



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  
ANNEXE SOUGUEUR

**MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES**

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Par :

Amiri Lakhdar  
Boceiri Mokhtar  
Boulakhras Abdelhak

**THÈME**

*Etude structurale et caractérisation spectroscopique  
des oxydes mixte de type Spinelle*

*Soutenue publiquement le :*

*11/ 11/2020*

*Devant le Jury composé de:*

Mr. BOUSMAHA Mohamed	Université de Tiaret	Président
Mr. KHARROUBI Abdelmalek	Université de Tiaret	Examineur
Mr. KHARROUBI Bachir	Université de Tiaret	Examineur
Mr. MAHI Khaled	Université de Tiaret	Encadreur
Mr. MOSTEFA Rabah	Université de Tiaret	Co encadreur

**PROMOTION 2019 /2020**

# Remerciements

La réalisation de ce mémoire de fin d'étude a été possible grâce à plusieurs personnes à qui nous voudrions présenter et témoigner toute notre gratitude.

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, nous voudrions remercier notre encadreur pour ses conseils et qui a grandement facilité notre travail et qui nous apporte son soutien moral et intellectuel tout au long de notre démarche

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leur propositions .

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

**La liste est longue.....Merci à tous**

# TABLE DES MATIÈRES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>01</b>
<b>CHAPITRE I: Généralités sur les oxydes mixtes</b>	
<b>I-1 Introduction</b>	<b>02</b>
<b>I-2 Généralités sur les oxydes mixtes</b>	<b>03</b>
I-2-1 Les pyrochlores	03
I-2-2 Les pérovskites	04
I-2-3 Les spinelles	05
<b>I-3 La structure spinelle</b>	<b>06</b>
<b>I-4 Propriétés des matériaux spinelles</b>	<b>09</b>
I-4-1 Propriétés magnétiques	09
I-4-2 Propriétés optoélectroniques	10
I-4-3 Propriétés électroniques	11
I-4-4 Propriétés optiques	11
<b>I-5 Domaines d'applications</b>	<b>11</b>
<b>I-6 Conclusion</b>	<b>13</b>
<b>Références</b>	<b>14</b>

## **CHAPITRE II: Méthodes expérimentales de caractérisations**

<b>II-1</b>	<b>Introduction</b>	<b>16</b>
<b>II-2</b>	<b>Diffraction des rayons X</b>	<b>17</b>
<b>II-2-1</b>	<b>Analyse de la courbe de diffraction X</b>	<b>18</b>
<b>II-2-2</b>	<b>Avantages de l'analyse par cette technique</b>	<b>19</b>
<b>II-2-3</b>	<b>Inconvénient de l'analyse par cette technique</b>	<b>20</b>
<b>II-3</b>	<b>Spectroscopie ultraviolet-visible</b>	<b>20</b>
<b>II-3-1</b>	<b>Principe de fonctionnement</b>	<b>22</b>
<b>II-4</b>	<b>Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)</b>	<b>23</b>
<b>II-5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>27</b>
	<b>Références</b>	<b>28</b>

## **CHAPITRE III: Résultats et discussions**

<b>III-1</b>	<b>Introduction</b>	<b>29</b>
<b>III-2</b>	<b>Synthèse des oxydes <math>MA_2O_4</math> par combustion de solution (SCS)</b>	<b>30</b>
<b>III-3</b>	<b>Caractérisation des oxydes spinelle <math>MA_2O_4</math> (M= Ba, Ca)</b>	<b>32</b>
<b>III-3-1</b>	<b>Caractérisation par diffraction de rayon X</b>	<b>32</b>
<b>III-3-1-a</b>	<b>Taille des grains</b>	<b>36</b>
<b>III-3-1-b</b>	<b>Paramètre de maille</b>	<b>36</b>

<b>III-3-2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)</b>	<b>38</b>
<b>III-3-3 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible</b>	<b>39</b>
<b>Références</b>	<b>43</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>46</b>

## *Liste des figures du chapitre I*

*Figure I-1: Représentation de la structure cristalline des pyrochlores.*

*Figure I-2: La structure cristalline des pérovskites.*

*Figure I-3: Représentation simplifiée de la structure cristalline du spinelle  $MgAl_2O_4$ .*

*Figure I-5: La structure spinelle.*

*Figure I-6: Environnement de l'atome d'oxygène*

*Figure I-7: Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.*

*Figure I-8: Représentation simplifiée du diagramme de bande.*

## *Liste des figures du chapitre II*

- Figure II-1: Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices.*
- Figure II-2: Variation de l'intensité (I) en fonction de l'angle d'incidence ( $2\theta$ ).*
- Figure II-3: Représentation schématique de principe du spectromètre ultraviolet-visible monofaisceau.*
- Figure II-4: Spectre UV-visible d'une molécule.*
- Figure II-5: Niveau d'énergie lors d'excitation électronique.*
- Figure II-6: Le spectre électromagnétique.*
- Figure II-7: Le spectre de domaine infrarouge.*
- Figure II-8: Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF.*
- Figure II-9: Variation d'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde.*

### *Liste des figures du chapitre III*

*Figure III-1: Organigramme de synthèse des poudres par la méthode de (SCS).*

*Figure III-2: Cycle thermique de calcination des poudres.*

*Figure III-3: Diffractogramme de la poudre  $BaAl_2O_4$  calcinée pendant 5 h à  $900^\circ C$ .*

*Figure III-4: Diffractogramme de la poudre  $CaAl_2O_4$  calcinée pendant 5 h à  $900^\circ C$ .*

*Figure III-5: Structures cristallographiques du  $MAI_2O_4$ : (a)  $BaAl_2O_4$ , (b)  $CaAl_2O_4$ .*

*Figure III-6: Spectres FTIR: (a)  $BaAl_2O_4$ , (b)  $CaAl_2O_4$ .*

*Figure III-7: Spectres d'absorbance UV-Visible, a)  $BaAl_2O_4$ , b)  $CaAl_2O_4$*

*Figure III-8: Détermination du gap des matériaux  $BaAl_2O_4$  et  $CaAl_2O_4$*

### *Liste des tableaux du chapitre III*

- Tableau III-1: Les quantités des nitrates et urée pour la synthèse.*
- Tableau III-2: Indexation de la raie la plus intense, largeur à mi-hauteur (FWHM) ainsi que la distance inter-réticulaire.*
- Tableau III-3: Les paramètres de la maille et la taille des particules des oxydes  $MAI_2O_4$  ( $M=Ba, Ca$ )*

# *Introduction Générale*

## ***Introduction générale***

*Les matériaux spinelles sont un grand groupe de composés inorganiques existant dans la nature ils attirent également de grandes attentions car cette structure compacte possède de nombreuses propriétés énormes qui pourraient s'appliquer dans divers domaines industriels. Les métaux cristallisant avec la structure spinelle cubique ou quadratique ont été étudiés par de nombreux chercheurs. Les propriétés de ces corps sont souvent surprenantes.*

*Dans ce travail nous avons tenté de préparer des oxydes mixtes de formule spinelle  $AB_2O_4$  par voie sol-gel et caractériser leurs structure, propriétés optiques, électrochimiques en vue de possibles applications de ces matériaux en tant qu'électrodes dans les piles à combustibles ou dans l'électrocatalyse ou comme photocatalyseurs pour la séparation de l'eau.*

*Dans le chapitre I, nous donnerons un bref aperçu sur les oxydes mixtes, ainsi une description détaillée de la structure cristallographie des matériaux spinelle. Les propriétés (magnétiques, optoélectroniques, électroniques et optiques) et les applications des oxydes de type spinelle seront également consignés.*

*Le deuxième chapitre est consacré à la des techniques expérimentales: méthodes de préparation, techniques de caractérisation physico-chimiques*

*Dans la dernière chapitre nous présentons et nous discutons nos résultats de synthétisés et de caractérisation concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques des spinelles préparée (analyse structurale par des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge, UV-visible),*

## ***Chapitre 1 :***

### ***Généralités sur les oxydes mixtes***

## ***I-1 Introduction***

*Les oxydes mixtes possèdent des propriétés physiques importantes solen le demain d'application. En particulier l'étude des matériaux spinelles est une tâche très importante. Nombreuses recherches expérimentales et théoriques, en se concentrant sur les propriétés structurales [1-5], électroniques [6-9], mécaniques [10-12] et optiques [13-18].*

*Dans ce chapitre, nous donnerons, dans premier temps, un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes. Nous décrivons, par la suite, les trois familles des oxydes mixtes ( les pyrochlores, les pérovskites et les spinelles ).*

*Nous terminerons ce chapitre par une description détaillé des structure cristallographie des matériaux spinelle, ainsi que les propriétés (magnétiques, optoélectroniques, électroniques et optiques ) et les applications des oxydes de type spinelle.*

## I-2 Généralités sur les oxydes mixtes :

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes  $O^{2-}$  pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographiques, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

Les oxydes de métaux de transition de type spinelle sont de bons conducteurs électriques en plus d'être très stables en milieu alcalin et lorsqu'ils sont soumis à de forts potentiels anodiques, ce qui en fait d'excellents catalyseurs. Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

### I-2-1 Les pyrochlores

Dans la figure I-1 nous avons représenté la structure cristalline d'un oxyde mixte de type pyrochlores :

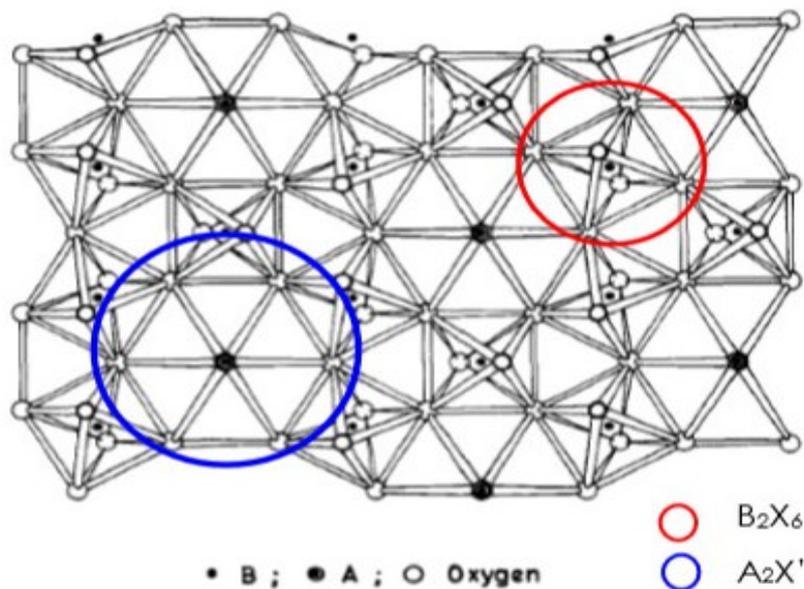


Figure I-1: Représentation de la structure cristalline des pyrochlores.

Les pyrochlores sont des matériaux potentiellement utiles pour le confinement des déchets radioactifs ou pour les piles à combustibles. La formule chimique générale des matériaux pyrochlores est  $A_2B_2O_7$  ou A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4. Par exemple :  $Bi_2Ru_2O_7$ ,  $La_2Zr_2O_7$ . Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

### I-2-2 Les pérovskites

Sont des oxydes de formule chimique générale  $ABO_3$  ou A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal.

Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments A et B. Exemples :  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ . Nous donnons sur la figure (I-2) une représentation cristallographique de la structure de type pérovskites.

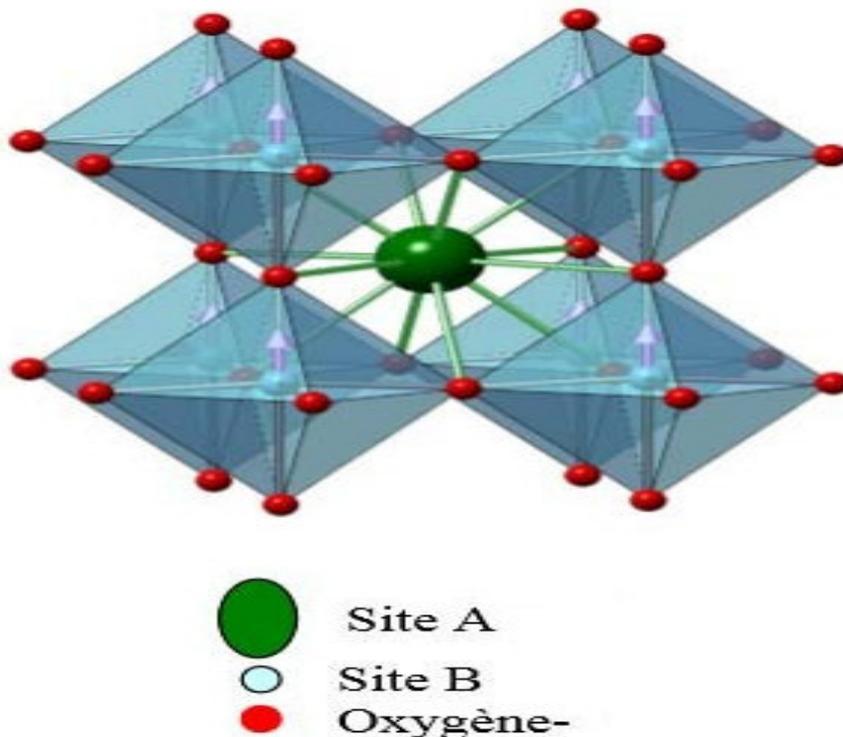


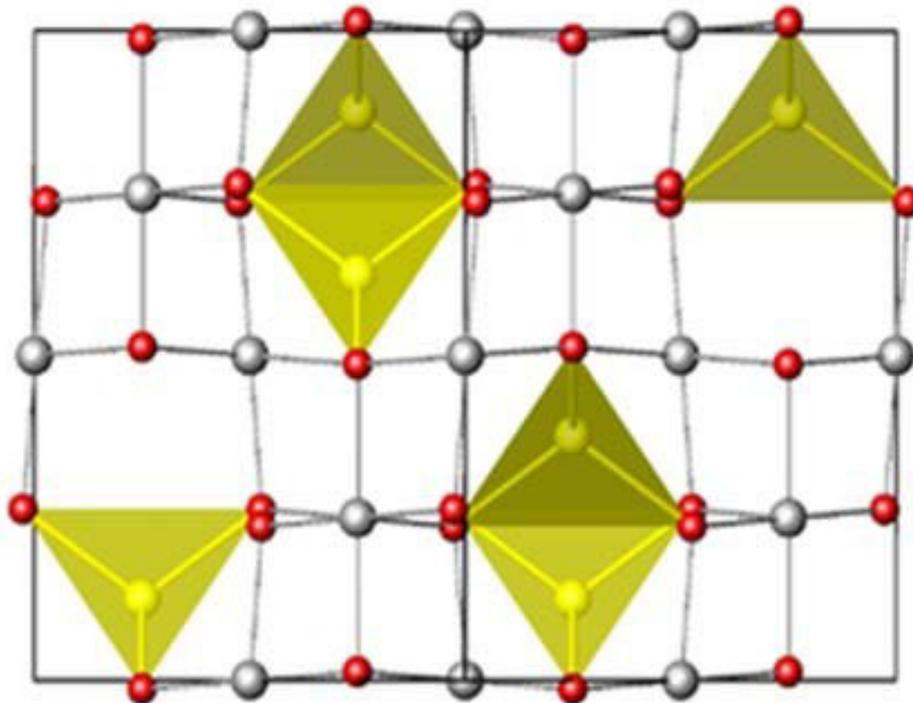
Figure I-2: La structure cristalline des pérovskites.

### I-2-3 Les spinelles

Les spinelles est composé d'oxydes et deux autres éléments A et B à la formule chimique générale  $AB_2O_4$ , où A et B sont en général des éléments de la colonne 2, 13 ou bien des métaux de transitions de la première ligne.

Elles se rencontrent fréquemment comme minéral accessoire dans les roches plutoniques. Il existe des spinelles de formes des cations  $A^{+2}$  et  $B^{+3}$  cas de  $(MgAl_2O_4)$  et de formés  $A^{+4}$  et  $B^{+2}$  cas de  $(MnCo_2O_4)$ .

A titre exemple nous représentons dans la figure (I-3) la structure cristalline du spinelle  $MgAl_2O_4$  :



*Figure I-3 : Représentation simplifiée de la structure cristalline du spinelle  $MgAl_2O_4$ .*

### I-3 La structure spinelle

Afin d'optimiser et améliorer la structure spinelle, nombreux travaux ont été donnés par plusieurs auteurs [19-21]. La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa en 1915. À l'heure actuelle, plus d'une centaine de composés de type spinelle ont été recensés.

Chaque maille élémentaire est composée de huit motifs unitaires  $AB_2O_4$  contient 32 ions  $O^{2-}$ , formant 64 sites tétraédriques et 32 sites octaédriques.

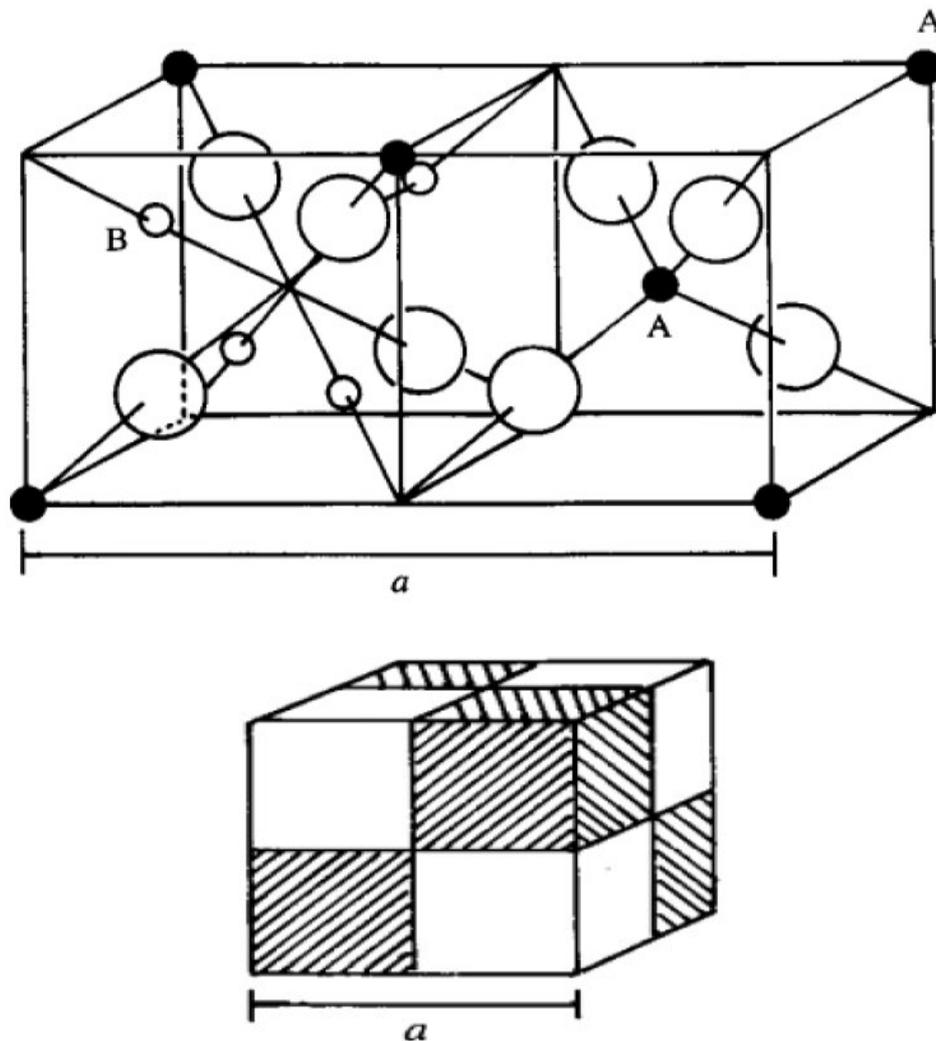


Figure I-5 : La structure spinelle.

Le paramètre de maille  $a$  proche de 8 Å. Les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées dans les oxydes de structure spinelle, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B.

Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre  $a$  en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes  $a/2$ . Nous montrons sur la figure I-5 les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents.

Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants, ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ .

Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées traduits l'un par rapport à l'autre de  $a\sqrt{3}/4$  le long de la direction [111].

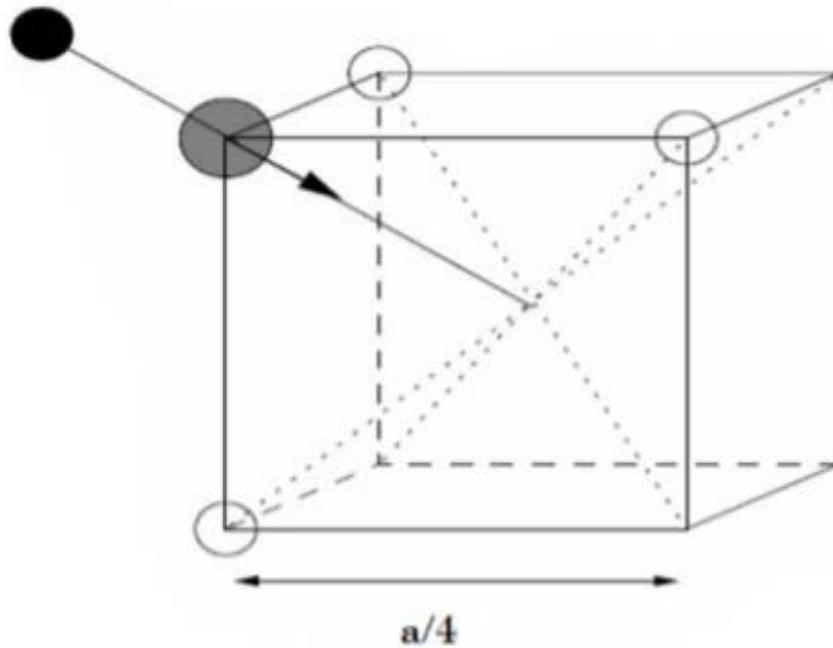
Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ .

La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions [111],

Les liaisons B-O sont dirigées dans les directions [001].

Selon la direction [001], des plans ne contenant que des sites A alternent avec des plans ne contenant que des sites B.

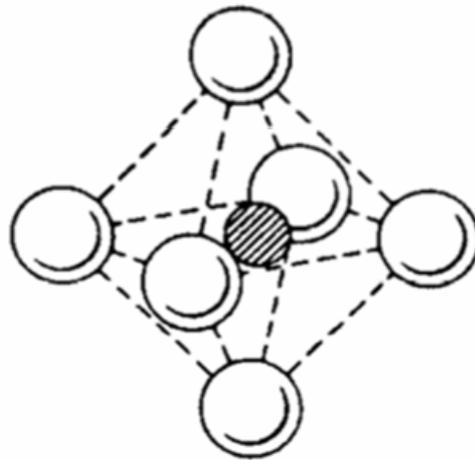


**Figure I-6 : Environnement de l'atome d'oxygène**

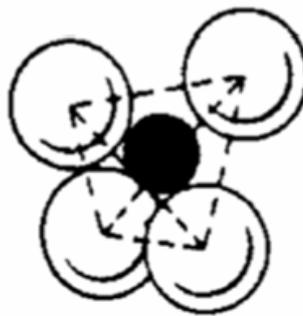
Le réseau formé par les atomes d'oxygène n'est cubique à faces centrées qu'en première approximation. Les sites A étant généralement trop petits par rapport au rayon ionique des cations des éléments de transition, il y a en général un déplacement des atomes d'oxygène le long des directions  $[111]$  des tétraèdres vers les cubes contenant des sites B occupés. La figure I-6 ci-dessus montre ce déplacement.

De divers arrangements de la structure spinelle sont illustrés dans la figure I-7. Généralement les atomes d'oxygènes (les anions) ne sont pas situés en position exacte du sous-réseau. Leurs positions détaillées sont déterminées par un paramètre  $u$ , qui reflète des ajustements de la structure pour adapter les différences dans le rapport de rayon des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques.

Le paramètre  $u$  est défini à une valeur de 0.375 pour un arrangement idéal d'un empilement cubique compact d'atomes d'oxygènes, en considérant comme maille élémentaire celle représentée dans la figure I-7.



*Site interstitiel octaédrique*



*Site interstitiel tétraédrique*

*Figure I-7 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.*

## ***I-4 Propriétés des matériaux spinelles***

### ***I-4-1 Propriétés magnétiques***

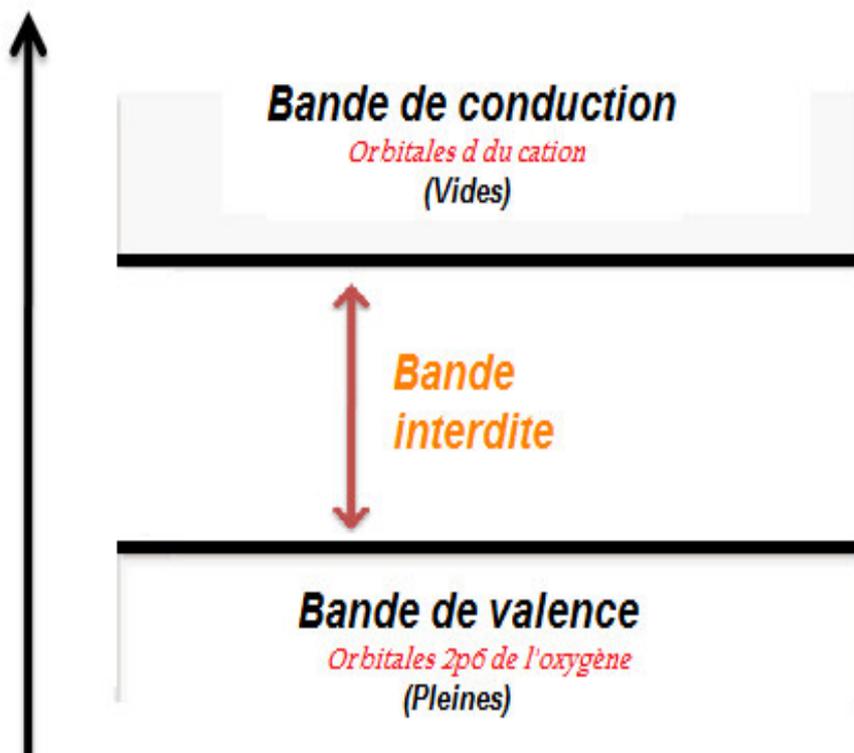
Les propriétés magnétiques des matériaux spinelles dépendent du type de cation et de leur répartition parmi les sites. Le ferrimagnétisme dans les ferrites, a été largement abordé dans les études de Neel [22].

Dans le cadre de la théorie développée par L. Neel, le ferrimagnétisme des spinelles est essentiellement du à des interactions spin-spin entre les ions métalliques.

#### *I-4-2 Propriétés optoélectroniques*

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle particulièrement la transition, sont directement reliées à leurs structures de bandes, comme la plupart des oxydes de métaux.

Généralement, la bande de valence est constituée d'orbitales d'oxygène pleines alors que la bande de conduction est constituée principalement d'orbitales du cation vides, suivant la valeur de la bande interdite comme indique dans la figure I-8 [23].



*Figure I-8 : Représentation simplifiée du diagramme de bande.*

### ***I-4-3 Propriétés électroniques***

Le transport électronique des matériaux spinelles est réalisé par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques. Ainsi les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques à cause de la distance entre les sites.

En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente.

### ***I-4-4 Propriétés optiques***

Les spinelles présentent également l'avantage d'être un matériau transparent à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge (0,2 – 6  $\mu\text{m}$ ) [23]. En plus d'être optiquement isotropes ils ont un indice de réfraction se situant entre 1,712 et 1,736 alors que, les Gahnites possèdent un indice de réfraction plus élevé proche de 1,780.

Les spinelles sont allochromatiques, c'est-à-dire colorés par des ions métalliques (éléments de transition), en petites quantités, qui vont faire varier la couleur suivant leur concentration dans le spinelle.

- $\text{Cr}^{3+}$  (en coordination octaédrique) : rouge, rose.
- $\text{Fe}^{3+}$  (en coordination octaédrique) : vert.
- $\text{Fe}^{2+}$  (en coordination tétraédrique) : bleu, violet.

## ***I-5 Domaines d'applications***

Les domaines d'applications pour ce type de matériaux sont beaucoup plus vastes. Ces applications peuvent se classer en plusieurs parties distinctes :

- Les matériaux de structure chimique  $AB_2O_4$  est l'une des familles les plus intéressants de composés cristallins qui peuvent trouver des applications en tant que catalyseur, ou capteurs de gaz non polluant.
- Dans le domaine de longueurs d'ondes du visible, les spinelles transparents peuvent également être utilisés dans la joaillerie et l'horlogerie de luxe.
- Les oxydes spinelles de métaux de transition à base de fer sont utilisables sous forme de couches minces comme matériau actif dans les dispositifs pour détecter les rayonnements infrarouge.
- L'application dans le domaine du militaire sont nombreuses : Dômes de missiles, fenêtres de caméras, fenêtres de visée.

## ***I-6 Conclusion***

Dans la première partie de ce chapitre nous donnons une présentation générale des propriétés structurales des oxydes spinelles.

Ce type des matériaux sont connues par leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques très intéressantes.

Le spinelle est maintenant utilisé ou envisagé pour de nombreuses applications, notamment pour les fenêtres pour la lithographie UV, les engins spatiaux, les scanners de codes à barres, les montres, les systèmes de vision nocturne, voyants haute température, et les systèmes d'allumage à laser.

**Références**

- [1] S.H. Wei, S.B. Zhang,  
Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [2] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga,  
Eur. Phys. J. B. 56 (2007) 1.
- [3] A. Bouhemadou, R. Khenata,  
Phys. Lett. A. 360 (2006) 339.
- [4] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga,  
Comput. Mat. Sci. 39 (2007) 709.
- [5] A. Bouhemadou, R. Khenata, Modelling Simul.  
Mater. Sci. Eng. 15 (2007) 787.
- [6] D. Mo Shang, W.Y. Ching,  
Phys. Rev. B 54 (1996) 16555.
- [7] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, B.  
Bouhafs,  
Phys. Lett. A 344 (2005) 271.
- [8] Xu. Yong-Nian, W.Y.  
Ching, Phys. Rev. B 43 (1991) 4461.
- [9] A. Wanner,  
Mater. Sci. Eng. A 248 (1998) 35.
- [10] A. Martin Pandàs, Aurora Costales, M.A. Blanco, J.M. Recio,  
Victor Luaña,  
Phys. Rev. B 62 (2000) 13970.
- [11] C. Aksel, B. Rand, F.L. Riley, P.D. Warren,  
J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 745.
- [12] P. Thibaudeau, F. Gervais,  
J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 3543.
- [13] A. Ibarra, R. Vila, F.A. Garner,  
J. Nucl. Mater. 233 (1996) 1336.
- [14] I.V. Afanasyev-Charkin, D.W. Cooke, V.T. Gritsyna, M. Ishimaru,  
K.E. Sickafus  
Vacuum 58 (2000) 2.

- [15] T. Suzuki, G.S. Murugan, Y. Ohishi,  
J. Lumin. 113 (2005) 265.
- [16] R. Khenata, H. Baltache, M. Sahnoun, A. Bouhemadou,  
B. Bouhafs, M. R'erat  
J. Algerian Adv. Mater. 3 (2006)171.
- [17] J.M. Leger, J. Haines, M. Schmidt, J.P. Petitet, A.S. Pereira,  
J. Jordana,  
A.H Nature 383(1996) 401.
- [18] A, Bouhemadou, R. Khenata, D. Rached, F. Zerarga,  
M. Maamache,  
Eur. Phys. J. Appl.Phys. 38 (2007) 203.
- [19] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer,  
Materials Science and Technology-  
vol. 3B,Ed. VCH (1994).
- [20] H. D. Megaw  
Crystal Structures: A Working Approach–  
Ed. Saunders Company(1973).
- [21] C.A.Jouenne  
Traité de ceramiques et Materiaux-  
Ed.Septima, Paris (1990)
- [22] S. Brice-Profeta,  
Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2004)
- [23] C. Chazel,  
Thèse de doctorat, Université BORDEAUX 1(2006).

## *Chapitre 2 :*

# *Méthodes expérimentales de caractérisation*

## **II-1 Introduction**

*Pour le diagnostic des oxydes mixtes (les pyrochlores, les pérovskites et les spinelles), il existe plusieurs techniques de caractérisation ont été développées, parmi ces techniques :*

*La diffraction des rayons X (DRX) reste l'une des plus utilisées [1] et des plus simples à mettre en œuvre. Elle permet de donner la taille des cristallites par simple utilisation de la méthode de Scherrer.*

*Spectroscopie ultraviolet-visible est utilisée largement [1, 2] dans de nombreux domaines de recherche différente pour identifier les différentes transitions électroniques probable dans un structure.*

*L'analyse par Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF) l'un moyen de diagnostic permettant de donner des informations, des renseignements et de déterminer la nature des liaisons chimiques [2, 3].*

## II-2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux, permet d'étudier les structures cristallines. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. Le faisceau monochromatique de longueur d'onde ( $\lambda$ ) de rayons X est diffracté sur les plans atomiques (hkl) selon la loi de Bragg [4, 5]:

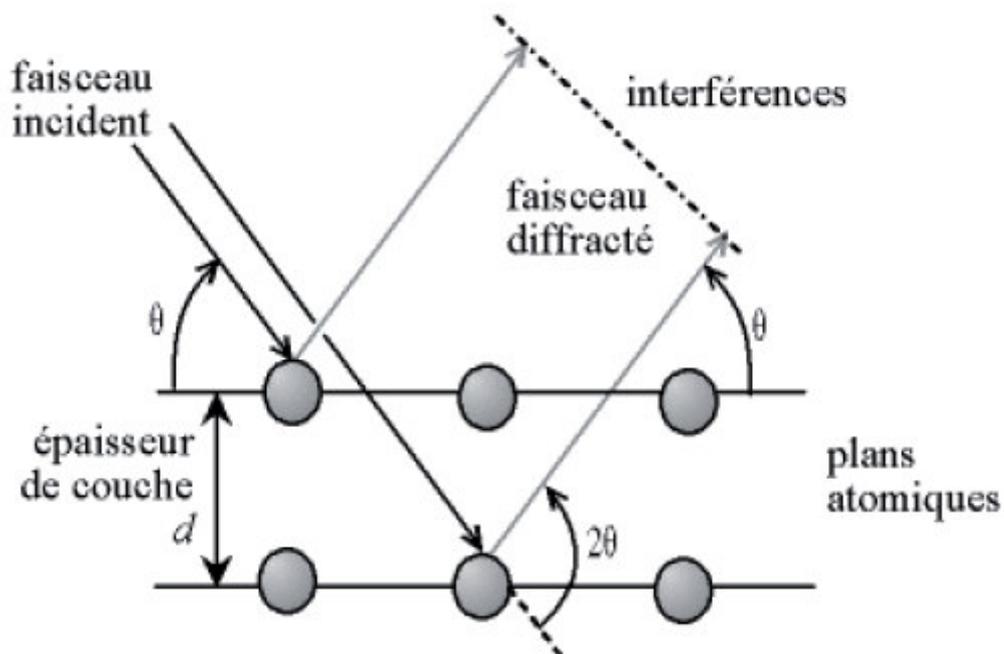
$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II-1})$$

$d$  : Distance interréticulaire.

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X.

$n$  : Nombre entier.

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X.



**Figure II-1 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.**

Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant (Figure II-1). Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires).

Les résultats de la diffraction des RX ont été exploités pour la mesure de la taille des cristallites par simple utilisation de la méthode de Scherrer. Celle-ci permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine des tailles entre 2 nm et 100 nm. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée, simple et rapide à mettre en œuvre, est suffisante pour caractériser les cristallites dans les matériaux. La formule de Scherrer s'écrit comme suit :

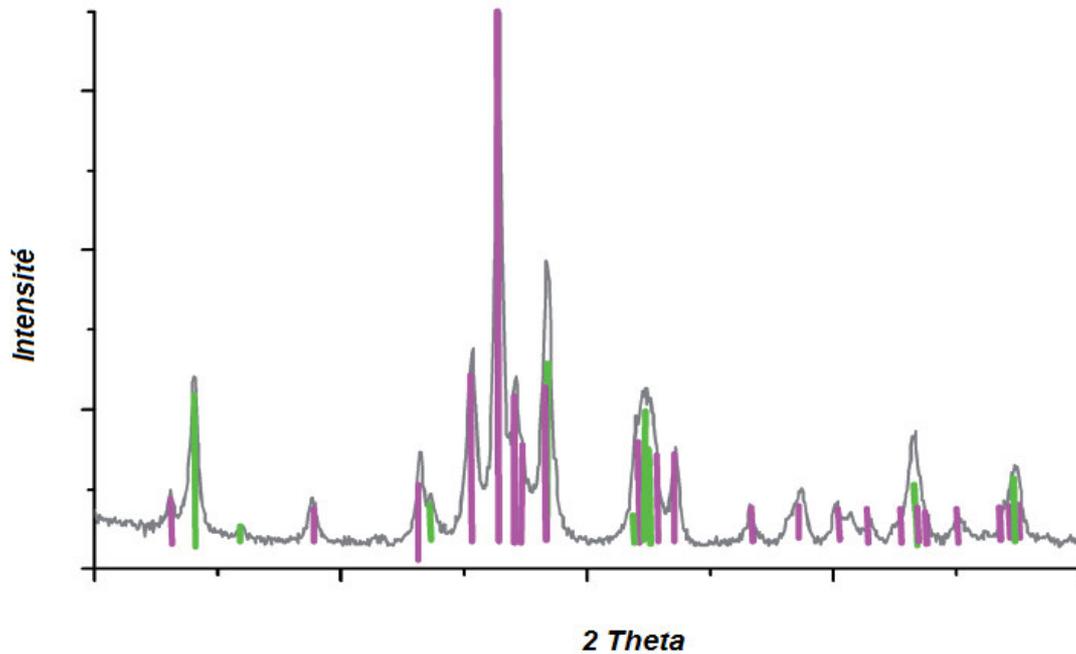
$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)} \quad (\text{II-2})$$

- $L_{hkl}$  : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å
- K : Constante égale à 0,9.
- $\lambda$  : Longueur d'onde monochromatique.
- $\beta$  : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.
- $2\theta$  : Angle de Bragg au sommet de la raie.

Cette loi (Debye-Scherrer) permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées.

### **II-2-1 Analyse de la courbe de diffraction X**

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



**Figure II-2 : Variation de l'intensité (I) en fonction de l'angle d'incidence ( $2\theta$ ).**

- 1- Pour identifier la phase, d'un échantillon, nous avons comparé les valeurs trouvées expérimentalement aux valeurs classées du fichier ASTM ou les valeurs publiées dans la littérature.
- 2- On peut remarquer que plus la taille de la cristallite étudiée diminue, plus le pic de diffraction est large.
- 3- L'indexation d'un diagramme de diffraction consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme de poudre, on obtient une liste des valeurs observées  $d_{hkl}$  associées à leurs intensités  $I(hkl)$ .

### **II-2-2 Avantages de l'analyse par cette technique**

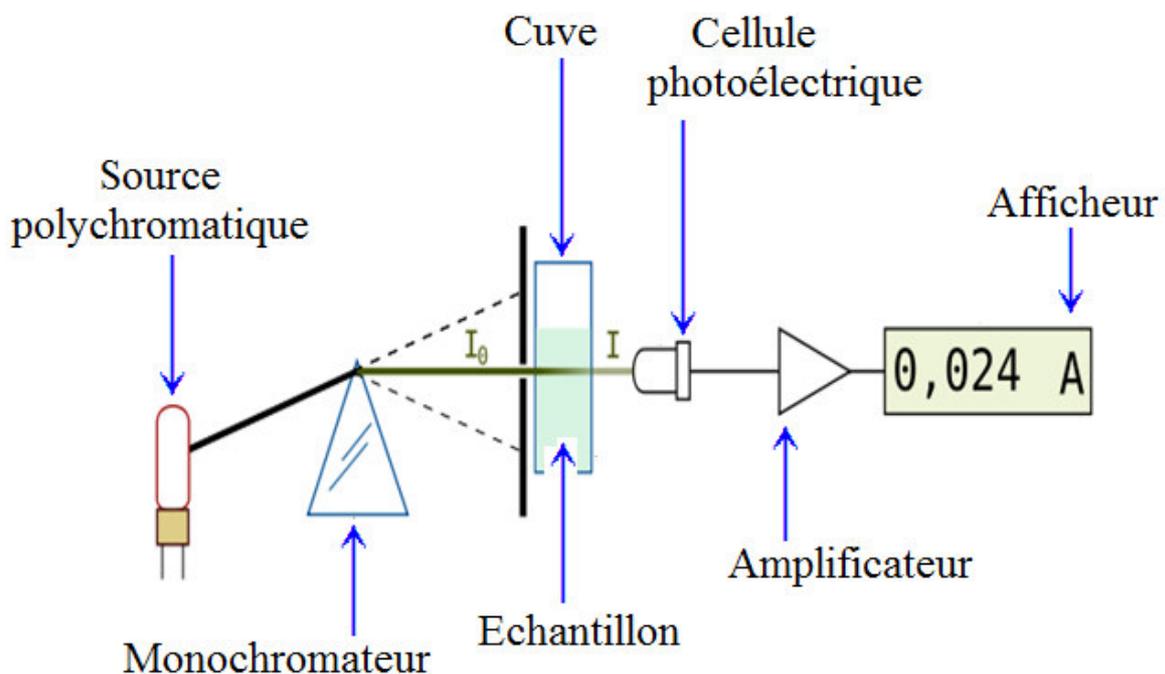
- Simplicité de préparation de l'expérience.
- Rapidité de la mesure.
- Capacité d'analyser des phases mixtes.
- Détermination de la structure in situ.

### II-2-3 Inconvénient de l'analyse par cette technique

- Seulement utile pour les matériaux cristallins.
- Généralement uniquement qualitatif.
- Décalage des pics.
- Les contraintes (Forces internes de la matière).
- Existence ou formation de phases en très petites quantités.
- L'interprétation est difficile pour les échantillons complexes.

### II-3 Spectroscopie ultraviolet-visible

Spectroscopie ultraviolet-visible est utilisée largement dans de nombreux domaines de recherche différente pour identifier et quantifier un échantillon. C'est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant un échantillon liquide (solution), dans la gamme UV s'étend de 100 à 400 nm et les plages du spectre visible entre 400 et 800 nm.



*Figure II-3 : Représentation schématique de principe du spectromètre ultraviolet-visible monofaisceau.*

Les éléments de base du spectrophotomètre sont une source lumineuse, un support pour l'échantillon, un monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction) afin de séparer les différentes longueurs d'onde de la lumière, et un détecteur.

La source lumineuse étant généralement une lampe avec des gammes de grande longueur d'onde, la longueur d'onde d'absorbance spécifique est sélectionnée à l'aide de filtres ou un monochromateur. Un monochromateur est un dispositif qui sépare les longueurs d'onde de la lumière dans l'espace et puis place une fente de sortie correspondant à la longueur d'onde désirée de la lumière.

Le résultat obtenu par la technique ultraviolet-visible (spectrophotomètre) correspond à des spectres d'émission ou d'absorption et il ressemble à des courbes de variation d'absorption ou transmission en fonction de la longueur d'ondes (Figure II-4).

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

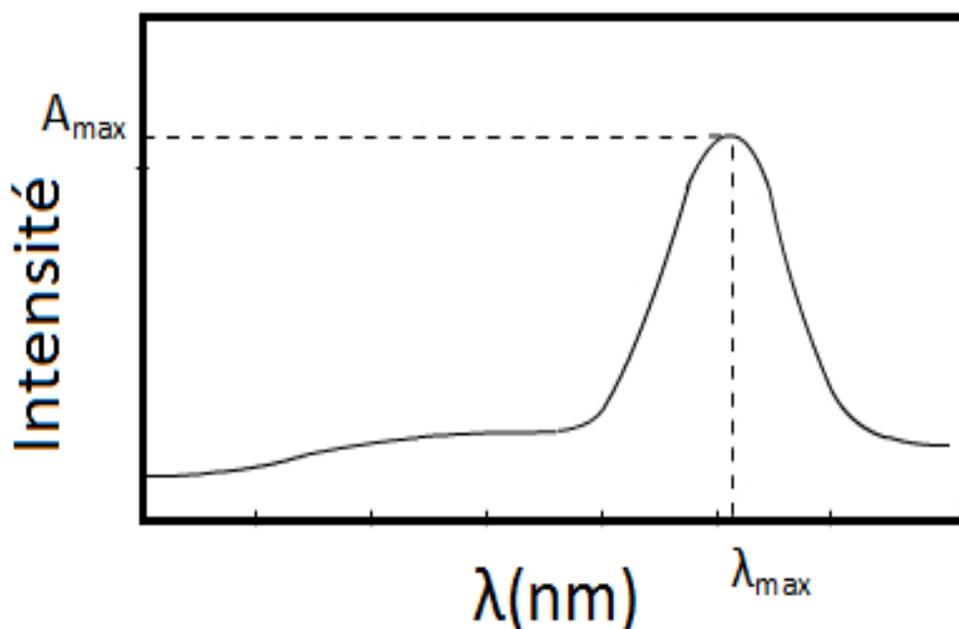


Figure II-4 : Spectre UV-visible d'une molécule.

### II-3-1 Principe de fonctionnement

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

La figure II-5 représente les différentes transitions électroniques probables dans la méthode de UV-visible. Lorsqu'un échantillon absorbe les rayonnements lumineux de longueur d'onde dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental ( $\sigma$ ,  $p$  ou  $\pi$ ) à un état excité (anti liante  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ ). Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible.

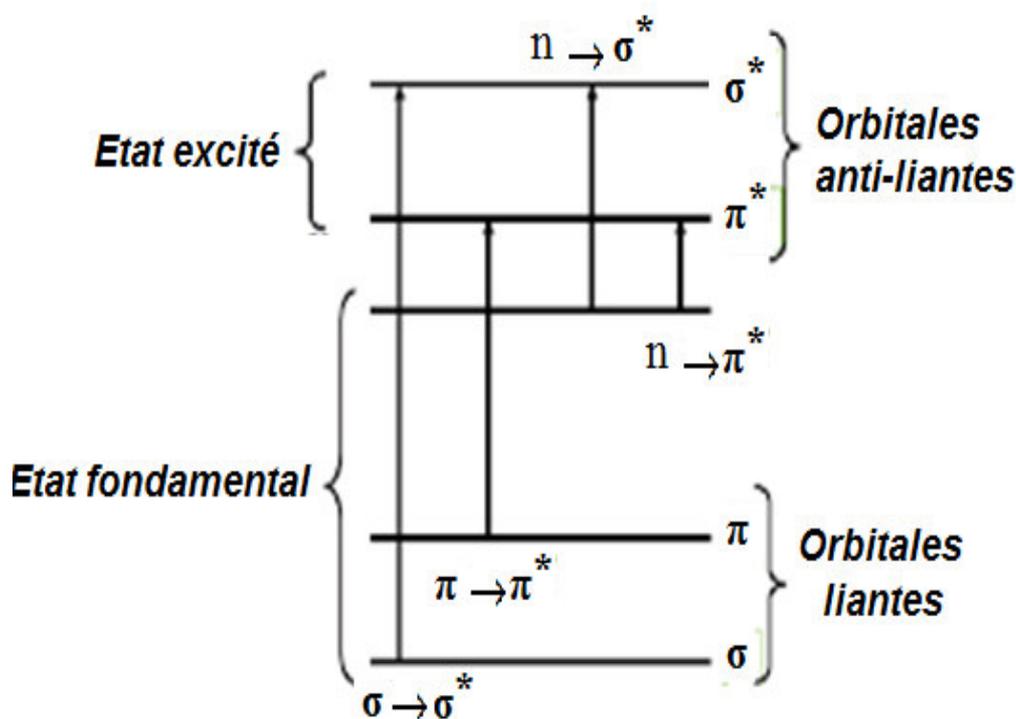


Figure II-5 : Niveau d'énergie lors d'excitation électronique.

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

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (\text{II-3})$$

Avec :

$\Delta E$  : différence d'énergie (J).

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

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

$\lambda$  : longueur d'onde (m).

$\nu$  : fréquence ( $s^{-1}$ ).

#### II-4 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

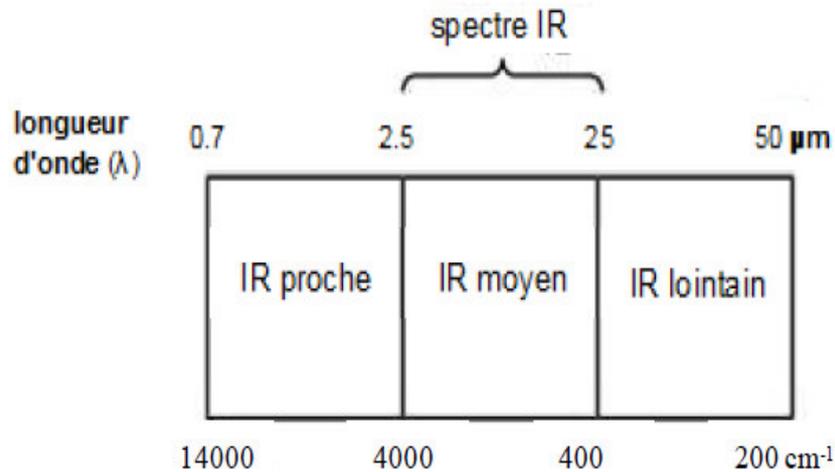
Parmi les méthodes à la disposition du chimiste pour l'analyse structurale, la Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF) l'un moyen de diagnostic permettant de donner des informations, des renseignements et de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans les différents matériaux organique (groupements fonctionnels) et inorganique. Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques.

La région infrarouge est localisée entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes (Figure II-6) :

<b>Rayons gamma</b>	<b>Rayons X</b>	<b>UV</b>	<b>Infrarouge (IR)</b>	<b>Radars, micro-ondes</b>	<b>FM TV</b>	<b>SW</b>	<b>AM</b>
---------------------	-----------------	-----------	------------------------	----------------------------	--------------	-----------	-----------

Figure II-6 : Le spectre électromagnétique.

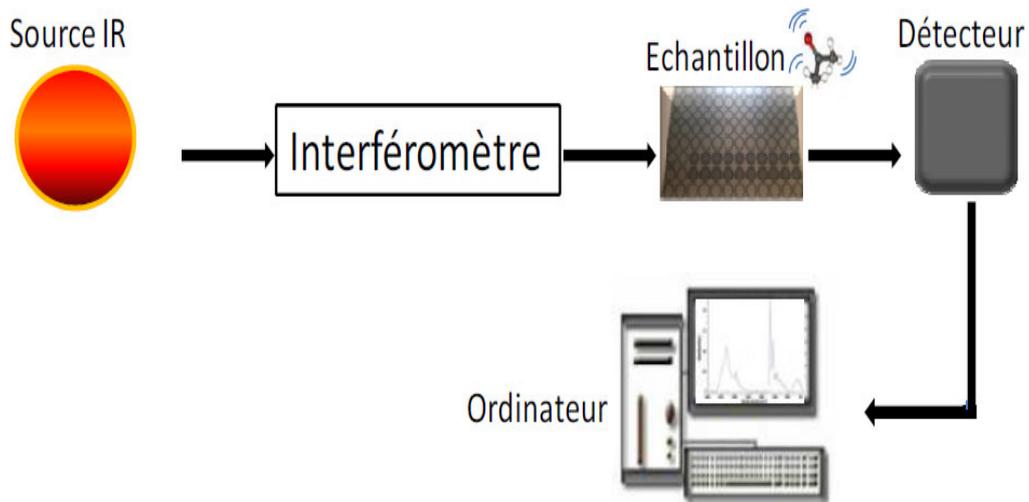
Le domaine infrarouge s'étend de  $0,8\mu\text{m}$  à  $1000\mu\text{m}$  (Figure II-7). Il comprend 3 zones: le proche infrarouge ( $0,8$  à  $2,5\mu\text{m}$  soit  $12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge ( $2,5$  à  $25\mu\text{m}$  soit  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge ( $25$  à  $1000\mu\text{m}$  soit  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figure II-7 : Le spectre de domaine infrarouge.**

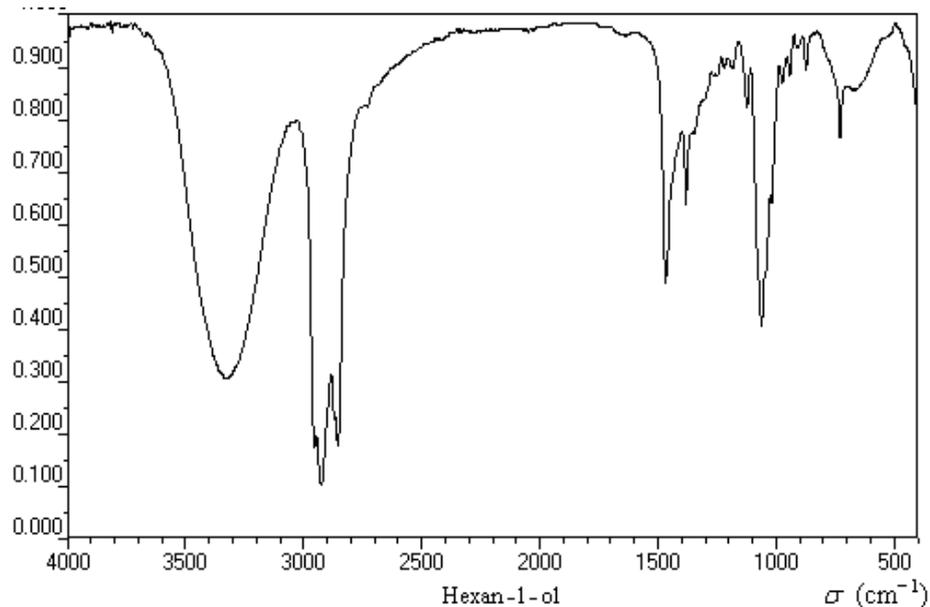
Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) comporte essentiellement cinq parties comme montré dans la figure II-8:

1. Une source lumineuse polychromatique, type Globalar.
2. Un interféromètre, un dispositif permettant de moduler le signal et générer les interférences.
3. Un compartiment échantillon.
4. Un détecteur ou capteur photosensible.
5. Un convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.



**Figure II-8 : Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF.**

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Nous avons représenté sur la figure II-9 le spectre infrarouge représente l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde.



**Figure II-9 : Variation d'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde.**

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

**Informations qualitatives:**

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe la radiation, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

**Informations quantitatives:**

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou, si on a une composition constante, avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

## ***II-5 Conclusion***

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes de caractérisation les plus utilisées dans le domaine de la chimie des matériaux.

La diffraction des rayons X (DRX), pour le but de déterminer le paramètre de la maille et la taille moyenne des cristallites.

Spectroscopie ultraviolet-visible donne lieu à des transitions entre différents niveaux électroniques.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet d'obtenir des informations sur les modes vibratoires de molécules.

## Références

- [1] Warda Tibermacine,  
Etude structurale et propriétés des oxydes de structure  
spinelles  $Ni_{1-x}F_xAl_2O_4$   
Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2019).
- [2] Zegadi Akram  
Elaboration de spinelle  $MgAl_2O_4$  à partir de nanopoudres synthétisées  
Thèse Doctorat, (2019).
- [3] Fouzi Bouanaka  
Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique multicanaux d'un  
plasma basse pression  
Diplôme de Magister (2008)
- [4] R. Didier, P. Grecias,  
exercices et problèmes de chimie générale spé.  
2ème édition. (1997)
- [5] R. Ran, X. Wu, D. Weng,  
J. Alloys Compd. 169, 414 (2006).

## *Chapitre 3 :*

### *Résultats et discussion*

### **III-1 Introduction**

*Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats de notre travail effectué sur la synthèse et la caractérisation des oxydes de type spinelle ( $MAI_2O_4$ ,  $M = Ca, Ba$ ) par la méthode de synthèse par combustion de solution [1] (en anglais : solution combustion synthesis).*

*Les poudres obtenues ont été caractérisées par différentes techniques. La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude de la structure, et la taille des cristallites. Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), La transmission optique dans l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique. Les résultats seront discutés sur la lumière de ces différentes caractérisations.*

### III-2 Synthèse des oxydes $MAI_2O_4$ par combustion de solution (SCS)

La méthode de combustion de solution a été utilisée pour préparer les oxydes de type spinelle ( $MAI_2O_4$ ,  $M=Ca, Ba$ ) en plusieurs étapes comme le montre la figure III-1.

Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines et homogènes.

Les précurseurs utilisés sont les nitrates d'aluminium, Calcium, Barium et l'Urée ( $CH_4N_2O$ ) comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillon, car possédant la propriété de chelater les métaux et former un complexe très stable.

Les proportions stœchiométriques de nitrate d'aluminium [ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (sigma Aldrich, pureté 99.99%)], nitrate de calcium [ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (sigma Aldrich, pureté 99.00%)], nitrate de Barium [ $Ba(NO_3)_2$  (sigma Aldrich, pureté 99.00%)] et Urée [ $CH_4N_2O$  (sigma Aldrich, pureté 99.00%)] sont dissoutes dans une quantité de l'eau distillée (100ml).

La solution homogène obtenue est mise sous l'agitation thermique  $90^\circ C$  jusqu'à obtention un liquide visqueux (gel) après 5h. Le gel séché dans un étuve pendant 15h à une température  $120^\circ C$ .

Les quantités utilisées dans la synthèse sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Précurseur	L'oxyde
<i>Urée (5.35 g)</i>	
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (3.15 g) + A	$CaAl_2O_4$
$Ba(NO_3)_2$ (3.48 g) + A	$BaAl_2O_4$
A = $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (10 g)	

**Tableau III-1: Les quantités des nitrates et urée pour la synthèse.**

Les poudres de la phase obtenues sont broyées et calcinées suivant le cycle thermique présenté dans la figure III-2.

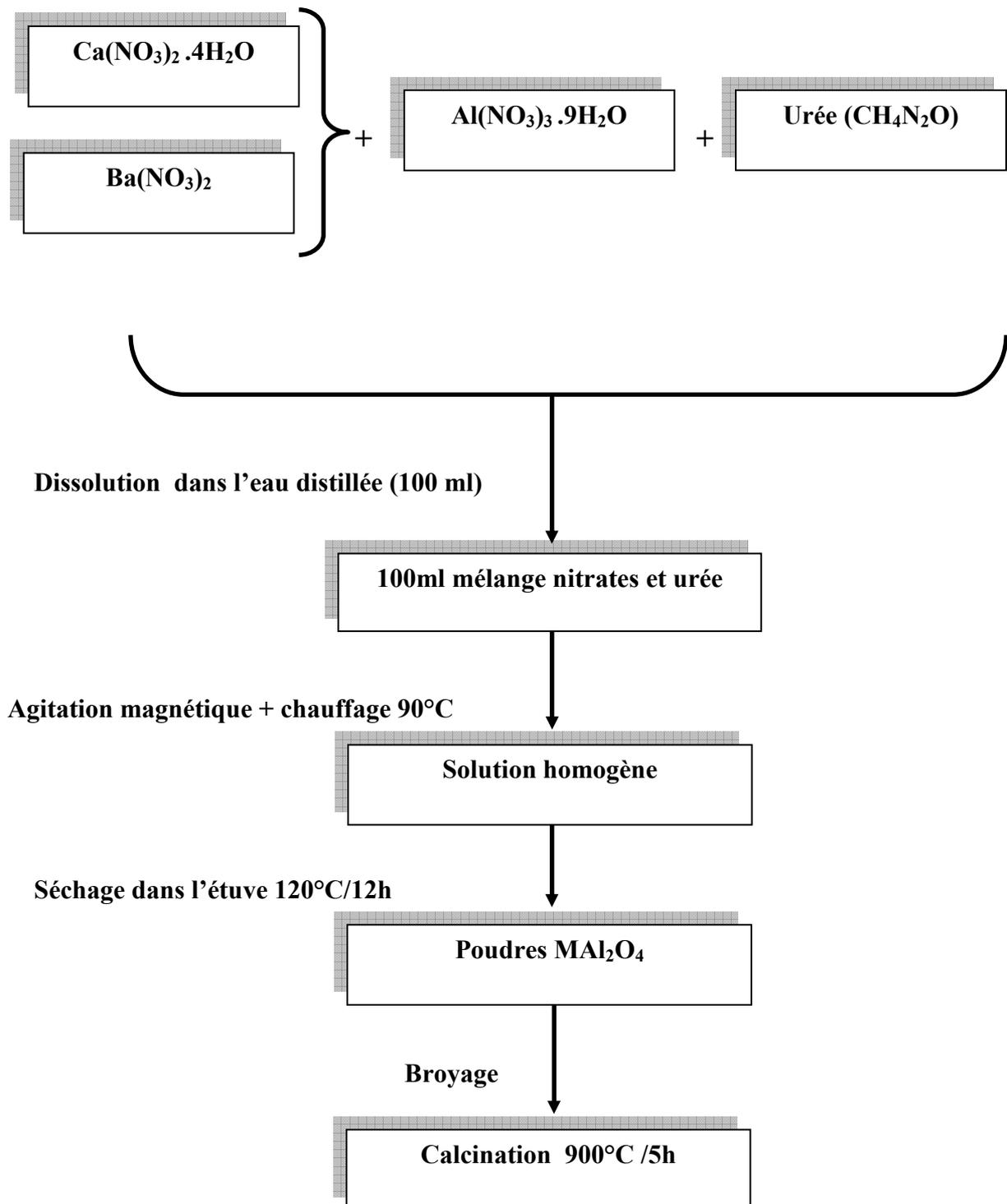


Figure III-1 : Organigramme de synthèse des poudres par la méthode de (SCS).

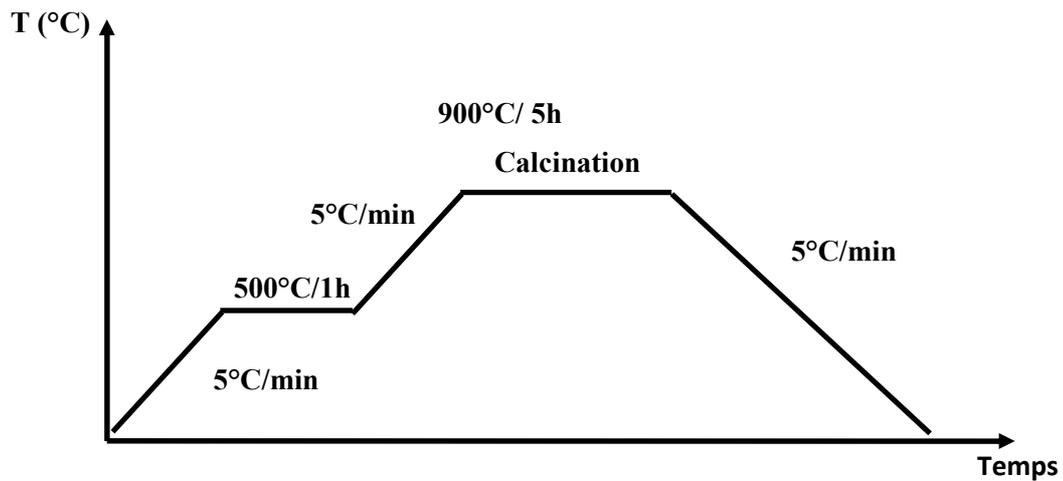


Figure III-2 : Cycle thermique de calcination des poudres.

### III-3 Caractérisation des oxydes spinelle $MAI_2O_4$ ( $M= Ba, Ca$ )

#### III-3-1 Caractérisation par diffraction de rayon X

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. A partir des spectres du DRX on peut d'identifier la structure cristalline des phases préparées et de s'assurer de leur pureté.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un diffractomètre MiniFlex 600. Les rayons X ont été produit à partir d'une source de radiation  $CuK\alpha$ , ayant une longueur d'onde ( $\lambda= 1.5406 \text{ \AA}$ ), le balayage est dans la gamme :  $2\theta=03^\circ-90^\circ$  d'où le pas est  $0.02^\circ$ .

Les figures ci-dessous représentent les diagrammes de DRX obtenus pour le système  $MAI_2O_4$  synthétisée par (SCS) à température ambiante sous forme de poudres calcinées pendant 5 heures à  $900^\circ C$ .

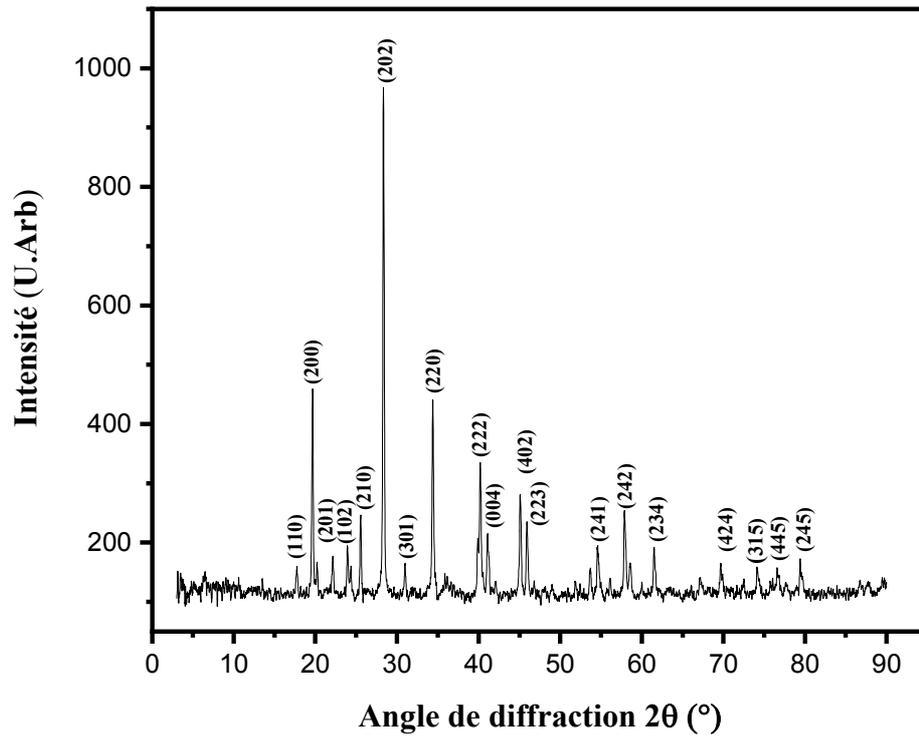


Figure III-3 : Diffractogramme de la poudre  $BaAl_2O_4$  calcinée pendant 5 h à 900°C.

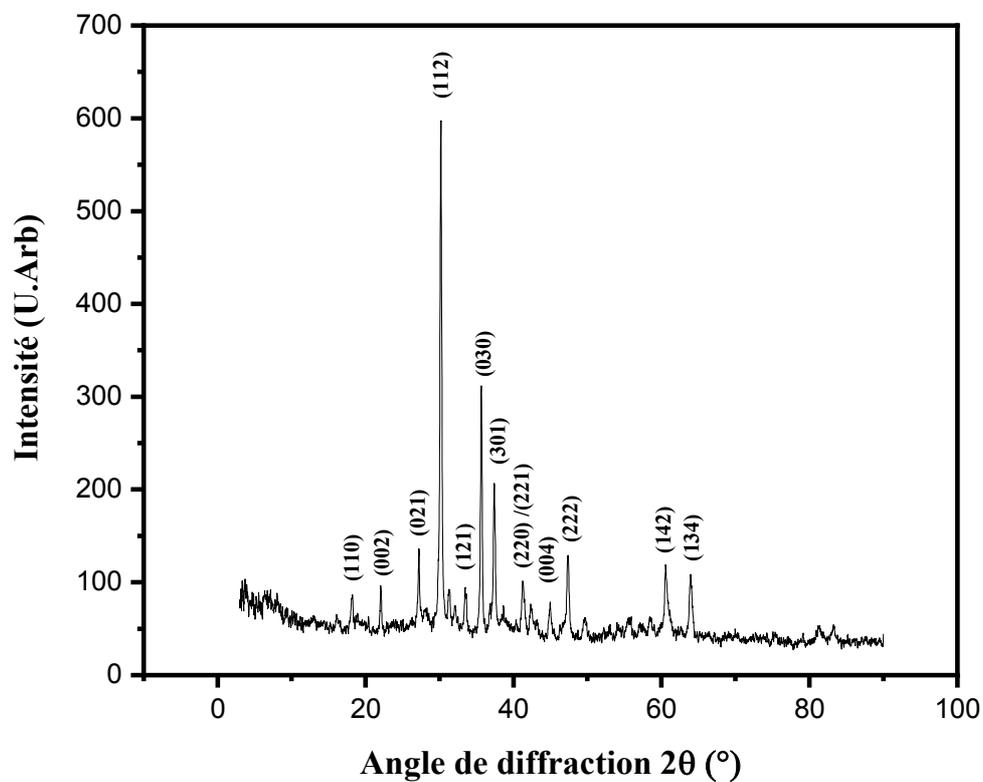


Figure III-4 : Diffractogramme de la poudre  $CaAl_2O_4$  calcinée pendant 5 h à 900°C.

En analysant les spectres obtenus à l'aide d'un logiciel X'Pert Highscore [2] qui nous permet de calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que les informations de structure.

On remarque la présence de plusieurs raies bien définies, tous les pics correspondent à la phase spinelle ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ) sont indexés dans la base de la structure cristalline hexagonale [3] dont le groupe d'espace P63 N°173, ICSD (Inorganic Crystal Structure Data base) Reference cod: 01-082-2001.

La même chose pour  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  sont indexés dans la base de la structure cristalline hexagonale [4] dont le groupe d'espace P63 N°173, ICSD, réf code : 98-015-7457.

Ces pics sont intenses et très étroits, suggérant ainsi une bonne cristallinité de la poudre.

Le tableau III-2 montre l'évolution de la position de la raie la plus intense, largeur à mi-hauteur (FWHM) ainsi que la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques calculée par la formule de Bragg [5] :

$$d_{hkl} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{III-1})$$

$\theta$  : angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

$n$  : ordre de diffraction ( $n=1$ ).

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

Echantillon	Position $2\theta(^{\circ})$	Intensité (U .Arb)	FWHM ( $^{\circ}$ )	Distance $d_{hkl}(\text{Å})$	Indices de Miller (hkl)
<b>BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	17.726	40.1094	0.20246	4.99959897	(110)
	19.658	337.761	0.20433	4.51237745	(200)
	22.130	57.1993	0.21670	4.01359938	(201)
	23.947	74.7597	0.21748	3.7130181	(102)
	25.549	125.669	0.17685	3.48371582	(210)
	28.350	846.593	0.20375	3.14556631	(202)
	30.986	47.0321	0.18320	2.88371571	(301)
	34.392	313.008	0.22332	2.60552179	(220)
	40.185	172.560	0.39968	2.24226365	(222)
	41.136	92.6823	0.29771	2.19259545	(004)
	45.113	159.788	0.24504	2.00811121	(402)
	45.938	116.365	0.23248	1.97394874	(223)
	54.629	72.0689	0.29888	1.67867277	(241)
	57.919	125.731	0.29860	1.59090023	(242)
	61.532	69.8187	0.26772	1.50586553	(234)
	69.721	37.7235	0.37806	1.34766711	(424)
	74.206	34.5970	0.35043	1.27691723	(315)
76.659	31.2247	0.45498	1.24205273	(445)	
79.789	38.7519	0.23976	1.2010116	(245)	
<b>CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	18.168	25.61156	0.23635	4.87895025	(110)
	22.057	34.58101	0.16676	4.02671755	(002)
	27.207	68.21019	0.25958	3.27506434	(021)
	30.179	515.4397	0.29823	2.95896433	(112)
	33.500	35.53542	0.28504	2.67283128	(121)
	35.645	248.1271	0.26197	2.51675126	(030)
	37.400	143.9382	0.30952	2.40258512	(301)
	41.285	45.23031	0.36801	2.18502577	(220)
	44.975	7.165132	0.00134	2.0139517	(004)
	47.353	82.98029	0.37898	1.91821056	(222)
	60.643	59.10403	0.61360	1.52579499	(142)
	63.957	60.12612	0.45193	1.45449121	(134)

**Tableau III-2 : Indexation de la raie la plus intense, largeur à mi-hauteur (FWHM) ainsi que la distance inter-réticulaire.**

### III-3-1-a Taille des grains

L'analyse par DRX est un outil important pour étudier la croissance cristalline, il nous permet de calculer la taille moyenne des grains qui peut avoir un rôle important dans l'étude des propriétés physiques des matériaux. La taille des grains est déterminée à partir de la relation de Debye-Scherrer [6] :

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{III-2})$$

$k$  : Constante ( $k = 0.9$  )

$\lambda$  : La longueur d'onde des RX égale à 1.5406 Å dans notre cas.

$\theta$  : L'angle de diffraction des Rayon-X.

$\beta(FWHM)$  : La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction qui s'exprime en radians.

### III-3-1-b Paramètre de maille

Le paramètre de maille est un facteur important, On déduit le paramètre de maille à partir des spectres de DRX en utilisant l'équation III-3 déduite à partir de la relation liant la distance inter-réticulaire aux indices de Miller ( $hkl$ ) qui est donnée pour un système cristalline hexagonale par l'équation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{hk}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III-3})$$

On s'est basé sur les deux pics (202) et (200) qui n'est pas un doublet et qui se trouve autour de l'angle  $2\theta = 28.35^\circ$  et  $19.65^\circ$  respectivement pour déterminer les paramètres ( $a = b \neq c$ ) pour le  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , la même chose pour  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , on basé sur les pics (030) et (112).

Le volume unitaire est calculé par la relation suivante :

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot c \quad (\text{III-4})$$

Les résultats obtenus pour les deux matériaux sont regroupés dans le tableau III-3.

Matériau	a = b (Å)		c (Å)		V (Å <sup>3</sup> )	Taille moyenne des particules (nm)
	Exp	th	Exp	th		
BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10.420	10.450 [7]	8.780	8.789 [7]	825.582	34.663
CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.718	8.702 [8]	8.092	8.718 [8]	530.451	26.0357

Tableau III-3 : Les paramètres de la maille et la taille des particules des oxydes MAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Ba, Ca)

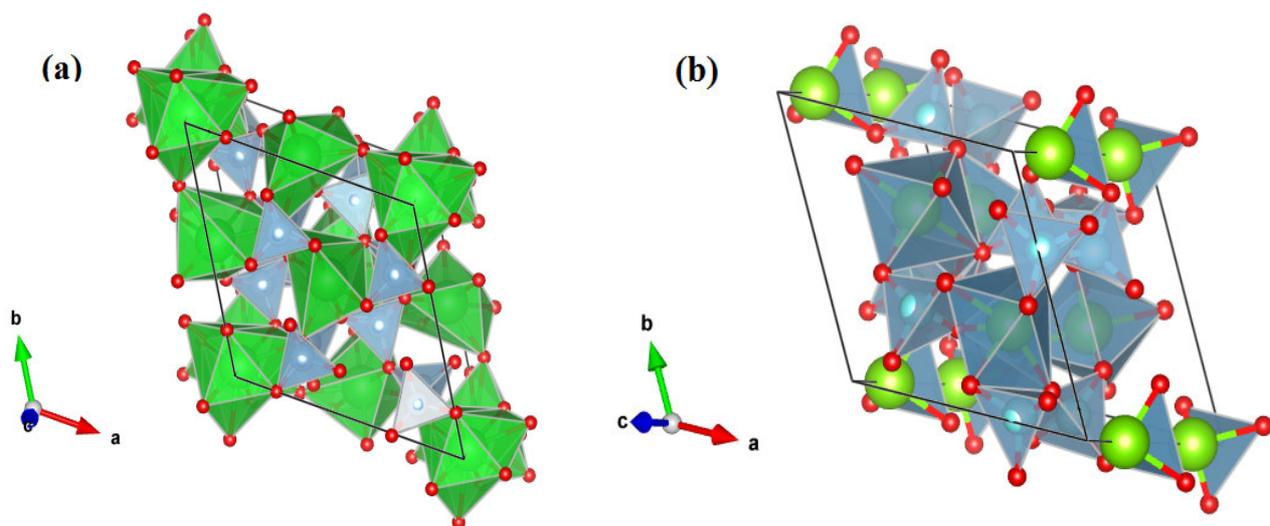


Figure III-5 : Structures cristallographiques du MAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: (a) BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### III-3-2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre Alpha Bruker FT-IR spectrometer. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ . La technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 0.3g de KBr). Les spectres infrarouges relative à l'oxyde  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  (M = Ba, Ca) obtenu après une calcination à  $900^\circ\text{C}/5\text{h}$  sont représentés sur la figure III-6 (a, b).

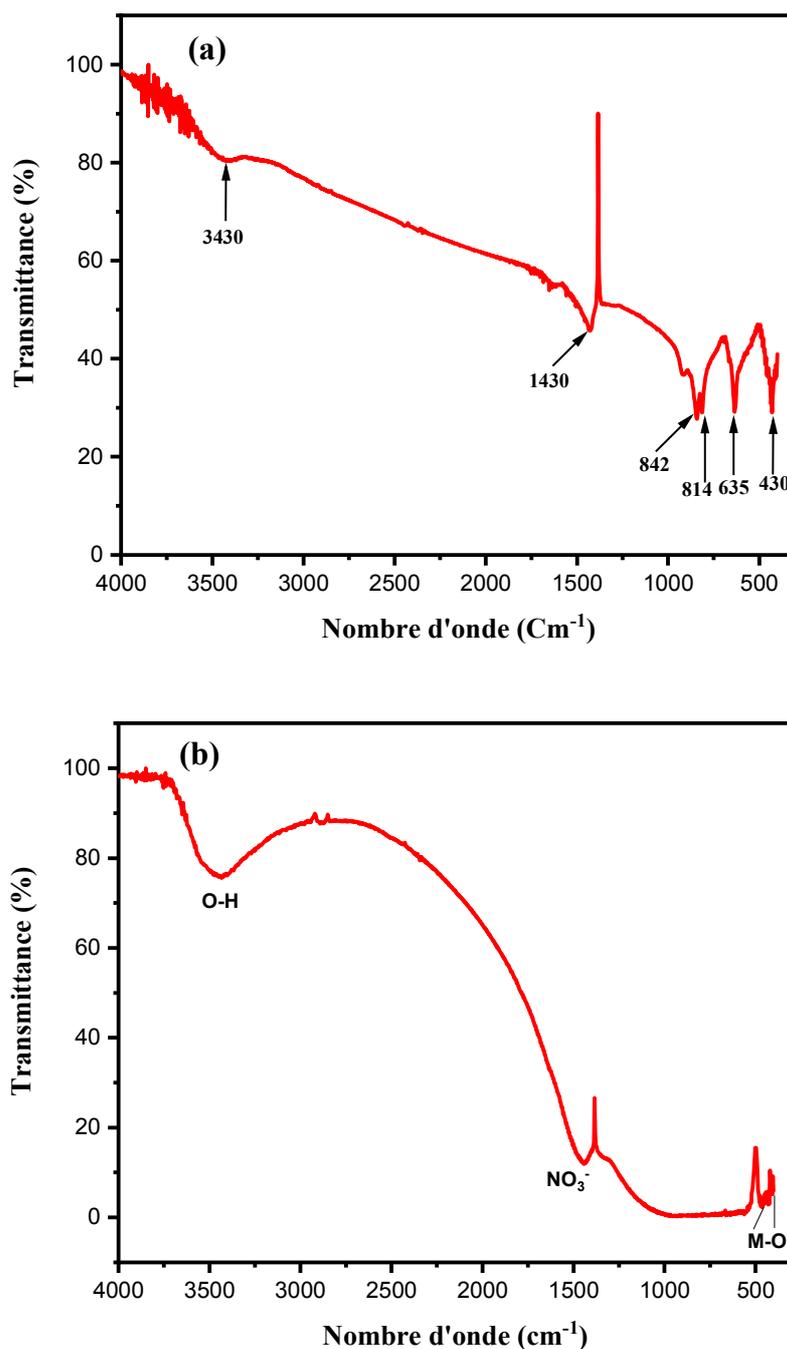


Figure III-6 : Spectres FTIR: (a)  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , (b)  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ .

Ces spectres présentent plusieurs bandes d'absorption. Les plus caractéristiques sont :

**a)  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$**

- La bande située à  $3430 \text{ cm}^{-1}$ , correspond aux vibrations  $\nu\text{O-H}$  de molécule  $\text{H}_2\text{O}$  d'hydratation [9].
- Une bande localisé à  $1430 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à  $\text{NO}_3^-$  [10].
- Un doublet de bandes qui apparait à  $814$  et  $842 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation  $\nu\text{Al-O}$  de type métal-oxygène [11].
- Deux bandes qui apparaissent, respectivement, à environ  $430$  et  $635 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations  $\nu\text{Ba-O}$  [11,12].

**b)  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$**

- Une bande d'intensité importante et large, se situant à  $3450 \text{ cm}^{-1}$ , correspond aux vibrations  $\nu\text{O-H}$  de l'eau [13].
- Une bande localisé à  $1438 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à  $\text{NO}_3^-$  [10].
- Deux bandes qui apparaissent, respectivement, à environ  $430$  et  $460 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations  $\nu\text{M-O}$  (Ba, Ca) [12, 14].

### ***III-3-3 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible***

Pour déterminer la propriété optique des matériaux  $[\text{MAl}_2\text{O}_4 : (\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca})]$  élaborés, des mesures optiques à été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis [SHIMADZU (UV-1650-PC)], dans l'intervalle de longueur d'onde  $200 - 900 \text{ nm}$ . Ces analyses consistent à mesurer l'absorbance et la transmittance. Cette mesure permet de déduire le gap optique de nos matériaux synthétisé. Cette dernière est liée à l'énergie du photon incident  $h\nu$  comme décrit par la loi de Touc [15, 16]:

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

Avec,  $\alpha$  le coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $h\nu$  l'énergie des photons incidents,  $A$  la constante spécifique du matériau (sans unité),  $E_g$  l'énergie de gap optique (eV),  $n$  l'exposant dépendant du type de transition [direct ou indirect (sans unité)].

La figure (III-7) représente les spectres de l'absorption des échantillons ( $MAI_2O_4$ ,  $M= Ba, Ca$ ) dans l'intervalle de longueur d'onde 200-900 nm.

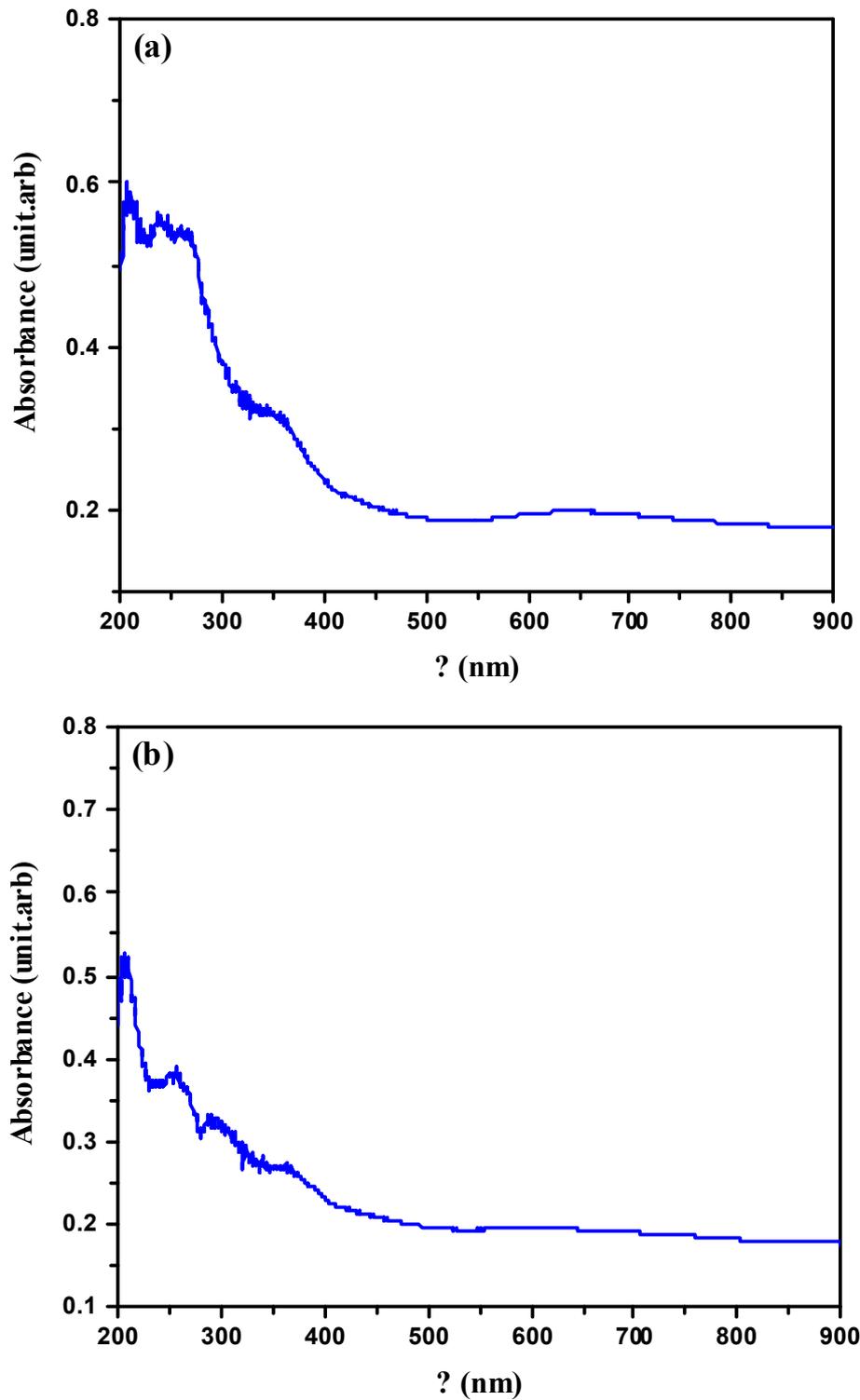


Figure III-7 : Spectres d'absorbance UV-Visible, a)  $BaAl_2O_4$ , b)  $CaAl_2O_4$

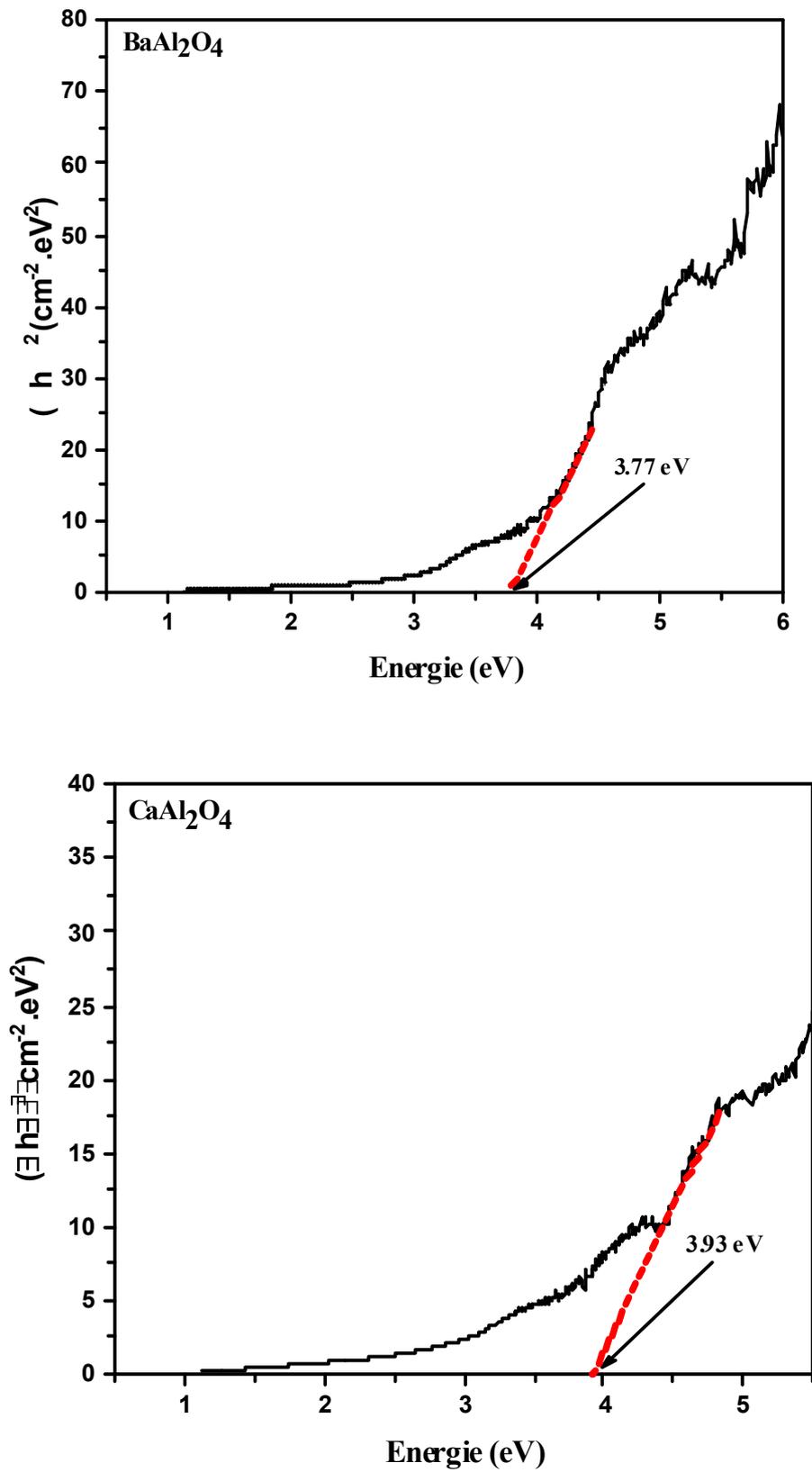


Figure III-8: Détermination du gap des matériaux  $BaAl_2O_4$  et  $CaAl_2O_4$

Cette mesure a permis de déterminer l'énergie du gap ( $E_g$ ) pour les deux matériaux. L'énergie de gap optique est déterminée à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons incidents, par l'interception de la droite extrapolée avec l'axe des énergies comme illustré sur la figure III-8.

Si on extrapole les spectres calculés avec l'axe des abscisses, La valeur obtenue de l'énergie de gap optique pour  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  égale 3.77 eV. Cette valeur est similaire à la valeur proposée par Salehabadi et al [17], pour  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  la valeur obtenue égale 3.93 eV [18].

## Reference

- [1] R. Xu, W. Pang, Q. Huo,  
Modern inorganic synthetic chemistry, The Netherlands  
Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK.
- [2] <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-software>
- [3] H. Ryu, B.K. Singh<sup>1</sup>, K.S. Bartwal,  
Effect of Sr substitution on photoluminescent properties of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>,  
Physica B 403 (2008) 126–130.
- [4] M.A. Rodríguez, C.L. Aguilar, M.A. Aghayan,  
Solution combustion synthesis and sintering behavior of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  
Ceramics International 38 (2012) 395–399.
- [5] B.D. Cullity, J.W. Weymouth,  
Elements of X-ray diffraction,  
Am. J. Phys. 25 (6) (1957) 394–395.
- [6] P. Scherrer,  
Gottinger Nachrichten,  
Math. Phys. 2 (1918) 98–100
- [7] R. Ianos, R. Lazau, R. Babuta, S. Borcanescu, C.R. Boruntea,  
Nanocrystalline BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders prepared by aqueous combustion synthesis,  
Ceramics International 39 (2013) 2645–2650
- [8] V. Singh, Jun-Jie Zhu, M.K. Bhide, V. Natarajan,  
Synthesis, characterisation and luminescence investigations of Eu activated CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
phosphor,  
Optical Materials 30 (2007) 446–450.
- [9] P. jPathak, R. Kurchania,  
Study of photoluminescence and thermoluminescence properties of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Eu<sup>2+</sup>,  
Dy<sup>3+</sup>) phosphor synthesized by solution combustion method,  
Radiation Phys and Chem 127 (2016) 56–61.

- [10] M.A. Lephoto, O.M. Ntwaeaborwa, S. S. Pitale, H.C. Swart, J.R. Botha, B.M. Mothudi Synthesis and characterization of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> co-doped with different rare earth ions,  
Physica B 407 (2012) 1603–1606.
- [11] S. Angappan, L. J. Berchmans, C.O. Augustin,  
Sintering behaviour of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-a prospective anode material,  
Materials Letters 58 (2004) 2283– 2289.
- [12] R. Stefani, L.C.V. Rodrigues, C.A.A. Carvalho, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, M. Lastusaari, J. Hölsä;  
Persistent luminescence of Eu<sup>2+</sup> and Dy<sup>3+</sup> doped barium aluminate (BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>) materials,  
Optical Materials 31 (2009) 1815–1818.
- [13] S. Pratibha, N. Dhananjaya, S. R. Manohara, L. S. Reddy Yadav,  
Effect of Sm<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> ion doping on the photoluminescence and dielectric properties of phytosynthesized LaAlO<sub>3</sub> nanoparticles,  
Journal of Materials Science: Materials in Electronics
- [14] A.H. Wako, B.F. Dejene, H.C. Swart,  
Roles of doping ions in afterglow properties of blue CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup> phosphors,  
Physica B 439 (2014) 153–159.
- [15] L. Mustafa, S. Anjum, S. Waseem, R. Zia, R. Choudhry, S. M. Ramay, A. Mahmood, S. Atiq, and S. U.D. Khan,  
Investigation of Structural, Magnetic, and Optical Properties of ZnO Codoped with Co and Cd,  
Adv. Cond. Matter Phys. Vol. 2014, ID 362864.
- [16] Tauc, J.  
Amorphous and Liquid Semiconductors; Plenum Press:  
New York, 1974; 171 pp
- [17] A. Salehabadi, M. Salavati-Niasari, F. Sarrami, A. Karton,  
Sol-Gel auto-combustion synthesis and physicochemical properties of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles; electrochemical hydrogen storage performance and density functional theory,  
Renewable Energy 114 (2017) 1419-1426.

- [18] V. Sharma, A. Das, V. Kumar, K. Verma, H.C. Swart;  
Combustion synthesis and characterization of blue long lasting phosphor  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ :  
 $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and its novel application in latent fingerprint and lip mark detection,  
*Physica B* 535 (2018) 149–156.

## *Conclusion Générale*

## *Conclusion générale*

Dans ce travail, qui revêt un caractère expérimental, on a étudiée les propriétés structurales et optiques des oxydes de type spinelle ( $MAI_2O_4$ ,  $M = Ca, Ba$ ). Nous avons utilisé la méthode dite : synthèse par combustion de solution (solution combustion synthèses) qui a pour avantage d'obtention directe d'une poudre très fines et homogène.

Nos différents résultats expérimentale obtenus ont montré que :

Les mesures de la diffraction des rayons X pour le système  $MAI_2O_4$  nous a montré la présences des pics ayant des intensités élevées et des intensité plus faible correspondant a la phase spinelle pour les deux matériaux synthétisé (  $BaAl_2O_4$  et  $CaAl_2O_4$  ). La présence des pics intenses et très étroits indique la bonne cristallinité de nos poudres synthétisées. Les valeurs des paramètres de maile pour les deux matériaux sont en bon accord avec d'autres travaux réalisés dans littérature. La taille moyenne des cristallites est de 34,66 nm pour le  $BaAl_2O_4$ , et de 26,0357 nm pour le  $CaAl_2O_4$ .

L'analyse par Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été effectuée pour suivre l'évolution chimique de la poudre, en détectant chaque liaison atomique créée ou disparue. Les mesures de spectroscopie infrarouge (FTIR) nous ont renseignés sur la présence de certaines bandes d'absorption telles que : Al-O, Ba-O, Ca-O et O-H qui sont due principalement à la composition chimique de éléments précurseurs et solvants.

A partir des spectres d'absorption (L'analyse par UV-visible), nous avons calculés les valeurs de l'énergie de gap optique par la loi de Tauc. La valeur obtenue pour  $BaAl_2O_4$  est de 3.77 eV, pour le  $CaAl_2O_4$  la valeur obtenue égale à 3.93 eV. Ces valeurs sont similaires à valeurs trouvées antérieurement.

## **Résumé :**

Les céramique transparente a structure cristalline, utilisant les spinelles à base de **Ba**, **Ca** et **Al**, trouvent beaucoup d'applications dans la réalisation des dispositifs émetteurs et récepteurs de rayonnement tels que, les fenêtres de caméras thermiques, les détecteurs quantiques et les lunettes de visée. Il est, également, employé comme catalyseurs dans le domaine de l'environnement. Les performances et les possibilités d'optimisation le fonctionnement de ces matériaux sont étroitement liées aux propriétés et caractéristiques optique et mécaniques, particulièrement aux faible niveau d'injection ( Faible dopage ). Dans le présent travail, nous avons synthétisé des poudres spinelle à base de Ba, Ca et Al par une méthode simple qui la méthode de auto-combustion, les échantillons préparés ont été caractérisés par plusieurs techniques (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et UV-Visible). Les résultats obtenus par différents méthodes de caractérisation sont en bon accord avec les travaux disponibles dans la littérature réalistes sur ce matériau.

**Mots-clés :** Oxydes spinelle, auto-combustion, diffraction des rayons X, absorption optique.