide une évolution monotone, la conductivité électrique se fait selon la direction de prolongement des octaèdres ou des tétraèdres.

c) Permittivité

Les figures illustrent les variations en température et en fréquence des permittivités relatives réelles ϵ_r' et imaginaire ϵ_r'' pour chaque échantillon.

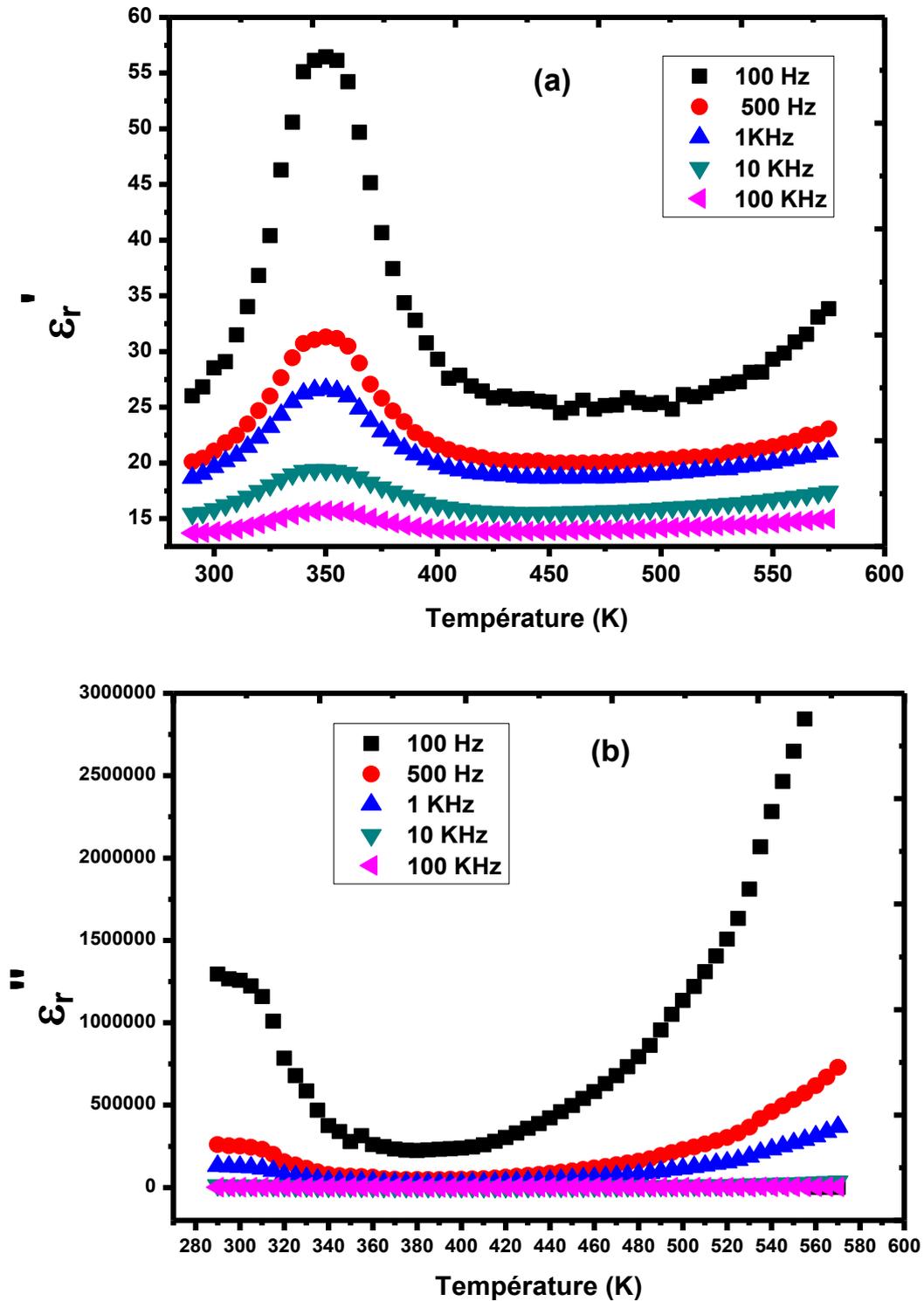


Figure III.18: Evolution de la permittivité réelle ϵ_r' et imaginaire ϵ_r'' pour NiCo₂O₄

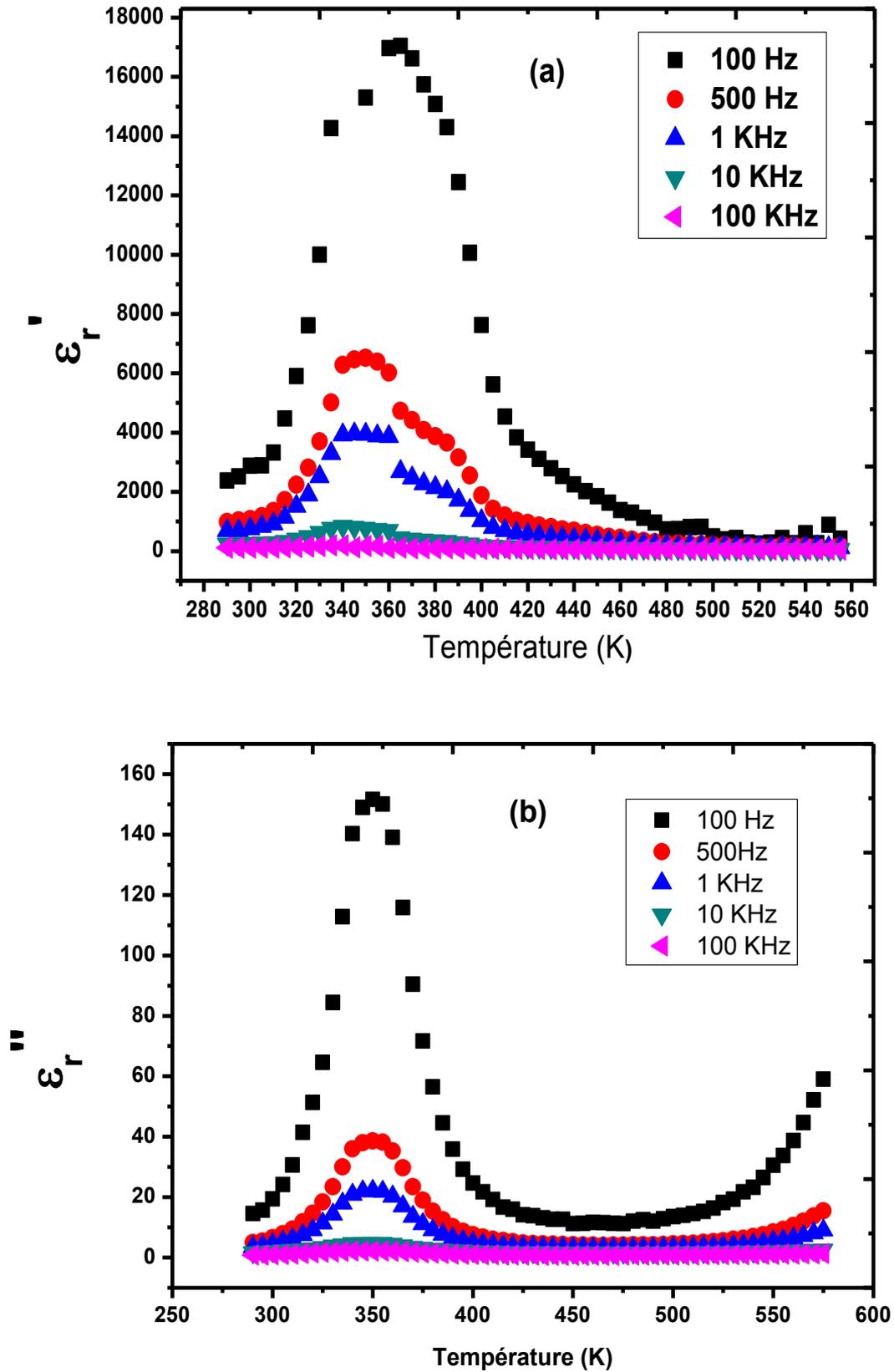


Figure III.19: Evolution de la permittivité réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r pour ZnFe₂O₄

Pour NiCo_2O_4 , le maximum de la permittivité ϵ'_r est caractérisé par un pic à $T=350\text{K}$ donc qui ne varie pas avec la fréquence.

Pour ZnFe_2O_4 , le maximum de la permittivité ϵ'_r est caractérisé par des pics à $T=363\text{K}$, 350K et 345K donc la température du maximum de ϵ'_r varie avec la fréquence. On note un pic de ϵ''_r à la température 350K

Dans la gamme de température $[300\text{K}-350\text{K}]$ nous observons une augmentation très importante de la permittivité en fonction la fréquence.

III.3.2.5. Mesures en Spectroscopie d'Impédance Complexe

Les mesures d'impédances complexes ont été faites au sein de Laboratoire de synthèse et catalyse de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret. Elles ont été effectuées entre 285K et 450K en balayant un domaine de fréquence de 12Hz à 200KHz avec une tension de 1000mV .

a) Conductivité électrique

Les évolutions en fonction de la fréquence, de la partie imaginaire de la conductivité pour des températures allant de 285K à 450K , sont représentées dans les figures ci-dessous et les autre figures .

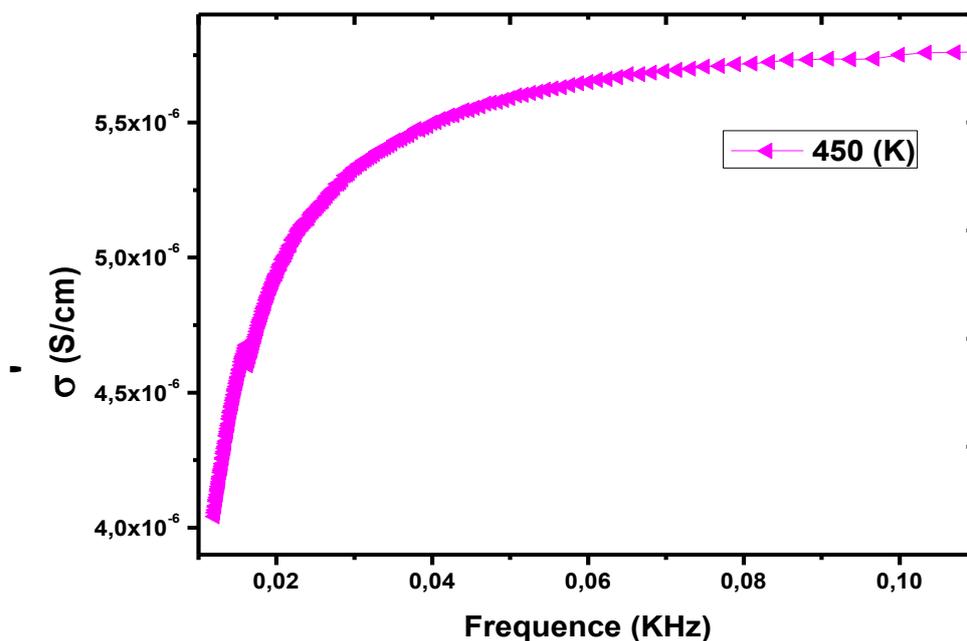


Figure III.20: Variation de conductivité σ'_r en fonction de fréquence pour NiCo_2O_4

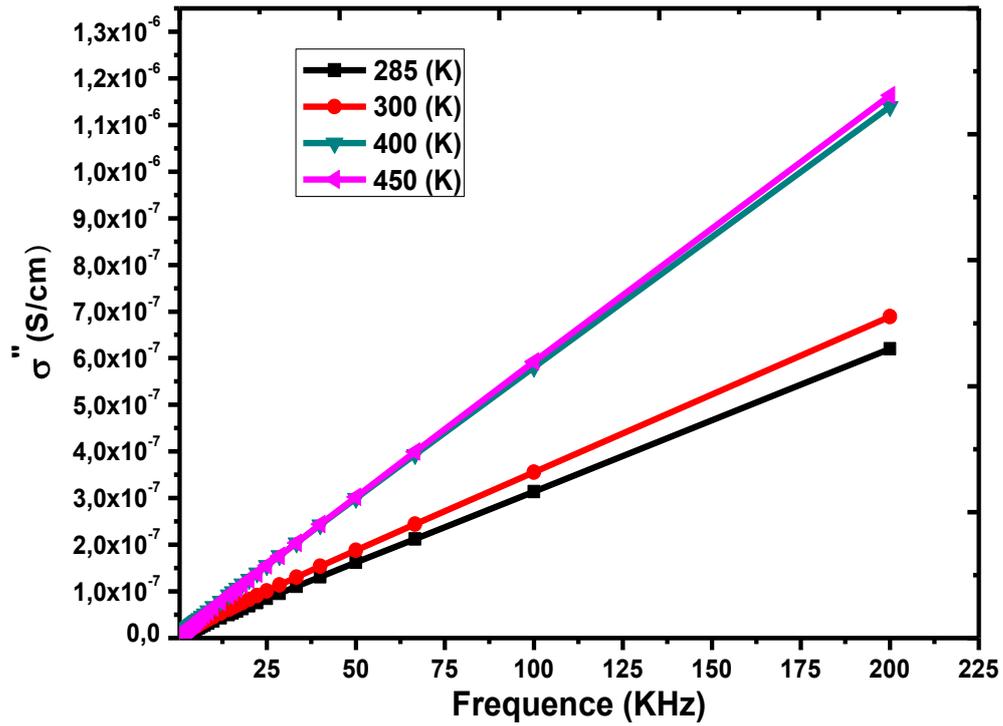


Figure III.21: Variation de conductivité σ''_r en fonction de fréquence pour $NiCo_2O_4$

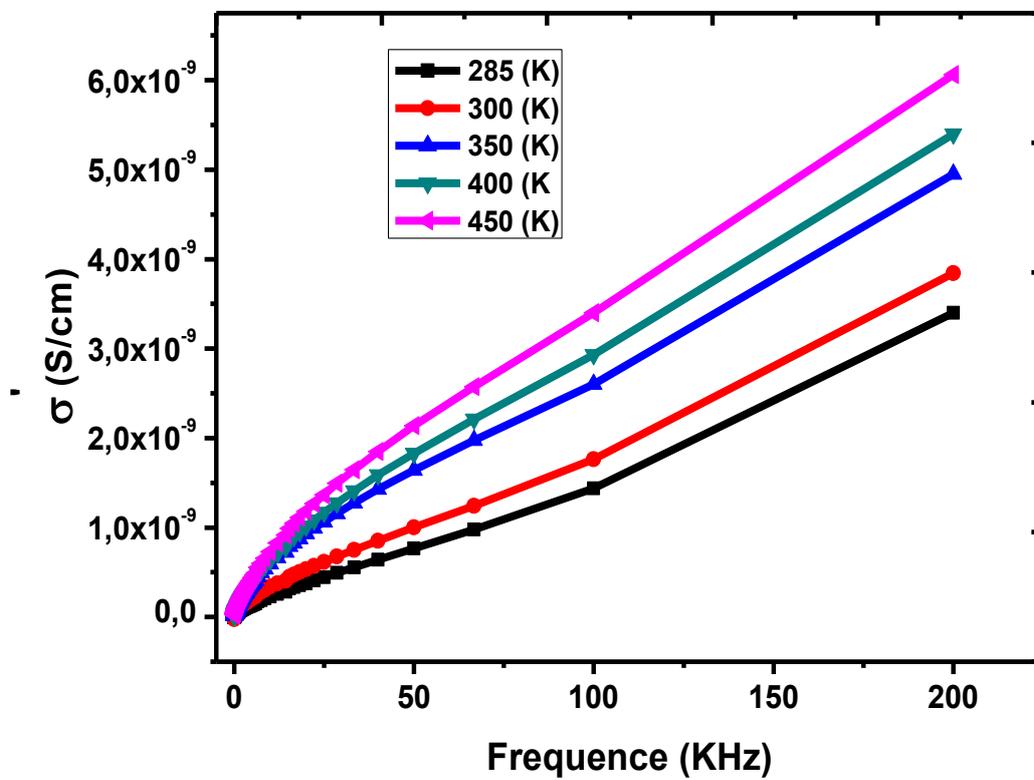


Figure III.22: Variation de conductivité σ'_r en fonction de fréquence pour $ZnFe_2O_4$.

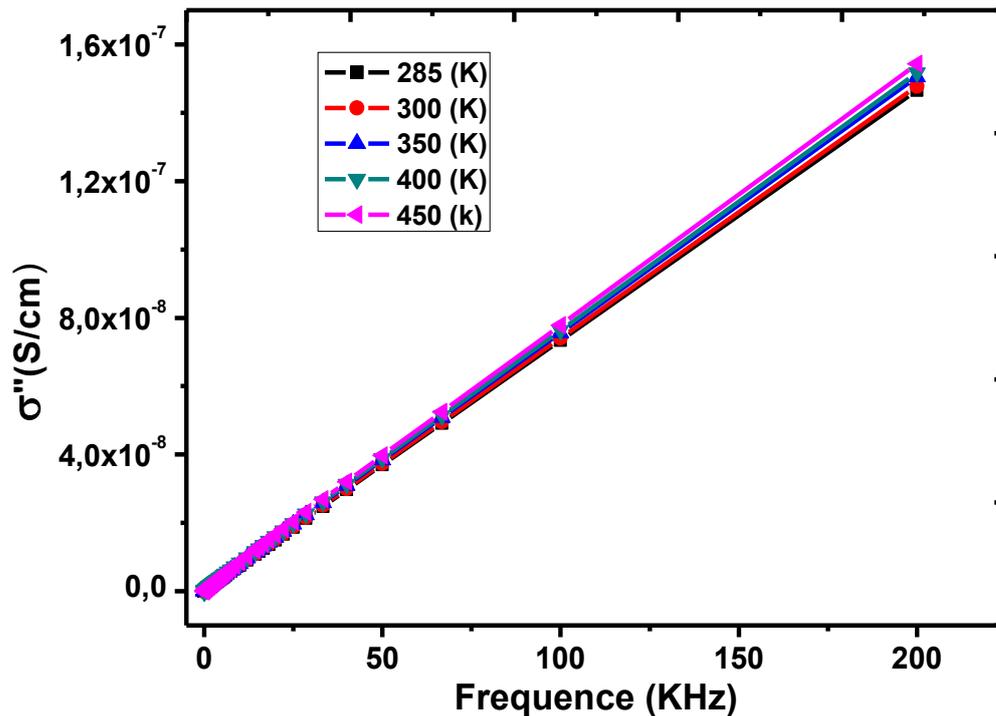


Figure III.23: Variation de conductivité σ'' en fonction de fréquence pour ZnFe_2O_4 .

Pour une température fixe et pour tous les échantillons les parties réelles et imaginaires de la conductivité augmentent en fonction de la fréquence.

Pour NiCo_2O_4 , on note que pour les températures 285 et 300K d'une part les températures 400 et 450K, les évolutions de la partie imaginaire de la conductivité sont presque les mêmes. Les courbes obtenues sont presque des droites

Pour ZnFe_2O_4 la partie imaginaire de la conductivité varie aussi de façon linéaire en fonction de la fréquence, on remarque que cette variation est indépendante de la température. La partie réelle de la conductivité e augmente en fonction de la température pour une même fréquence, ceci caractérise un processus thermiquement activé

b) Diagramme de Nyquist

Diagramme de Nyquist représenté par la composante imaginaire de l'impédance Z'' en fonction la composante réelle Z' .

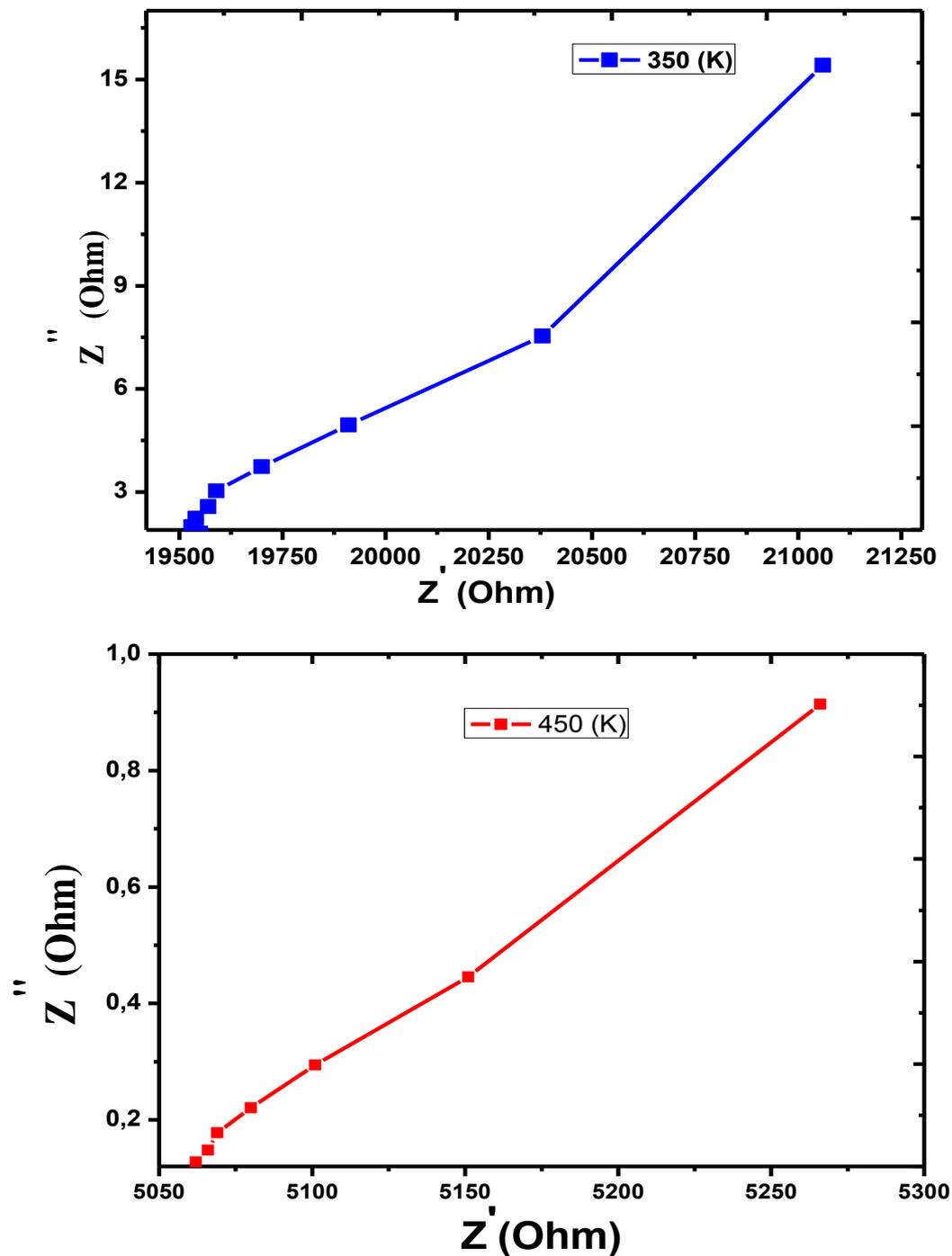


Figure III.24: variation de partie imaginaire de l'impédance complexe Z'' en fonction la partie réelle Z' pour NiCo_2O_4 .

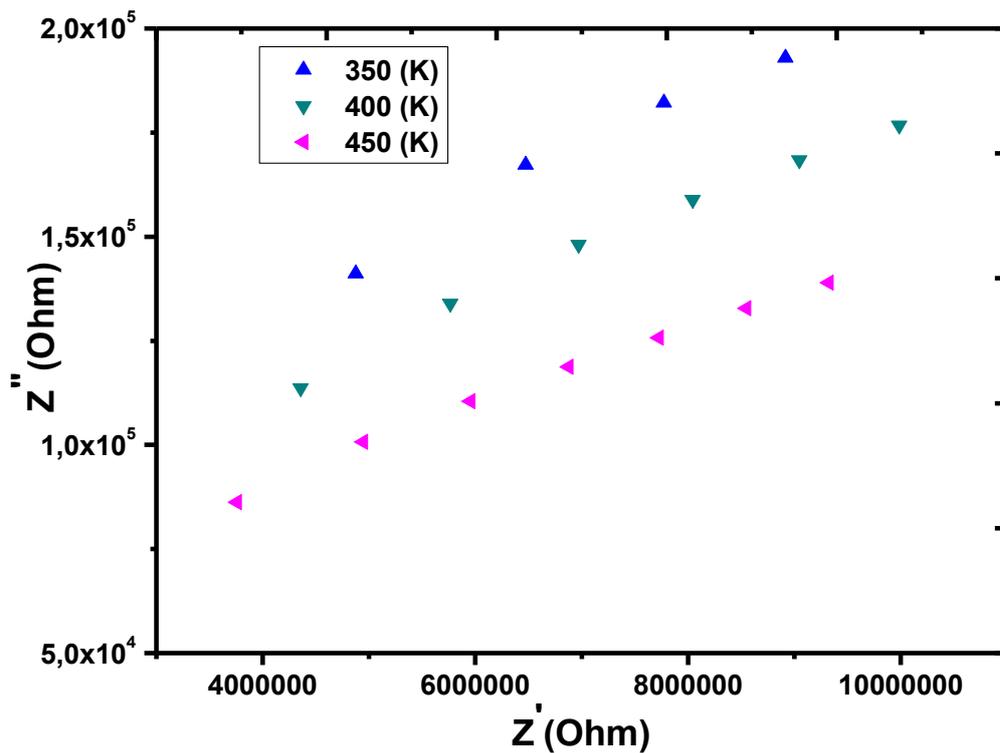


Figure III.25: variation de partie imaginaire de l'impédance complexe Z'' en fonction la partie réelle Z' pour $ZnFe_2O_4$.

On peut diviser ces diagrammes en deux régions distinctes :

- 1) Région I : on observe un demi-cercle capacitif plus ou moins bien résolu, cette réponse est attribuée au transfert de charge.
- 2) Région II : évolution linéaire.

D'après l'évolution de la partie imaginaire d'impédance en fonction de la partie réelle, le circuit équivalent des phases spinelles étudiés est composé d'une résistance et d'un condensateur en parallèle.

c) Fonction diélectrique

Les figures illustrent les variations en fréquence et en température des permittivités relatives réelles ϵ_r' et imaginaire ϵ_r'' pour chaque échantillon.

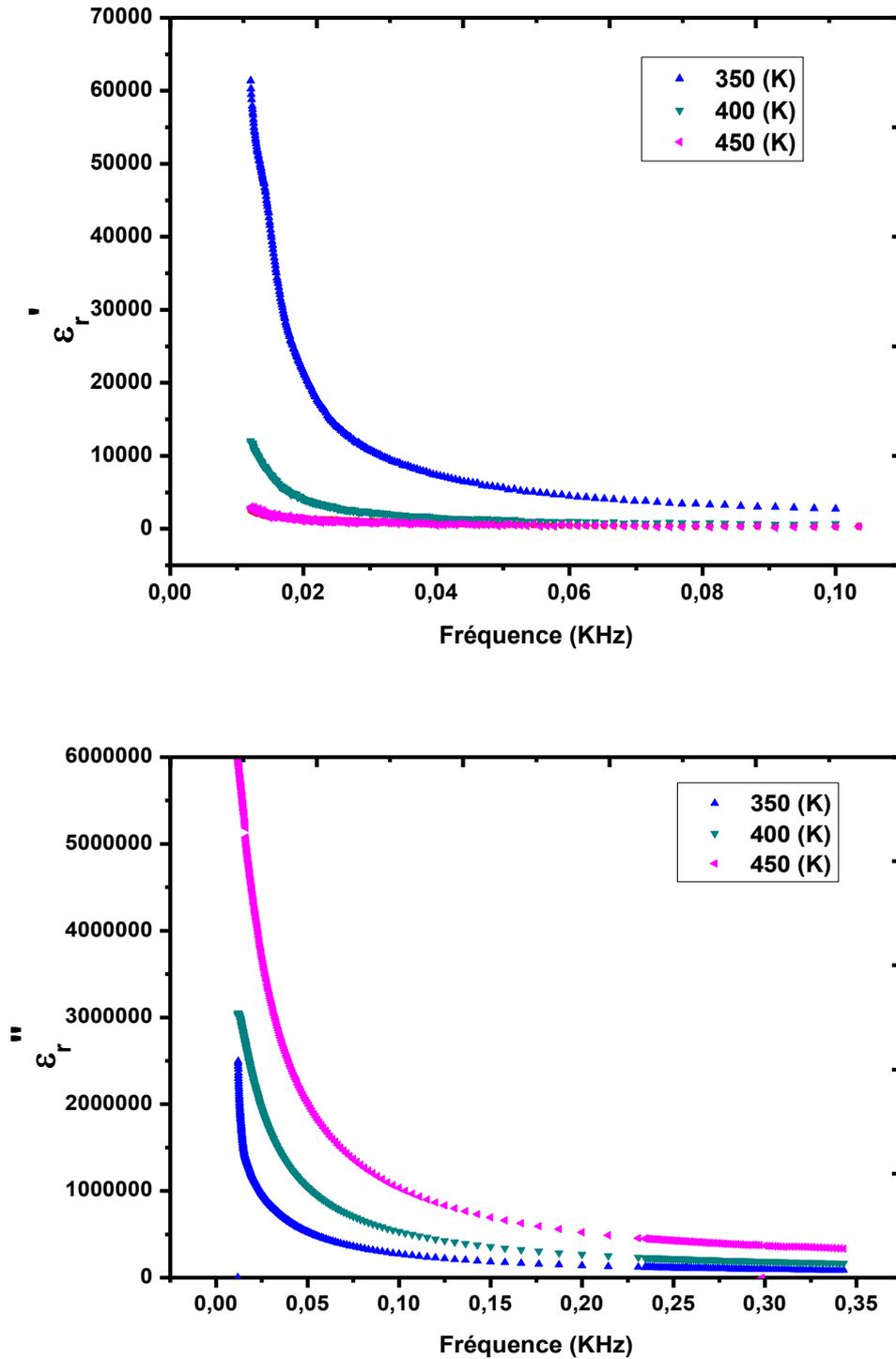


Figure III.26: Evolution de la permittivité réelle ϵ_r' et imaginaire ϵ_r'' en fonction fréquence

Différentes températures pour NiCo_2O_4 .

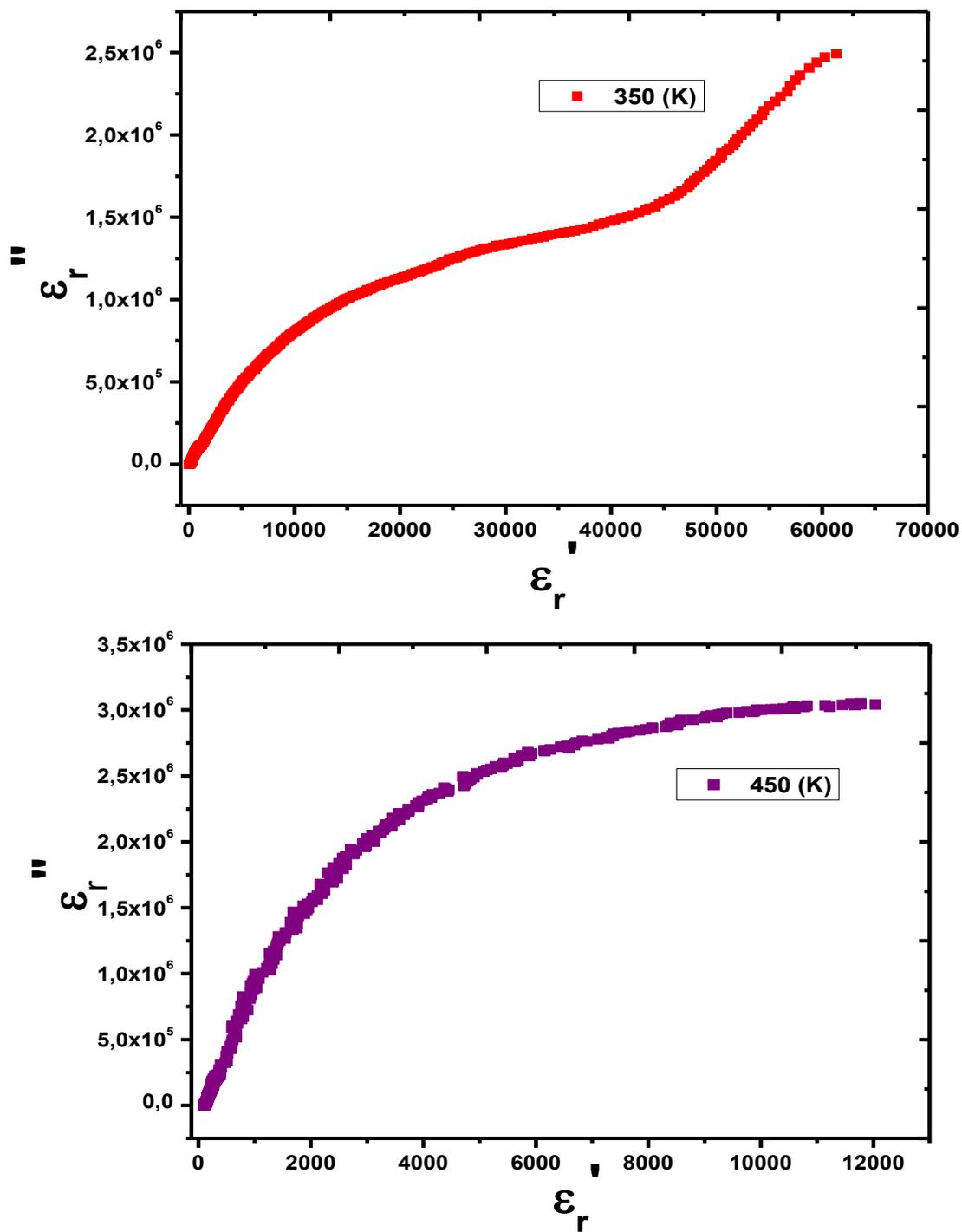


Figure III.27: Evolution de la permittivité imaginaire ϵ_r'' en fonction de permittivité réelle ϵ_r' à différentes températures pour NiCo_2O_4 .

On constate à 350K la formation de deux demi cercles et un demi cercle à la température de 450K.

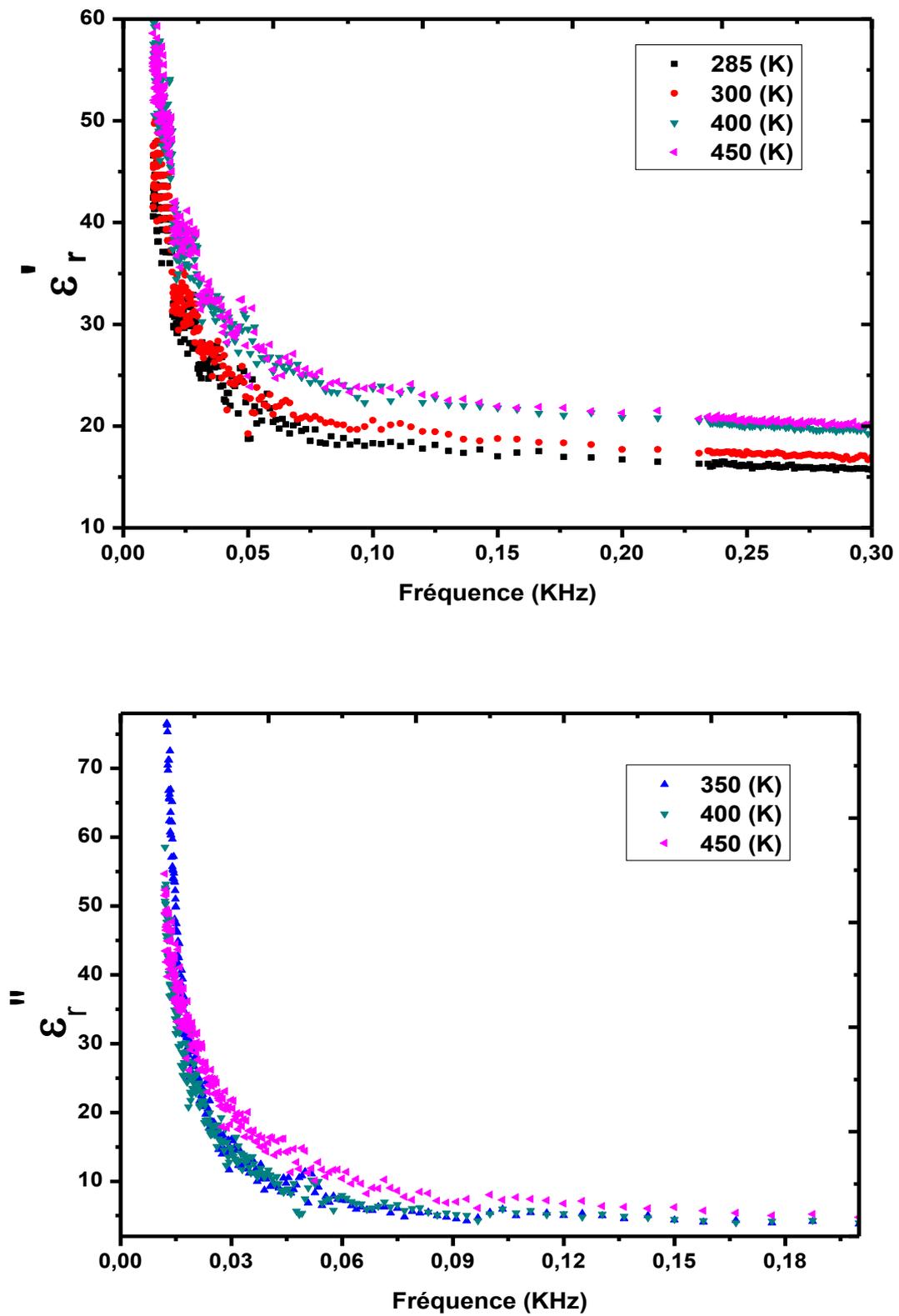


Figure III.28: Evolution de la permittivité réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r en fonction fréquence à différente température pour $ZnFe_2O_4$

D'après ces figures, on constate que :

- 1) les permittivités diminuent en fonction de la fréquence pour une température fixe ;
- 2) les permittivités augmentent en fonction de la température pour une fréquence fixe.

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons préparé, par voie sol-gel, diverses compositions (cobaltite de nickel et ferrite de zinc)

- Les propriétés physiques et chimiques dépendent largement de la mise en forme de l'échantillon et de sa méthode d'élaboration. Dans le cas des propriétés diélectriques, la préparation du matériau permet d'optimiser les propriétés pour les applications éventuelles, notamment, dans le domaine d'électronique. Ces propriétés étudient dans un large domaine de température et de fréquence pour divers comportements
- L'étude par D.R.X. sur poudres à température ambiante a permis de contrôler la pureté des différentes compositions et de limiter leur domaine d'existence.
- spectrophotométrie UV/visible utilisé pour la détermination l'énergie de gap.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

Bibliographe du Chapitre III :

[37] Ammari Abdelkader " Synthèse et caractérisation des sol-gels d'oxyde d'étain dopé Aluminium" Mémoire de master, Université Ibn Khaldoun- Tiaret, Année 2012.

[38] B. Balland ; Optique géométrique : Imagerie et instruments ; 1^{er} édition 2007 ; PPUR presses polytechniques.

[39] F. Yakuphanoglu; Electrical conductivity, optical and metal-semiconductor contact properties of organic semiconductor based on MEH-PPV/fullerence blend; Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (2008) 949-954.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

CONCLUSION GENERALE

- Au cours de ce travail, nous avons préparé, par voie sol gel deux composés de la famille spinelle de formule générale **NiCo₂O₄** et **ZnFe₂O₄**.

- L'étude par D.R.X. sur poudres à température ambiante a permis de contrôler la présence de ces matériaux et des traces d'impuretés.

- Les réflexions apparaissant dans les diffractogrammes ont été indexées par isotopie aux phases de structure spinelle et de formule AB₂O₄. En effet, la symétrie cubique observée est caractéristique de ce type de matériaux.

- L'étude des propriétés électriques dans un large domaine de température a révélé un comportement semi-conducteur et l'exploitation des résultats a permis le calcul de l'énergie d'activation pour le processus de conduction.

- Un comportement de photo activité est mis en évidence dans ces composés par spectrophotométrie UV/Visible. Ces derniers absorbent la lumière dans la gamme visible ($\lambda = 513$ nm et 360 nm), ce qui les rend intéressants pour des applications en photocatalyse, par la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

- Afin d'obtenir des matériaux de structures connues, pouvant être synthétisés par des méthodes simples et disponibles, présentant des propriétés semi-conductrices et absorbant en visible, il serait intéressant de se fixer les perspectives suivantes pour nos prochaines études :

- élaborer des phases de structure spinelle AB₂O₄ avec une très grande pureté.

- procéder à d'autres méthodes d'investigations qui permettraient de cerner les propriétés électriques des compositions étudiées.