

République Algérienne Démocratique Et Populaire Ministère De L'enseignement
Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté Des Sciences Département De Physique

Mémoire De Fin D'étude

Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : **Physique Des Matériaux**

Thème :

***Etude structurale des matériaux semi-conducteurs
type spinelle à base de fer synthétisés par la méthode
co-précipitation***

Présenté par :

Darem Chaimaa

Soutenu le 27 / 10 / 2021 devant le jury composé de :

Rekik	Brahim	Professeur	USDB 1	Président
Kezzim	Amina	MCB	USDB 1	Promotrice
Saadi	Souad	MCB	UMBB 1	Examinatrice

Blida 1-2020/2021-

Remerciement

Je remercie ALLAH le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, et la puissance, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire du département des sciences de la matière de l'université Saad Dahleb de Blida 1.

Nous exprimons notre profonde gratitude à madame Kezzim Amina pour l'encadrement et la compétence avec laquelle il a été suivi ce travail. Je la remercie profondément pour sa gentillesse, qui elle nous ont fait sentir du bien-être durant la préparation de ce travail. Merci pour tout.

Nous tenons à remercier les membres du jury d'avoir examiné et évalué notre modeste travail.

Nous tenons à remercier aussi les enseignants de l'université de Blida plus précisément le département de physique et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce projet.

Merci.

Dédicace

Je dédie cet humble travail, fruit de mes études, à ma mère bien-aimée qui m'a inondé de son amour et ma grand-mère, que Dieu ait pitié d'elle, qui a travaillé dur pour m'amener au niveau scolaire où je suis maintenant

À mes parents, ma vie, qui m'a encouragé à terminer mes recherche scientifiques

À ma sœur Amel

À mon frère Abdelhak

À mes tantes et mes cousins

À tous mes amis et à tout le monde

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études...

A mon chère sœur pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral...

A mon cher frère, pour leur appui et leur encouragement....

A Tahar Hamid, le personne le plus chère et le plus proche de mon cœur, qui m'a aidé et reste à mes coutés tout ce temps, pour leur encouragement et leur soutien moral..

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire...

A toute la promotion de physique des matériaux :

Sara, Achouak, Nadia...

Et tous mes chères amis extérieurs :

Hanane, Nesrine, Amel, Khansaa, Radia, Manel, Fella

Leila, Ikram, Meriem, Nabila, Loubna

Je dédie cet humble travail...

Chaimaa...

ملخص

يتعلق هذا العمل بتركيب وتوصيف محفز $ZnFe_2O_4$.

في الخطوة الأولى، قمنا بتصنيع أكسيد $ZnFe_2O_4$ بطريقة الترسيب المشترك. ثم قمنا بتمييز هذه المادة بتقنيات مختلفة: أكد حيود الأشعة السينية DRX وجود طور نقى من $ZnFe_2O_4$. عرض الشريط الممنوع (على سبيل المثال) هو أحد الخصائص البصرية التي تم الحصول عليها عند رسم الجزء الخطي على الرسم البياني $n(\alpha h\nu)$ كدالة لـ $h\nu$ مما جعل من الممكن الحصول على قيم الشريط الممنوع التالية: 1.64 من أجل طريقة الترسيب المشترك القائمة على النترات و 1.95 من أجل طريقة الترسيب المشترك القائمة على الكلوريد. تظهر صور MEB وجود تكتلات من الحبوب في أشكال عشوائية. جعلت الدراسة الكهروكيميائية الكهروضوئية لـ $ZnFe_2O_4$ إعطاء النوع P للمادة، كل هذه المعلومات جعلت من الممكن رسم مخطط الطاقة لـ $ZnFe_2O_4$ المتلامس مع المنحل بالكهرباء ($NaOH$ pH = 11) مما يجعل التنبؤ بالتفاعلات المحتمل حدوثها.

في الخطوة الثانية، نجري دراسة مقارنة على نفس الإسبنيل $ZnFe_2O_4$ الذي تم تصنيعه بواسطة طريقة الترسيب المشترك القائمة على الكلوريد والطريقة الأخرى القائمة على النترات. أخيرًا نختار أفضل طريقة للتركيب، وهي طريقة الترسيب المشترك القائمة على الكلوريد.

الكلمات المفتاحية: محفز، $ZnFe_2O_4$ ، الإسبنيل، الترسيب المشترك

Résumé

Ce travail est relatif à la synthèse et la caractérisation d'un catalyseur ZnFe_2O_4

Dans une première étape nous avons synthétisé l'oxyde ZnFe_2O_4 par la méthode Co-précipitation. Ensuite, nous avons caractérisé ce matériau par différentes techniques :

La diffraction des rayons X a confirmé une phase pure de ZnFe_2O_4 . la largeur de la bande interdite (E_g) est l'une des propriétés optiques qui a été obtenu lors du tracé de la partie linéaire sur graphe $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$ qui a permis de donner les valeurs suivantes : 1.64eV pour la coprécipitation à base de nitrate et 1.95eV pour la coprécipitation à base de chlorure. Les images MEB montrent l'existence d'agglomérations des grains sous formes aléatoires. L'étude photo électrochimique de ZnFe_2O_4 a permis de donner le type p du matériau. Tous ces paramètres ont permis de tracer le diagramme énergétique de ZnFe_2O_4 au contact d'un électrolyte (NaOH pH=11) ce qui permet de prédire les réactions susceptibles de se produire.

En deuxième étape nous faisons une étude comparative sur le même spinelle ZnFe_2O_4 synthétisé par la méthode coprécipitation à base de chlorure et l'autre à base de nitrate. Finalement on choisit la meilleure méthode de synthèse, qui est la coprécipitation à base de chlorure.

Mots clés : Catalyseur, Spinelle ZnFe_2O_4 , Co-précipitation.

Abstract

This work is related to the synthesis and characterization of a ZnFe_2O_4 catalyst.

In a first step we synthesized the ZnFe_2O_4 oxide by the Co-precipitation method. Then, we characterized this material by different techniques:

X-ray diffraction confirmed a pure phase of ZnFe_2O_4 . The band gap width (E_g) is one of the optical properties which was obtained when plotting the linear part on graph $(\alpha h\nu)^n$ versus $h\nu$ which allowed to give the following values: 1.64eV for nitrate-based coprecipitation and 1.95eV for chloride-based coprecipitation. The MEB images show the existence of agglomerations of the grains in random forms. The photo-electrochemical study of ZnFe_2O_4 allowed not only to give the p-type of the material. All these parameters allowed to trace the energy diagram of ZnFe_2O_4 in contact with an electrolyte (NaOH pH=11) which allows to predict the reactions likely to occur.

In the second step we make a comparative study on the same spinel ZnFe_2O_4 synthesized by the chloride-based coprecipitation method and the other one by the nitrate-based method. Finally, we choose the best method of synthesis, which is the chloride-based coprecipitation.

Keywords: Catalyst, ZnFe_2O_4 Spinel, Co-precipitation

Liste Des Abréviations :

Abs : Absorbance

ASTM : American Society for Testing Materials

BC : Bande de Conduction

BI : Bande Interdite

BV : Bande de Valence

CE : Centre Électrode

$DO\lambda$: Densité Optique

DRX : Diffraction des Rayons X

e^- -BC : Électron de la Bande de Conduction

E_a : Énergie d'Activation

E_F : Niveau de Fermis (V)

E_g : Énergie de Gap

eV : électron volt

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

IR : Infra Rouge

JCPDS : joint Committee on Powder Diffraction Standards

K : Constante de vitesse

K : Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$)

MEB : Microscopie Électronique de Balayage

oh : octaédrique

R : Coefficient de corrélation sans unité

R : Réflectance

SC : Semi-Conducteur

Sol-Gel : solution-gélification

SSA : Surface spécifique

T : Température

Th : tétraédrique

u : le paramètre interne

UV : Ultra-violet

λ : longueur d'onde (nm)

h : constante blank

ν : Fréquence (cm^{-1})

$\%R$: La réflectance diffuse(e-/t+) : Paire électron/trous

sommaire

Remerciement

Dédicace

ملخص

Résumé

Abstract

Liste Des Abréviations :

LISTE DES FIGURES :

LISTE DES TABLEAUX :

Introduction	1
Générale	1

Chapitre I : Partie Théorique

Introduction :	6
I. Généralités sur les semi-conducteurs :	6
I.1. Définition d'un semi-conducteur :	7
I.2. Les différents types de semi-conducteurs :	8
I.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques :	8
I.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques :	9
I.3. Différents types de Dopage :	10
I.3.1. Semi- conducteur dopé n :	10
I.3.2. Semi-conducteur dopé p :	10
I.4. Transition directe et transition indirecte :	11
I.4.1. Transition direct :	11
I.4.2. Transition indirecte :	11
I.5. La ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$:	12
I.5.1. Définition du $ZnFe_2O_4$:	12
I.5.2. Les propriétés de ferrite de zinc :	12
I.5.2.1. les propriétés structurales :	12
I.5.2.2. les propriétés magnétiques :	13
I.5.2.3. les propriétés électriques :	14
I.6. Application des ferrites spinelles :	14
I.7. Structure cristalline des ferrites spinelles :	15
I.7.1. Distribution des cations dans les spinelles :	18
I.8. Principales méthodes de synthèse des nano-ferrites :	19
I.8.1. Méthode de Co-précipitation :	20

I.8.2. Méthode microémulsion :	21
I.8.3. Méthode sol-gel :	22
I.9. Les catalyseurs :	23
I.9.1. Catalyseur homogène :	24
I.9.3. Catalyseur biologique :	24

Chapitre II : Partie Expérimentale

Introduction :	26
II.2 Techniques de préparation de catalyseur :	26
II.2.1 Précurseurs utilisés :	26
II.2.2 Protocole de synthèse :	26
II.3. Méthodes d'analyses physico-chimiques utilisées :	29
II.3.1. La diffraction des rayons X(DRX) :	29
II.3.1.1. Principe de la diffraction des rayons X :	29
II.3.1.2.Principe de fonctionnement du diffractomètre:	30
II.3.1.3. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre:	31
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :	33
II.3.2.1. Principe du fonctionnement de microscope électronique à balayage :	34
II.3.2.3.Appareillage :	37
II.3.3 Méthode de Réflectance diffuse (gap) :	37
II.3.3.1. Principe :	37
II.3.3 .2. Appareillage :	38
II.3.4.Infra-Rouge (IR) :	38
II.3.4.1.Principe :	39
II.3.4.2.Conditions d'analyse :	39

Chapitre III : Résultats et Discussion

Introduction :	41
III. Etude comparative entre deux méthodes de Coprécipitation à base de nitrate et l'autre à base de chlorure :	41
III.1. Synthèse le $ZnFe_2O_4$ par la méthode Co précipitation à base de chlorure et la méthode Co précipitation à base de nitrate :	41
III.2.Diffraction des Rayons X (DRX) :	42
Tableau III.1 : des pics de diffraction aux valeurs 2θ correspondent aux plans	44
III.3. spectroscopie infrarouge à transformée deFourier(FTIR) :	45
III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :	47
III.5.Propriétés physiques :	48

III.5.1. Mesures optiques :	48
III.5.2. Détermination de type de transition :	48
III.6. Propriétés électrochimiques :	50
III.6.1. Détermination du potentiel V_{on} de $ZnFe_2O_4$:	50
III.6.2. Diagramme énergétique :	51
Conclusion	54
Générale:	54
Références	56
Bibliographiques:	56

LISTE DES FIGURES :

➤ **Chapitre I : Partie Théorique :**

Figure I.1 : Représentation des bandes d'énergie des matériaux : isolants, semi-conducteurs et métaux.	7
Figure I.2 : Conductivité électrique à température ambiante de quelque corps solides.....	8
Figure I.3: Diagramme énergétique dans les semi-conducteurs de type n et p.....	10
Figure I.4 : Electron délocalisé dans un semi-conducteur de type N.....	10
Figure I.5 : Charge négative excédentaire autour de l'atome du Bore (dopage de type P).....	11
Figure I.6 : schéma représente la transition directe et indirecte d'un semi-conducteur.....	12
Figure. I.7. Schéma du système de séparation de l'eau en deux étapes avec de la Zn-ferrite.	15
Figure I.8 : Représentation de la structure spinelle $MgAl_2O_4$	16
Figure I.9 : Représentation de la structure spinelle de $ZnFe_2O_4$	16
Figure I.10: Représentation 3D de polyèdres de coordination tétraédriques et octaédriques.....	18
Figure I.11 : (a) Partage d'un oxygène (en blanc) entre les différents polyèdres dans la structure spinelle $MgAl_2O_4$, (b) l'environnement direct d'un site tétraédrique dans un spinelle.	18
Figure I.12 : schéma dispositif de méthode de Co précipitation.	20
Figure I.13 : Représentation schématique des étapes de la synthèse de poudre par Co précipitation [28].	21
Figure I.14 : Synthèse de nanoparticules en microémulsion (a) en mélangeant deux microémulsions, (b) en ajoutant un agent de réduction.....	22
Figure I. 15 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel.	23

➤ **Chapitre II : Partie Expérimentale :**

Figure II.1 : schéma représente les étapes de la méthode coprecipitation de $ZnFe_2O_4$	27
Figure II.2 : produits chimiques.	28
FigureII.3 : balance.	28
FigureII.4 : PH mètre.....	28
FigureII.5: lemontage.....	28
FigureII.6: lavage(filtration).....	28
FigureII.7: broyage.	29
FigureII.8 : l'étuve.....	29
FigureII.: calcination.....	29
Figure II.10 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les Plans	

réticulaires d'indices h, k et l.	30
Figure II.11: Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X.	31
Figure II.12: diffractomètre type BRÜKER D2	32
Figure II.13 : Illustration montrant la détermination de la largeur à mi-hauteur à partir du pic de diffraction des rayons X.	33
Figure II.14 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière.	35
Figure II.14: Schéma du principe d'un microscope à balayage (MEB).	36
Figure II.15 : Poire de diffusion.	36
Figure II-16: microscope électronique à balayage.	37
Figure II-17 : le spectrophotomètre (SPECORD 200 Plus).	38
Figure II-18: spectromètre IR à transformée de Fourier.	39

➤ **Chapitre III : Résultats et Discussion :**

Figure III.1: La photographie des poudres de $ZnFe_2O_4$ qui ont été synthétisées par a) la méthode coprécipitation à base de nitrate et b) le méthode coprécipitation à base de chlorure. .	42
Figure III.2 : Schéma XRD de $ZnFe_2O_4$ synthétisé par la méthode coprécipitation à base de nitrate et par la méthode coprécipitation à base de chlorure	43
Figure III.3 : Spectre FTIR des nanoparticules de $ZnFe_2O_4$ synthétisé par la méthode coprécipitation à base de nitrate.	46
Figure III.4 : Spectre FTIR des nanoparticules de $ZnFe_2O_4$ synthétisé par la méthode coprécipitation à base de chlorure.	46
Figure III.5 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de $ZnFe_2O_4$ synthétisé par la méthode Co précipitation à base de chlorure à agrandissement 6000.	47
Figure III.6 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de $ZnFe_2O_4$ synthétisé par la méthode Co précipitation à base de nitrate à agrandissement 6000.	48
Figure III.7: transition directe de $ZnFe_2O_4$ synthétisé par la méthode.	49
Figure III.8: transition directe de $ZnFe_2O_4$ synthétisé par la méthode coprécipitation.	49
Figure III.9 : Courbe Intensité-Potentiel effectuées en milieu basique (pH=11 NaOH (10-3M)) de $ZnFe_2O_4$	50
Figure III.10: diagramme de bande de spinelle $ZnFe_2O_4$ synthétisé par la méthode coprécipitation à bas de chlorure.	52
Figure III.11 : diagramme de bande de spinelle $ZnFe_2O_4$ synthétisé par la méthode Co précipitation à base de nitrate.	53

LISTE DES TABLEAUX :

➤ Chapitre I : Partie Théorique :

Tableau I.1 : Valeurs de a et u pour quelques spinelles connus.	16
Tableau I.2 : Distances interatomiques dans les spinelles AB_2O_4	18
Tableau I.3 : Distribution cationique dans quelques ferrites spinelles.	19

➤ Chapitre III : Résultats et Discussion :

Tableau III.1 : des pics de diffraction aux valeurs 2θ correspondent aux plans	46
Tableau III.2 : le paramètre de maille, la taille cristallite et la surface spécifique.....	46
Tableau III.3 : les nombres d'onde des méthodes CC et CN pour les différentes liaisons chimiques.....	47
Tableau III.4: Energie de gap, énergie d'activation, bande de valance, bande de conduction et le potentiel d'apparition du photo-courant de ferrite de zinc.	51

Introduction

Générale

Introduction Générale

La physique des matériaux joue un rôle majeur dans les applications technologiques, car ces domaines se spécialisent dans l'étude des objets et la détermination de leur nature, qu'ils soient conducteurs, semi-conducteurs, métalliques ou autres. L'étude des propriétés de ces matériaux a conduit à un intérêt particulier pour le progrès technologique de la physique et la chimie.

L'un des matériaux les plus importants qui a donné une autre dimension au développement technologique est le matériau spinelle de formule chimique AB_2O_4 qui a attiré les chercheurs en raison de sa structure chimique et de ses propriétés physiques importantes, ou il occupait une grande importance en raison de ses applications dans de nombreux différents domaines technologiques.

Les spinelles connus par leurs diverses propriétés physiques et les applications technologiques potentielles telles que : le magnétisme, la ferroélectricité et la supraconductivité. Ils sont des semi-conducteurs avec un gap d'énergie assez important. Par conséquent, ils sont utilisés dans de nombreux dispositifs tels que les piles solaires, les panneaux plats d'affichage, les circuits invisibles de sécurité et bien d'autres [1].

Il est évident que toutes les propriétés des matériaux solides dépendent de leur structure cristalline. Cette dernière est liée par la technique de synthèse. Pour cette raison, plusieurs voies de synthèse sont utilisées au laboratoire moins onéreuses et plus accessibles, soit des procédés à température élevée (synthèse à l'état solide, traitement thermo-chimique de verre et de gel), soit à basse température (Co précipitation) [2], qui a été choisie pour notre étude, car elle est simple peut être mise en œuvre et conduit à la formation des matériaux de haute qualité, elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation [3].

Parmi les nanomatériaux les plus étudiés ces dernières années, nous pouvons citer les ferrites spinelles nanométriques de type MFe_2O_4 ($M = Ni, Zn, Co, \dots$ etc.). Les investigations de leurs propriétés physico-chimiques intègrent plusieurs domaines de la chimie, la mécanique, ... etc. Ils présentent l'avantage d'exister sous forme de nanoparticules voire agrégats ou de nanoparticules enrobées dans une matrice donnée et aussi sous forme de poudres nanostructures [4]. comme $ZnFe_2O_4$; une classe de semi-conducteurs à bande interdite étroite, présentant les caractéristiques d'un magnétisme favorable, une excellente réponse à la lumière visible, une bonne stabilité photochimique [5,6]. La ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$) est un matériau commercialement important et a été largement utilisé comme matériaux magnétiques, capteurs de gaz, catalyseurs, photo catalyseurs, matériaux absorbants et ainsi de suite [7].

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à la synthèse du matériau de type spinelle $ZnFe_2O_4$ par la méthode Co précipitation, et la caractérisation par différentes techniques.

Introduction Générale

Nous nous sommes donc fixés dans ce travail d'étudier séparément les poudres obtenues par la méthode et de comparer ensuite les résultats obtenus, pour déterminer l'influence de la méthode sur les propriétés physiques et électrochimiques des poudres.

Pour mémoriser tout ce travail, nous avons établi un plan de rédaction que nous avons divisé en trois chapitres:

- Le premier chapitre est la partie théorique porte sur les généralités mettent en évidence les principales propriétés de la ferrite de zinc (ZnFe_2O_4), et ses applications et un aperçu sur les différentes techniques de synthèse des nanostructures de ferrite de zinc.
- Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales et à la synthèse de semi- conducteur ZnFe_2O_4 , nous décrivons toutes les méthodes expérimentales, le matériel et les réactifs employés, ainsi que les techniques de caractérisations utilisées.
- Le dernier chapitre est réservé à l'interprétation des résultats. Premièrement, nous décrivons la caractérisation de semi-conducteur par plusieurs méthodes d'analyse DRX, MEB, Réflectance diffuse, FTIR et caractérisation électrochimique. deuxièmes, nous faisant une étude comparative sur le même spinelle ZnFe_2O_4 par la méthode Co précipitation à base de chlorure et l'autre à base de nitrate .finalement on choisit la meilleure méthode de synthèse.

Nous terminons notre travail par une conclusion général.

Chapitre I :

Partie Théorique

Introduction :

Les ferrites de zinc font partie de séries des composés inorganiques synthétiques de zinc et de fer (ferrite) dont la formule générale est $Zn_xFe_{3-x}O_4$. Dernières années, le $ZnFe_2O_4$ a connu de nombreuses applications dans divers domaines tels que le traitement du cancer par hyperthermie, les capteurs de gaz, les matériaux absorbants pour la désulfuration des gaz chauds, la production photochimique d'hydrogène, la photo catalyseurs à semi-conducteurs, les composants de composites, etc.

Ce premier chapitre est consacré à une description générale de ferrite de zinc. Dans une première partie, nous nous intéressons à une étude bibliographique de ses principales propriétés de $ZnFe_2O_4$, que ce soit ses propriétés structurales, magnétiques, ou bien encore électriques. Puis nous poursuivons en présentant les domaines des applications de ferrite de zinc.

I. Généralités sur les semi-conducteurs :

Selon les propriétés électriques, les matériaux sont classés en trois catégories, conductrices, isolantes et semi-conductrices, voir figure I.1.

Conducteurs : Les matériaux conducteurs tels que le fer (Fe), le cuivre (Cu), l'or (Au), l'argent (Ag) et l'aluminium (Al) sont des conducteurs de courant électrique ont une faible résistance du courant, leurs conductivité est supérieure à 105 S/m. Dans ces matériaux une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ils peuvent alors circuler facilement dans un champ électrique. A température ambiante la résistivité des conducteurs est très faible (10^{-5}cm).

Isolants : Les matériaux qui ont une résistivité supérieure à 10^8cm sont des isolants (matériaux non conducteurs de courant électrique). Parmi ces matériaux ; le verre, le mica, la silice (Si O_2) et le carbone (Diamant)...La conductivité des isolants est donc très faible ($\sigma = 1/\rho$).

Semi-conducteurs : Cette classe de matériaux se situe entre les métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs). La résistivité des semi-conducteurs varie de 10^{-3} à 10^{+4}cm . les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique. Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé) par des impuretés. Semi-conducteur intrinsèque : la résistivité du silicium pur est de l'ordre de 10^3cm . Semi-conducteur extrinsèque : la résistivité du silicium dopé par le Bore ou le phosphore est de l'ordre de 10^{-2}cm [8].

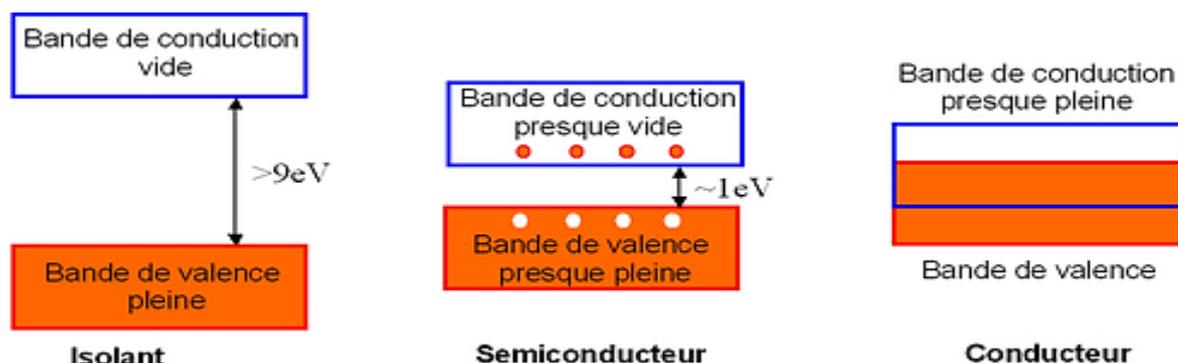


Figure I.1 : Représentation des bandes d'énergie des matériaux : isolants, semi-conducteurs et métaux.

I.1. Définition d'un semi-conducteur :

Un semi-conducteur est un corps cristallin dont les propriétés de conductivité électrique sont intermédiaires entre celles des isolants et des conducteurs, elles varient sous nuance des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression...), de la présence des impuretés (dopage, défauts du réseau), et de la lumière [9].

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle même s'il existe également des dizaines d'autres semi-conducteurs utilisés, comme le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium.

• Conductivité électrique :

La conductivité électrique dépend, en outre, de la température, de la radiation électromagnétique, du champ magnétique et de toute forme d'irradiation et de défauts. Ce sont des variations de la conductivité électrique, sous l'effet d'influences variées, qui font des semi-conducteurs des matériaux importants pour l'électronique et ses applications [10].

La conductivité électrique des semi-conducteurs peut être contrôlée par dopage, en introduisant une petite quantité d'impuretés dans le matériau afin de produire un excès d'électrons ou un déficit. Des semi-conducteurs dopés différemment peuvent être mis en contact afin de créer des jonctions, permettant de contrôler la direction et la quantité de courant qui traverse l'ensemble. Cette propriété est à la base du fonctionnement des composants de l'électronique moderne : diodes, transistors, etc.

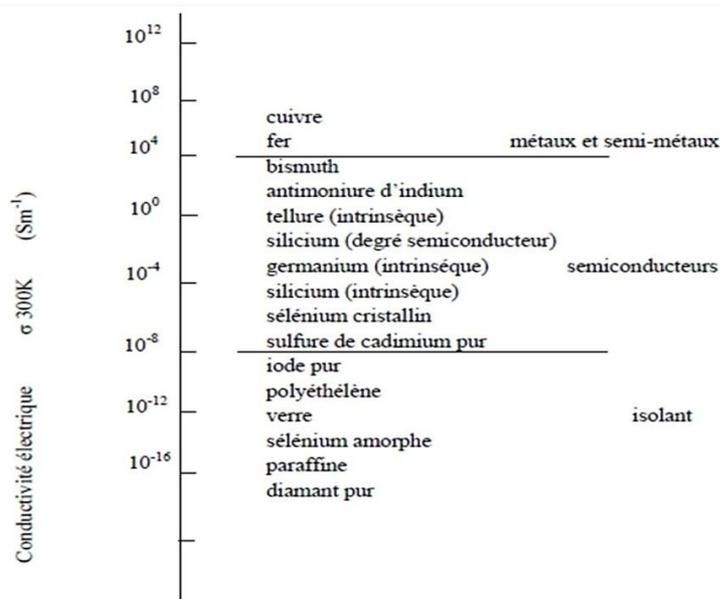


Figure I.2 : Conductivité électrique à température ambiante de quelque corps solides.

I.2. Les différents types de semi-conducteurs :

I.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques :

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur non dopé, c'est à dire qu'il contient peu d'impuretés (atomes étrangers) en comparaison avec la quantité de trous et d'électrons générés thermiquement. Pour mieux appréhender le comportement des semi-conducteurs, nous devons étudier plus en détail les populations d'électrons et de trous dans chacune des bandes de conduction et de valence. Aussi, nous allons réaliser un bilan électronique des semi-conducteurs intrinsèques. Pour ce faire, nous devons introduire la notion de densité d'états énergétique $N(E)$. Cette grandeur, dépendante de l'énergie électronique E , correspond à la place disponible pour les électrons dans la bande de conduction $N_C(E)$ et à la place disponible pour les trous dans la bande de valence $N_V(E)$.

• La bande de valence (BV) :

C'est la dernière bande totalement remplie. Ses électrons sont localisés et ne participent pas à la conduction électrique. E_v représente le niveau d'énergie le plus haut de la bande de valence.

• La bande de conduction (BC) :

C'est une bande supérieure à la bande de valence, elle peut être vide ou partiellement occupée. Ses électrons sont délocalisés et contribuent à la conduction électrique.

E_c : est le niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction.

• **La bande interdite (E_g) :**

c'est la bande qui sépare la bande de valence de la bande de conduction, sa largeur présente l'énergie de bande interdite, appelé aussi gap, E_g . C'est l'énergie que doit franchir l'électron pour passer de la bande de valence vers la bande de conduction, avec $E_g = E_c - E_v$

• **Niveau de Fermi :**

Dans un solide, les électrons occupent des niveaux énergétiques bien définis. Le niveau de Fermi décrit la répartition de ces électrons en fonction de la température. A une température de 0 °K, le niveau de Fermi correspond au niveau d'énergie le plus élevé occupé par les électrons. Donc, au-dessous du niveau de Fermi tous les niveaux d'énergie sont occupés et au-dessus ils sont vides. Le niveau de Fermi représente le potentiel chimique des électrons qui suivent la statistique de Fermi-Dirac d'occupation des états d'énergie. La probabilité $P(E)$ pour qu'un niveau d'énergie E soit occupé par un électron, à une température donnée, est exprimée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

$$P(E) = \frac{1}{\exp(E-E_f/KT)+1} \quad \text{éqI-1}$$

Avec :

E_f : l'énergie de Fermi qui correspond à une probabilité d'occupation de l'état d'énergie égal à 1/2.

K : constante de Boltzmann.

La détermination de la position du niveau de Fermi permet de décrire les états d'occupation des autres niveaux d'énergie. Dans un semi-conducteur, il se trouve dans la bande interdite, et il est très dépendant du taux de dopage. :

Pour un semi-conducteur intrinsèque : il se trouve au milieu de la bande interdite.

Pour un semi-conducteur extrinsèque dopé-n : les impuretés créent un état donneur d'électrons dans la bande interdite proche du bas de la bande de conduction, alors le niveau Fermi se positionne près du bas de la bande de conduction.

Pour un semi-conducteur extrinsèque dopé-p : les atomes étrangers créent un état accepteur d'électrons dans la bande interdite près du haut de la bande de valence, donc le niveau Fermi se place près du haut de la bande de valence.

I.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques :

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...).

I.3. Différents types de Dopage :

Pour améliorer la conductivité électrique des semi-conducteurs on utilise la technique du dopage. Les semi-conducteurs dopés sont qualifiés d'extrinsèques. On distingue deux types de dopage : le dopage de type N et le dopage de type P.

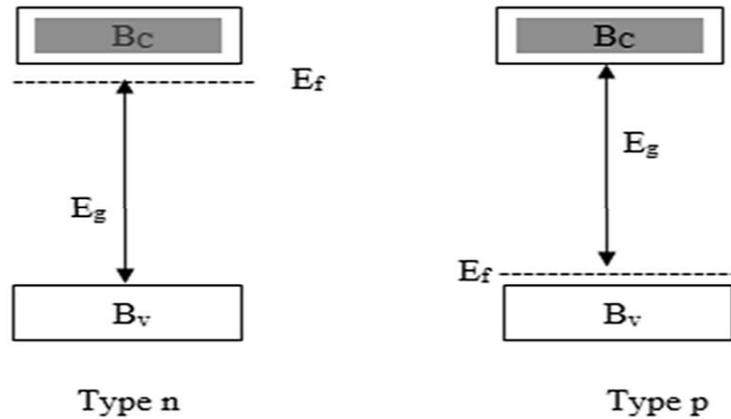


Figure I.3: Diagramme énergétique dans les semi-conducteurs de type n et p.

I.3.1. Semi- conducteur dopé n :

Le silicium dopé par des atomes pentavalents tel que l'arsenic (atome de la colonne V) est de type N.

Dans le réseau cristallin, l'atome d'arsenic est entouré de 9 électrons et 8 électrons d'entre eux saturent les orbitales liantes. L'électron restant occupe une orbital délocalisée dans le champ positif de l'ion As.

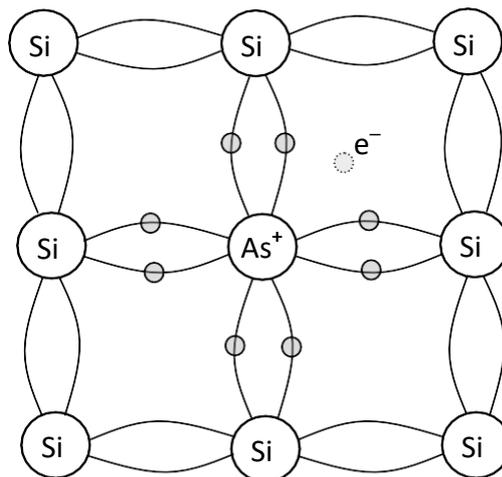


Figure I.4 : Electron délocalisé dans un semi-conducteur de type N.

I.3.2. Semi-conducteur dopé p :

Le dopage d'un semi-conducteur, le silicium par exemple (4 électrons de valence), par

des atomes de Bore permet, à température ambiante, d'une part la création d'un trou dans la Bande de valence et d'autre part l'apparition d'une charge négative excédentaire autour de L'atome de Bore. L'atome de Bore est considéré dans ce cas un élément accepteur d'électrons.

Le semi-conducteur dopé par des atomes trivalents est de type *P* [8].

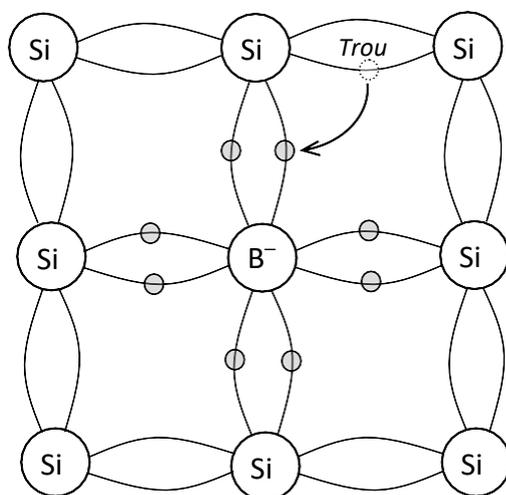


Figure I.5 : Charge négative excédentaire autour de l'atome du Bore (dopage de type P).

I.4. Transition directe et transition indirecte :

Le terme de gap apparaît dans le cadre de la physique des semi-conducteurs lorsqu'on considère la bande de valence et la bande de conduction de ceux-ci.

Entre les deux bandes se trouve un intervalle d'énergie dans lequel un porteur de charge ne peut pas se trouver. L'intervalle d'énergie entre les deux bandes est ce qu'on appelle le gap.

I.4.1. Transition directe :

Dans les semi-conducteurs à gap direct le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point (même vecteur d'onde) dans la zone de Brillouin (ZB).

I.4.2. Transition indirecte :

Dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect le minimum de la bande conduction est situé à une distance du maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin (ZB)[11].

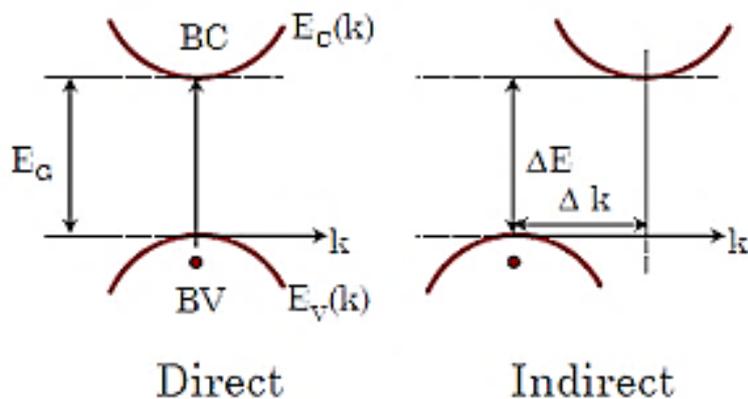


Figure I.6 : schéma représente la transition directe et indirecte d'un semi-conducteur.

I.5. La ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$:

I.5.1. Définition du $ZnFe_2O_4$:

Les ferrites de zinc font partie d'une série de composés inorganiques synthétiques de zinc et de fer (Ferrite) dont la formule générale est $Zn_xFe_{3-x}O_4$. Les composés de ferrite de zinc peuvent être préparés en faisant vieillir des solutions de $Zn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ et de triéthanolamine, et en l'absence d'hydrazine, ou en faisant réagir des oxydes de fer et de l'oxyde de zinc à haute température. Le spinelle $(Zn, Fe) Fe_2O_4$ se présente sous la forme d'un solide de couleur fauve, insoluble dans l'eau, les acides ou les alcalis dilués. En raison de leur grande opacité, les ferrites de zinc peuvent être utilisées comme pigments, notamment dans les applications nécessitant une stabilité à la chaleur. Par exemple, le ferrite de zinc préparé à partir d'oxyde de fer jaune peut être utilisé comme substitut pour des applications à des températures supérieures à $177\text{ }^\circ\text{C}$ ($350\text{ }^\circ\text{F}$). Lorsqu'il est ajouté à des revêtements à haute résistance à la corrosion, la protection contre la corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de ferrite de zinc. Une étude récente montre que la ferrite de zinc, qui est paramagnétique dans sa forme brute, devient ferrimagnétique dans un format de film mince nanocristallin. Une grande magnétisation à température ambiante et une largeur de ligne de résonance ferromagnétique étroite ont été obtenues en contrôlant les conditions de croissance des films minces.

I.5.2. Les propriétés de ferrite de zinc :

I.5.2.1. les propriétés structurales :

La distribution des cations dans les spinelles binaires a été traitée comme un équilibre chimique simple.

Si le changement d'entropie associé à la décoordination d'un spinelle initialement normal

est assimilé à la seule.

L'enthalpie molaire d'échange des ions sur les sites tétraédriques avec les ions sur les sites octaédriques peut être calculée comme suit les ions sur les sites octaédriques peut être calculée à partir des données de distribution des cations connues à une température unique pour chaque spinelle.

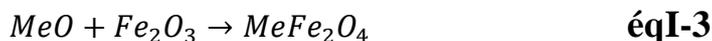
La variation de la distribution des cations avec la température observée dans certains spinelles permet d'estimer la différence d'énergie entre la distribution normale et la distribution inverse[12], L'augmentation de la constante de réseau avec l'augmentation de la concentration de zinc est de nature similaire à celle du système NiZn ferrite et est due au rayon cristallin ionique plus grand de Zn rayon cristallin ionique du Zn^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$) qui lors de la remplace l'ion Fe^{2+} ($0,63 \text{ \AA}$) sur le site A[14].

Dobson et al. Ont rapporté que les ions Fe^{2+} tétraédriques dans Fe_3O_4 sont progressivement remplacés par des ions Zn^{2+} dans les ferrites portant du Zn et peuvent être exprimés par:



Avec: $x=1$ [15].

La synthèse de ferrite à structure de spinelle par interaction mécano-chimique directe a été observée par l'étude des produits des réactions suivantes:



Lorsque $Me=Zn, Ni, Cd$ et Ca [17].

Par exemple, les composés sont monophasiques, sans impuretés détectables. Le paramètre de réseau pour ces deux composés a été évalué et s'est avéré être 8,43941 et 8,4262, respectivement, pour les techniques de céramique et de Co précipitation [18].

Les paramètres de réseau des ferrites à structure spinelle précipités dans les échantillons rapidement trempés ainsi que du poly cristal de $ZnFe_2O_4$ ont été calculés à partir des positions de la ligne de diffraction [19].

I.5.2.2. les propriétés magnétiques :

l'apparition de l'ordre magnétique est liée à un changement de l'énergie d'activation de la semi-conduction et à un déplacement du point de Curie T_c ; ce changement devient progressivement plus prononcé avec l'augmentation de la concentration en Fe^{2+} et le point de Curie se déplace vers des températures plus élevées à mesure que la teneur en zinc diminue[13], l'aimantation a varié avec la concentration en zinc et la température d'une manière similaire à celle des autres ferrites substituées par du zinc[14].

La ferrite de zinc est généralement considérée comme ayant une structure spinelle normale avec des cations de zinc dans les sites tétraédriques A et des cations de fer dans les sites octaédriques B. Elle est antiferromagnétique avec une température de Néel d'environ 10 K [16,21]. A 10,6 0K l'ordre antiferromagnétique à grande distance s'établit; et à 4,2 0K le moment magnétique du Fe^{3+} est $4 \mu\beta$.

I.5.2.3. les propriétés électriques :

La conductivité électrique des spinelles finement divisés ($\text{Zn}^{2+}_x \text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_2 \text{O}_2^{-4}$) est étudiée sous vide en fonction de la température. A partir de cette étude il est conclu que l'échange rapide d'électrons se fait entre les ions Fe^{3+} et les ions Fe^{2+} sur les sites B du réseau spinelle [13].

ZnFe_2O_4 irradié et non irradié, se situent dans la gamme de température (220K-1000K) des semi-conducteurs. Les valeurs négatives du coefficient Seebeck montrent que les spinelles étudiés sont des semi-conducteurs de type n.

Leur conductivité électrique σ décroît avec la teneur en zinc tandis que l'énergie d'activation E_a augmente.

La conductivité électrique des spinelles de $\text{Zn}_x \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ irradiées et non irradiées pour $0 < x < 0,79$ peut être interprétée comme étant due à un échange d'électrons entre les ions $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ situés sur les sites octaédriques (mécanisme de saut). Tandis que pour $x > 0,79$, la conduction peut se faire par l'intermédiaire de lacunes cationiques [20].

I.6. Application des ferrites spinelles :

Au cours des dernières décennies, les nanoparticules de ferrites magnétiques spinelles $[\text{M(II) Fe(III)}_2\text{O}_4 ; \text{M représente Co, Mn, Ni, Zn ou Fe}]$ ont suscité un intérêt considérable de la part des chercheurs en raison de leur large éventail d'applications technologiques dans les domaines de l'enregistrement magnétique, de la technologie des micro-ondes, de la catalyse et de la biomédecine. Des propriétés telles que les propriétés optiques, magnétiques et électriques ont été mises en évidence. Certaines des applications de la ferrite de zinc de taille nanométrique ont également été mises en évidence.

ZnFe_2O_4 est un représentant typique de la structure spinelle normale. En outre, ces dernières années, le ZnFe_2O_4 a connu de nombreuses applications dans divers domaines tels que le traitement du cancer par hyperthermie, les capteurs de gaz, les matériaux absorbants pour la désulfuration des gaz chauds, la production photochimique d'hydrogène, la photo catalyseurs à semi-conducteurs, les composants de composites, etc. [20]. L'utilisation des nanoparticules de

$ZnFe_2O_4$ (avec une concentration de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$) dans la radiothérapie a provoqué un effet synergique résultant en une efficacité de destruction cellulaire ~ 17 fois plus élevée que l'efficacité obtenue par la radiothérapie pour des cellules cancéreuses hautement radio-résistantes. La ferrite de zinc peut être utilisée comme catalyseur dans la décomposition de l'eau en présence de la lumière du soleil [22].

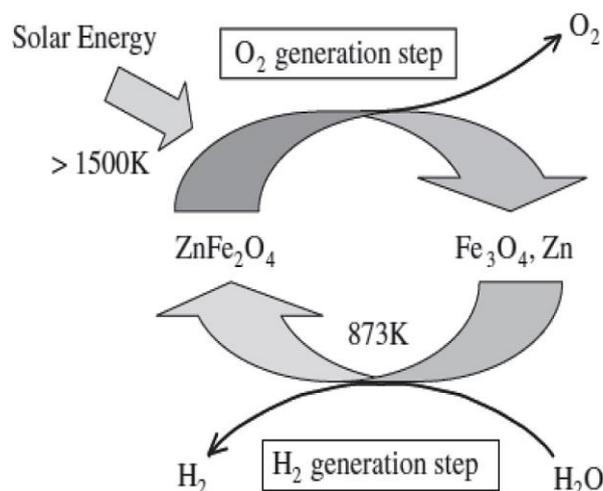


Fig. I.7. Schéma du système de séparation de l'eau en deux étapes avec de la Zn-ferrite.

I.7. Structure cristalline des ferrites spinelles :

Le spinelle est un terme générique désignant une structure cristalline d'oxydes mixtes de formule générale $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ (A et B représentant des cations métalliques) dont le modèle est l'aluminate de magnésium $MgAl_2O_4$. Les ferrites de structure spinelle forment des cristaux de symétrie cubique de type $MgAl_2O_4$, où B correspond à un cation trivalent (Fe pour le cas des ferrites) et A, un cation divalent (Co, Zn, Ni, Mn, Sn, Fe, ...).

Les ions oxygènes étant beaucoup plus gros que les ions métalliques, entrant dans la composition du spinelle, forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), dans lequel les ions métalliques occupent les interstices octaédriques et tétraédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la lettre A (Zn^{2+}) et les sites octaédriques par la lettre B (Fe^{3+}). La structure cubique du spinelle appartient au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Dans lequel A, B, O occupent respectivement les positions 8a, 16d et 32e et 64 sites tétraédriques A dont 8 seulement sont occupés (sites 8a). La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 .

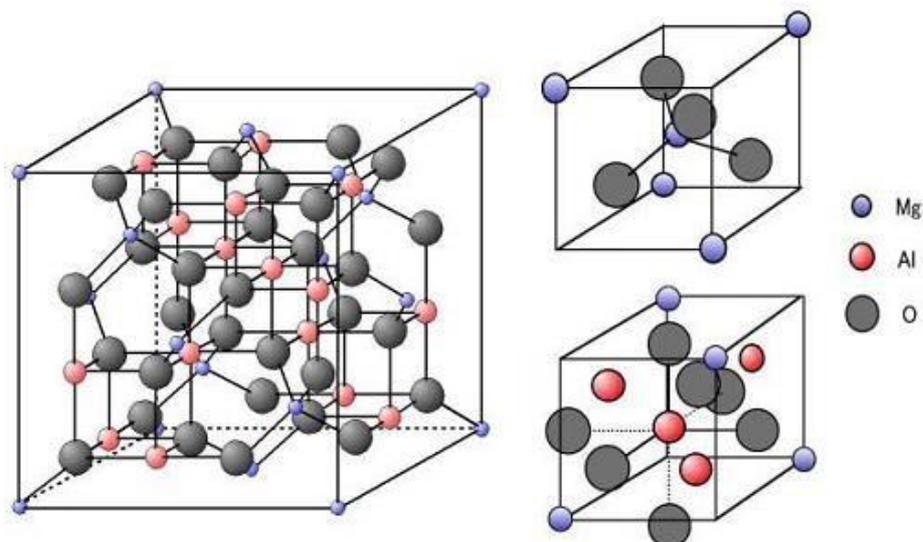


Figure I.8 : Représentation de la structure spinelle $MgAl_2O_4$ [23].

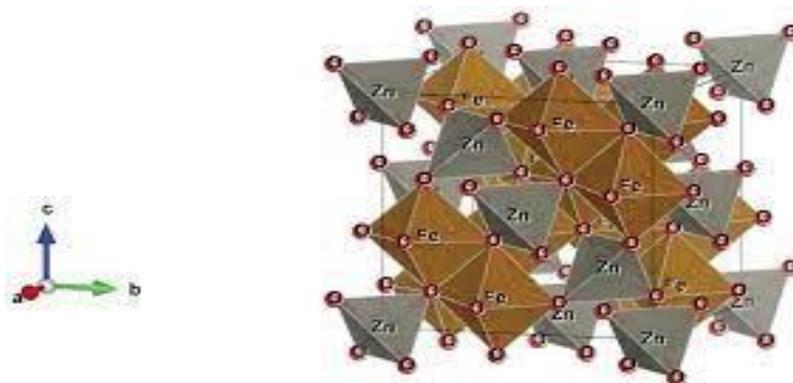


Figure I.9 : Représentation de la structure spinelle de $ZnFe_2O_4$ [24].

Les valeurs du paramètre de maille pour la majorité des matériaux de groupe spinelle se situe entre 8.00 Å et 8.85 Å.

Pour comprendre plus, on a le tableau suivant :

Tableau I.1 : Valeurs de **a** et **u** pour quelques spinelles connus.

Spinnelle	a (Å)	U
$CuFe_2O_4$	8.3690	0.250
$ZnAl_2O_4$	8.0743	0.3889
$ZnCr_2O_4$	8.328	0.387

Les distances interatomiques sont données en fonction du paramètre de maille a et du paramètre interne u comme indique dans le Tableau I.2 :

Tableau I.2 : Distances interatomiques dans les spinelles AB_2O_4 .

Td — O	$\frac{1}{a[3(u - \frac{1}{8})]^2}$
Oh — O	$\frac{1}{a[3(u^2 - 2u + \frac{3}{8})]^2}$
Td — Td	$\frac{a\sqrt{3}}{4}$
Oh — Oh	$\frac{a\sqrt{2}}{4}$
Oh — Td	$\frac{a\sqrt{11}}{8}$

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

Les sites tétraédriques occupés se situent au centre d'un cube sur deux et sur la moitié des sommets de tous les cubes. Ainsi les sites tétraédriques occupés décrivent à leur tour eux sous réseaux cubiques à faces centrées d'arrête a , translats l'un par rapport à l'autre de $a\sqrt{3}/4$ le long de la direction $[111]$ (la diagonale du cube). Les sites octaédriques occupés se situent dans un cube sur deux, et sont situés au quart de la diagonale du petit cube en partant de quatre de ses huit sommets. Ils forment ainsi un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$.

L'ensemble de la structure peut être ensuite décrite comme une succession de couches de

polyèdres de coordination tétraédriques et octaédriques. La figure I.10 illustre le réseau en 3D de la structure spinelle.

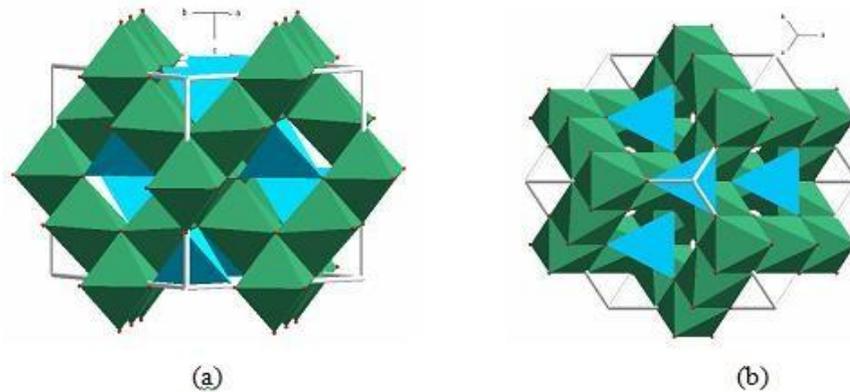


Figure I.10: Représentation 3D de polyèdres de coordination tétraédriques et octaédriques.

Chaque tétraèdre partage un atome d'oxygène avec trois octaèdres environnant. Ainsi chaque tétraèdre est entouré directement par 12 octaèdres (3 octaèdres à chacun des quatre sommets). La figure I.11 montre la coordination d'un atome d'oxygène et l'environnement direct d'un site tétraédrique.

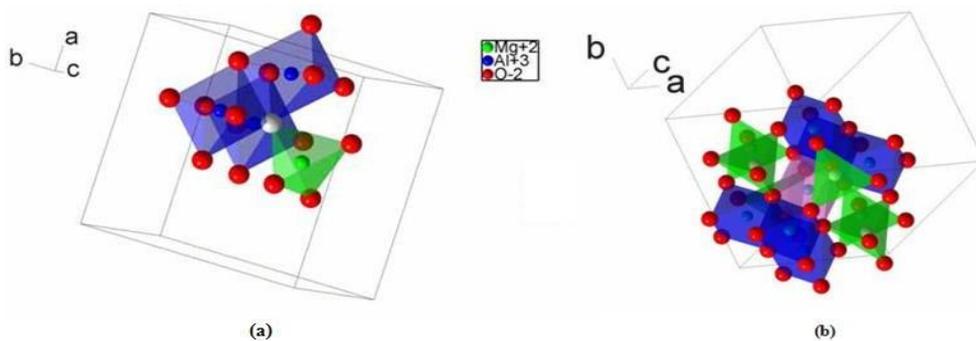


Figure I.11 : (a) Partage d'un oxygène (en blanc) entre les différents polyèdres dans la structure spinelle $MgAl_2O_4$, (b) l'environnement direct d'un site tétraédrique dans un spinelle.

Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions $\langle 111 \rangle$, tandis que les liaisons B-O sont dirigées dans les directions $\langle 001 \rangle$. Les plans ne contiennent que des sites A alternant avec des plans ne contenant que des sites B, et sont distants de $a/8$.

I.7.1. Distribution des cations dans les spinelles :

Les structures spinelles dont les sites tétraédriques sont occupés par un seul type de cations A, et dont les sites octaédriques ne sont occupés que par les cations B est dite spinelle normale. Néanmoins, pour de nombreux composés cristallisant dans ce type de structure, les cations peuvent se distribuer sur les deux sites cristallographiques disponibles [25,26]. Le réseau présente alors un taux ou paramètre d'inversion g , qui correspond à la fraction des cations divalents occupant les sites octaédriques. Si A représenté les cations divalents, B les cations

trivalents, et si les sites tétraédriques sont symbolisés par T et les sites octaédriques par O, un composé de type spinelle peut donc s'écrire de manière générale :

$(A_{1-g} B_g)_T (A_g B_{2-g})_O O_4$. Pour $g = 0$, la structure spinelle est dite normale ou directe ; pour $0 < g < 1$, le réseau est partiellement inverse et le spinelle est dit mixte et un paramètre d'inversion de $2/3$ correspond à une distribution statistiquement aléatoire des cations sur les deux sites cristallographiques. En fin, pour $g = 1$, la structure est totalement inverse.

L'inversion est essentiellement influencée par le rayon des ions entrant dans la composition, par leur configuration électronique [27], comme Zn^{2+} ou Cd^{2+} car leurs électrons 4s, 4p et 5s, 5p respectivement, peuvent former des liaisons covalentes avec les électrons 2p de l'oxygène constituant ainsi une hybridation de type sp^3 . Pour expliquer la répartition des cations sur les sites T et O, seules les conditions électrostatiques doivent être prises en compte en particulier, dans le cas des éléments de transition, la stabilisation par le champ cristallin joue également un rôle primordial.

Il y'a le tableau I.3 [28] suivant qui exprime la distribution cationique sur quelques ferrites spinelles :

Tableau I.3 : Distribution cationique dans quelques ferrites spinelles.

Ferrite	paramétré de maille	distribution cation	paramétré d'oxygéné	densité g/cm3
$ZnFe_2O_5$	8,443	$Zn[Fe]$	0,387	5,32
$MgFe_2O_5$	8,372	$Mg_x Fe_{1-x} [Mg_{1-x} Fe_{1+x}]$	0,385	4,53
	8,398	$0,14 < x < 0,26$		4,49
$MnFe_2O_5$	8,525	$Mn_{1-x} Fe_x [Mn_x Fe_{2-x}]$	0,390	4,94
	8,515	$0,07 < x < 0,23$		4,96
$NiFe_2O_5$	8,337	$Fe[FeNi]$	0,386	5,38
$CuFe_2O_5$	8,222 (a)	$Cu_{0.08} Fe_{0.92} [Cu_{0.92} Fe_{1.08}]$	0,388	5,39
	8,715(c)	$Cu_{0.33} Fe_{0.67} [Cu_{0.67} Fe_{1.33}]$	0,378	5,40
	C 8.382			
$CdFe_2O_5$	8,70	$Cd [Fe_2]$	0,390	5,81

I.8. Principales méthodes de synthèse des nano-ferrites :

Les échantillons poly cristallins de ferrites en bulk sont préparés par un procédé de frittage tel qu'il est couramment utilisé dans le domaine de la céramique.

De nombreuses méthodes chimiques humides telles que la co-précipitation, sol-gel, et microémulsion ont été développées pour répondre à la demande de synthèse de nanoparticules de

ferrite ayant une taille, une forme et une microstructure spécifiques pour des applications technologiques avancées.

Plusieurs brevets décrivent différentes méthodes chimiques humides, qui sont employées pour une variété de ferrite pour des applications commerciales. Dans ce qui suit, nous présenterons tout d'abord la méthode de synthèse la plus utilisée pour obtenir les ferrites de taille nanométrique, qui est la méthode Co-précipitation que nous utiliserons dans ce travail. Nous décrirons ensuite la synthèse en microémulsion. Et nous finirons par la description de la méthode sol-gel.

I.8.1. Méthode de Co-précipitation :

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles: (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la Co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles des grains nanométriques, c'est la technique la plus utilisée pour des productions industrielles [29].

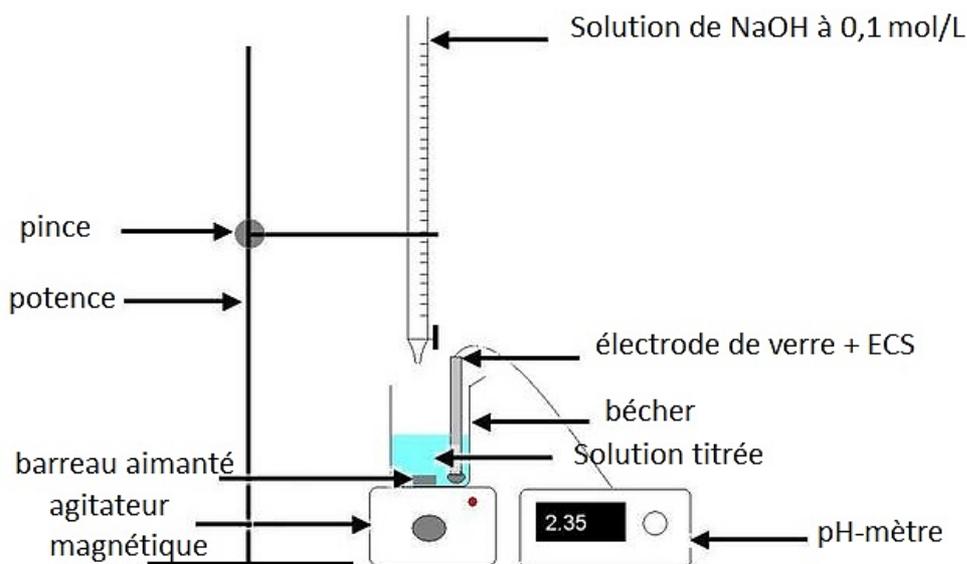


Figure I.12 : schéma dispositif de méthode de Co précipitation.

La Co-précipitation à partir d'une solution est l'une des procédés les plus anciens pour la préparation des poudres d'oxydes. Elle consiste en la préparation d'une solution aqueuse contenant le cation désiré, puis la mélanger avec une solution contenant l'agent précipitant. Le précipité est ensuite séparé du liquide par filtration, lavage, séchage et puis décomposition thermiquement pour aboutir au produit voulu. Dans cette méthode deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre: c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde attendu, ou bien l'obtention des précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de

l'oxyde attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

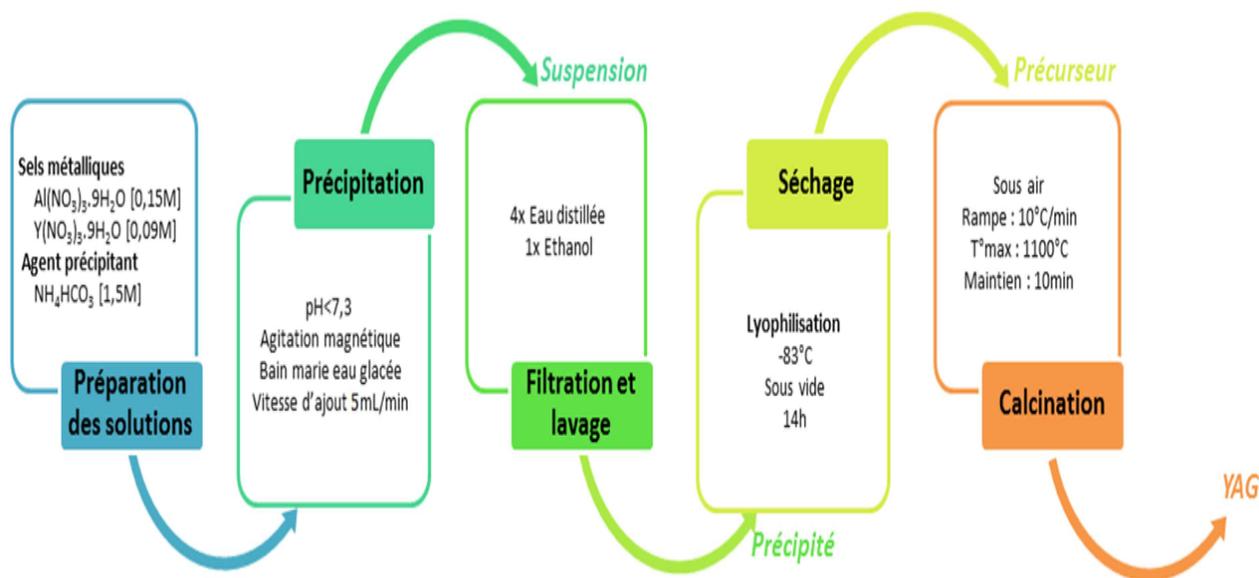


Figure I.13 : Représentation schématique des étapes de la synthèse de poudre par Co précipitation [31].

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres: pH, concentration, température...

I.8.2. Méthode microémulsion :

Une microémulsion est une dispersion de deux phases liquides non-miscibles (eau/huile), stabilisée par un film inter facial de tensioactifs. Dans les microémulsions d'eau dans l'huile, la phase aqueuse est dispersée en microgouttes entourées par les tensioactifs. L'ensemble gouttelettes et tensioactifs est appelé micelle dont la taille est déterminée par différents paramètres tels que le choix du tensioactif et le rapport molaire de l'eau à l'agent tensioactif.

La synthèse de nanoparticules par microémulsion est effectuée généralement selon l'un des deux protocoles schématisés sur la figure 1.14. Le premier protocole consiste à mélanger deux microémulsions, chacune d'elle est formée d'une phase aqueuse contenant les réactifs désirés (sel de fer et agent de précipitation) et d'une phase huileuse. Les microgouttes ne fusionnent alors pour donner naissance à un précipité dans les micelles. Le deuxième protocole consiste à ajouter un agent de réduction (agent de précipitation) à la microémulsion contenant le réactif [31]. Enfin, l'extraction du précipité des micelles est effectuée par addition d'un solvant tel que l'éthanol ou l'acétone.

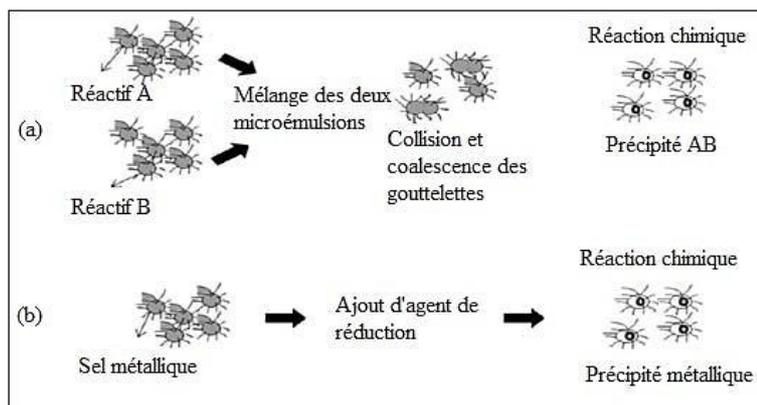


Figure I.14 : Synthèse de nanoparticules en microémulsion (a) en mélangeant deux microémulsions, (b) en ajoutant un agent de réduction.

La synthèse par microémulsion est l'une des voies les plus prometteuses pour la synthèse de nanoparticules, permettant le contrôle de la taille des nanoparticules en faisant varier les conditions de réaction ou la quantité de tensioactif. L'inconvénient majeur de cette méthode est l'effet néfaste des agents tensioactifs résiduels sur les propriétés de surface des nanoparticules d'hématite [32].

I.8.3. Méthode sol-gel :

L'appellation « sol-gel » est une contraction des termes « solution – gélification ». La méthode « sol-gel » implique la transition d'un système de l'état liquide «sol» à l'état solide « gel ». Le mot «sol » est défini comme une suspension de particules colloïdales dans un liquide et le mot « gel » signifie un solide semi rigide de viscosité infinie où le solvant est emprisonné dans le réseau du solide. La transition entre l'état liquide et l'état solide met en jeu une succession de réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation.

La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs [33,34].

on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel »[33,35].

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé «chimie douce», correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » vers un état colloïdal appelé «gel». Le gel est le résultat 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.

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées (figure I.15):

(a), Une application déjà un peu ancienne, mais importante, du procédé sol - gel est la fabrication et l'enrobage de fibres de verre, pour réaliser par exemple des fibres optiques. Des

xérogels peuvent être étirés sur des fibres, sous forme de dépôts : la fibre est simplement tirée lentement hors du sol, et la gélification se produit simultanément avec l'évaporation du solvant.

(b) Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents: verres, céramiques, métaux, polymères.

Lors de l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface pour former des films de xérogels en couches minces (par exemples en utilisant les techniques de spin-coating ou dipcoating).

(c) L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau.

(d),(f) Le gel peut être séché dans des conditions douces. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

(e) Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel n'ayant subi aucune densification: c'est un aérogel [35].

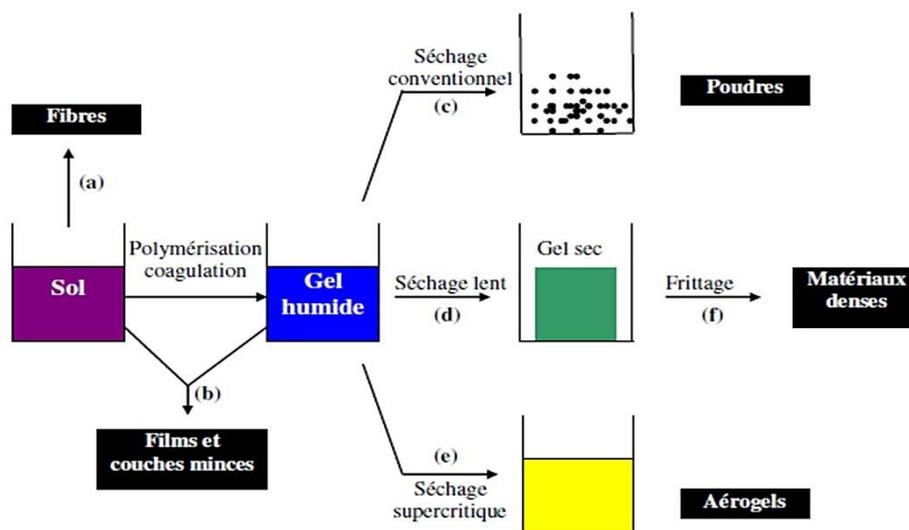


Figure I. 15 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel.

I.9. Les catalyseurs :

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans être consommée et sans modifier la position finale de l'équilibre thermodynamique de cette réaction. Les meilleurs catalyseurs sont des matériaux qui peuvent accélérer la réaction tout en restant

neutres [36].

I.9.1. Catalyseur homogène :

Un catalyseur est dit **homogène** lorsqu'il ne forme qu'une seule phase avec les réactifs. Jouant son rôle de catalyse, il est consommé lors de la première étape de la réaction, puis il est restitué sous sa forme initiale. Il n'apparaît donc pas dans la réaction globale.

On distingue deux catégories de catalyseurs homogènes, selon qu'il s'agit de :

Acides ou bases. On la qualifie de catalyse homogène acido-basique.

Oxydants ou réducteurs. On la qualifie de catalyse homogène oxydo-réductrice.

Par exemple :

La réaction de décomposition de l'eau oxygénée peut être catalysée par les ions fer(III) en solution aqueuse.

On la représente par :



I.9.2. Catalyseur hétérogène :

Un **catalyseur hétérogène** est généralement un catalyseur à l'état solide alors que la phase réactive est soit une solution, soit un gaz. Ce type de catalyse est extrêmement important pour l'industrie.

Les réactifs se fixent sur la surface du catalyseur (souvent par des liaisons non covalentes ou par adsorption) ; les nouveaux liens ainsi créés affaiblissent certaines liaisons internes aux molécules de réactifs, ce qui les rend plus réactives.

Par exemple :

La réaction de décomposition de l'eau oxygénée peut être catalysée par la platine solide en solution aqueuse.

On la représente par :



I.9.3. Catalyseur biologique :

Les enzymes sont des protéines qui interviennent dans les réactions métaboliques des organismes vivants.

Chaque réaction est catalysée par une unique enzyme, qui est constituée d'un site actif propre au substrat. Le substrat est transformé en produits.

Chapitre II :
Partie
Expérimentale

Introduction :

Le deuxième chapitre concerne les techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés de $ZnFe_2O_4$ qui est bien synthétisée par la méthode Co précipitation. L'ensemble des techniques de caractérisation structurale utilisées vise à caractériser la structure des nanoparticules de ferrites, en partant d'une caractérisation macroscopique, avec la diffraction des rayons X, vers une observation microstructurale avec la microscopie électronique à balayage ensuite une caractérisation optique (réflectance diffuse (gap)), et caractérisation spectroscopique par infrarouge à transformé de fourrier (FTIR).

II.2 Techniques de préparation de catalyseur :

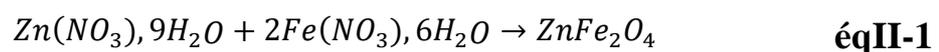
II.2.1 Précurseurs utilisés :

La synthèse de ferrite spinelle dans ce travail a nécessité l'utilisation des réactifs et des produits chimiques suivants :

- Nitrate de fer Hydraté $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (panreac ; Pureté (98-100) %)
- Nitrate de Zinc Hydraté $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck ; pureté 99%)
- Hydroxyde de Sodium NaOH (Merck ; pureté 99%)

II.2.2 Protocole de synthèse :

Dans ce travail, la ferrite spinelle $ZnFe_2O_4$ a été préparée par la méthode de synthèse de voie liquide qui est la technique de Co-précipitation ; ce catalyseur est synthétisé à base de deux nitrates (nitrate de fer Hydraté et nitrate de Zinc Hydraté) suivants la réaction :



Le protocole de synthèse utilisée pour cette technique sera détaillé dans ce qui suit :

❖ La méthode Co-précipitation :

La méthode Co-précipitation a été utilisée pour préparer l'oxyde $ZnFe_2O_4$ en plusieurs étapes, comme le montre la figure II.1. Les précurseurs utilisés pour la synthèse des nanoparticules par la réaction de Co-Précipitation sont les deux nitrates (nitrate de fer Hydraté $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et nitrate de Zinc Hydraté $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), avec l'hydroxyde de sodium NaOH comme agent responsable de la précipitation. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Nous prenons les masses suivants [$m(FeNO_3)=32.32g, m(ZnNO_3)=11.89g$] dans un bécher de 500ml. Les masses des précurseurs calculés en respectant la stœchiométrie sont solubilisés

dans un volume de 60 ml d'eau distillée dans un ballon tri-colle à température ambiante, ensuite les solutions de sels métalliques divalents(Zn^{2+}) et trivalents(Fe^{3+}) sont mélangés et chauffé à une température de $60^{\circ}C$ pendant 20 min sous agitation magnétique.

Une solution basique (NaOH) est ensuite ajoutée gouttes à gouttes dans le ballon tri-col contenant le mélange (en mesurant le pH), à pH égale à 12 on arrête l'ajout de la base, le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant 2 heures à une température de $100^{\circ}C$.

Le produit final est lavé plusieurs fois (filtration) avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH égale à 7(neutre), le produit récupéré est alors séchée à l'étuve pendant une nuit.

La poudre obtenue est broyée et calciné à température $T=750^{\circ}c$ pendant 8h.

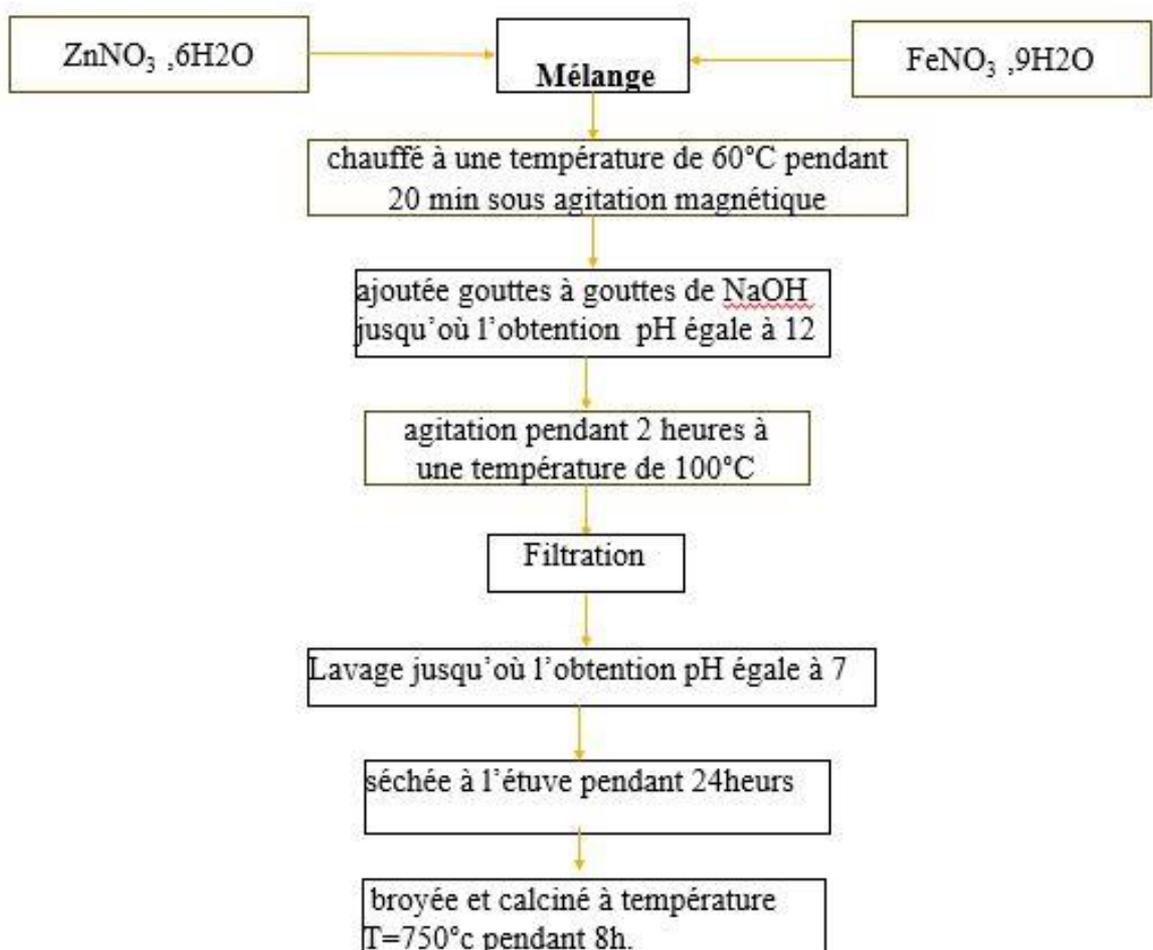


Figure II.1 : schéma représente les étapes de la méthode coprécipitation de $ZnFe_2O_4$.

Cette partie de synthèse a été réalisée au niveau du laboratoire à l'Université de Saad Dahleb Blida 1 (USDB).

❖ Les Précurseurs et les montages de synthèse illustrée :



Figure II.2 : produits chimiques.



Figure II.3 : balance.

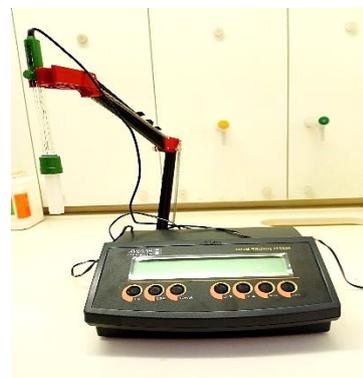


Figure II.4 : PH mètre.



Figure II.5: le montage.

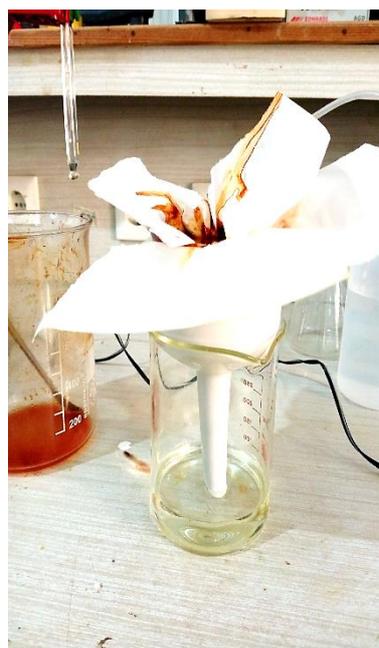


Figure II.6 : lavage (filtration).

**Figure II.7 : broyage.****Figure II.8 : l'étuve.****Figure II.9 : calcination.**

II.3. Méthodes d'analyses physico-chimiques utilisées :

L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisation ; nous citons dans cette partie les techniques que nous avons utilisées pour caractériser nos échantillons de ZnFe_2O_4 . Ces techniques sont la diffraction des rayons X (DRX), qui est la méthode la plus utilisée pour caractériser les nano poudres après leur élaboration. Les spectres DRX permettent d'identifier la phase obtenue et les mesures des paramètres cristallins donnent des indications sur la composition des poudres analysées. D'autres techniques de caractérisation permettent de compléter l'étude telles que: les observations en microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge IR.

II.3.1. La diffraction des rayons X(DRX) :

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle permet d'obtenir de nombreuses informations sur l'échantillon, cristallisé ou non, elle permet de détecter la présence de phases [37].

La caractérisation par diffraction des rayons X est une étape cruciale pour déterminer la pureté et la cristallinité des matériaux après synthèse et densification [38].

Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné [39], comme elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre.

II.3.1.1. Principe de la diffraction des rayons X :

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soler) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un

mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl)[40]. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille des plans donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée [41] :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{éqII-2}$$

Où :

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,

n : Nombre entier,

θ : Angle de diffraction,

d_{hkl} : Distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter réticulaire $d(hkl)$ est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ .

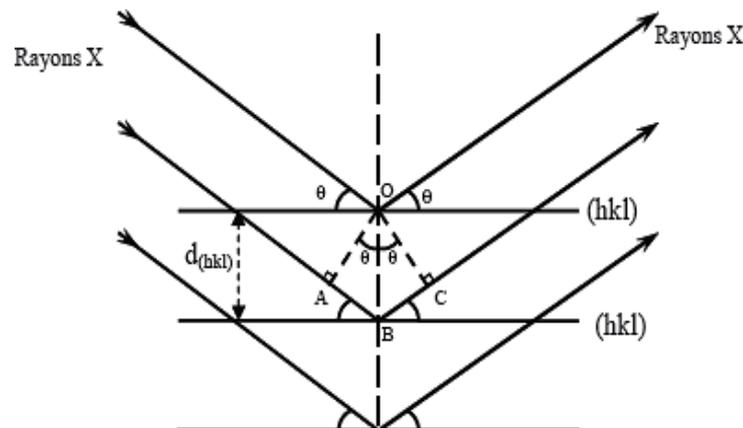


Figure II.10 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les Plans réticulaires d'indices h, k et l.

II.3.1.2.Principe de fonctionnement du diffractomètre:

La figure II.11 montre le schéma de principe d'un diffractomètre qui est composé essentiellement d'un générateur des rayons X, d'un goniomètre permettant l'orientation de l'échantillon, d'un détecteur et d'une chaîne électronique pour l'amplification et l'enregistrement. Le signal de diffraction enregistré $I(2\theta)$ est formé d'une série de raies correspondant aux réflexions des plans (hkl). Le diagramme ainsi obtenu, constitue une empreinte des espèces constituant l'échantillon [37].

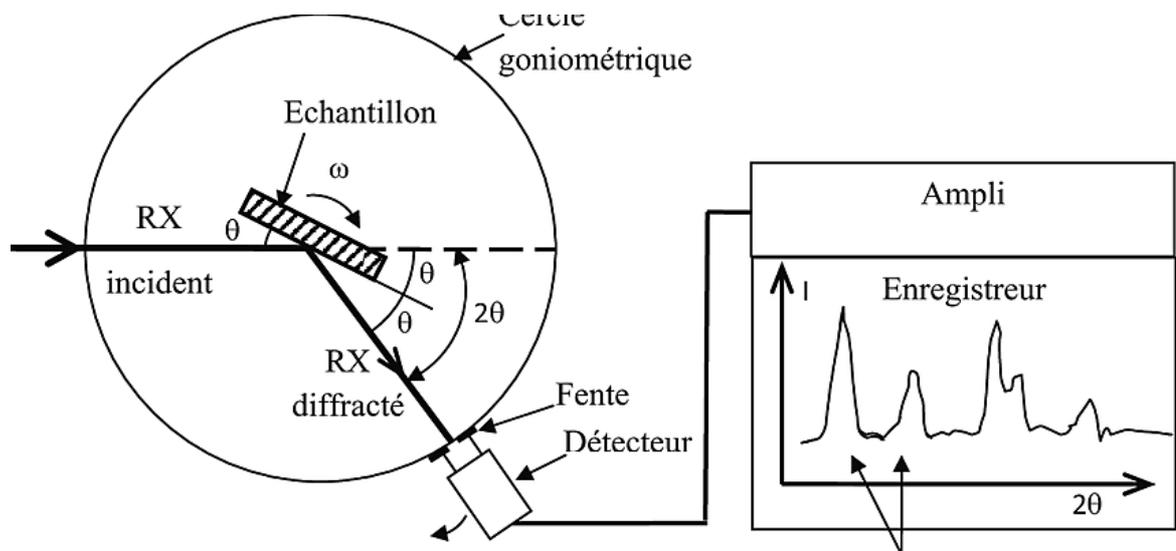


Figure II.11: Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X.

Le dispositif expérimental (figure II.11) contient :

- Une source de rayons X qui envoie les rayons X sur l'échantillon
- Un cercle goniométrique à l'intérieur duquel se trouve l'échantillon
- Un détecteur

II.3.1.3. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre:

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

- La position : la détermination des positions des raies permet de remonter à la phase cristalline et à ses paramètres de maille [42].
- 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.
- L'intensité relative : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [43].

L'appareil utilisé est un diffractomètre type BRÜKER D2 (fig II.12) se comporte :

- Un tube scellé à anode de cuivre, alimenté par une haute tension (50 kV et 35 mA) émettant la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$),
- Un goniomètre automatique vertical, équipé d'un scintillateur NaI comme détecteur, un monochromateur courbe en graphite placé entre l'échantillon,
- Un détecteur et un micro-ordinateur pour le pilotage du goniomètre et l'exploitation

desmesures.

Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire allant de 10 à 90°(2θ) avec un pas de 0,02° et une durée d'acquisition de 1s par pas.



FigureII.12: diffractomètre type BRÜKER D2

- **Paramètre de maille :**

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 de Bragg pour une maille cubique:

$$a_0 = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{éqII-3}$$

Où d représente la distance réticulaire déterminée à partir Wolff Bragg [44].

La loi de Debye – Scherrer [45] 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.

$$D_{hkl} = K\lambda/(\beta\cos\theta) \quad \text{éqII-4}$$

D_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction en Å

K : Constante égale à 0,9

β : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.[46]

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å°.

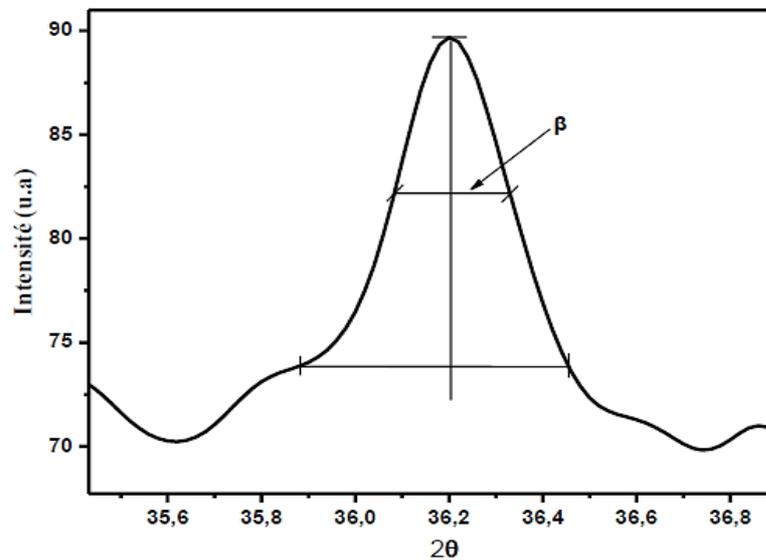


Fig.II.13 : Illustration montrant la détermination de la largeur à mi-hauteur à partir du pic de diffraction des rayons X.

Ainsi, on peut remarquer que plus la taille de la cristallite étudiée ne diminue, plus le pic de diffraction n'est large. Il est à noter aussi que cette équation permet d'obtenir le diamètre moyen d'une cristallite, en considérant cette dernière comme sphérique.

- **la surface spécifique :**

La cristallite est considérée sphérique, qui est calculer à partir de la relation suivante :

$$s = 6/(\rho_{exp} * D) \quad [47] \quad \text{éqII-5}$$

Où ρ_{exp} est la masse volumique expérimentale.

La masse volumique théorique est donnée par la formule suivante :

$$\rho \left(\frac{g}{m^3} \right) = \frac{8M}{Na^3} \quad [47] \quad \text{éqII-6}$$

Où :

M : masse molaire.

N : nombre d'Avogadro.

a: paramètre de maille.

II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou (SEM : Scanning Electron Microscopie en anglais) est une technique, basée sur le principe des interactions électrons- matière, capable de

produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. elle est utilisée pour des études morphologiques (observation et métrologie d'objets et de nano objets), pour la détermination de la microstructure et de la composition chimique des phases des matériaux analysés.

II.3.2.1. Principe du fonctionnement de microscope électronique à balayage :

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection des signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie E_0 sur la surface d'un échantillon entraîne la formation des différentes particules (figure II.14).

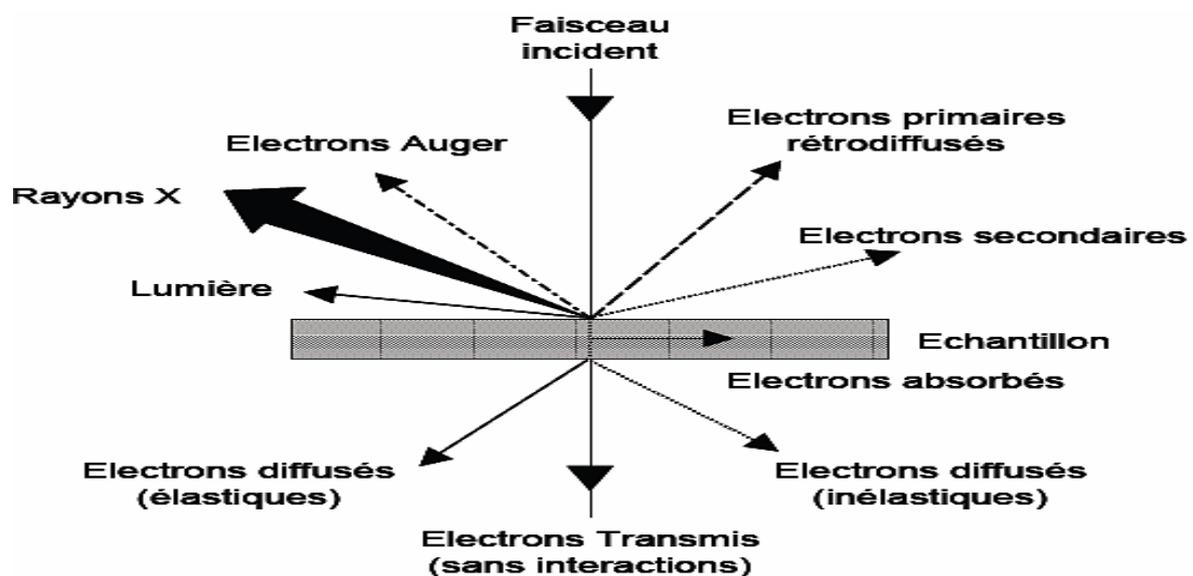


Figure II.14 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière.

Les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont: les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X.

• **Les électrons secondaires :** sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

• **Les électrons rétrodiffusés :** sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ils repartent avec une énergie proche d' E_0 . Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.

• **Les rayons X :** sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique dont ils sont issus. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS en anglais). Cette méthode permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative de l'échantillon étudié.

Dans le cadre de notre étude, le MEB a principalement été utilisé afin d'obtenir un type d'information: la taille et la morphologie des particules synthétisées (via le signal des électrons secondaires). La figure II.8 illustre le schéma de principe d'un MEB: Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact (qui détermine le rendement en électrons secondaires) et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Le principe du balayage (construction de l'image point par point) consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la

tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

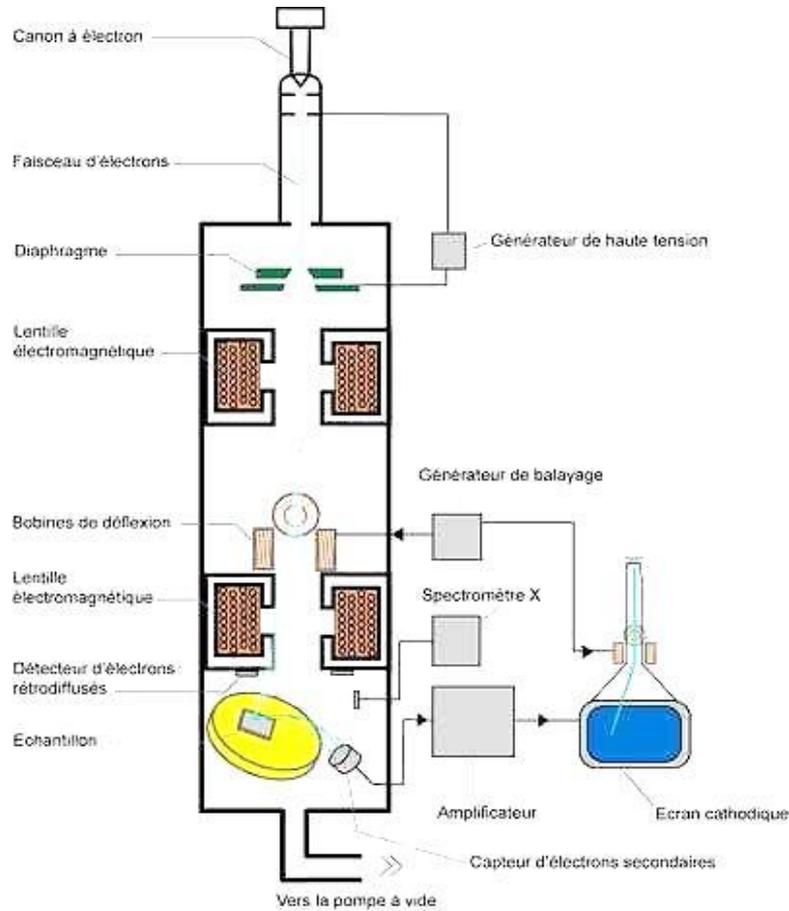


Figure II.14: Schéma du principe d'un microscope à balayage (MEB).

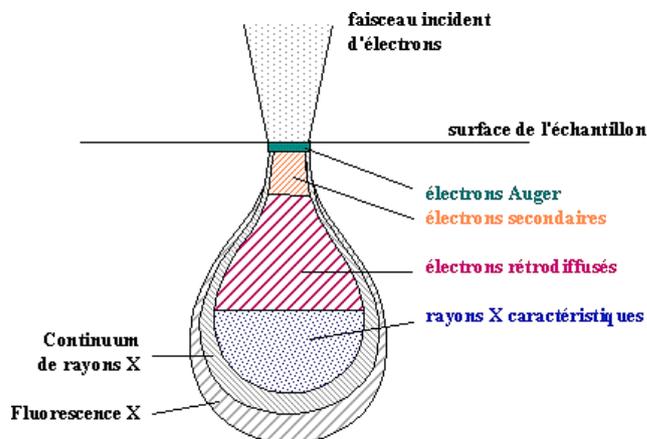


Figure II.15 : Poire de diffusion.

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique

à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe des matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto organisation des nanoparticules [48].

De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux.

II.3.2.3.Appareillage :

Un microscope de type JEOL JSM-6360LV est utilisé (figureII.16).



Figure II-16: microscope électronique à balayage.

II.3.3 Méthode de Réflectance diffuse (gap) :

La réflectance diffuse à spectrophotomètre UV-Visible est une technique classique permettant la détermination des propriétés optiques des solides. Pour les semi- conducteurs elle est utilisée pour estimer la valeur de la bande interdite (band gap) et le coefficient d'absorption.[47].

II.3.3.1. Principe :

L'échantillon est illuminé par un faisceau de lumière monochromatique, émet des rayons réfléchis et des rayons diffusés non directionnels. La sphère d'intégration recueille tous les rayons diffusés, puis elle les oriente vers le détecteur UV-visible sous forme de rayons monodirectionnels.

Le gap est ensuite déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad \text{éqII-7}$$

Où : A est une constante,

ν est la fréquence

h , la constante de Planck.

Cette relation décrit le phénomène d'absorption dans un domaine particulier.

• Le tracé de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $(h\nu)$ permet aussi la détermination de la largeur de la bande interdite; α est le coefficient d'absorption optique et $(h\nu)$ l'énergie du photon. Les mesures de réflectance diffuse peuvent déterminer aussi la nature de la transition (directe si $n=2$ et indirecte si $n=1/2$). Dans le cas d'une transition directe, un photon est absorbé par le SC avec création d'un électron et d'un trou, cette transition correspond à la largeur minimale de la bande interdite. La transition indirecte fait intervenir un photon et un phonon* car les extrema des bandes de valence et de conduction sont plus éloignés.

II.3.3 .2. Appareillage :

Le spectrophotomètre (Specord 200 Plus) trouvé avec niveau de laboratoire de stockage et valorisation des énergies renouvelables USTBH fonctionne dans la gamme (190-1100 nm). Il est équipé d'une sphère d'intégration et tétra-fluor éthylène (STFE) qui est utilisé comme référence. Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (R%) en fonction de la longueur d'onde (300-700 nm) (Figure II-17).



Figure II-17 : le spectrophotomètre (SPECORD 200 Plus).

II.3.4. Infra-Rouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques.

Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme

de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

Qualitatives: Les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

Quantitatives: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

Il existe différents types de vibration: l'élongation (symétrique ou antisymétrique), la déformation angulaire, le balancement, le mouvement hors plan ou la torsion. Les plus fréquentes sont l'élongation, la déformation angulaire et le mouvement hors plan.

II.3.4.1.Principe :

En spectroscopie d'absorption IR, l'énergie du rayonnement incident est à peu près égale à celle de la vibration. L'irradiation d'un échantillon par une énergie proche de celle de la vibration entraîne une transition directe entre deux niveaux de vibration par absorption de l'énergie du rayonnement incident. Cette absorption d'énergie se traduit par une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi. L'approche classique de la spectroscopie d'absorption IR permet de montrer que seules les vibrations induisant une variation du moment dipolaire μ , formé sous l'action du champ électromagnétique, donnent lieu à une absorption IR. En d'autres termes, les modes de vibration Centro- symétriques sont inactifs en spectroscopie d'absorption IR.

II.3.4.2.Conditions d'analyse :

L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée en utilisant un spectromètre de type BRUKER model ALPHA à transformée de Fourier dans le domaine de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le spectromètre est couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leurs traitements (figure II- 18).



Figure II-18: spectromètre IR à transformée de Fourier.

Chapitre III :

Résulta et Discussion

Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses techniques de caractérisations présentées dans la partie expérimentale. Nous allons montrer les différentes caractérisations de la structure spinelle ZnFe_2O_4 synthétisée par les deux méthodes: Co précipitation à base de chlorure et Co précipitation à base de nitrate. Et nous donnerons ensuite une étude comparative.

III. Etude comparative entre deux méthodes de Coprécipitation à base de nitrate et l'autre à base de chlorure :

On notée :

CN : coprécipitation à base de nitrate.

CC : coprécipitation à base de chlorure.

III.1. Synthèse le ZnFe_2O_4 par la méthode Co précipitation à base de chlorure et la méthode Co précipitation à base de nitrate :

Les précurseurs utilisés pour la synthèse des microparticules ZnFe_2O_4 sont les deux chlorures (chlorure de fer Hydraté $\text{Fe}(\text{Cl}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et chlorure de Zinc Hydraté $\text{Zn}(\text{Cl}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pour Co précipitation à base de chlorure, et les nitrates (Nitrate de fer Hydraté $\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et Nitrate de Zinc Hydrate $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pour la Co précipitation à base de nitrate.

Nous prenons les masses dans un bécher de 500ml. Les masses des précurseurs calculés en respectant la stœchiométrie sont solubilisés dans un volume de 60 ml d'eau distillée dans un ballon tri-colle à température ambiante, ensuite les solutions de sels métalliques divalents (Zn^{2+}) et trivalents (Fe^{3+}) sont mélangés et chauffé à une température de 60°C pendant 20 min sous agitation magnétique.

Une solution basique (NaOH) est ensuite ajoutée gouttes à gouttes dans le ballon tri-col contenant le mélange (en mesurant le pH), à pH égale à 12 on arrête l'ajout de la base, le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant 2 heures à une température de 100°C .

Le produit final est lavé plusieurs fois (filtration) avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH égale à 7(neutre), le produit récupéré est alors séchée à l'étuve pendant une nuit.

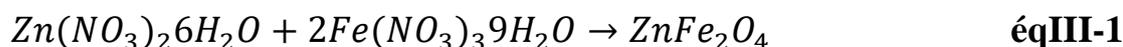
La poudre obtenue est broyée et calciné à température $T=750^\circ\text{C}$ pendant 8h.

- **La poudre :**

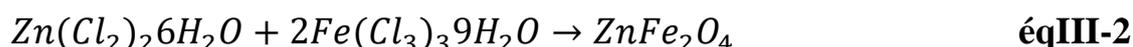
La poudre obtenue par les deux méthodes était légèrement différente en termes de couleur, qui était de couleur marron clair dans la poudre CC et marron foncé dans la poudre CN. Cependant, il n'y avait pas une différence dans la finesse comme le montre la Fig. III.1.

On déduit que la couleur foncée est due à l'oxydation plus forte qui est causée par l'existence de nombre élevé d'oxygène dans la composition NO_3^- , donc on aura une couleur plus foncée a cause de la corrosion, comme la montre les relations suivants :

- **La réaction de la synthèse CN :**



- **La réaction de la synthèse CC :**



(a)



(b)

Figure III.1: La photographie des poudres de ZnFe_2O_4 qui ont été synthétisées par a) la méthode coprécipitation à base de nitrate et b) le méthode coprécipitation à base de chlorure.

Les résultats des analyses suivantes vont nous dire plus sur ce resultat constaté, et nous confirmer la quelle des deux méthodes est la plus pertinente et apropiée.

III.2. Diffraction des Rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes des deux échantillons ont montré que chaque échantillon a une structure cubique de spinelle selon la norme JCPDS No. 89-1012. Les échantillons XRD ont été préparés par la méthode Co précipitation à base de nitrate (a) et Co précipitation à base de

chlorure (b).

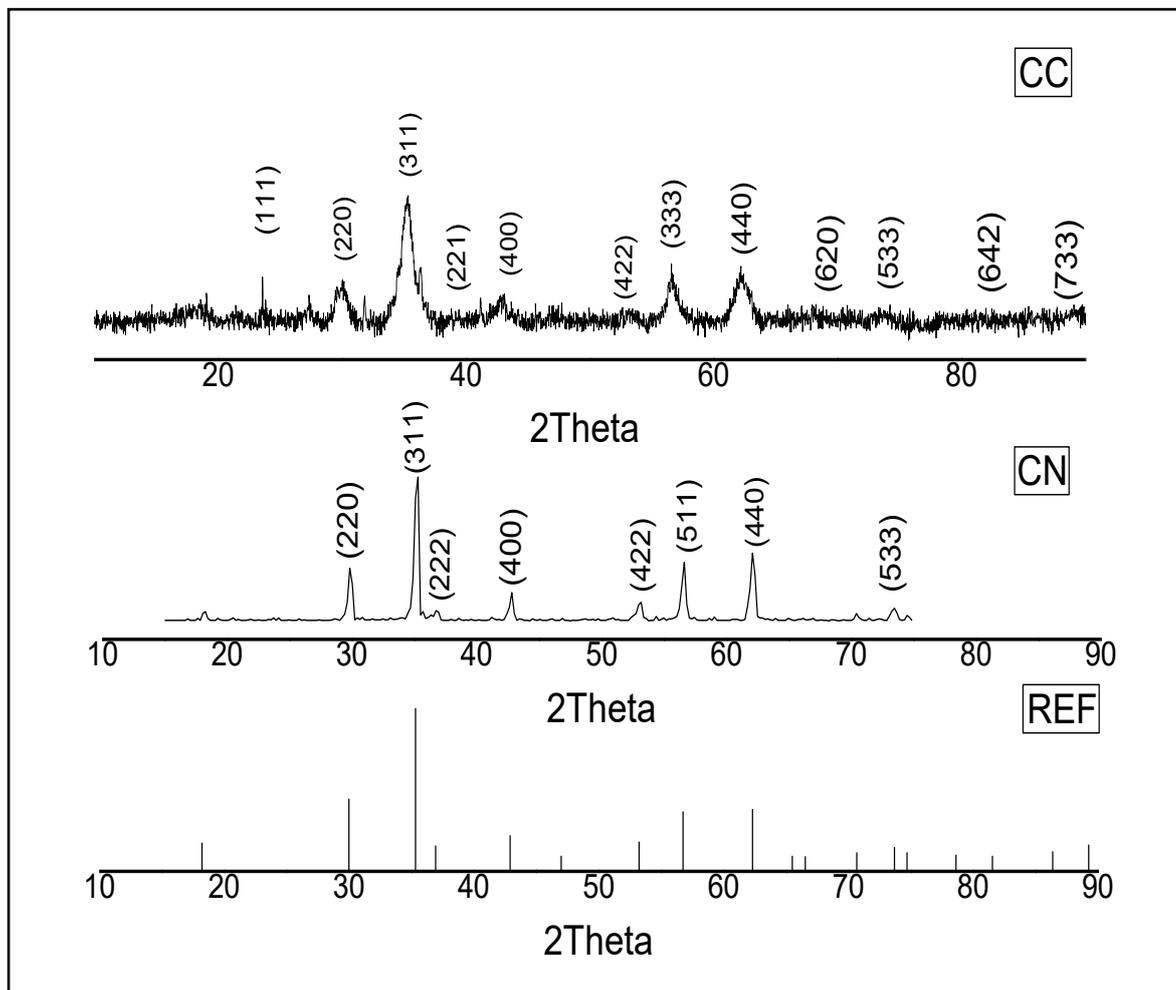


Figure III.2 : Schéma XRD de ZnFe_2O_4 synthétisé par la méthode coprécipitation à base de nitrate et par la méthode coprécipitation à base de chlorure .

Dans le diagramme DRX de la figure III.2 on remarque que tous les pics de réflexion de la phase spinelle ZnFe_2O_4 correspondent bien à la carte JCPDS standard 22-1012 [48] .

On observe qu'il n'y a pas de pic supplémentaire pour cet échantillon. D'autre part, aucune autre phase d'impureté n'a été détectée pour cet échantillon, ce qui indique que la structure est monophasée cubique avec un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. La différence dans cette méthode de préparation donne des pics différents en termes de netteté et de hauteur. Les pics obtenus par la méthode du CN étaient plus aigus et plus hauts que les pics de CC, qui sont juste aigus. D'après l'équation de Debye-Scherrer [50], un pic aigu et haut donne une taille de cristal plus grande que

la largeur et le pic bas.

Tableau III.1 : des pics de diffraction aux valeurs 2θ correspondent aux plans .

Les plans	2θ		
	CC	CN	JCPDS [ASTM]
(220)	30.11	29.87	30.06
(311)	35.11	35.28	35.28
(400)	42.69	42.84	42.84
(422)	53.58	53.29	53.26
(511)	56.54	56.72	56.72
(440)	61.92	62.34	62.30

A partir les pics obtenus par les deux méthodes, on peut conclure que le pic de méthode CN est le plus intense et cristallite par rapport au pic de méthode CC.

La taille des cristallites des matériaux a été calculée par la formule Dubie -Scherrer [48]., les résultats obtenus sont regroupée dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : le paramètre de maille, la taille cristallite et la surface spécifique.

	CN	CC	JCPDS [ASTM]
Le paramètre de maille (Å)	8.44	8.45	8.445
La taille cristallite (nm)	14.75	14.68	14.86
La surface spécifique (g/m^2)	74.50	74.48	74.509

D'après l'équation de Dubei-Scherer[50], un pic aigu et haut donne une taille de cristal plus grande que la largeur et le pic bas et D'après ce tableau, le paramètre de maille et la surface spécifique de CN et CC sont très proches au valeur de référence, mais par rapport la taille cristallite il y'a une différence qui confirme que la méthode de CN me donne une bonne taille fine et bonne cristallisation que la méthode CC. Donc la méthode de CN est mieux que la méthode de CC.

III.3. spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres infra-rouges enregistrés dans le domaine $400-4000\text{ cm}^{-1}$ pour les deux échantillons synthétisés. Les bandes d'absorption infra-rouge de deux oxydes ZnFe_2O_4 sont données dans la figure III.3 et III.4.

Deux bandes fortes à haute fréquence, ν_1 dans la gamme $540-600\text{ cm}^{-1}$ de Zn-O et ν_2 dans la gamme $400-450\text{ cm}^{-1}$ de Fe-O, correspondent aux vibrations des complexes ions métallique-oxygène dans les sites tétraédriques et octaédriques, respectivement [51]. Tandis que, ν_3 et ν_4 , les bandes de basse fréquence correspondent aux vibrations divalentes, de l' O_2 et produisent à environ 330 et 170 cm^{-1} , respectivement.

Le spectre FTIR des particules de ZnFe_2O_4 présente un fort pic à 553 cm^{-1} , caractéristique des ferrites cubiques, qui est attribué aux vibrations d'étirement de l'ion métallique-oxygène dans les sites octaédriques [52,53]. Dans la gamme $1040-1205\text{ cm}^{-1}$, on remarque une vibration à 1098 cm^{-1} qui correspondent à Fe-OH [54], ainsi il y a un grand pic d'absorption dans la région des hautes fréquences du spectre centrée à 3396 cm^{-1} correspondent à H_2O , et un petit pic à 2378 cm^{-1} résultent de l'étirement de -OH des molécules d'eau coordonnées à la structure de la ferrite [55].

On doit avoir les deux bandes de vibration caractéristiques qui sont attribuées aux sites tétraédriques et octaédriques.

Dans notre échantillon, on voit les bandes de vibration observées dans la gamme $450-480\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux atomes dans les sites tétraédriques (Zn-O à environ 548 cm^{-1}) alors que celles observées dans le domaine $550-610\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux atomes insérés des sites octaédriques (Fe-O à environ 643 cm^{-1}) pour les deux différents méthodes de synthèses.

Pour les deux spectres, les bandes du méthode CC contient des faibles vibrations dans la gamme ($1500-400\text{ cm}^{-1}$) par rapport à celle trouvé par CN ; ça veut dire que certains bandes n'apparaissent pas clairement.

D'après l'observation de spectre infrarouge pour les deux méthodes, on conclut que la méthode de CN est mieux que la méthode de CC, ce qu'est confirmé clairement l'existence de liaisons OH et H_2O et des vibrations plus intenses.

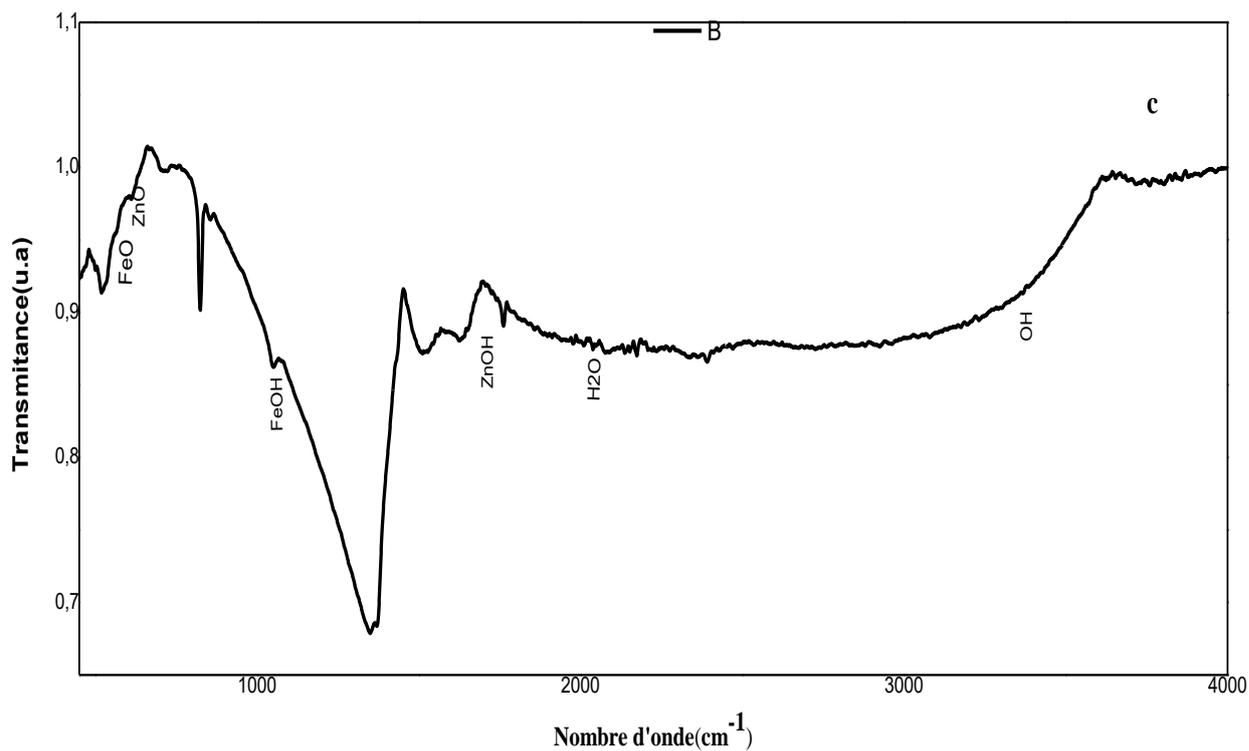


Figure III.3 : Spectre FTIR des nanoparticules de $ZnFe_2O_4$ synthétisé par la méthode coprécipitation à base de nitrate.

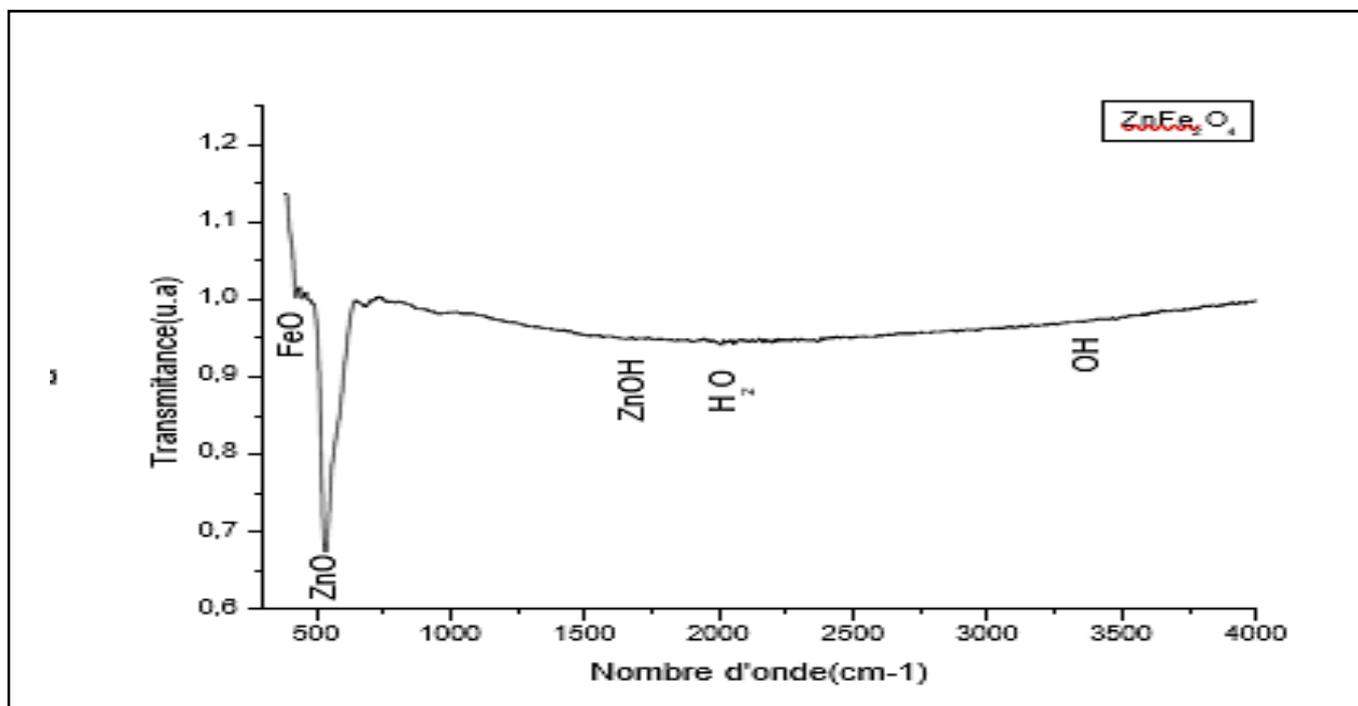


Figure III.4 : Spectre FTIR des nanoparticules de $ZnFe_2O_4$ synthétisé par la méthode coprécipitation à base de chlorure.

Tableau III.3 : les nombres d'onde des méthodes CC et CN pour les différentes liaisons chimiques .

Les liaisons chimiques	Nombre d'onde(cm^{-1}) de CC	Nombre d'onde(cm^{-1}) de CN
Zn-O	486 cm^{-1}	548 cm^{-1}
Fe-O	380 cm^{-1}	443 cm^{-1}
Fe-OH	1027 cm^{-1}	1098 cm^{-1}
Zn-OH	1583 cm^{-1}	1696 cm^{-1}
H ₂ O	2000 cm^{-1}	2046 cm^{-1}
OH	3305 cm^{-1}	3367 cm^{-1}

III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée dans l'objectif d'avoir une idée sur la morphologie ainsi que la taille de notre matériau préparé par voie Co précipitation. Les images résultantes de cette analyse sont représentées dans la figure III.5 et la figure III.6.

D'après l'image obtenue pour un grossissement à 49.7 μm , l'agrandissement des grains ont une forme bien claire et irrégulière.

Les photomicrographies MEB des échantillons de ZnFe_2O_4 préparé par CC sont représentées sur la figure IV 1 et de CN sont représentées sur la figure IV 2.

La taille de grain plus importante peut être liée à la formation d'agglomérats de nanocristallines plus fins.

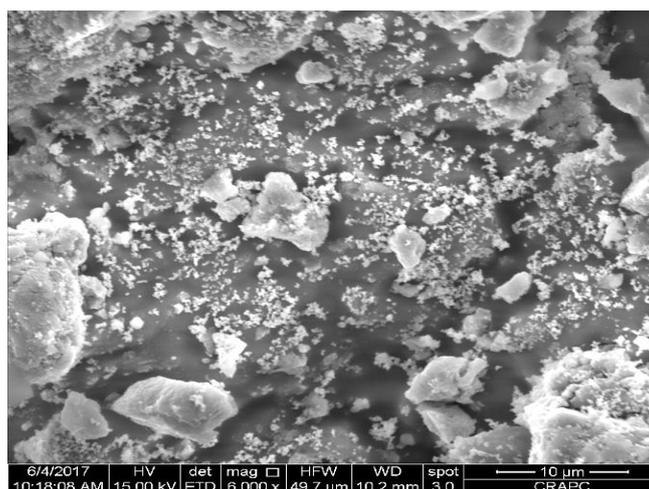


Figure III.5 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de ZnFe_2O_4 synthétisé par la méthode Co précipitation à base de chlorure à agrandissement 6000.

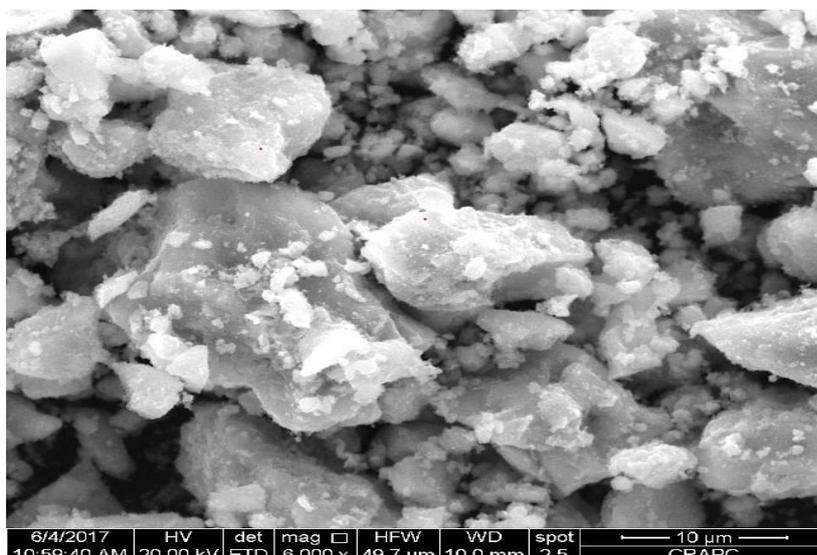


Figure III.6 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de ZnFe_2O_4 synthétisé par la méthode Co précipitation à base de nitrate à agrandissement 6000.

A partir des deux images de microscopie à balayage, on remarque que les micrographies montrent une distribution poly dispersée des particules et qui est très mauvaise. En effet, les grains élémentaires se présentent sous formes d'agglomérats de l'ordre du micron.

Ils montrent aussi des poudres avec des agglomérations sous des formes aléatoires (des roches pour l'image de méthode CN et des pierres pour l'image de méthode CC) et avec des tailles différentes et non homogènes.

Par comparaison, les grains de méthodes du CN sont plus grands que ceux du CC et on conclut que la meilleure méthode est le CN.

III.5. Propriétés physiques :

III.5.1. Mesures optiques :

L'énergie de la bande interdite (E_g) est un paramètre crucial en photo-catalyse qui permet de connaître le pourcentage du spectre solaire qui peut être converti (en énergie électrique ou chimique).

Le spectre de réflectance diffuse est enregistré dans le domaine (500-700 nm). Pour déterminer E_g on trace le spectre de la réflectance diffuse (R_∞ %) de semi-conducteur ZnFe_2O_4 en utilisant la relation de Munk-Kubelka:

$$\alpha = (1 - (R_\infty)^{1/2}) R\% \quad \text{éq III-3}$$

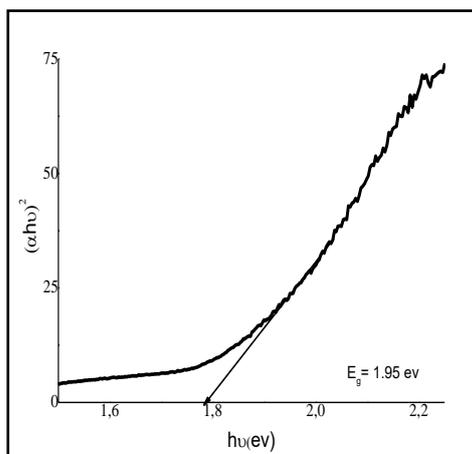
III.5.2. Détermination de type de transition :

Afin de déterminer les différents types de transitions, selon Pankov le tracé de la variation du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) peu

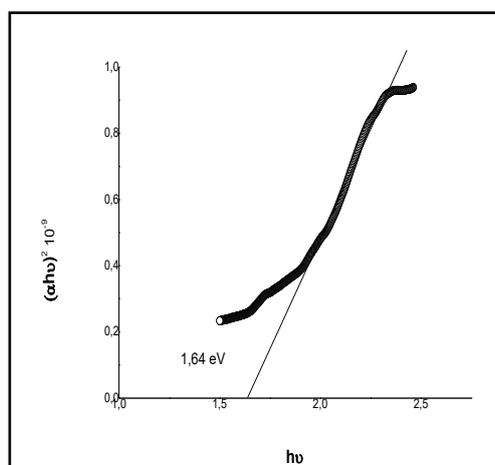
s'exprime par la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{éq III-4}$$

La largeur de la bande interdite (E_g) est déduite du tracé de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$. L'exposant n peut prendre respectivement les valeurs 2 et $\frac{1}{2}$ pour des transitions optiques directes et indirectes. l'énergie nécessaire équivalente à la largeur de la bande interdite est alors calculé par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe de $(h\nu)$ dites l'énergie de gap ou E_{gap} dans laquelle l'électron va passer de la bande de valence à la bande de conduction en créant un pair électron/trou (e-/h+) qui permette de créer un systèmeoxydation/réduction. Le résultat obtenu est regroupé dans figv III.7 et fig III.8.



FigureIII.7:transition directe de $ZnFe_2O_4$ synthétisé par la méthode coprécipitation à base de chlorure.



FigureIII.8:transition directe de $ZnFe_2O_4$ synthétisé par la méthode coprécipitation à base de nitrate.

Les propriétés optiques de $ZnFe_2O_4$ synthétisé par CN et CC. Les bandes interdites estimées les deux échantillons de 1.64eV et 1.95eV respectivement.

Pour la relation entre la bande interdite (E_g) et la longueur d'onde on peut dire qu'elle est inversée ça veut dire que plus la valeur de E_g est petite (longueur d'onde est grand), plus la couleur sera foncée et c'est le cas de la méthode CN, donc on peut dire que notre méthode est plus efficace dans le volet de la couleur ; par contre la valeur de E_g est plus petite a causé une recombinaison des électrons du transition plus forte ce qu'est indésirable. Pour cela la méthode de CN.

Pour conclure on peut affirmer que la méthode CC est plus pertinente que la méthode CN.

A partir les figures de transition directe de $ZnFe_2O_4$ synthétisé par la méthode Co précipitation à base nitrate et à base de chlorure , on va calculer la longueur d'onde avec la relation suivant :

$$E = hc/\lambda \quad \text{éq III-5}$$

Pour $E_g=1.64\text{eV} \rightarrow \lambda=765\text{nm}$

Pour $E_g=1.95\text{eV} \rightarrow \lambda=635\text{nm}$

La photo absorption étendue des UV à région visible du ZnFe_2O_4 , pourrait être attribuée à des niveaux d'énergie de bande interdite induits par la surface abondante et défauts d'interface dans les microparticules agglomérées [47].

III.6. Propriétés électrochimiques :

III.6.1. Détermination du potentiel V_{on} de ZnFe_2O_4 :

La courbe intensité-potential (J-E) nous permet d'avoir des caractéristiques supplémentaires de matériau, à savoir le potentiel d'apparition du photo-courant (V_{on}) ainsi que la nature des porteurs de charge (Figure III-5). Lorsque l'électrode de travail est soumise à une irradiation, des charges sont générées, la séparation des paires (e^-/t^+) s'effectue sous l'action du champ électrique de jonction développé à travers la zone de déplétion. Dans ces conditions, le photo-courant produit J_{ph} ($J_{ph}=|J_l-J_n|$ où J_l et J_n correspondent respectivement aux densités de courant dans le noir et sous illumination) fait son apparition. Pour $x=0$, l'évolution cathodique de J_{ph} confirme la semi-conductivité de type p de catalyseur ZnFe_2O_4 . Contrairement aux matériaux de type n, J_{ph} montre une nette tendance à la saturation indiquant une recombinaison des porteurs de charge aux joints de grains. Ce processus semble régir les propriétés de transport sous illumination.[56]

Pour l'oxyde ZnFe_2O_4 , la courbe obtenue montrent que le photo-courant se manifeste en direction cathodique ce qui confirme la aussi le comportement de type p.

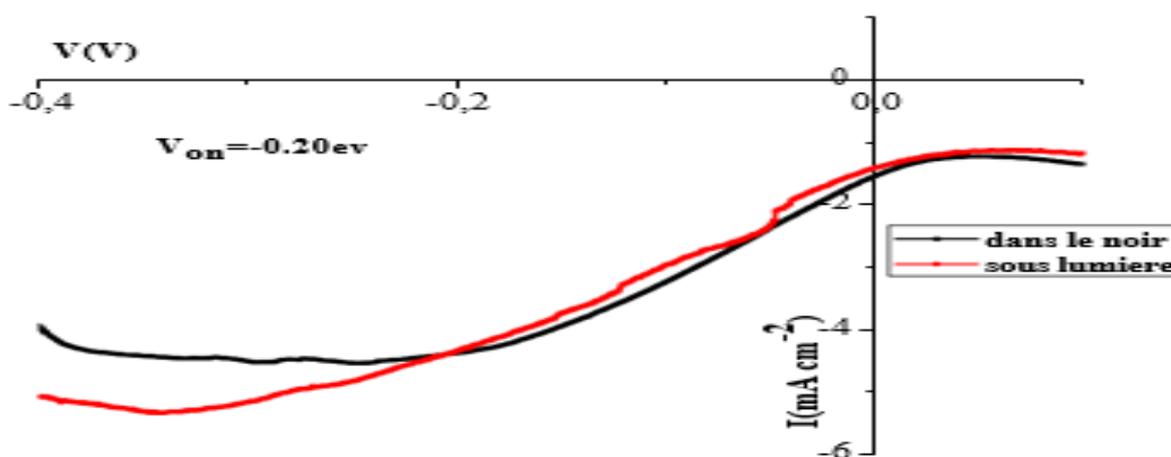


Figure III.9 : Courbe Intensité-Potential effectuées en milieu basique (pH=11 NaOH (10⁻³M)) de ZnFe_2O_4 .

III.6.2. Diagramme énergétique :

Les positions des bandes BC et BV par rapport au vide ont été déterminées à partir de la combinaison des différents paramètres physiques et électrochimiques, dans le cas de semi-conducteur de type p : leur bande BC et BV sont déterminées selon les formules suivantes :

$$EBC(v) = V_{on} + E_a - E_g \quad \text{éq III-6}$$

$$EBV(v) = V_{on} + E_a \quad \text{éq III-7}$$

E_a est l'énergie d'activation calculée à partir de la mesure de σ et correspond à la séparation entre le niveau de Fermi et la BC.

E_g est l'énergie de la bande interdite. La bande de conduction $E(BC)$, calculée à partir de l'équation (III-6) ; le calcul pour la bande de valence $E(BV)$ a été effectué à partir de l'équation(III-7). Les résultats de calcul sont données dans le tableau suivant :

Tableau III.4: Energie de gap, énergie d'activation, bande de valence, bande de conduction et le potentiel d'apparition du photo-courant de ferrite de zinc.

catalyseur	$E_g(\text{ev})$	$E_a(\text{ev})$ [47]	$EBC(\text{ev})$	$EBV(\text{ev})$	$V_{on}(\text{ev})$
ZnFe ₂ O ₄ synthétise par CN	1.64	0.98	-0.86	0.78	-0.20
ZnFe ₂ O ₄ synthétise par CC	1.95	0.98	-1.17	0.78	-0.20

Ce résultat pour les deux méthodes différentes synthétisés positionnée la bande de valence et la bande de conduction par rapport au vide et par la suite le tracer du diagramme énergétique.

La détermination des caractéristiques électrique et photo électrochimique permet de localiser sur le diagramme énergétique la bande de valence BV et la bande de conduction BC de ZnFe₂O₄ par rapport l'électrode au calomel saturé et de prévoir ainsi les réactions photo catalytiques.

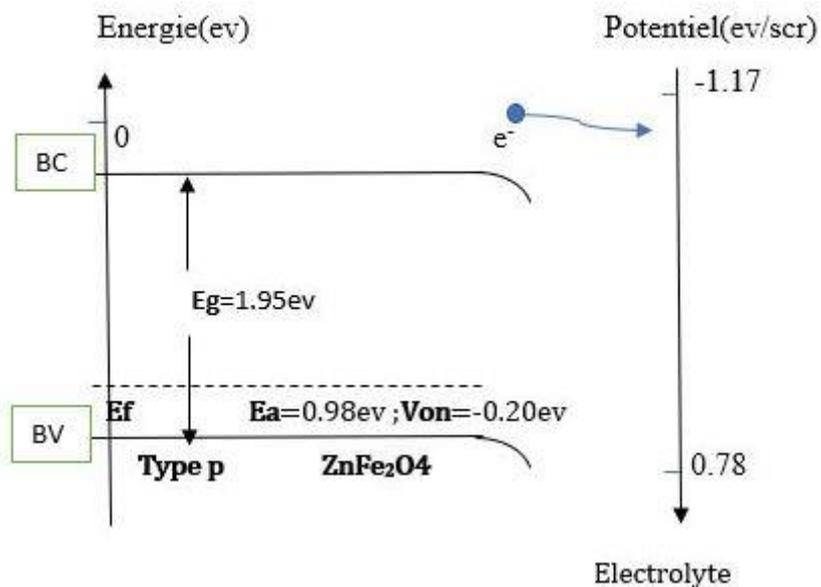


Figure III.10:diagramme de bande de spinelle ZnFe₂O₄ synthétisé par la méthode coprécipitation à bas de chlorure.

Pour tracer le diagramme de bande de spinelle ZnFe₂O₄ synthétisé par la méthode Co précipitation à base de nitrate il faut calculer la bande de valence BV et la bande de conduction BC à partir les relations suivantes :

On a :

Ea c'est l'énergie d'activation ; est toujours positive, généralement sa valeur se situe entre 20 et 200 K_j.mol⁻¹,est calculé à partir de la mesure de σ et correspond à la séparation entre le niveau de fermi et la bande de conduction BC.

$E_a=0.98\text{ev}$ (valeur constante).

(Ou E_a)

Donc :

$$E_{BC}(v) = V_{on} + E_a - E_g$$

$$E_{BC}(v) = -0.86\text{ev}$$

$$E_{BV}(v) = V_{on} + E_a$$

$$E_{BV}(v) = 0.78\text{ev}$$

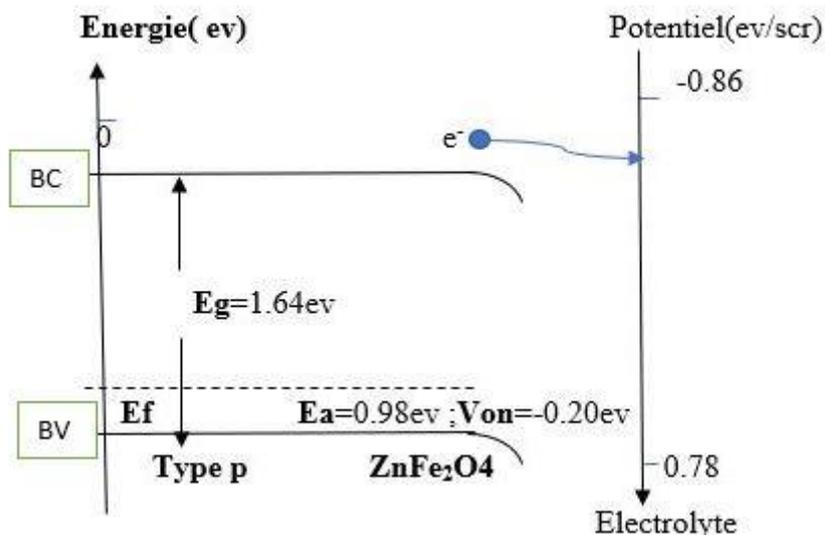


Figure III.11 : diagramme de bande de spinelle ZnFe₂O₄ synthétisé par la méthode Co précipitation à base de nitrate.

On peut voir que $E_{g(CN)} < E_{g(CC)}$.

Les deux diagrammes présentent que l'écart entre la bande de conduction et la bande de valence est plus grand dans le diagramme de CC par rapport à l'écart dans le diagramme de CN ; on peut dire que plus l'écart est grand, plus le retour des électrons est difficile (recombinaison difficile), et comme la valeur de E_g de CC est plus grande que celle de CN, on conclut que la méthode CC est meilleure que la méthode CN, mais qui ne pêche pas pour une énergie de transition plus faible, la quantité de lumière est plus faible.

Conclusion

Générale:

Conclusion Générale:

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif l'étude des propriétés physiques et électrochimiques de nano poudres de $ZnFe_2O_4$, préparées par la méthode Co précipitation à base de nitrate et à base de chlorure, nous comparons les résultats obtenus entre les deux sources de copréciptation et choisissons la meilleure, nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

* Les spectres de DRX indiquent que les deux poudres sont identiques monophasés de structures spinelles cubique appartient au groupe d'espace $Fd3m$, et présentent les mêmes pics principaux, sauf qu'il y a une différence dans la couleur de poudre, ainsi qu'ils possédant toutes bien entendu une structure cubique spinelle direct.

* Les images de MEB montrent l'existence d'agglomérations des grains sous deux formes aléatoires : des roches pour l'image de méthode Co précipitation à base de nitrate et des pierres pour l'image de méthode Co précipitation à base de chlorure, talque les grains de la méthode Co précipitation à base de nitrate est plus grand.

* la spectroscopie infrarouge FTIR confirme l'existence des vibrations pour les liaisons Fe-O et Zn-O pour le semi-conducteur $ZnFe_2O_4$ pour les deux méthodes, car la méthode Co précipitation à base nitrate confirme plus claire et plus intense l'existence des liaisons OH et H₂O et les liaisons FeOH et ZnOH.

* Le résultat de réflectance diffuse a montré que le matériau $ZnFe_2O_4$ a une énergie de gap de 1,95 eV pour la Co précipitation à base de chlorure et 1.64eV à base de nitrate, permettant une absorption dans le domaine du visible, ainsi la différence de valeur est dûe à la couleur de la poudre.

*Le potentiel de la bande plate, et le type de conduction caractéristique du matériau, a été déterminé à partir de courbe intensité – potentiel, le résultat de ces caractérisations nous a permis de positionner la bande de conduction et de valence par rapport au vide et par la suite le tracer du diagramme énergétique.

Lorsque l'écart entre la bande de conduction et la bande de valence est plus petit, les recombinaisons de transitions des électrons est plus facile, ici la Co précipitation de base nitrate est la meilleure.

En fin de ce travail les résultats obtenues nous a permis une comparaison très intéressante entre les deux méthodes de synthèse: la méthode Co précipitation de base nitrate et la méthode Co précipitation de base chlorure.

Et de conclure que la meilleure est la copréciptation à base de chlorure à cause de sa valeur de la bande interdite.

Références

Bibliographiques:

Références Bibliographiques:

- [1] : A.Meenakshisund Aram,; N.Gunasekaran; V.Sriniv Asan,," Distribution of Metal Ions in Transition Metal Manganites AMn_2O_4 (A= Co, Ni, Cu or Zn)". Phys Status Solidi A69 (1982), K15K19.
- [2] : J. B. Goodenough, Phys. Rev. 171 (1968).
- [3] : J.E. Rodriguez, A.C. Caballero, Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001)925–930.
- [4] :J.B.Goodenough, "Les oxydes des métaux de transition", Collection monographiesde chimie minérale, Gauthier-Villars (1971).
- [5] :X.Y. Li, Y. Hou, Q.D. Zhao, W. Teng, X.J. Hu, G.H. Chen, Chemosphere 82 (2011) 581.
- [6] :P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin, S. Maensiri, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) 101.
- [7] : M. Atif , S.K. Hasanain , M. Nadeem, Solid State Communications 138 (2006) 416–421.
- [8] : J.P.Hu ,D.J Payne,R.G. Egdell. "On-site interband excitations in resonant inelastic X-ray scattering from Cu_2O ", Physical Review B, Vol. 77, 155115 (1-10),(2008).
- [9] : A,Ben Moussa.,A. Soltani.,U. Schühle, K.Haenen, , Y.M.Chong,W. Zhang,... & B.Benmoussa. "Recent developments of wide-bandgap".(2009).
- [10] : C.Vermeil, M.Matheson., S.Leach, , &F. Muller, (1964). "Photo-conductivité électrique et photo-ionisation dans les diélectriques liquides Journal de Chimie Physique", 61, 596-606 .
- [11] : B. Rafferty and L. M. Brown," Direct and indirect transitions in the region of the band gap using electron-energy-loss spectroscopy", PHYSICAL REVIEW B,58(16),10326-10337.
- [12] : A.Navrotsky, O.J.Kleppa, "The thermodynamics of cation distribution in simple spinels",J.Inorg.Nucl., 29 (1967) 2701.
- [13] : B.Gillot, R.M.Benloucif, A.Rousset, "Electrical conductivity of zinc-iron ferrites in vacuum and in the presence of oxygen", Phys.Stat.Sol. (a), 65 (1981) 205.
- [14]: C.M.Srivastava, S.N.Shringi, R.G.Srivastava, N.G.Nanadikar, "Magnetic ordering anddomain-wall relaxation in zinc-ferrous ferrites", Phys.Rev. B, 14 (5) (1976) ,2032.
- [15]: T.Kanzaki, "Mössbauer Spectroscopy studies on Zn-bearing ferrite", J.Am.Ceram.Soc.,76 (6) (1993) ,1491.
- [16]: J.Z.Jiang, P.Wynn, S.Morup, Y.Okada, F.J.Berry, "Magnetic structure evolution in mechanically milled nanostructured $ZnFe_2O_4$ particles", Nanostruct.Mater., 12 (1999), 737.
- [17] : V.Sepelak, S.Wissmann, K.D.Becker, "Magnetism of nanostructured mechanically activated and mechanosynthesized spinel ferrites", J.Magn.Magn.Mater., 203 (1999), 135.
- [18] : M.R.Anantharaman, S.Jagatheesan, K.A.Malini, S.Sindhu, "On the magnetic properties of ultra-fine zinc ferrites", J.Magn.Magn.Mater., 189 (1998) ,83.

Références Bibliographiques:

- [19] : K.Tanaka, M.Makita, Y.Shimizugawa, K.Hirao, N.Soga, "Structure and high magnetization of rapidly quenched zinc ferrite", *J.Phys.Chem.Solids*, 59 (9) (1998), 1611.
- [20] : M.A.Mousa, M.A.Ahmed, "Electrical conduction in γ -irradiated and unirradiated zinc-iron ferrites", *J.Mater.Sci.*, 23 (1988) ,3083.
- [21] : B. BOUCHER, R. Bum et M. PERRIN," Structure magnétique du spinelle antiferromagnétique $ZnFe_2O_4$ ", *phys. stat. sol.* 40(1970),171.
- [22] : N.B. S. Rachna, A. Agarwal," Preparation, Characterization, Properties and Applications of nano Zinc Ferrite", *Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 9148–9155.
- [23]: A.H.Fatma Zohra," Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes spinelles $Zn_{(1-x)}M_xAl_2O_4$ (M = Ni et Cu)", 2014.
- [24]: M. A. Ait Kerroum,"Synthèse et fonctionnalisation de nano-ferrites pour le traitement par hyperthermie", *Chimie théorique et/ou physique*, Université de Strasbourg; Université Mohammed V (Rabat), 2019.
- [25] : Y.Ma,C. Qian, L.Wang ,M.Yuang,J. O. Chem,**65** (2000), 3864.
- [26] :B. Gangadasu, S. Palaniappan, V. Jayathirtha Rao, *Synlett* **7** (2004), 1285.
- [27] :A.K. Mitra, K. Banerjee, *Synlett* **10** (2003), 1509.
- [28] :K.H.J. Buschow," PROGRESS IN SPINEL FERRITE RESEARCH ", *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 8,197-198.
- [29] : M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, *Applied Catalysis B: Environmental* 6 (1995), 325-337.
- [30] : Y.Shen, J.Xiaokang, Z.Jinzhu, X.Tingzhen, Z.Fengyi, X.Dongyang, L Xiaopin, Z.Jianmin, L.Qiuhong," A convenient co-precipitation method to prepare high performance $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode for lithium ion batteries",*materials chemistry and physics* 240(2020) ?122-137.
- [31] : A. K. Ganguli, A. Ganguly and S. Vaidya ;44 *Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials*44, *Chemical Society Rev*39 (2010)? 474-485.
- [32] : A. S. Teja, P.Y. Koh," Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 55 (2009) , 22-45.
- [33] : M.Essadaoui," Les procédés sol-gel permettent la production de matériaux vitreux sans recourir à la fusion". N° 5, Institut Marocain de l'Information Scientifique et Technique (IMIST), 2013.
- [34] : S.GAZAOUT, S.DJEBABRA, K.GUERGOURI, " Etude photo-catalytique des poudresnanométriques de TiO_2 pure et dopées par Ag préparées par Sol-Gel", 2018.
- [35] : S.Sallard, PhD thesis, "Ecole Normale Supérieure de Cachan", (2004).
- [36] : J.M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the

Références Bibliographiques:

removal of various types of aqueous pollutants”, Catalysis today 53 (1999) ,115- 129.

[37] : O. Kherifi, ‘‘Etude des propriétés physico-chimiques des nanopoudres de ZnO : Al synthétisées par le procédé sol-gel, Mémoire de Master’’, Université Mohammed Boudiaf - Msila, pp.24-26, (2018).

[38] :C. Byl, ‘‘Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de ZnO pour des applications thermoélectriques’’, Thèse de Doctorat, Université Paris-sud, pp.75’ (2015).

[39] :M. Tedjani, M. L. Tedjani et B. Touati, Synthèse de nanoparticules de ZnO par l’extrait des feuilles de phoenix dactylifera, Mémoire de Master académique, Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued, pp.32-36-37 (2018).

[40] :J. S. Blackmore, ‘‘Solid State Physics’’, Cambridge University Press, pp55,1985.

[41] J.d.Hanawalt, H.W.Rinn and L.K. Frevel, ‘‘ Chemical Analysis by X-Ray Diffraction’’, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, Vol 10, No 9, 457-512, 1938.

[42] :A. Bedia, ‘‘Synthèse et caractérisation des nanostructures d’oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs à applications biomédicales’’, Thèse de Doctorat, Université Aboubakr Belkaïd, Tlemcen, pp.29 ,(2015).

[43] : L.Ajroudi ,’’ Ferrites de cobalt nanostructurés ; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques’’. Thèse de doctorat. Université de Sud, Tunis,(2011).

[44] :R.DIDIER, P. GRECIAS,’’ exercices et problèmes de chimie générale ‘’,spé. 2^{ème} édition,1997.

[45] : C.M.Lampert. ‘‘Sol.Energy Mater’’, 6-11, (1981).

[46] :M. Gabis et H. Kissous, ‘‘Elaboration et caractérisation des aérogels monolithique de ZnO : Al/SiO₂ par voie sol-gel’’, Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, pp.53, (2014).

[47] :A. Kezzim,’’ étude de la photo dégradation de polluant pharmaceutique sur de nouveaux oxydes semi-conducteurs’’, USTHB-Algérie ,2017.

[48] : S.Saitzek, thèse de L’université de Toulon – Var (2003).

[49] :A.Manikandan,y.koseogl,A.Baykal,H.kavasa,A.C.Basaran,J.Magn.Mater.321(2009)157-162.DOI/1016.j.jmmm.2008.08.083.

[50] : B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-ray Diffraction, 3rd ed., Prentice Hall, New Jersey, (2001), p.170

[51]:J.L.M.DeVidales,A.L.Delgado,E.Vila,F.A.López,Effectofthestartingsolutionon the physico-chemical properties of zinc ferrite synthesized at low temperature, J. Alloy. Comp. 287 (1999) ,276–283.

[52] F.A. Lopez, D.A. Lopez, V.J.L. Martin de, E. Vila, Synthesis of nanocrystalline zinc ferrite powders from sulphuric pickling waste water, J. Alloy. Comp. 265 (1998), 291–296.

Références Bibliographiques:

[53] S. Torkian, A. Ghasemi, S.R. Razavari, M. Tavoosi, Structural and magnetic properties of high coercive Al-substituted strontium hexaferrite nanoparticles, *J. Supercond. Nov. Magnetism* 29 (2016), 1627–1640.

[54] : M. I. Ivanovskaya, A. I. Tolstik, D. A. Kotsikau, and V. V. Pankov, "The Structural Characteristics of Zn–Mn Ferrite Synthesized by Spray Pyrolysis", *Vol. 83, No. 12, (2283–2288),2009.*

[55] : N. Kislov, S. S. Srinivasan, Y. Emirov, and E. K. Stefanakos, "Optical absorption red and blue shifts in ZnFe₂O₄ nanoparticles," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 153, no. 1–3, pp. 70–77, Sep. 2008.