

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique

Mémoire Présenté par :

M^{elle} Mazouz Chaimaa

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : physique

Spécialité: Nano physique

Sujet :

Caractérisations cristallographiques, optiques et électriques de phases de type spinelle

Soutenu le : 14 septembre 2023

Devant le jury:

- M. Belarbi El Habib
- M. Debdab Mansour
- M. Haouzi Ahmed

Pr Président
Pr Examineur
Pr Encadreur

Année universitaire: 2022/2023

Dédicace :

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents,

À mes frères et mes soeurs,

À toute ma famille

Pour leur soutien et leur encouragement

À tous mes amis partout,

À tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science

et

tous ceux qui utilisent la science pour le bien et la

Prosperité de l'humanité

Remerciements

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

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

Je remercie aussi les **membres de jury** qui m'ont fait l'honneur de Juger mon travail à savoir **Messieurs les professeurs :**

Belarbi El Habib : Directeur du Laboratoire Synthèse et Catalyse de Tiaret (LSCT) et

Dabdab Mansour : Chef d'équipe au Laboratoire Synthèse et Catalyse de Tiaret (LSCT)

Ainsi, je remercie également **mes enseignants** du département de physique qui ont fait de grands efforts afin de parfaire ma formation. **J'**exprime mes profondes gratitude à **ma famille** pour leurs encouragements, leur affection et leur soutien moral.

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

Melle MazouzChaimaa

Liste des Symboles

DRX	Diffraction des rayons X
θ	Angle d'incidence des rayons X.
d_{hkl}	Distance interréticulaire entre les plans de la famille {hkl}.
h kl	Indices de Miller.
n	Ordre de diffraction.
λ	Longueur d'onde du rayonnement incident.
(λ)	Taux d'inversion.
β (FWHM)	Largeur à mi-hauteur de la réflexion.
D_{XRD}	La taille moyenne des cristallites
a	Paramètre de maille.
Td	Tétraédrique
Oc	Octaédrique.
K	Facteur de forme estimé à 0,89
$I_{0,\lambda}$	Intensité du rayonnement incident.
$I_{t,\lambda}$	Intensité du rayonnement transmis .
l	largeur de la cuve contenant l'échantillon.
c	Vitesse de la lumière.
C	Concentration du milieu.
α	Coefficient d'absorption.
T	Transmittance.
R	Résistance.
σ	Conductivité électrique.
ρ	Résistivité électrique.
G	Conductance du diélectrique.
ϵ_0	Permittivité du vide.
C_0	Capacité du vide.
S	Surface.
e	Distance entre les armateurs du condensateur.
ϵ_r'	Permittivité relative réelle.
ϵ_r''	Permittivité relative imaginaire.
V	Tension alternative sinusoïdale.

Liste des Symboles

f, ν	Fréquence.
ω	Pulsation du champ électrique.
E_g	Energie de gap optique.
A	Absorbance.
k	Constante de Boltzmann.
E_a	Energie d'activation.
T	Température.
h	Constante de Planck.

Liste des figures

Figure I.1 : structure du spinelle minéral $MgAl_2O_4$	03
Figure I.2 : Sites tétraédriques et sites octaédriques	04
Figure II.1 : Principe de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (P_1 , P_2 , P_3).....	12
Figure II.2 : Diffractogramme du spinelle $NiCo_2O_4$	13
Figure II.3 : Absorption, émission.....	14
Figure II.4 : schéma de principe du spectrophotomètre mono-faisceau.....	15
Figure II.5 : Cuve contenant l'échantillon dissous dans un solvant.....	16
Figure II-6 : Représentation schématique de spectrophotomètre de type double faisceau.....	16
Figure II.7 : Spectre UV-Visible.....	17
Figure II.8 : Spectre UV-visible d'une molécule.....	17
Figure II.9 : Détermination graphique du gap optique.....	19
Figure II.10 : Les grands domaines spectraux du rayonnement électromagnétique.....	20
Figure II.11 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	22
Figure II.12 : Circuit équivalent du montage en SIC.....	24
Figure III.1 : Double Sintering Céramique Technique.....	29
Figure III.2 : Spectre de diffraction des rayons x du $MgFe_2O_4$	30
Figure III.3 : Spectre de diffraction des rayons x du $MgFe_{1.8}Cr_{0.2}O_4$	31
Figure III.4 : Spectre de diffraction des rayons x du $MgFe_{1.5}Cr_{0.5}O_4$	32
Figure III.5 : Spectre de diffraction des rayons x du $MgFe_{1.3}Cr_{0.7}O_4$	33
Figure III.6 : Spectre de diffraction des rayons x de $MgFe_1Cr_1O_4$	34

Figure III.7: Evolution du paramètre de maille en fonction de la concentration en chrome.....	36
Figure III.8 : Variation de la taille des cristallites en fonction du taux de chrome (x).....	37
Figure III.9 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des ferrites MgFe _{2-x} Cr _x O ₄	38
Figure III.10 : Variation de la densité optique en fonction de l'énergie des différentes ferrite MgFe _{2-x} Cr _x O ₄	39
Figure III.11 : Spectres infrarouge des composés MgCr _x Fe _{2-x} O ₄ (0 ≤ x ≤ 1)	40
Figure III.12 : Représentation du cryostat, du porte-échantillon et du module de mesure de l'impédancemètre Modulab XM.....	41
Figure III.13 : Variation de la constante diélectrique ε _r ' avec la fréquence des composés MgFe _{2-x} Cr _x O ₄ (x = 0 à 1).....	43
Figure III.14 : Variation de la constante diélectrique ε _r '' avec la fréquence des composés MgFe _{2-x} Cr _x O ₄ (x = 0 à 1).....	43
Figure III.15 : Variation de la conductivité alternative σ _{ac} avec la fréquence pour MgFe _{2-x} Cr _x O ₄ (x = 0 à 1).....	44
Figure III.16 : Variation de la constante diélectrique ε _r ' en fonction de la teneur en Cr (x) pour une fréquence de 1 kHz à 300K.....	45
Figure III.17 : Variation du facteur de dissipation (tgδ) en fonction de la teneur en Cr (x) pour une fréquence de 1 kHz à 300K.....	45
Figure III.18 : Variation du facteur la conductivité en courant alternatif σ _{ac} en fonction de la teneur en Cr (x) pour une fréquence de 1 kHz à 300K.....	46
Figure III.19 : Conductivité électrique en fonction de 1000/T de MgFe ₂ O ₄ (a) (x = 0).....	47
Figure III.20 : Conductivité électrique en fonction de 1000/T de MgFe _{1,8} Cr _{0,2} O ₄ (a) (x = 0,2) Energies d'activation (b) et (c).....	48
Figure III.21 : Conductivité électrique en fonction de 1000/T de MgFe _{1,5} Cr _{0,5} O ₄ (x = 0,5).....	49
Figure III.22 : Conductivité électrique en fonction de 1000/T de MgFe _{1,3} Cr _{0,7} O ₄ (x = 0,7).....	50

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques des spinelles directs $ZnFe_2O_4$ et $NiCo_2O_4$	06
Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques de quelques spinelles inverses	06
Tableau III.1 : Pics et distances interréticulaires du $MgFe_2O_4$	30
Tableau III.2 : Pics et distances interréticulaires du $MgFe_{1.8}Cr_{0.2}O_4$	31
Tableau III.3 : Pics et distances interréticulaires du $MgFe_{1.5}Cr_{0.5}O_4$	32
Tableau III.4 : Pics et distances interréticulaires du $MgFe_{1.3}Cr_{0.7}O_4$	33
Tableau III.5 : Pics et distances interréticulaires du $MgFeCrO_4$	34
Tableau III.6 : valeurs du paramètre de maille a pour chaque concentration x de $Mg_2Fe_{2-x}Cr_xO_4$	35
Tableau III.7 : Taille des cristallites en (nm) pour chaque concentration.	37
Tableau III.8 : Fréquences ν_1 et ν_2 en (cm^{-1}) pour chaque concentration.....	41
Tableau III.9 : Paramètres diélectriques de $MgFe_{2-x}Cr_xO_4$ ($x = 0,0$ à 1) à 1 kHz à $300K$	46

Sommaire

Introduction Générale :	01
Chapitre I : Structure et propriétés des oxydes de type spinelle	
I.1. Description générale.....	03
I.2. Les différents types spinelles.....	05
I.2.1. Spinelle direct	05
I.2.2. Spinelle inverse.....	06
I.2.3. Spinelle Intermédiaire.....	06
I.3. Structure cristalline et propriétés du ferrite spinelle.....	07
I.3.1. Composés de spinelle.....	07
I.3.2. Ferrite spinelle.....	08
I.4. Applications	08
I.5. Références bibliographiques.....	09
Chapitre II : Techniques expérimentales utilisées	
II.1 Introduction :.....	12
II.2 Diffraction des rayons X	12
II.2.1 Introduction.....	12
II.2.2 Production des rayons X	13
II.2.3 Traitement des spectres et identifications des phases	13
II.2.4. Exemple d'un diffractogramme.....	13
II.3. La spectroscopie UV-Visible.....	14
II. 3.1. Principe de la spectroscopie UV - Visible	14
II. 3.2. Appareillage et Fonctionnement	15

II. 3.2.1. Spectrophotomètre à mono-faisceau	15
II. 3.2.2. Spectrophotomètre à double-faisceau	16
II. 3.3. Le spectre UV-Visible.....	17
II. 3.4. Détermination du gap à partir d'un spectre d'absorption	18
II.4.La spectroscopie infrarouge.....	19
II.4.1.Théorie du rayonnement électromagnétique.....	19
II.4.2.Interprétation des spectres dans le moyen infrarouge	21
II.4.3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	21
II.4.3.1.Principe	21
II.4.3.2. Techniques d'examen des échantillons en spectroscopie FTIR.....	22
II.5. Description du principe de la SIC.....	23
II.5.1. Introduction.....	23
II.5.2. Principe.....	23
II.6. Références bibliographiques.....	26

Chapitre III : Caractérisations et discussions

III.1. Introduction.....	28
III.2. Elaboration des échantillons de ferrites $MgCr_xFe_{2-x}O_4$	28
III.2.1. Le Pastillage	28
III.2.2 Le frittage à 1100°C pour 24h.....	28
III.2.3Double sintering céramique technique	28
III.3. Analyse des propriétés structurales, optiques et électriques.....	29
III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	29
III.3.2. Calcul du paramètre de maille a.....	35

III.3.3. Granulométrie	36
III.4. Analyse des propriétés optiques.....	37
III.5. Analyse par spectroscopie FTIR	40
III.6. Mesures électriques.....	41
III.6.1. Variation de la constant diélectrique ϵ_r' avec la fréquence.....	42
III.6.2. Variation de la conductivité σ avec la fréquence.....	44
III.6.3. Dépendance du comportement diélectrique de la composition x	44
III.6.4. Energies d'activation E_a	47
III.7. Références bibliographiques.....	51
Conclusion générale :	52

Introduction générale

Introduction générale

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

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

Notre choix s'est porté, dans ce mémoire sur des ferrites spinelle $MgFe_2O_4$, utilisés dans plusieurs secteurs, et voir l'effet de la substitution du fer par le chrome. Ce travail présente un double intérêt à savoir :

- La connaissance de différents matériels et l'utilisation de diverses techniques de caractérisation.
- L'acquisition de nombreuses notions fondamentales en physicochimie.

Ce mémoire comporte trois chapitres :

Le chapitre I : principalement dédié à la description de la structure des phases de type spinelle

Le chapitre II : est consacré à la connaissance de certaines techniques expérimentales ayant permis la caractérisation des échantillons étudiés.

Le chapitre III : est consacré aux caractérisations de nos échantillons par les différentes techniques. Il comporte de même une discussion des résultats obtenus.

Enfin, dans une conclusion générale, on rassemblera les principaux résultats tirés de cette étude.

Chapitre I

Structure des oxydes de type spinelle

I.1. Description générale

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa en (1915) et doit son nom au minéral MgAl_2O_4 [1]. Une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [2, 3].

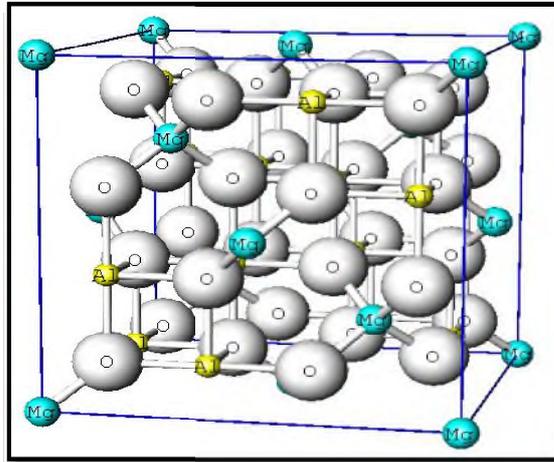


Figure I.1 : structure du spinelle minéral MgAl_2O_4

Spinelle MgAl_2O_4

Motif formulaire MgAl_2O_4

Cubique F $a = 8.08 \text{ \AA}$

$Z = 4$ (Motif périodique $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_8$)

$\rho = 3.58 \text{ g.cm}^{-3}$

$r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.57 \text{ \AA}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.535 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}^{2-}} = 1.36 \text{ \AA}$

Compacité = 0.67

$d_{\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}} = 1.917 \text{ \AA}$

$d_{\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}} = 1.928 \text{ \AA}$

Coordinnence

$[\text{Mg}^{2+}] = 4$

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

$[\text{O}^{2-}] = 4$

Chapitre I Structure des oxydes de type spinelle

Les spinelles ont pour formule chimique générale AB_2O_4 dans laquelle A et B représentent les cations et O [4]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} sont des ions de plus grande dimension ($r=0.14$ nm ou 1.4 \AA). Ils forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques (A) et octaédriques (B) :

- * Dans les sites A tétraédriques : le cation entouré au centre de quatre ions oxygène,
- * Dans les sites B octaédriques : le cation entouré au centre de six ions oxygène [5].

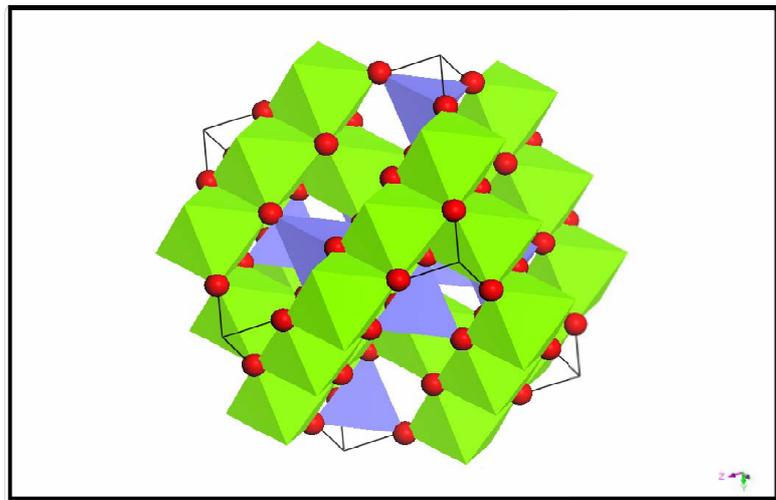


Figure I.2 : les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge. La maille élémentaire est représentée en trait plein noir

- La maille spinelle peut être divisée en huit cubes d'arrêts $a/2$. Dans deux cubes ayant en commun une face ou un sommet, les positions ioniques sont différentes, mais elles sont identiques dans deux cubes ne partageant qu'une arête. Il est suffisant de représenter les positions ioniques dans deux cubes adjacents pour décrire la structure totale. Cet arrangement produit la formation de 64 sites tétraédriques, dont 8 sont occupés par les cations A et 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés par les cations B. Ces ions sont un ion A et trois ions B qui constituent avec l'ion oxygène une unité qui peut être considérée comme l'unité de base du réseau spinelle. Chaque ion A et B est entouré par quatre et six ions oxygène respectivement. La direction O-A est celle de l'une des diagonales du cube et la direction O-B coïncide avec ses arêtes

Chapitre I Structure des oxydes de type spinelle

- Les paramètres de maille des spinelles déterminés expérimentalement sont, généralement, compris entre 8 et 8.11Å [6]

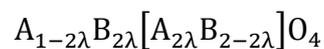
I.2. Les différents types spinelles

Les spinelles sont une très grande famille de composés qui diffèrent par leur caractère **direct**, **inverse** ou **intermédiaire** bien que leur formule soit identique AB_2O_4 . Les sites occupés par les ions métalliques définissent le type selon les sites occupés par les ions.

Un spinelle direct a pour formule $[A][B]_2O_4$ et le type de site occupé est $[Td][Oc]_2O_4$: un atome A est dans un site tétraédrique et deux atomes B sont dans des sites octaédriques.

Un spinelle inverse a pour formule $[B][AB]O_4$ et le type de site occupé est $[Td][Oc]_2O_4$: un atome B est dans un site tétraédrique et un atome de A et un atome de B sont dans des sites octaédriques.

Les spinelles sont caractérisés par leur **taux d'inversion** (λ) que l'on définit par la **fraction d'atome B dans des sites tétraédriques**. Pour un spinelle normal $\lambda = 0$, pour un spinelle intermédiaire $0 < \lambda < 0,5$ et pour un spinelle inverse $\lambda = 0,5$.



I.2.1. Spinelle direct

- * Si les 8 ions divalents se trouvent dans les sites tétraédriques et les 16 ions trivalents dans les sites octaédriques, le spinelle est dit normal ou direct.
- * Les spinelles directs les plus connus sont les ferrites de zinc ($ZnFe_2O_4$) et les nitrates de cobalt ($NiCo_2O_4$). Le tableau I.1 résume quelques paramètres physico-chimiques (paramètre de maille, résistivité électrique, masse molaire, densité) des deux spinelles directs les plus connus.

Chapitre I Structure des oxydes de type spinelle

Spinelle direct	a (Å)	ρ (ohm.cm)	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)
ZnFe ₂ O ₄	8.44	100	297.47	5.33
NiCo ₂ O ₄	8.11	104	290.81	5.2

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques des spinelles directs ZnFe₂O₄ et NiCo₂O₄

1.2.2. Spinelle inverse

Dans ce type de spinelle, les cations répartissent les deux sites octaédriques et tétraédriques à proportions égales. Les ferrites de nickel (NiFe₂O₄) les ferrites de cobalt (CoFe₂O₄) et la magnétite (Fe₃O₄) caractérisent ces spinelles. Le tableau II résume quelques-unes de leurs propriétés physico-chimiques les plus importantes.

Spinelle inverse	A (Å)	ρ (ohm.cm)	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)
NiFe ₂ O ₄	8.33	10 ³ -10 ⁴	234.4	5.38
CoFe ₂ O ₄	8.392	10 ⁷	234.6	5.29
Fe ₃ O ₄	8.40	410 ⁻⁷	231.6	5.24

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques de quelques spinelles inverses

1.2.3. Spinelle Intermédiaire

Si on trouve des ions divalents placés partiellement dans des sites A et B :

$M_{1-x}^{3+}M_{1-x}^{2+}[M_{1-x}^{2+}M_{1+x}^{3+}]O_4$. Nous trouverons, par exemple, que la cobaltite de cobalt possède une structure spinelle normale, tandis que la cobaltite de nickel présente une structure spinelle inverse. Il faut noter que les facteurs qui déterminent si le spinelle est normal, inverse, ou intermédiaire sont très complexes. Ils sont, en général, déterminés par un ensemble d'analyses par diffraction de rayons X, spectroscopie de photoélectrons de rayons X et des mesures des propriétés magnétiques [7].

I.3. Structure cristalline et propriétés du ferrite spinelle

I.3.1. Composés de spinelle

Le mot spinelle est dérivé de l'italien spinella, diminutif de spine, épine (à cause de ses cristaux très pointus). Le spinelle se cristallise dans le système cubique, formant des cristaux octaédriques. La majorité des composés du spinelle appartient au groupe spatial $Fd\bar{3}m$. Le membre principal du groupe a la formule AB_2O_4 ; "A" représente un ion métallique divalent comme le magnésium (Mg^{+2}), fer (Fe^{+2}), nickel (Ni^{+2}), manganèse (Mn^{+2}) et le zinc (Zn^{+2}). "B" représente le métal trivalent des ions tels que l'aluminium (Al^{+3}), fer (Fe^{+3}), chrome (Cr^{+3}). Cependant, le titane Ti^{+4} et Pb^{+2} peuvent également occuper ce site "B". La recherche de solutions solides est courante dans ce groupe de matériaux, ce qui signifie qu'ils peuvent contenir certains pourcentages d'ions différents dans tout spécimen particulier [8].

Dans la plupart des structures d'oxyde, les ions d'oxygène sont sensiblement plus nombreux que les ions métalliques et la structure du spinelle peut être approchée par un remplissage cubique d'ions O^{2-} dans lesquels les cations occupent certains interstices. La structure d'un composé de spinelle est similaire à la structure hautement symétrique du diamant. La position des ions A est presque identique aux positions occupées par les atomes de carbone dans la structure du diamant. La disposition des 4 autres ions dans la structure est conforme à la symétrie de la structure du diamant. Il y a bien un nombre important de composés ayant la structure du spinelle. La plupart sont des oxydes, certains sont (halogénides spinels AB_2X_4 , X=S, Se, Te) des sulfures comme $CuCo_2S_4$ [9], des sélénures comme $MgSc_2Se_4$ [10] et des tellurures comme $CuCr_2Te_4$ [11]. De nombreux cations différents peuvent être introduits dans la structure du spinelle et plusieurs combinaisons de charges différentes sont possibles [12], par exemple $Co^{+2}Fe^{+3}O_4$, $Mg^{+2}Ti^{+4}O_4$, $Li^{+1}Al^{+3}Ti^{+4}O_4$

Dans les spinelles d'oxyde, les deux types de cations ne diffèrent généralement pas beaucoup en taille, car la structure du spinelle n'est stable que si les rayons des différentes espèces ioniques dans le même composé ne diffèrent pas trop. Des combinaisons de cations similaires se retrouvent dans les sulfures, $Zn^{+2}Al_2^{+3}S_4$ et $Cu_2^{+2}Sn^{+4}S_4$. La plupart des spinelles se répartissent en trois séries déterminées par un métal B : série des aluminates avec Al^{+3} une série de magnétite avec Fe^{+3} ; une série de chromites avec Cr^{+3} . Il existe un vaste échange cationique (solution solide) au sein de chaque série, mais très peu entre les séries [13]. Les spinelles sont classés en fonction de la répartition des cations dans les deux sites principaux en trois types.

I.3.2. Ferrite spinelle

Le type de spinelle dépend de l'énergie coulombienne des ions chargés [14] et leur influence dans la polarisation des anions : les grands ions divalents favorisent l'occupation tétraédrique et les grands ions trivalents favorisent l'occupation octaédrique.

La formule chimique générale des ferrites possédant la structure de spinelle minérale, est MeFe_2O_4 , où Me représente un ion métallique divalent dont le rayon ionique est compris entre 0,6 et 1 Å. Dans le cas des ferrites simples, Me est l'un des éléments de transition Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn, ou Mg et Cd. Une combinaison de ces ions est également possible, un Ferrite mixte. Le symbole Me peut représenter une combinaison d'ions qui ont une valence moyenne de deux, par exemple Li^{+1} et Fe^{+3} dans la ferrite de lithium $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, le site des ions de fer trivalents (Fe^{+3}) du MeFe_2O_4 peuvent être remplacés en tout ou en partie par un autre ion trivalent tel que Al^{+3} ou Cr^{+3} , donnant lieu à des cristaux mixtes avec les aluminates et les chromites. Si les ions ferriques sont remplacés par un ion tétravalent comme le Ti^{+3} , une partie égale du Fe^{+3} est modifiée en Fe^{+2} .

I.4. Applications

Les oxydes complexes à structure de spinelle, souvent appelés "spinelles", appartiennent aux groupes de matériaux stratégiques qui sont utilisés dans de vastes domaines des technologies. Ils présentent d'excellentes propriétés magnétiques, semi-conductrices catalytiques et d'absorption.

Les applications des spinelles sont extrêmement variées et se retrouvent, par exemple, dans le domaine du magnétisme, l'électronique, de l'optique ou encore de la mécanique notamment dans l'industrie électrique grâce à leurs propriétés électriques et/ou magnétiques. Ils sont également l'un des pôles les plus attrayants de l'électrocatalyse dans le cadre de l'effort technologique consacré à la conversion de l'énergie. De nombreuses recherches se poursuivent sur une vaste diversité d'oxydes spinelles afin de trouver de meilleurs rendements pour des applications industrielles [15].

I.6. Références Bibliographiques



- [1] C. A. Jouenne, *Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux*. Éd Septima, Paris (1990).
- [2] Toufic Jean Daou "Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques". Thèse Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I (2007)
- [3] Ouramdane "Propriétés structurales et magnétique de nanoparticules et nanostructures de ferrites de zinc : $ZnFe_2O_4$ " Thèse Doctorat, Université Mouloud Mammeri, TiziOuzou (2013)
- [4] Sylvain Hallynck "Elaboration et caractérisations de composites chargés en ferrite spinelle à morphologie contrôlée pour utilisations micro-ondes", Thèse Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I (2005)
- [5] Idiri Naima "Elaboration d'électrodes modifiées à base des nanoparticules $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ dans une matrice de polypyrrole" Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, TiziOuzou (2011)
- [6] D. M. Adams, *An Introduction to Concepts in Solid-State Structural Chemistry*, Inorg.Solids John Wiley Sons Lond. (1974).
- [7] Z. Xiong, L. Huang, J. Peng, Y. Hou, Z. Ding, and S. Wang, Spinel-Type Mixed Metal-Sulfide $NiCo_2S_4$ for Efficient Photocatalytic Reduction of CO_2 with Visible Light, *ChemCatChem* **11**, 5513 (2019).
- [8] L. Zhang, J. Fan, W. Tong, L. Ling, L. Pi, and Y. Zhang, Scaling of the Magnetic Entropy Change in Spinel Selenide $CuCr_2Se_4$, *Phys. B Condens. Matter* **407**, 3543(2012).
- [9] T. Suzuyama, J. Awaka, H. Yamamoto, S. Ebisu, M. Ito, T. Suzuki, T. Nakama, K. Yagasaki, and S. Nagata, Ferromagnetic-Phase Transition in the Spinel-Type $CuCr_2Te_4$, *J. Solid State Chem.* **179**, 140 (2006).
- [10] D. M. Smyth, Barium Titanate, *Defect Chem. Met. Oxides* 253 (2000).
- [11] R. J. King, Minerals Explained 40: The Spinels, *Geol. Today* **20**, 194 (2004).

- [12] E. J. Verwey, P. W. Haayman, and F. C. Romeijn, Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures II. Electronic Conductivity, *J. Chem. Phys.* **15**, 181 (1947).
- [13] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Vol. 17 (John Wiley & Sons, 1976).
- [14] G. Aliprandi, *Matériaux Céramiques et Céramiques Techniques : I, Eléments Céramurgie Technol.* Septima Paris (1996).
- [15] Ouramdane "Propriétés structurales et magnétique de nanoparticules et nanostructures de ferrites de zinc : $ZnFe_2O_4$ " Thèse Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou (2013)

Chapitre II

Techniques expérimentales utilisées

II.1. Introduction :

Ce chapitre rappelle le principe des différentes méthodes expérimentales qui sont à notre disposition et montre comment elles permettent, de caractériser les échantillons, de mesurer les paramètres physiques et en tirer des conclusions.

II. 2. Diffraction des rayons X :**II.2.1. Introduction :**

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de physique du solide ont recours à l'une ou l'autre des méthodes de caractérisation par rayon X.

Les rayons X sont indissociables de quelques grands noms de la physique tels Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale. Pour un échantillon le rayonnement pénètre dans le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

La condition pour les radiations soit en phase s'exprime par la relation de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$$

n : ordre de la diffraction

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X

d : distance de deux plans réticulaires, en angströms (Å)

θ : angle de diffraction

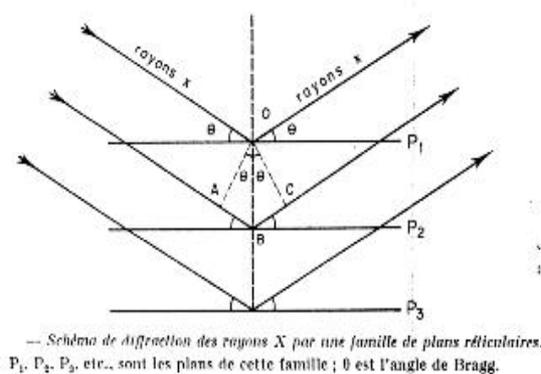


Figure II.1 : Principe de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (P₁, P₂, P₃).

II.2.2. Production des rayons X :

Le rayonnement X est émis par un tube à rayons X constitué d'une anode métallique (Cu ou Co) bombardée par un faisceau d'électron produit par un filament chauffé. Le spectre émis par exemple par une anode de cuivre (Cu), consiste en un fond continu produit suite à la collision d'électrons sur l'anode. Ces électrons convertissent leur énergie cinétique en rayonnement X. A ce spectre s'ajoute des pics qui correspondent à l'énergie libérée suite aux réarrangements des électrons suite à l'éjection de un ou plusieurs électrons lors de l'excitation. Les raies $K_{\alpha 1, \alpha 2}$ correspondent à des transitions entre les orbitales L et K, les raies caractéristiques $K\beta$ aux transitions de l'orbitale M à l'orbitale K.

II.2.3. Traitement des spectres et identifications des phases :

Après la diffraction, on obtient un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Dans ce spectre, les valeurs angulaires peuvent être en espace basal en Å en appliquant la loi de Bragg (équation citée ci dessus) et en utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ de l'anode utilisée pour produire le rayonnement X incident, ceci donne accès à la valeur de la distance interréticulaire d_{hkl} . L'ensemble des spectres de diffraction des rayons X a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique avec une radiation de Cu- $K\alpha$ avec une raie d'incidence (2θ) varie de 4° à 70° .

II.2.4. Exemple d'un diffractogramme :

On donne à titre d'exemple le diffractogramme du spinelle $NiCo_2O_4$ montrant les différents pics de diffraction

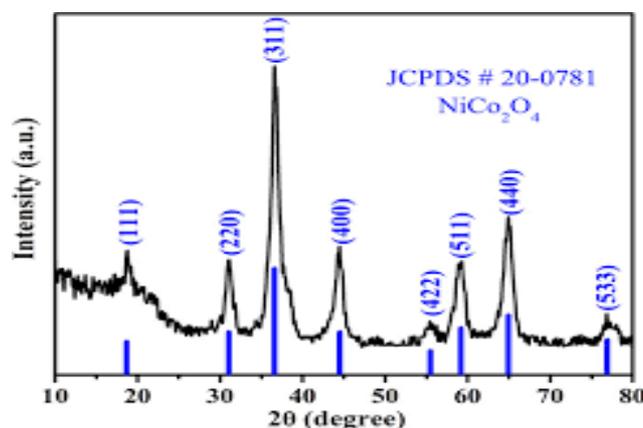


Figure II.2 : Diffractogramme du spinelle $NiCo_2O_4$

II.3. La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en analyse chimique ou biochimique.

II. 3.1. Principe de la spectroscopie UV - Visible

L'interaction électromagnétique caractérise l'aptitude d'un édifice atomique à voir son énergie modifiée par l'action d'un rayonnement électromagnétique. Soit un système atomique pouvant être caractérisé par deux niveaux énergétiques quantifiés E_1 et E_2 (avec arbitrairement $E_1 < E_2$). Si le rayonnement électromagnétique permet de passer du niveau E_1 au niveau E_2 , le système doit acquérir de l'énergie. On parle alors d'absorption. Le passage du niveau E_2 au niveau E_1 conduit à une libération d'énergie, il s'agit d'émission. L'absorption ou l'émission d'énergie se fait alors sous forme d'onde électromagnétique, dont l'énergie dépend fortement de l'ordre de grandeur de la différence d'énergie entre les deux états, notée ΔE .

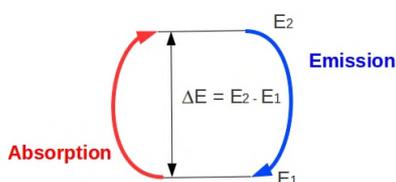


Figure II.3 : Absorption, émission

La fréquence ν du rayonnement émis ou absorbé et l'écart énergétique ΔE entre les niveaux initiaux et finaux sont reliés par la relation de Planck-Einstein : $\Delta E = h\nu$, avec h la constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$). Dans le vide, la fréquence ν et longueur d'onde λ sont liées par la célérité de la lumière c : $\nu = c/\lambda$. On en déduit : $\Delta E = hc/\lambda$. On ne s'intéressera ici qu'aux transitions énergétiques absorbant ou émettant dans l'UV - Visible, c'est-à-dire mettant en jeu des transitions entre niveaux électroniques. D'un point de vue expérimental, la longueur d'onde (ou la fréquence) d'un rayonnement électromagnétique absorbé est donc caractéristique de la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques. La spectroscopie d'absorption, conduisant expérimentalement à la détermination des longueurs d'ondes absorbées, permet ainsi d'obtenir les écarts ΔE entre niveaux électroniques et par conséquent des renseignements sur la structure électronique de l'édifice.

II. 3.2. Appareillage et Fonctionnement [1]

II. 3.2.1. Spectrophotomètre à mono-faisceau :

La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre. Le schéma de principe du spectrophotomètre mono-faisceau est présenté ci-dessous :

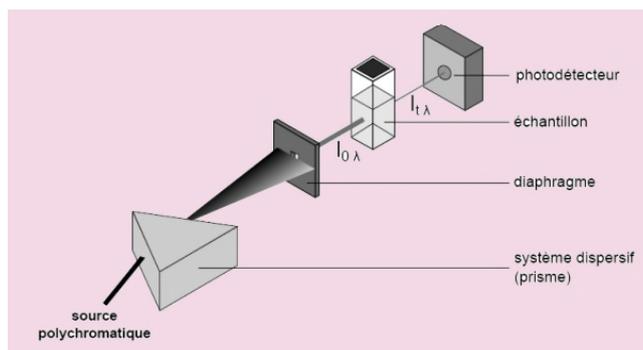


Figure II.4 : schéma de principe du spectrophotomètre mono-faisceau

Une source polychromatique (émettant dans l'UV ou le visible) est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur, la solution contenue dans la cuve sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique. Le diaphragme, une simple fente fine, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de faible largeur, donc de bonne qualité monochromatique, le photodétecteur mesurant quant à lui l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la solution échantillon, notée $I_{t,\lambda}$. D'un point de vue pratique, l'échantillon est constitué de l'édifice à étudier, dissous dans un solvant et contenu dans une cuve. Il faut donc que solvant et cuve n'interfèrent pas dans les données mesurées. Ainsi on les choisira transparents dans le domaine choisi. Dans le commerce, il existe différentes cuves adaptées aux différents domaines spectraux rencontrés (plastique pour le visible, quartz de plus ou moins bonne qualité pour l'UV). Pour ce qui est du solvant, son influence est neutralisée en réalisant un blanc, c'est-à-dire en mesurant l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la cuve ne contenant que du solvant. Expérimentalement, l'appareil extrait comme donnée brute l'intensité $I_{t,\lambda}$, obtenue après traversée de la solution. Celle-ci étant dépendante de la source, on préfère calculer deux grandeurs dérivées : l'absorbance A et la transmittance T .

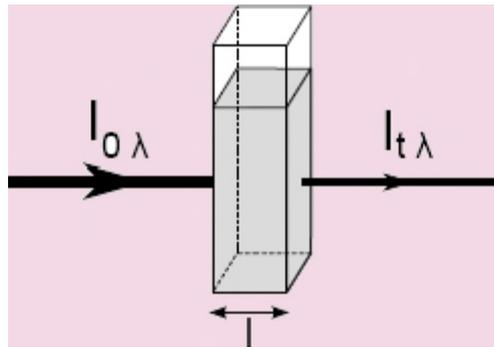


Figure II.5 : Cuve contenant l'échantillon dissous dans un solvant.

La transmittance T est définie par : $T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda}$. On l'exprime en pourcentage.

L'absorbance A se calcule par : $A = \log(I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda}) = -\log T$. C'est une grandeur positive.

II. 3.2.1. Spectrophotomètre à double-faisceau :

Dans ce cas il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases. Ce type de spectrophotomètre est le plus répandu. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel du traitement.

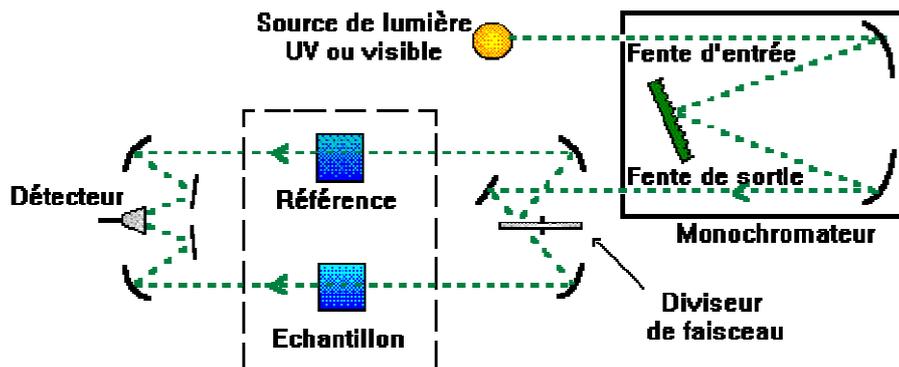


Figure II-6: Représentation schématique de spectrophotomètre de type double faisceau.

II. 3.3. Le spectre UV-Visible

Afin d'obtenir un spectre UV-visible, la solution est soumise aux rayonnements dont la longueur d'onde est comprise dans l'intervalle 10-200 nm (UV lointain), 200-400 nm (proche UV) et dans l'intervalle 400-800 nm (domaine de la lumière visible).

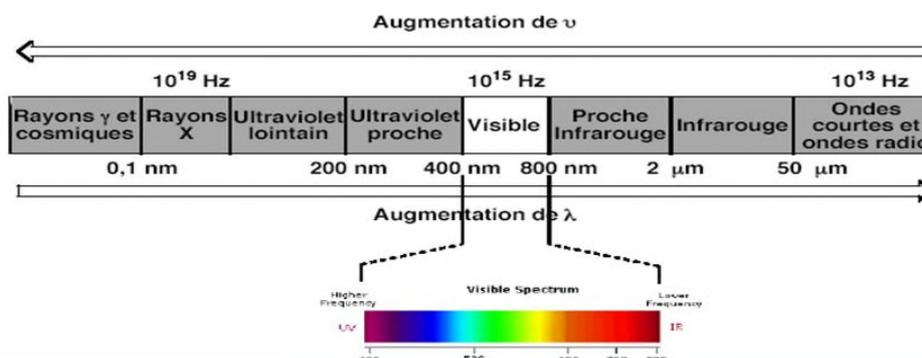


Figure II.7 : Spectre UV-Visible

Pour chaque longueur d'onde, l'absorbance est mesurée et les données recueillies sont utilisées pour tracer les variations de l'absorbance (en ordonnées) en fonction de la longueur d'onde (en abscisse). Le graphique ainsi obtenu constitue un spectre UV-visible. L'analyse d'un tel spectre mène à la détermination de la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{max} , c'est une grandeur permettant d'identifier l'espèce chimique en solution.

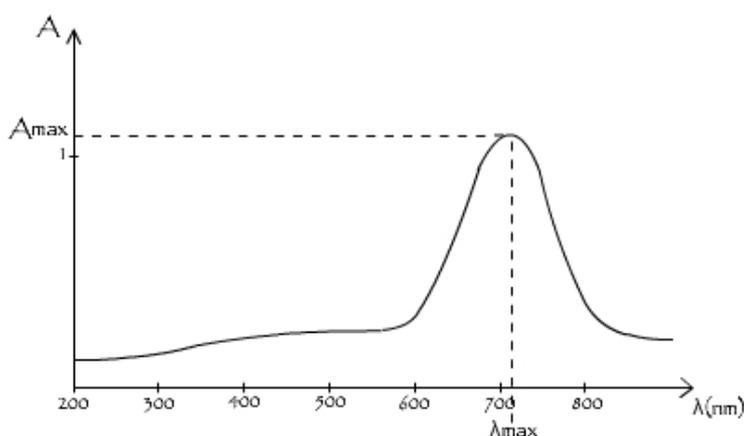


Figure II.8 : Spectre UV-visible d'une molécule.

la loi de Beer-Lambert : pour une solution contenant une unique solution absorbante :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

l : la largeur de la cuve contenant l'échantillon (donc la longueur du chemin optique),

c : la concentration molaire de l'échantillon et

ε : le coefficient d'extinction molaire (exprimé usuellement en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ si l est exprimée en cm).

Cette loi est valable pour les solutions transparentes, peu concentrées et dans ces conditions elle est également additive. La relation de Beer-Lambert donne donc accès au coefficient d'extinction molaire ε qui caractérise l'absorption de l'édifice dans les conditions de l'expérience. En se plaçant à la longueur d'onde du maximum d'absorption, le coefficient ε_{max} peut être calculé. La donnée de ces deux grandeurs (λ_{max} ; ε_{max}) est caractéristique de l'absorption d'un édifice dans des conditions expérimentales données.

II. 3.4. Détermination du gap à partir d'un spectre d'absorption :

La spectroscopie UV-Visible permet de mesurer le gap du matériau. En combinant les mesures d'absorbance, on peut déduire le gap du matériau analysé à partir de la relation suivante [2,3]

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

A : constante

E_g : énergie du gap optique (eV)

$h\nu$: énergie d'un photon en eV

α : coefficient d'absorption

n dépend du type de transition :

Pour $n = 2$, le gap optique est de nature directe

Pour $n = \frac{1}{2}$, le gap optique est de nature indirecte

L'évaluation de l'énergie du gap optique se fait à partir de la courbe :

$$(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$$

Cette courbe présente une partie linéaire dont la tangente, extrapolée, coupe l'axe des abscisses $h\nu$ en un point de coordonnées $(h\nu = E_{opt}, \alpha = 0)$. Le point d'intersection avec l'axe des énergies ($h\nu$) donne la valeur du gap. Nous donnons à titre d'exemple le tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ pour le spinelle NiCo_2O_4 . Pour des transitions directes et permises, on obtient une droite. La **Figure II.9** indique comment on en déduit la valeur du gap soit $E_g = 2.01\text{eV}$.

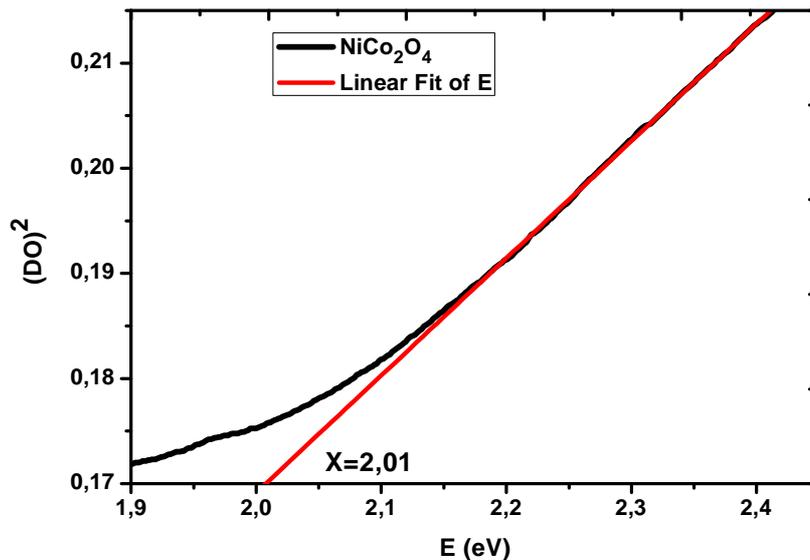


Figure II.9 :Détermination graphique du gap optique [4].

II.4. La spectroscopie infrarouge

Le principe de base de la spectrométrie repose sur la mesure de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière à différentes fréquences. Elle permet d'obtenir des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement incident.

Selon la fréquence de ce rayonnement (ultraviolet, visible, infrarouge...), l'interaction matière rayonnement concerne divers types de niveaux d'énergie de la matière. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons plus spécifiquement à la gamme de longueurs d'ondes de l'infrarouge.

II.4.1. Théorie du rayonnement électromagnétique

Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre 12800 cm^{-1} et 10 cm^{-1} (0,78 à $1000 \mu\text{m}$). La **Figure II.10** présente la partie du spectre électromagnétique correspondant à l'infrarouge. La fenêtre spectrale de l'IR, se décompose habituellement en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain IR. Les régions du proche (PIR) et du moyen infrarouge (MIR) s'étendent respectivement de

12800 à 4000 cm^{-1} (0.78 à 2.5 μm) et de 4000 à 400 cm^{-1} (2.5 μm à 25 μm). Pour caractériser les ondes, on utilise la **périodicité spatiale** (longueur d'onde λ) ou la **périodicité temporelle** (fréquence ν).

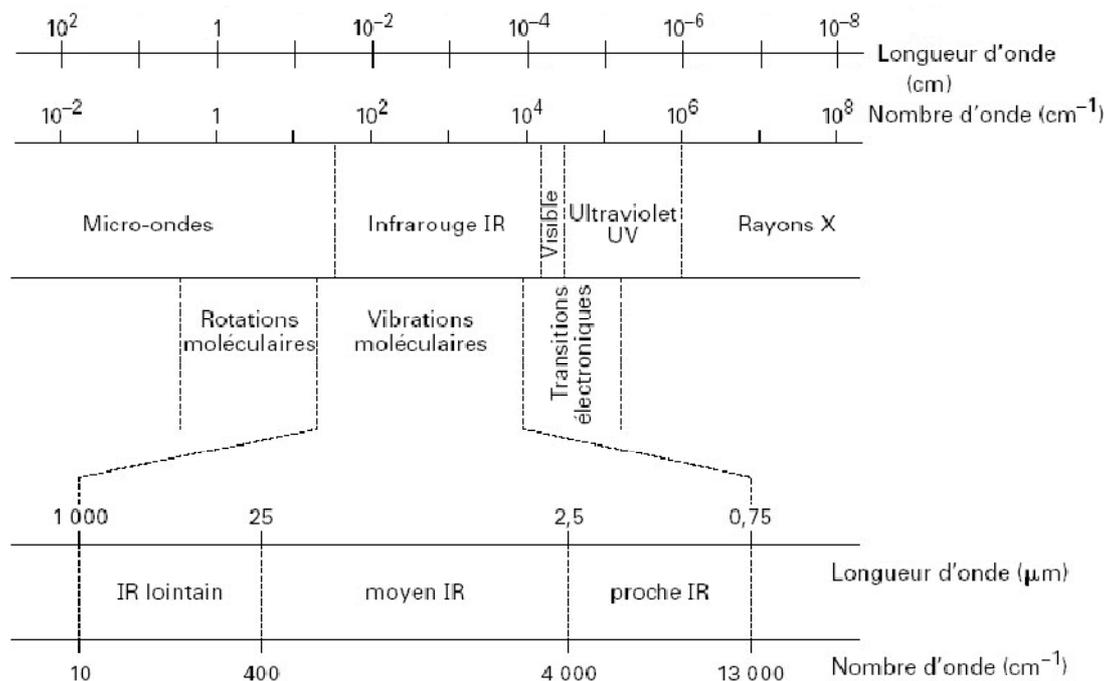


Figure II.10: Les grands domaines spectraux du rayonnement électromagnétique.

L'examen de cette vaste gamme de longueurs d'ondes permet l'accès à une multitude de propriétés physiques et chimiques des matériaux observés. En effet, l'intensité du rayonnement incident étant connue, la mesure de l'intensité du rayonnement transmis, diffusé ou réfléchi, chargé d'information sur la matière exposée au rayonnement est possible. Une application de la spectrométrie est l'analyse de la cristallographie des matériaux. Elle passe par la compréhension des bandes d'absorptions attribuables aux différentes propriétés physiques et chimiques de la matière. Elles peuvent donc être utilisées pour aider à l'identification des différents minéraux qui constituent ces matériaux.

Le spectre IR est ainsi constitué de nombreuses bandes d'absorption. Par conséquent, **tout matériau possède une signature qui lui est propre**. L'étude des spectres permet de tirer deux types d'informations :

Des informations qualitatives: l'identification d'un composé est recherchée à partir de sa signature spectrale par attribution des absorptions aux différentes liaisons chimiques en présence.

Des informations quantitatives: l'intensité de la bande d'absorption rend compte de la concentration du groupe chimique caractéristique de cette absorption. Elle peut être modélisée par **la loi de Beer-Lambert** citée ci-dessus.

II.4.2. Interprétation des spectres dans le moyen infrarouge

Les spectres IR contiennent des informations sur les caractéristiques physiques et chimiques des échantillons analysés. Ils sont composés de bandes d'absorption qui vont être utilisées pour déterminer la structure de la molécule étudiée ou du mélange à identifier. Les bandes d'absorption dans le MIR ($800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) résultent des modes de vibration, ceux-ci, pouvant être attribués à des groupements fonctionnels fondamentaux. L'interprétation des spectres consiste le plus souvent, en la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la bibliographie.

La position d'une bande dépend à la fois de la nature du vibreur (et donc de la liaison) mais aussi de son environnement.

L'intensité d'une bande dépend de la concentration, mais aussi de la nature et de la polarité de la liaison.

II.4.3 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

II.4.3.1. Principe

Pour notre étude, nous allons utiliser un spectromètre à transformée de Fourier, dont le schéma général de principe est décrit en **Figure II.11**

Dans ce type d'appareillage, le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau arrive sur la séparatrice. La radiation de la source est alors divisée en deux faisceaux par un séparateur de faisceaux. Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause d'un miroir mobile, avant d'être recombinaisonnés, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur. Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde.

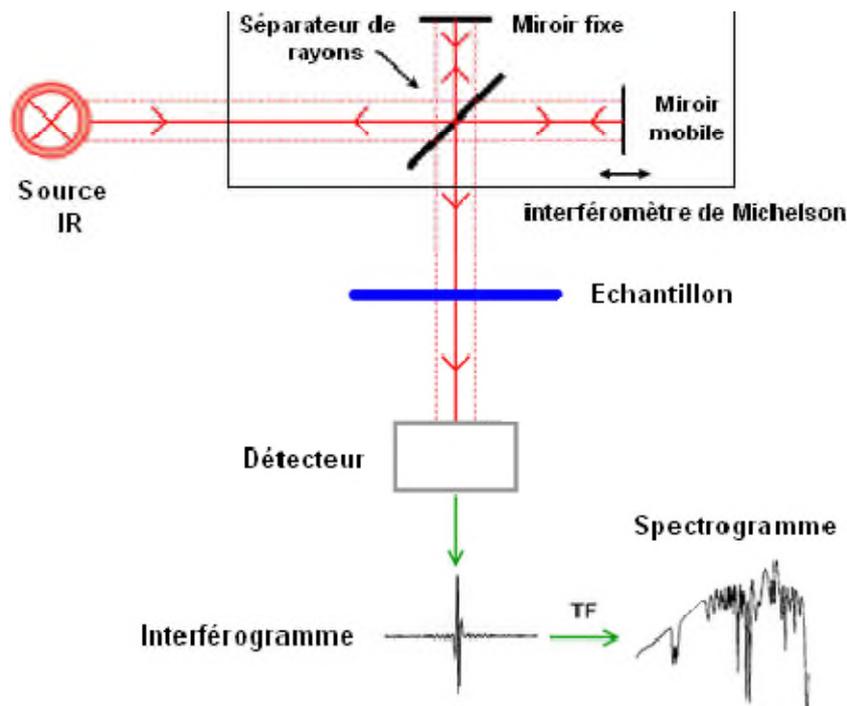


Figure II.11: Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

L'ensemble de ces interférences positives et négatives transmises à travers un signal complexe produit un interférogramme à partir duquel le spectre est calculé par transformée de Fourier. L'avantage de ce dispositif est d'avoir accès instantanément à la densité optique pour toute une gamme de longueurs d'ondes (Avantage de Fellgett). D'autre part ce type d'appareil permet d'avoir une résolution spectrale et une précision spectrale élevées, de travailler avec des signaux faibles et d'obtenir le spectre rapidement et avec un bon rapport signal sur bruit. En regard des différentes réponses de la matière à l'excitation par un rayonnement IR, nous allons utiliser dans cette étude deux modes de spectrométrie IR.

II.4.3.2 Techniques d'examen des échantillons en spectroscopie FTIR

Le choix de la technique d'échantillonnage dépend de la nature de l'échantillon. Plusieurs méthodes ont été mises au point pour la caractérisation d'échantillons d'état physique différents par spectroscopie infrarouge avec l'emploi d'accessoires spécifiques. On ne citera que le procédé suivant dont on se servira dans nos mesures expérimentales : **Procédé par transmission (absorption) : domaine de l'infrarouge moyen ($4000 - 400\text{cm}^{-1}$)**

Suite à la mesure enregistrée par le détecteur et après conversion de l'intensité par transformée de Fourier inverse, on définit le spectre soit en transmittance % T, soit en absorbance A.

Ce mode de mesure nécessite l'utilisation de supports transparents en infrarouge entre autres le bromure de potassium (KBr)

La radiation infrarouge est produite par chauffage d'une source qui est souvent un filament de Nernst (alliage d'oxyde de Zr, Th et Ce).

II.5. Description du principe de la SIC

II.5.1. Introduction

Ils existent plusieurs types de méthodologies expérimentales pour étudier le mouvement des espèces chargées dans la matière solide. La spectroscopie d'impédance est une technique expérimentale parfaitement adaptée à la mesure des propriétés électriques des matériaux, elle permet de déterminer les propriétés de conduction (ionique et électronique) d'un solide massif mais aussi en théorie d'observer les différentes contributions à la conduction d'un matériau (grains, joints de grains, pores, défauts...). Elle consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale d'amplitude constante et de fréquence f variable (de pulsation $\omega = 2\pi f$) et à analyser la réponse du système. Comparées à d'autres méthodes expérimentales, les spectroscopies diélectriques sont plus faciles à mettre en œuvre, moins onéreuses et applicables à tous les types de porteur de charges (électrons comme ions). C'est pour ces raisons qu'elles sont aujourd'hui très largement utilisées et qu'elles font l'objet d'une littérature abondante.

II.5.2. Principe :

La SIC apparaît comme méthode de choix pour l'étude de la conduction ionique ou électrique des matériaux. Dans ce type de spectroscopie, on observe la réponse d'un échantillon soumis à une tension alternative, dont on fait varier la fréquence. On mesure alors le déphasage entre le courant traversant l'échantillon et la tension imposée. Pour cela, on assimile le système (échantillon + électrodes de mesure) à un circuit équivalent, représenté sur la **Figure II.12**. Il est formé d'une capacité montée en parallèle avec une résistance R_{dc} (où $R = 1/G$, G_{dc} étant la conductance du diélectrique). La mesure consiste alors à évaluer respectivement les composantes conductrices G_{dc} et capacitive C_{dc} du circuit équivalent.

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

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e}$$

Dans cette expression, ε_0 est la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), S et e sont respectivement la surface et la distance entre les armatures du condensateur.

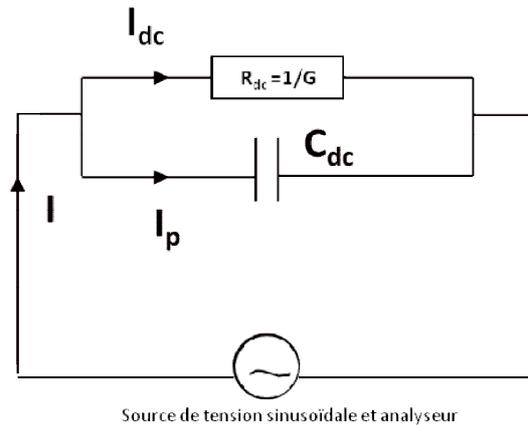


Figure II.12 : Circuit équivalent du montage en SIC

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

$$C = \varepsilon_r C_0$$

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

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r''$$

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

$$\varepsilon_r' = \frac{C}{C_0}$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{G}{C_0 \omega}$$

ω étant la pulsation.

On remarque que les propriétés capacitives et conductrices correspondent respectivement aux parties réelle et imaginaire de la permittivité et que ε_r' apparaît comme la constante diélectrique réelle du condensateur, alors que ε_r'' est appelé facteur de perte ou d'absorption diélectrique.

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

$$\varepsilon_r'' = \frac{\sigma_{ac}}{\varepsilon_0 \omega}$$

Sachant que σ_{ac} est égale à :

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{R} \frac{e}{S} = G \frac{e}{S}$$

Où R est la résistance du système.

S est la surface de l'échantillon.

e est l'épaisseur de l'échantillon.

On montre, que σ_{ac} peut être considérée comme la somme de deux termes [5,6].

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega)$$

σ_{ac} est la conductivité mesurée en courant continu en fait référence au phénomène diffusif des porteurs de charges. $\sigma'(\omega)$ désigne la conductivité de polarisation créée par la réorientation dipolaire des porteurs de charges. Etant données les différentes expressions possibles des propriétés capacitives et conductrices des matériaux, il existe de multiples façons de rendre compte de la réponse du système lors de l'expérience de SIC. En effet, à partir des mesures, on peut à titre d'exemple représenter, à une température donnée :

- ✓ Les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la conductivité totale σ_{ac} en fonction de la fréquence, en échelle logarithmique.
- ✓ Les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence, en échelle semi-logarithmique.
- ✓ Les évolutions de la partie imaginaire de l'impédance Z'' en fonction de sa partie réelle Z' (Diagramme de Nyquist)
- ✓ Les variations de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de sa partie réelle

II.6. Références Bibliographiques



- [1] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-%C3%A0-la-spectroscopie-uv-visible>
- [2] T. Güngör, Journal of Research in physics 27 (1998) 9 –14.
- [3] G.D. Cody, J. of. Non-cryst.Solids 141 (1992) 3-15.
- [4] Hebbal Hadja, Synthèse et caractérisations électriques et optiques de phases de type spinelle, mémoire Master 2, Génie des Matériaux, Université Ibn khaldoun Tiaret, 2015
- [5] Jonscher.A.K, Dielectric Relaxation in Solids, Ed. Chelsea dielectric press London ,1983.
- [6] S. Golin, Phys. Rev. 132 ,1963

Chapitre III

Caractérisations et discussions

III.1 Introduction :

Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés.

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire d'avantage d'électrons ou de trous et par conséquent améliorer les propriétés du matériau. Le taux de dopage est limité, pour que le matériau conserve sa structure cristallographique initiale pour préserver ses propriétés.

Ce chapitre est dédié à la présentation des résultats relatifs aux composés de ferrites $MgFe_{2-x}Cr_xO_4$ ayant différentes composition ($x = 0, 0.2, 0.5, 0.7$ et 1) synthétisés par méthode de double sintering ceramic à partir des oxydes de fer et de magnésium (Fe_2O_3, MgO) pour $x=0$ et des oxydes de fer, de magnésium et de chrome (Fe_2O_3, MgO, Cr_2O_3) pour $x \leq 1$ [1,2]. Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet de substitution du fer par le chrome sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

III.2. Elaboration des échantillons de ferrites $MgCr_xFe_{2-x}O_4$:

La densification des composants est un passage obligé pour améliorer les caractéristiques des matériaux. Elle nécessite deux étapes : le compactage et le frittage [3].

III.2.1. Le Pastillage :

C'est la première étape de densification du matériau. Elle consiste à faire d'un mélange de différentes poudres une matière solide et compacte. Il s'agit de **mélanger** les poudres avec des quantités précises afin d'obtenir les proportions stœchiométriques voulues. Cette étape consiste à transformer notre poudre en un objet dense et compact en exerçant une contrainte uni axiale. Pour le pastillage un simple cric hydraulique ayant une pression de (3 tonnes) et une pièce qui est constituée de deux pistons et d'une forme cylindrique creuse des deux côtés ont été utilisées. Cette étape se fait en mettant la poudre dans le moule qui nous donne la forme d'une pastille. Ensuite, une pression est appliquée à ce dernier en utilisant le cric qui est supporté par une forme en (H) fabriquée en acier. Une fois la poudre comprimée on procède à son extraction sous forme de pastille.

III.2.2 Le frittage à 1100°C pour 24h:

C'est la deuxième étape de la densification du matériau. Il permet d'éliminer les contraintes internes introduites par les différents traitements mécaniques et d'homogénéiser la composition chimique du matériau.

III.2.3 Double sintering céramique technique :

Cette démarche consiste à renouveler chacune des deux étapes précédentes, on récupère les pastilles de chaque concentration, elles sont de nouveau broyées, on a opéré un deuxième pastillage

et enfin on effectue un deuxième frittage à 1100°C pour une durée équivalente à la première, qui est de l'ordre de 24h. Au cours de cette étape, une inter-diffusion a lieu entre les particules adjacentes ce qui les amènent à coller ensemble. Ce deuxième frittage a pour but de bien réorganiser et réarranger les composés du premier frittage et ainsi pouvoir remplir les vides laissés par les composés durant le premier frittage. Ce que l'on appelle la « **Double Sintering Céramique Technique** » (Figure III.1) qui est une technique utilisée pour son coût moins onéreux par rapport à d'autres procédés et à sa simplicité.

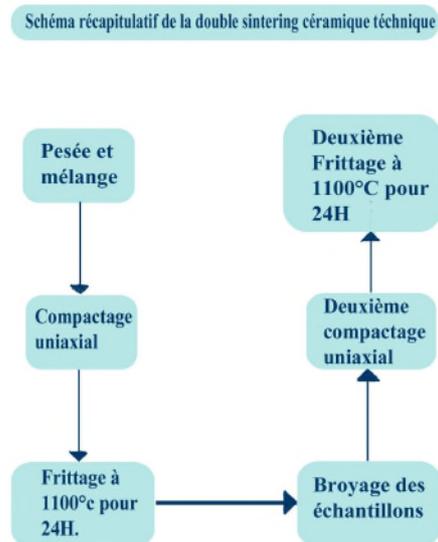


Figure III.1 : Double Sintering Céramique Technique

III.3. Analyse des propriétés structurales, optiques et électriques

III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction aux rayons X des concentrations suivantes : ($x=0$, $x=0.2$, $x=0.5$, $x=0.7$, $x=1$) sont présentés sur les Figures III.2,3,4,5,6. Tous ces spectres confirment la formation de ferrites d'une structure spinelle cubique. La réflexion des pics (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (5 1 1), (4 4 0) est visible pour les cinq spectres, les tableaux rassemblent toutes ces réflexions ainsi que les distances interréticulaires d_{hkl} correspondantes.

Measurement profile

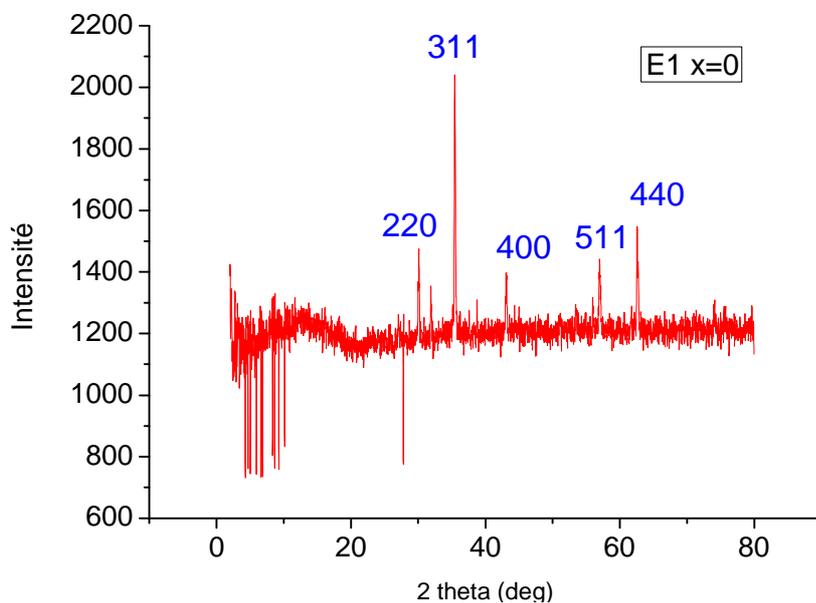


Figure III.2 : Spectre de diffraction à rayons x de MgFe₂O₄

Peak list

hkl	2-theta(deg)	d(ang.)	FWHM(deg)
220	30.128(8)	2.9639(7)	0.15(2)
140	31.920(6)	2.8014(5)	0.09(3)
311	35.447(9)	2.5304(6)	0.145(10)
400	43.09(4)	2.0976(17)	0.18(3)
116	55.97(3)	1.6416(9)	0.11(3)
511	57.019(8)	1.6139(2)	0.17(3)
440	62.578(11)	1.4832(2)	0.142(10)

Fe₂O₃(JCPDS 330664)

Tableau III.1 :Pics et distances interéticulairesde MgFe₂O₄

Measurement profile

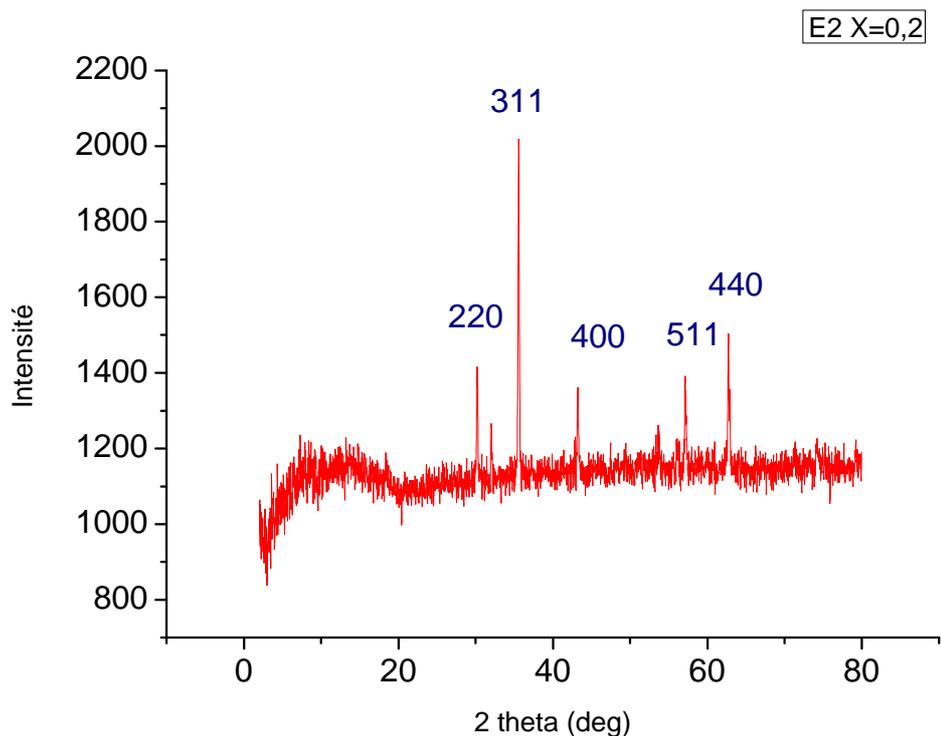


Figure III.3 : Spectre de diffraction à rayons x de $\text{MgFe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$

Peaklist

hkl	2-theta(deg)	d(ang.)	FWHM(deg)
220	30.22(2)	2.955(2)	0.15(2)
140	32.00(4)	2.795(3)	0.14(4)
311	35.574(8)	2.5216(6)	0.149(9)
400	43.265(7)	2.0895(3)	0.13(4)
511	57.119(18)	1.6113(5)	0.15(2)
440	62.758(12)	1.4794(3)	0.142(13)
533	74.19(7)	1.2772(11)	0.21(8)

Fe_2O_3

Tableau III.2 : Pics et distances interréculaires de $\text{MgFe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$

Measurement profile

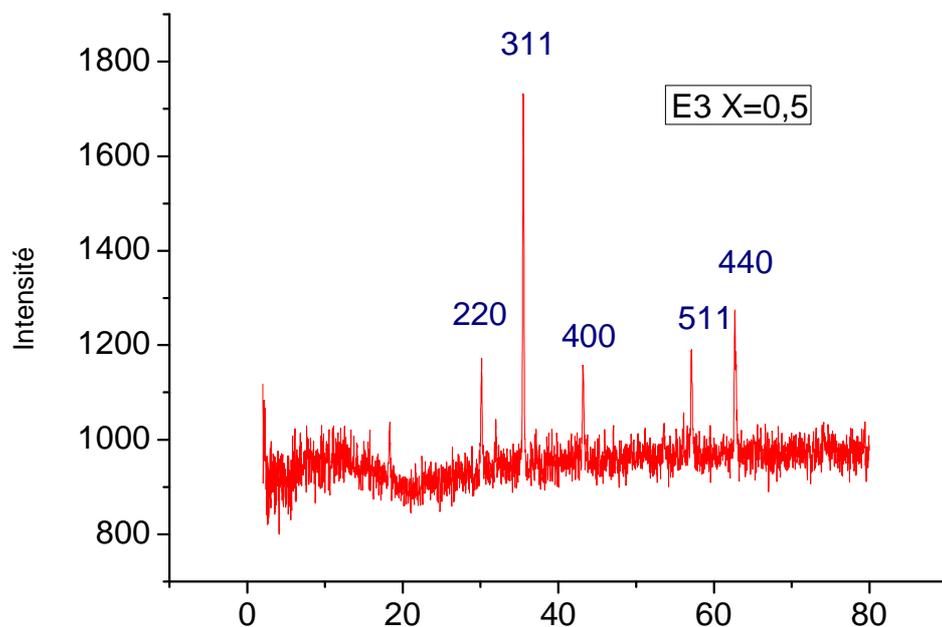


Figure III.4 : Spectres de diffraction à rayons x de $\text{MgFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$

Peaklist

hkl	2-theta(deg)	d(ang.)	FWHM(deg)
220	30.16(3)	2.960(3)	0.18(3)
311	35.490(10)	2.5274(7)	0.160(8)
400	43.175(11)	2.0937(5)	0.16(4)
511	57.077(19)	1.6124(5)	0.16(2)
440	62.682(14)	1.4810(3)	0.158(15)

Tableau III.3 : Pics et distances interréculaires de $\text{MgFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$

Measurement profile

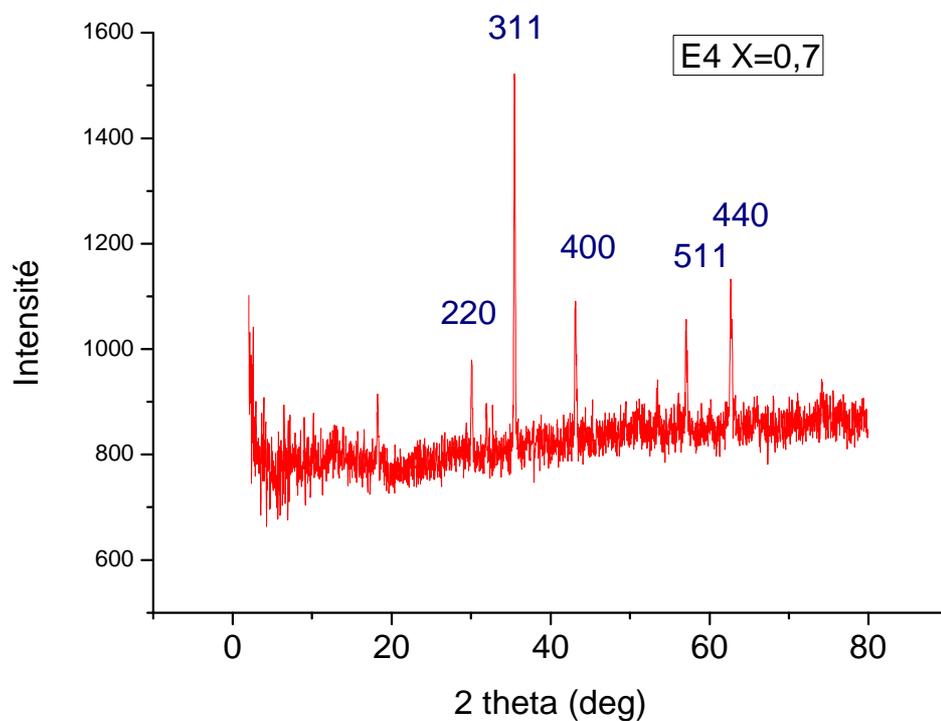


Figure III.5 : Spectre de diffraction à rayons x de $\text{MgFe}_{1.3}\text{Cr}_{0.7}\text{O}_4$

Peaklist

hkl	2-theta(deg)	d(ang.)	FWHM(deg)
111	18.238(12)	4.860(3)	0.17(4)
220	30.08(4)	2.969(3)	0.15(3)
311	35.472(10)	2.5286(7)	0.163(10)
400	43.142(17)	2.0952(8)	0.13(2)
511	57.060(18)	1.6128(5)	0.139(19)
440	62.676(16)	1.4811(3)	0.153(18)

Tableau III.4 : Pics et distances interréculaires de $\text{MgFe}_{1.3}\text{Cr}_{0.7}\text{O}_4$

Measurement profile

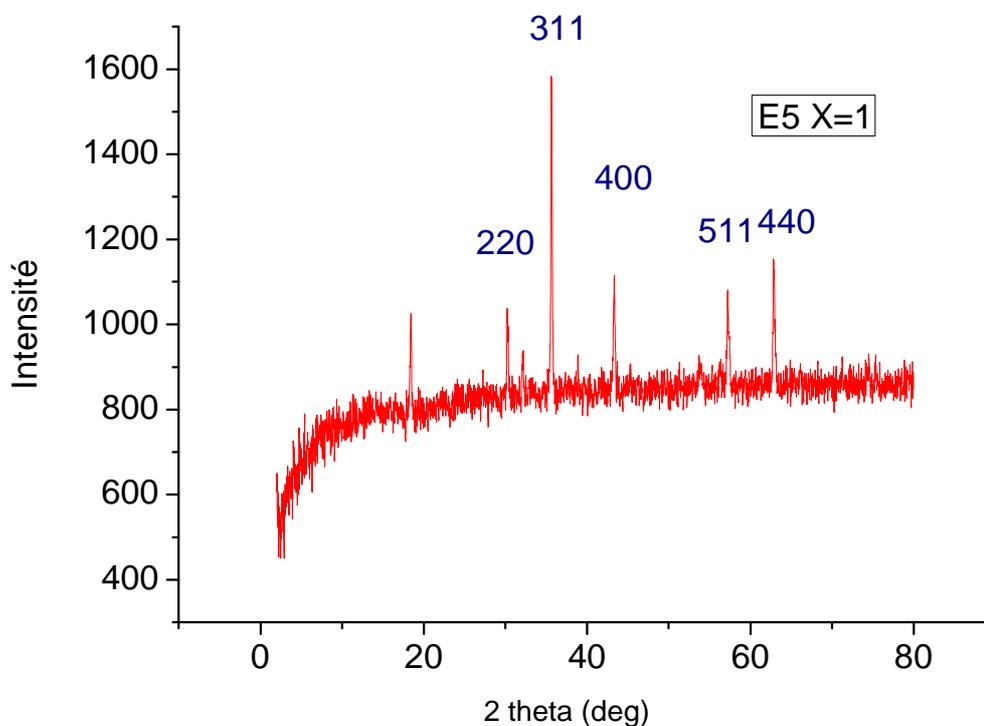


Figure III.6 : Spectre de diffraction des rayons x de $\text{MgFe}_1\text{Cr}_1\text{O}_4$

Peaklist

hkl	2-theta(deg)	d(ang.)	FWHM(deg)
111	18.43(2)	4.810(6)	0.20(2)
220	30.266(11)	2.9506(10)	0.10(2)
140	32.133(15)	2.7834(12)	0.14(4)
311	35.620(10)	2.5184(7)	0.171(9)
400	43.317(17)	2.0871(8)	0.15(2)
511	57.24(2)	1.6082(6)	0.19(3)
440	62.858(8)	1.47724(17)	0.210(14)
533	75.39(3)	1.2598(4)	0.18(9)

Fe_2O_3

Tableau III.5 : Pics et distances interéticulaires de $\text{MgFe}_1\text{Cr}_1\text{O}_4$

Chapitre III Caractérisations et discussions

Le pic des diffractogrammes correspondant au plan (311) est d'autant plus intense pour une teneur faible en Cr pour $x = 0, 0.2$.

III.3.2. Calcul du paramètre de maille a:

Le paramètre de maille (a) pour tous les échantillons a été calculé en utilisant les équations suivantes :

Equation 1:

Loi de Bragg :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{donc : } d_{hkl} = \frac{n \lambda}{2 \sin\theta}$$

d_{hkl} : distance inter réticulaire.

n : ordre de diffraction (nombre entier).

λ : longueur d'onde des rayons X (1,540598).

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

Equation 2 :

Dans une structure cubique on a :

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

d_{hkl} : distance inter réticulaire.

a : paramètre de maille.

(h kl) : indices de Miller.

Les valeurs du paramètre de maille (a) calculées pour toutes les concentrations sont classées dans le **Tableau III.6**. Elles sont proches de celles trouvées dans la littérature [1,2] sauf que la variation n'est pas linéaire.

X	Paramètre de maille a(Å)
0	8.3924
0.2	8.3624
0.5	8.3824
0.7	8.3864
1	8.3526

Tableau III.6 : valeurs du paramètre de maille a pour chaque concertation x de $Mg_2Fe_{2-x}Cr_xO_4$

Pour mieux faire une clarification, la variation du paramètre de maille est tracée dans la **Figure III.7**. On remarque que le paramètre de maille pour tous les composés ($x=0.2$, $x=0.5$, $x=0.7$, $x=1$) est inférieur à celui de la phase non dopée ($x=0$).

La diminution du paramètre de maille est due à cause de la différence des rayons ioniques ($r_{Cr^{3+}} = 0.64 \text{ \AA}$ et $r_{Fe^{3+}} = 0.67 \text{ \AA}$). Cette variation est non-linéaire et n'obéit pas à la loi de Vegard qui énonce que dans une solution solide, à température constante, il existe une relation linéaire entre les paramètres de maille de la structure cristalline et les concentrations de ses éléments constituants.

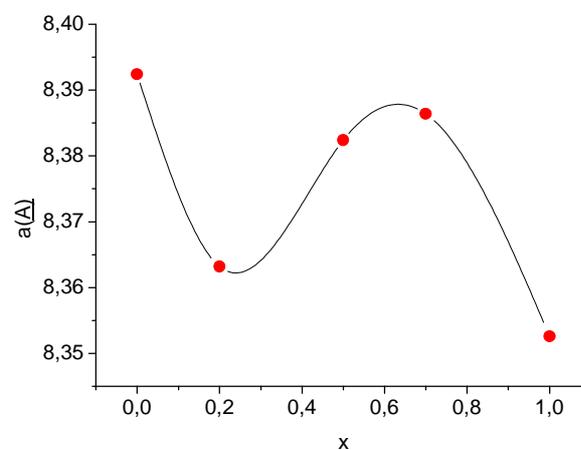


Figure III.7: Evolution du paramètre de maille en fonction de la concentration x en chrome

III.3.3. Granulométrie :

La taille moyenne des cristallites DXRD pour tous les échantillons a été évaluée à partir du pic de diffraction (3 1 1) pour chaque concentration en utilisant l'équation de Scherrer qui se présente comme suit :

$$D_{\text{XRD}} = K\lambda / \beta \cos\theta$$

K : Facteur de forme sans dimension qui est estimé à (0,89).

λ : Longueur d'onde incidente **Cu K α (1,540598)**.

θ : Moitié de l'angle d'incidence/ angle de Bragg.

β : Largeur à mi-hauteur de la raie pour le pic le plus intense (3 1 1) en radian.

D'après ces résultats (**Tableau III.7**) la taille des particules est à l'échelle nanométrique et les valeurs sont comprises entre 56.9nm et 48.3nm. De façon générale, la courbe (**Figure III.8**) relative à la variation de la taille des particules montre une décroissance régulière en fonction du taux de substitution de chrome x .

X	β (FWHM)	COS θ	DXRD
0	0.00253	0.9525	56.9
0.2	0.00260	0.9522	55.4
0.5	0.00279	0.9524	51.6
0.7	0.00284	0.9524	50.7
1	0.00298	0.9520	48.3

Tableau III.7 : Taille des cristallites en (nm) pour chaque concentration.

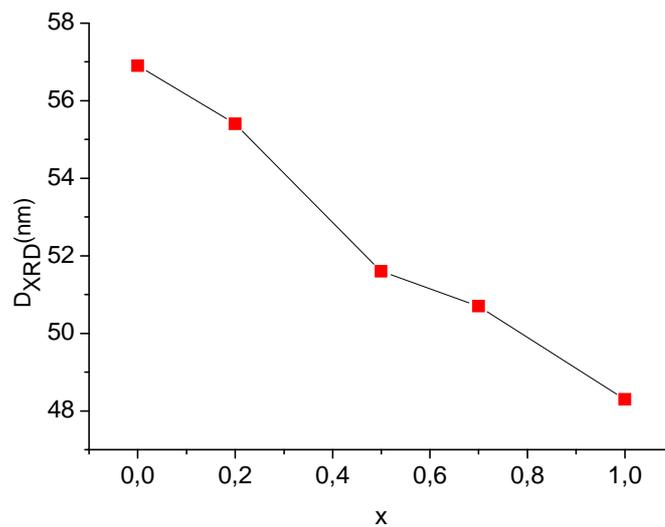


Figure III.8: Variation de la taille des cristallites en fonction du taux de chrome (x)

III.4. Analyse des propriétés optiques

Dans le but d'étudier le caractère semi-conducteur des spinelles ferrites, nous avons utilisé la technique de spectroscopie UV-Visible afin de déterminer la valeur du gap énergétique. Il est bien connu que les isolants tendent à avoir une prédominance des liaisons ioniques, les semi-conducteurs tendent à avoir des liaisons covalentes. Dans le premier cas, il est difficile de faire déplacer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans le deuxième cas, avec un minimum d'énergie on peut faire déplacer l'électron de valence vers la bande de conduction. En recherchant des propriétés semi-conductrices nous avons enregistré l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde λ .

Chapitre III Caractérisations et discussions

Les propriétés optiques ont été déterminées en utilisant un spectromètre UV-Vis dans la gamme de 400 nm à 1200 nm.

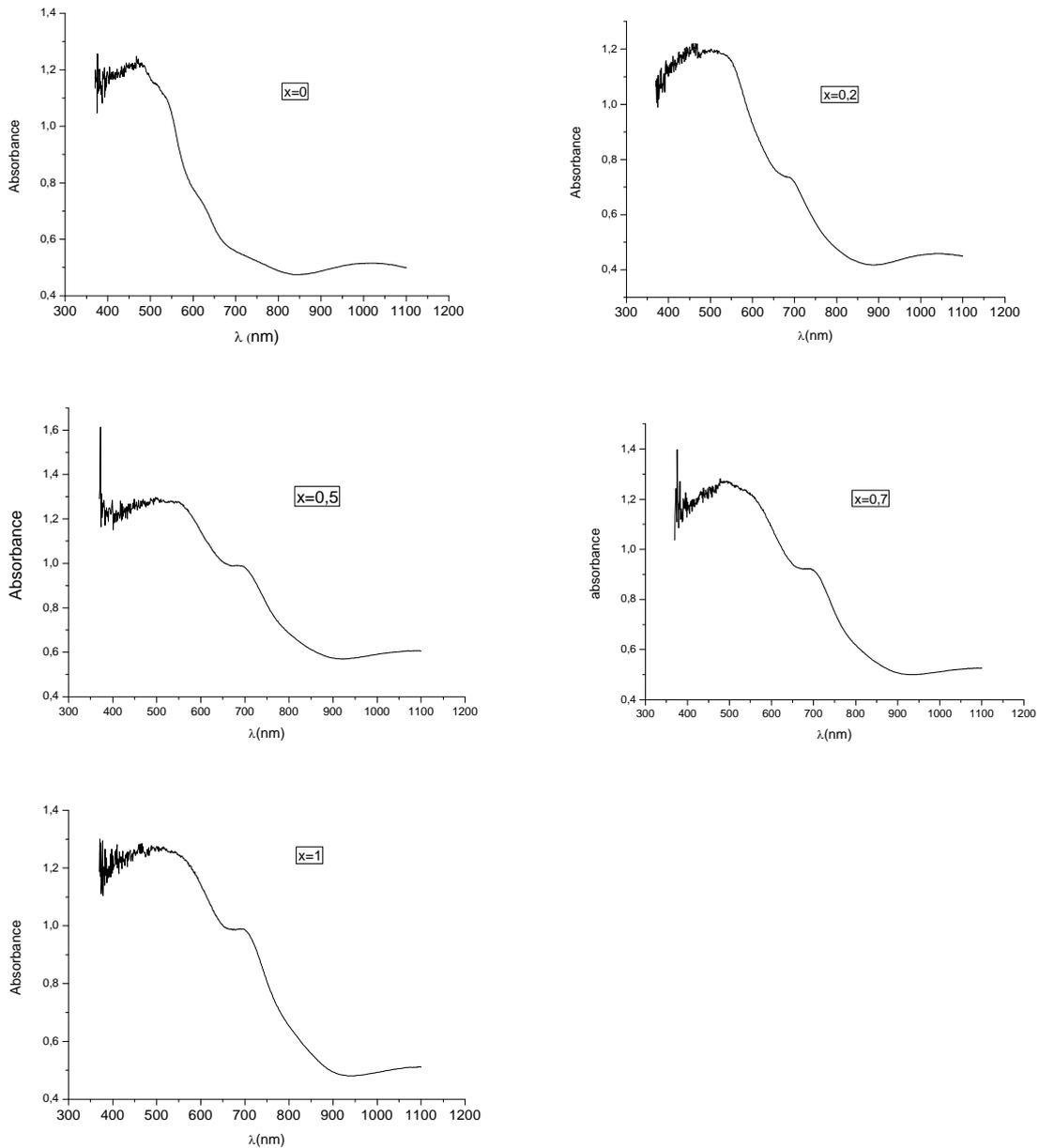
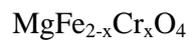


Figure III.9 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des ferrites



A partir des spectres représentés ci-dessus, on observe un pic apparaissant à une longueur d'onde de 700 nm environ expliquant l'incorporation des atomes du chrome dans le réseau de la ferrite du magnésium.

Chapitre III Caractérisations et discussions

Le tracé de la courbe $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction de (hv) pour tous les matériaux montre que les oxydes utilisés pour la photocatalyse sont des semi-conducteurs (**Figure III.10**)

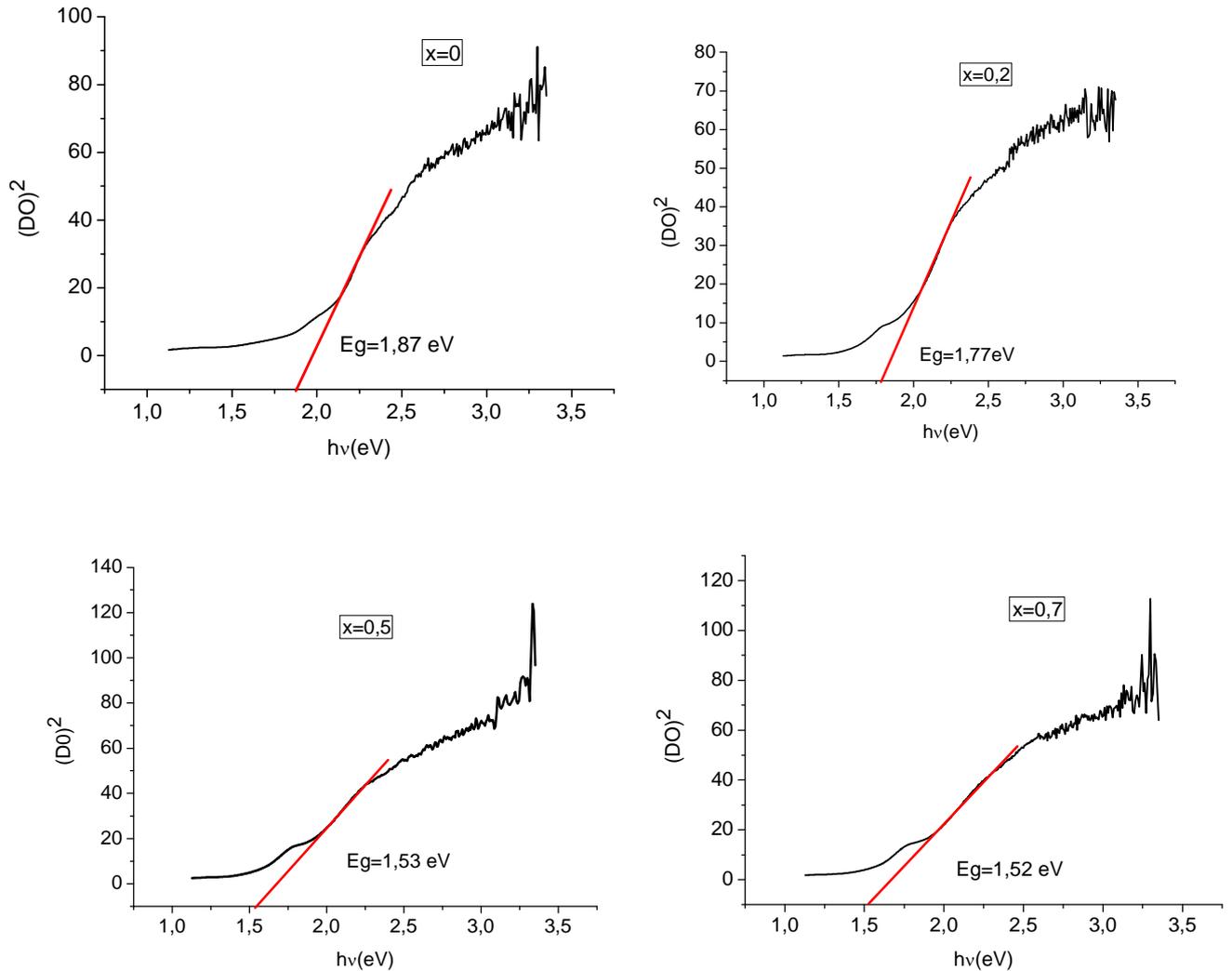


Figure III.10 :Variation de la densité optique en fonction de l'énergie des différents ferrites $MgFe_{2-x}Cr_xO_4$

La valeur de bande interdite directe du $MgFe_2O_4$ et du $MgFe_2O_4$ dopé au Cr ont été observées dans la gamme de (1,87-1,50 eV). Selon ces valeurs, on observe que la bande interdite continue à décroître avec l'augmentation de la teneur en Cr ($x = 0,2$ à $x = 1$) dans les matrices de ferrite de magnésium. Le décalage observé de la bande interdite avec la teneur en chrome est probablement dû à la taille des particules de la poudre. Il a été également rapporté que la taille des particules et la distribution des tailles des particules provoquent un élargissement inhomogène des spectres optiques. La bande interdite peut varier en fonction de la différence d'électronégativité entre l'oxygène et les métaux du site B: le Fe^{3+} se substitue par des ions Cr^{3+} dans le site B. La différence d'électronégativité entre O et Fe est de 1,61 (Pauling electronegativity de l'O est de 3,44 et du Fe est de 1,83), la différence d'électronégativité entre O et Cr est de 1,8 (Cr de 1,66). Le Fe se-

substituée par des ions Cr^{3+} dans le site B. Ce qui conduit à une augmentation de la différence d'électronégativité de 1,61 à 1,8 avec un élément de transition de dopage moins électronégatif (Cr). Cette différence d'électronégativité conduit à changer la bande interdite. La plage obtenue de l'intervalle de bande indique que ces matériaux $\text{MgFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ peuvent être utilisés dans la photocatalyse

III.5. Analyse par spectroscopie FTIR

Des analyses FTIR ont été effectuées pour évaluer la formation de la structure spinelle. Des pastilles de KBr incluant le matériau à analyser sont formées en broyant 90mg de KBr avec 10 mg des composés correspondant aux différentes compositions ($x=0, 0.2, x=0.5, x=0.7, x=1$) jusqu'à l'obtention d'une poudre. La poudre est alors pressée sous 12 tonnes pendant 2 minutes. La pastille ainsi obtenue est analysée. Les spectres infrarouges des poudres ont été enregistrés dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (Figure III.11)

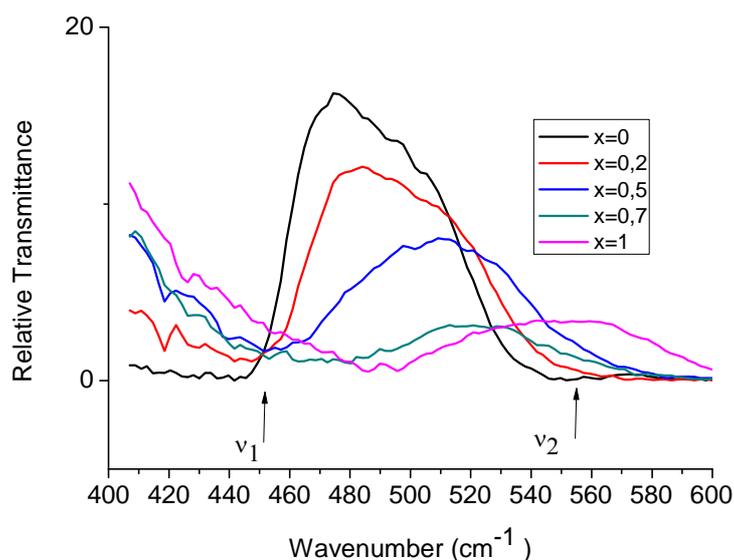


Figure III.11 : Spectres infrarouge des composés $\text{MgCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

Les mesures des spectres infrarouges effectuées montrent la présence de deux bandes d'absorption ν_1 ($554\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) et ν_2 ($445\text{-}495\text{ cm}^{-1}$) qui sont énumérées dans le **Tableau III.8** en fonction de la teneur en chrome x . L'ordre de grandeur de ces résultats est en accord raisonnable avec ceux de K.Sabri et al.[2]. Ces bandes d'absorption à l'intérieur de cette limite confirment la formation d'une structure spinelle monophasée ayant deux sous réseaux : site tétraédrique (A) et site octaédrique (B). La bande d'absorption ν_1 est affectée au mode de vibration d'étirement du métal-oxygène dans les sites tétraédriques, tandis que ν_2 est attribuée aux complexes de groupes octaédriques.

X	ν_1	ν_2
0	445	554
0,2	452	563
0,5	462	568
0,7	491	570
1	495	600

Tableau III.8 : fréquences ν_1 et ν_2 en cm^{-1} pour chaque concentration.

III.6. Mesures électriques

Les spectroscopies diélectriques, et plus particulièrement les Spectroscopies d'Impédance Complexe (SIC) et des Courants Thermiquement Stimulés (CTS), représentent des méthodes de choix pour l'étude de la dynamique des systèmes polaires et des phénomènes de transport de charges dans les solides et les liquides. L'appareil utilisé est un Modulab XM/SOLARTRON (HTDS) de l'ICG Montpellier. Les gammes de travail pour les différentes grandeurs caractéristiques sont : Fréquence de 10 μHz à 1 MHz, Impédance de $0,01\Omega$ à $10^{14}\Omega$, Capacité de 1 pF à 1 F, Angle de perte de 10^{-4} – 10^4 .

L'impédancemètre est relié à un cryostat dont la régulation thermique est assurée par un flux de diazote : -195°C à 330°C

Le porte-échantillon inséré dans le cryostat (**Figure III.12**) est adapté à l'étude de poudres pastillées ou de films (épaisseur < 20 mm, diamètre < 20 mm)

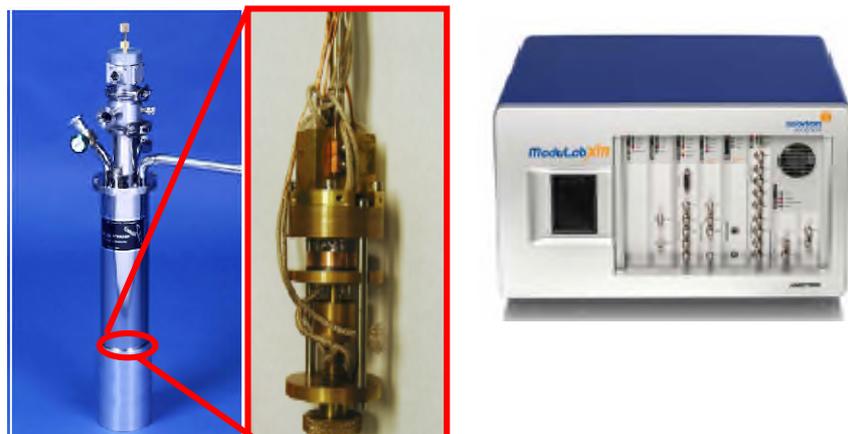


Figure III.12 : Représentation du cryostat, du porte-échantillon et du module de mesure de l'impédancemètre Modulab XM

Les mesures électriques, nécessitent des pastilles. L'échantillon finement broyé est compacté sous une pression de 200 bars, en forme de pastille de 13 mm de diamètre et $\sim 1-2$ mm d'épaisseur environ. Les mesures électriques ont été effectuées aux conditions suivantes : en fonction de la température (200K à 450K chaque 10K, 1000mV) à fréquences fixes : 10Hz, 100Hz, 1KHz, 10kHz, 100KHz, 200kHz.

III.6.1. Variation de la constante diélectrique ϵ_r' avec la fréquence

La variation de la constante diélectrique ϵ_r' des composés $\text{MgFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ a été étudiée à température ambiante dans le domaine de fréquence 10Hz à 200kHz. Une forte décroissance est observée aux basses fréquences suivie par une constance aux hautes fréquences (**Figure III.13**). Ce comportement est observé dans plusieurs ferrites spinelles [4-7]. Ceci peut être expliqué par la polarisation interfaciale du type the Maxwell-Wagner en accord avec la théorie phénoménologique de Koops (Koops, 1951) [8,9]. En accord avec ce modèle, la ferrite est composée de grains bons conducteurs séparés par des joints de grains peu conducteurs. Lors de l'application du champ électrique, les électrons atteignent le joint du grain par saut, et si la résistance du grain est suffisamment élevée, les électrons s'empilent aux joints de grain et produisent une polarisation. Cependant, lorsque la fréquence du champ extérieur appliqué augmente au-delà d'une certaine valeur, la fréquence de saut ne peut pas suivre la variation du champ. Elle diminue la probabilité que les électrons atteignent le joint grainet, par conséquent, la polarisation diminue, ce qui entraîne à son tour la diminution de la constante diélectrique.

La grande valeur de la permittivité diélectrique ϵ_r' à basse fréquence est due à la prédominance des ions Fe^{2+} , des lacunes d'oxygène, des défauts de joint des grains, etc., tandis que la diminution des ϵ_r' avec la fréquence est due au retard des espèces contribuant à la polarisabilité par rapport au champ électrique appliqué. Aux fréquences plus élevées, ϵ_r' varie lentement, ce qui est attribué à la contribution de la polarisabilité électrique uniquement.

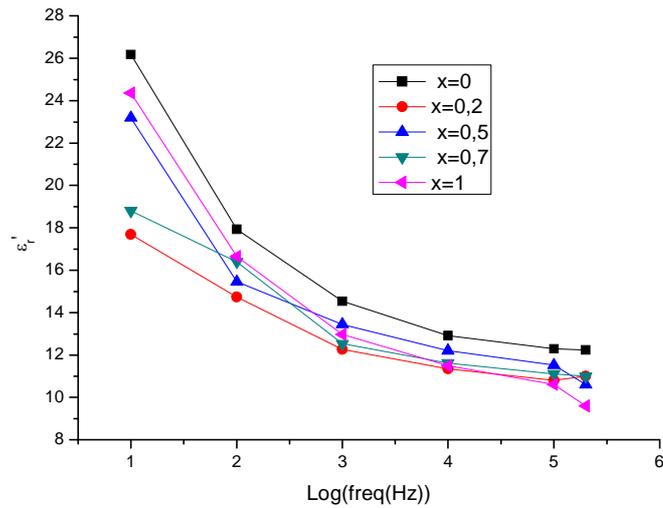


Figure III.13 : Variation de la constante diélectrique ϵ_r' avec la fréquence des composés $MgFe_{2-x}Cr_xO_4$ ($x = 0$ à 1).

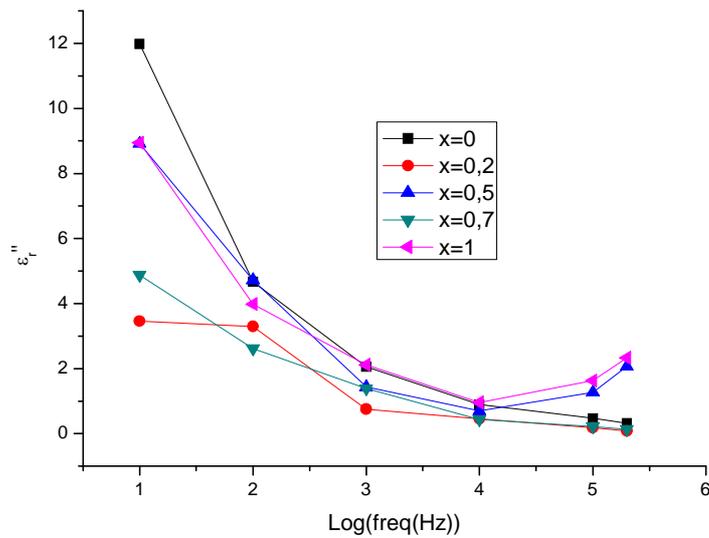


Figure III.14 : Variation de la constante diélectrique ϵ_r'' avec la fréquence des composés $MgFe_{2-x}Cr_xO_4$ ($x = 0$ à 1).

La variation de la constante diélectrique ϵ_r'' en fonction de la composition est illustrée dans la **Figure III.14**

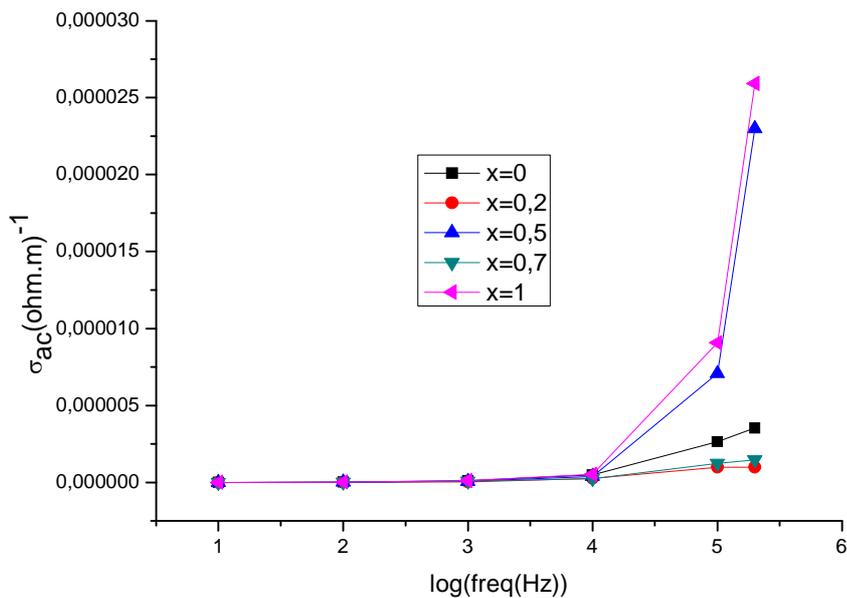


Figure III.15 : Variation de la conductivité alternative σ_{ac} avec la fréquence pour $MgFe_{2-x}Cr_xO_4$ ($x = 0$ à 1).

III.6.2. Variation de la conductivité ac avec la fréquence

L'étude de la conductivité en courant alternatif des échantillons a été réalisée dans la gamme de fréquences de 10 Hz à 200 KHz. Toutes les courbes (**Figure III.15**) présentent le même comportement de dispersion avec la fréquence: elle est constante jusqu'à 10^4 Hz puis une augmentation plus annoncée pour les compositions ($x=0,5$ et $x=1$)

La conductivité électrique dans les ferrites est principalement due au saut d'électrons entre les ions d'un même élément présentés dans plus d'une valence et répartis aléatoirement sur des sites cristallographiques équivalents du réseau [10]. A la suite de l'application du Champ électrique alternatif, ce saut d'électrons est stimulé, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité σ_{ac} .

III.6.3. Dépendance du comportement diélectrique de la composition x :

La permittivité relative réelle ϵ_r' (**Figure III.16**), le facteur de dissipation $\tan \delta$ (**Figure III.17**) et la conductivité en courant alternatif σ_{ac} (**Figure III.18**) des échantillons étudiés sont données à une fréquence de 1 kHz à titre d'exemple. Les valeurs sont enregistrées dans le **Tableau III.9**.

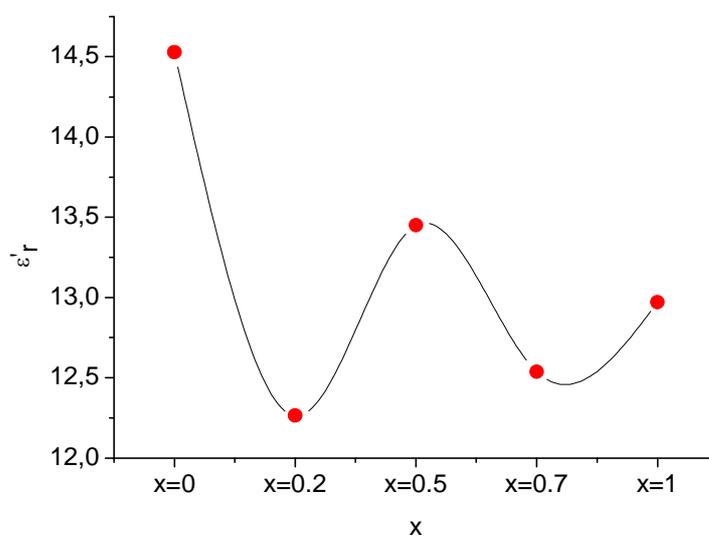


Figure III.16 : Variation de la constante diélectrique ϵ_r en fonction de la teneur en Cr (x) pour une fréquence de 1 kHz à 300K

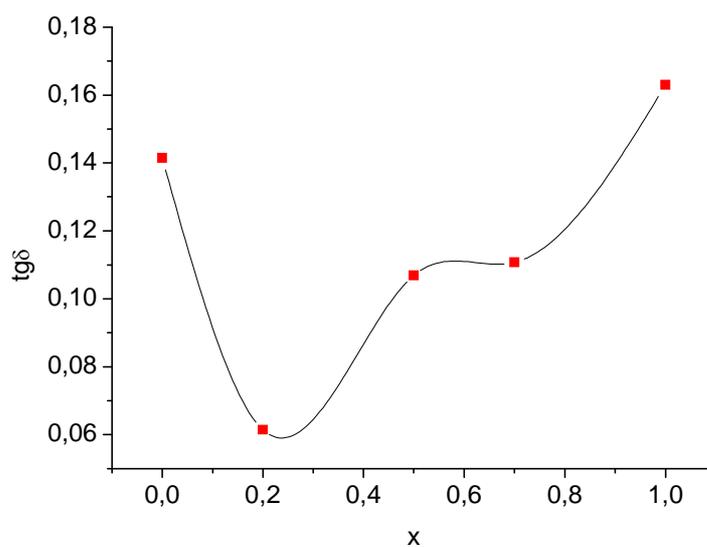


Figure III.17 : Variation du facteur de dissipation ($\text{tg}\delta$) en fonction de la teneur en Cr (x) pour une fréquence de 1 kHz à 300K

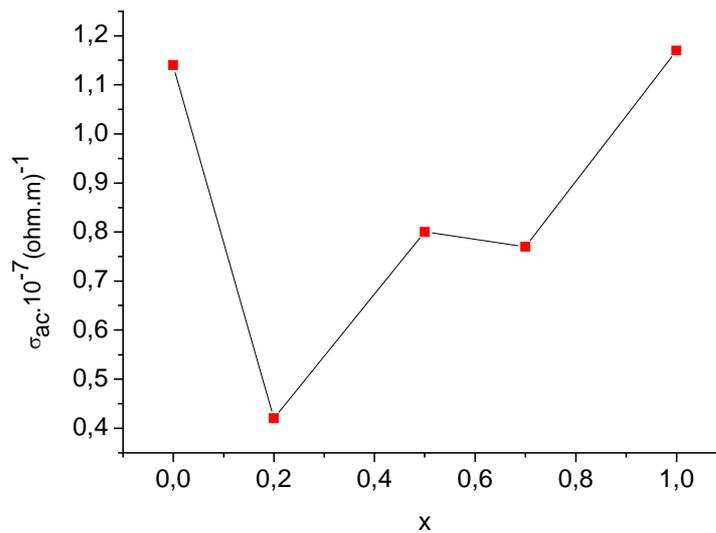


Figure III.18 : Variation de la conductivité en courant alternatif σ_{ac} en fonction de la teneur en Cr (x) pour une fréquence de 1 kHz à 300K

Composition en ferrite	Permittivité relative réelle (ϵ_r')	Facteur de dissipation ($tg \delta$)	$\sigma_{ac} (\times 10^{-7})$
x=0	14,52838	0,1415414	1,14
x=0.2	12,26353	0,06138581	0,42
x=0.5	13,44938	0,1068646	0,8
x=0.7	12,53688	0,1107488	0,77
x=1	12,97139	0,1629902	1,17

Tableau III.9 : Paramètres diélectriques de $MgFe_{2-x}Cr_xO_4$ ($x = 0,0$ à 1) à 1 kHz à 300K

Il ressort clairement du tableau que, tous les paramètres diélectriques sont affectés par la teneur en Cr (x).

Les spinelles dopés ($x=0.2, 0.5, 0.7$) au Cr ont une conductivité moins élevée que les ferrites non dopés ($x=0$). Cette diminution de la conductivité en courant alternatif avec la substitution du chrome peut être due à la diminution des ions Fe^{2+} aux sites tétraédriques, ce qui peut diminuer le saut des porteurs de charge entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , et par conséquent, il y a diminution de la conductivité alternative des ferrites Cr-Mg [11].

Chapitre III Caractérisations et discussions

III.6.4. Energies d'activation E_a

Lorsque la loi d'Arrhenius est respectée dans un domaine de températures, on a :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT)$$

La linéarisation de l'équation donne :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_a / k T$$

Avec k : constant de Boltzman : $(8,625 \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1})$ et σ_0 une constante.

Le tracé de $\log \sigma = f(1000 / T)$ donne une droite dont la pente conduit à l'énergie d'activation E_a

$$E_a(\text{eV}) = 0,198 \times \text{pente}$$

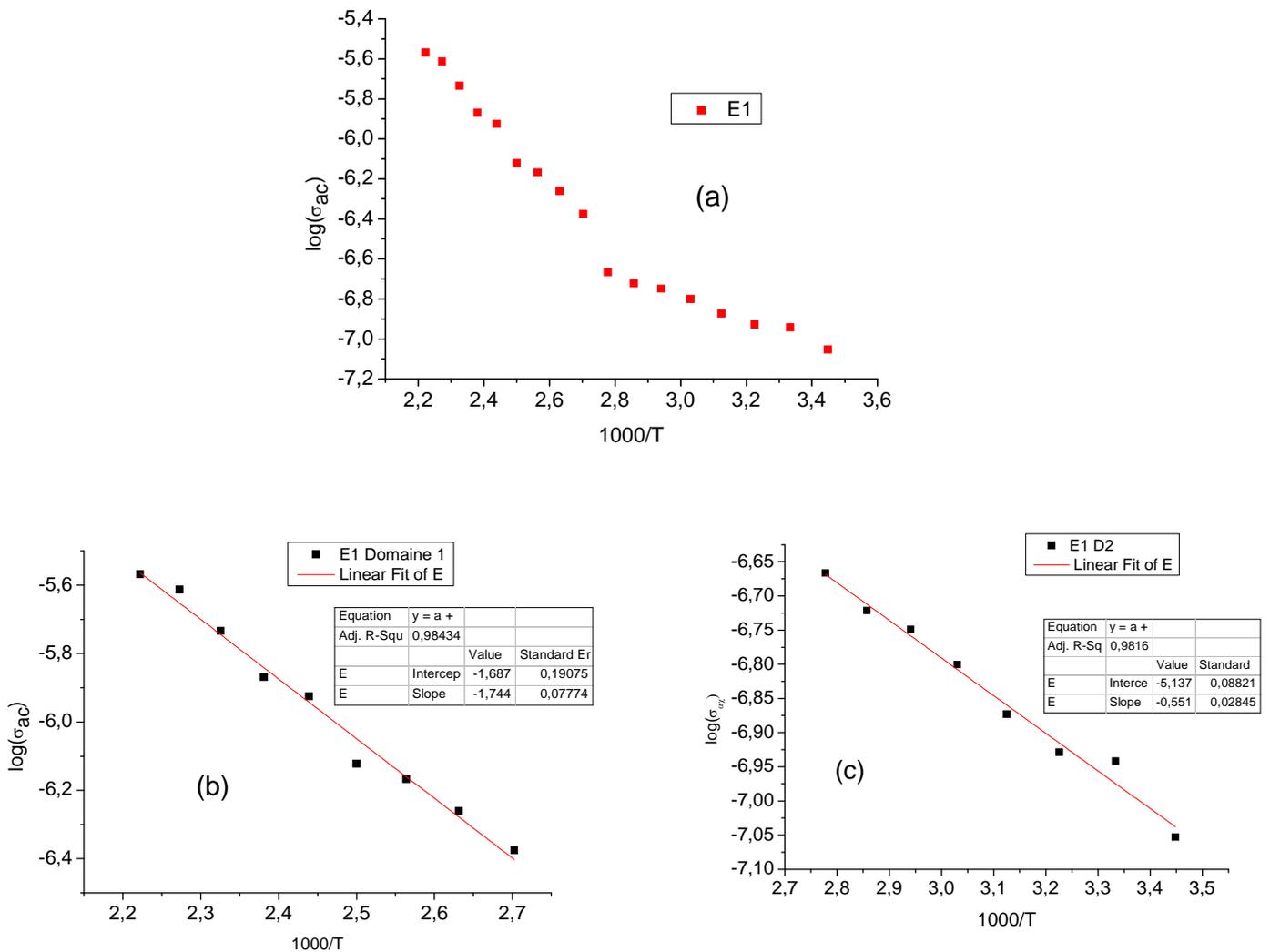


Figure III.19 : Conductivité électrique en fonction de $1000/T$ de MgFe_2O_4 (a)($x = 0$)

Energies d'activation (b) et (c)

Chapitre III Caractérisations et discussions

On remarque un changement de pente à 370K faisant apparaître deux domaines (**Figure III.18**). Les énergies d'activation étant de 0,345eV et de 0,109 eV dans ces domaines respectivement.

Pour $x=0,2$, les variations de la conductivité en fonction de $1000/T$ sont données dans la courbe ci-dessous (**Figure III.20**). Les énergies d'activation dans les deux domaines sont respectivement 0,335eV et 0,186eV.

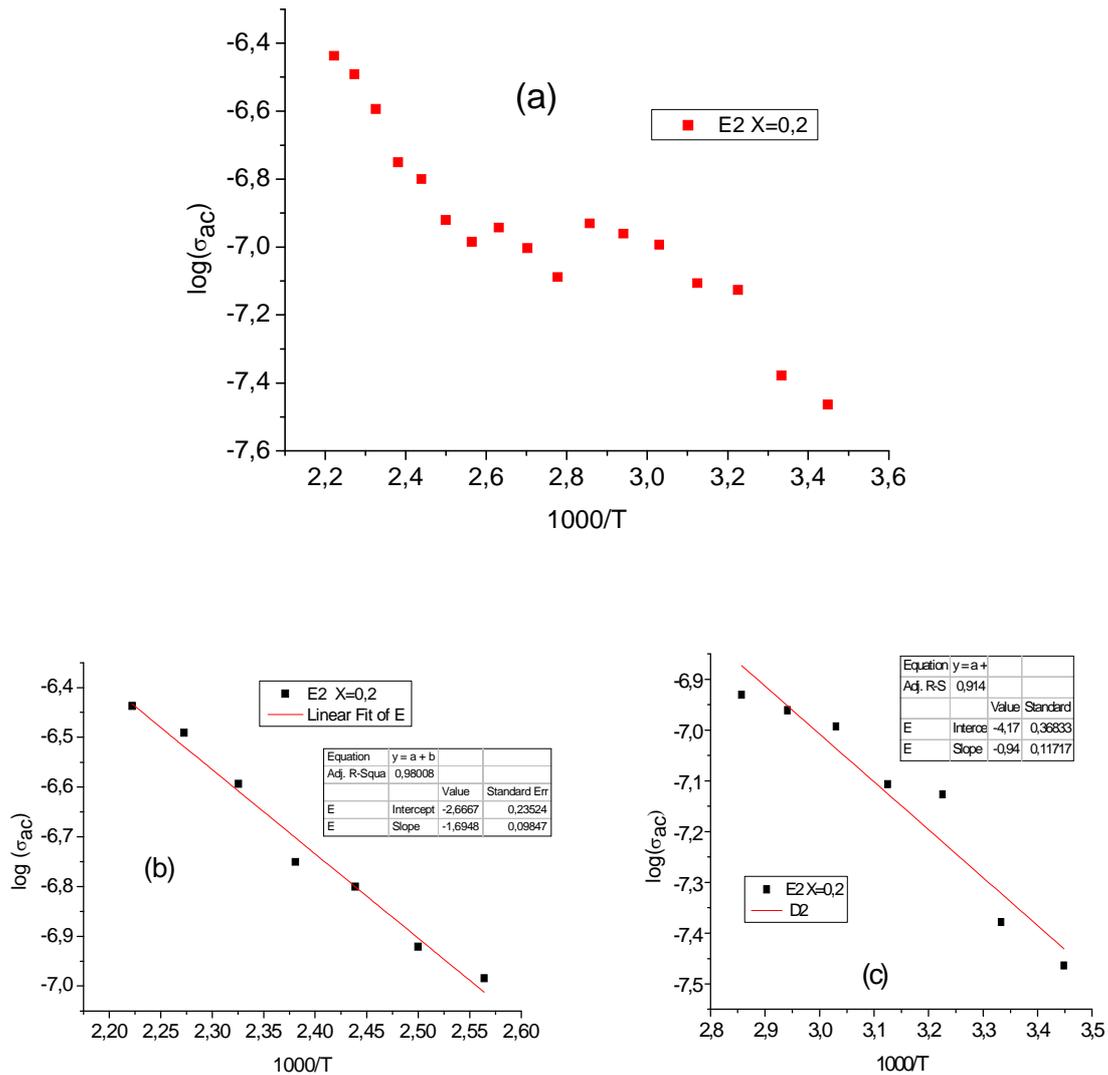


Figure III.20 : Conductivité électrique en fonction de $1000/T$ de $MgFe_{1,8}Cr_{0,2}O_4$ (a)($x = 0,2$)

Energies d'activation (b) et (c)

Pour $x=0,5$; la **Figure III.21** fait apparaître aussi différents domaines de variation correspondant à différentes énergies (0,44eV, 0,12eV)

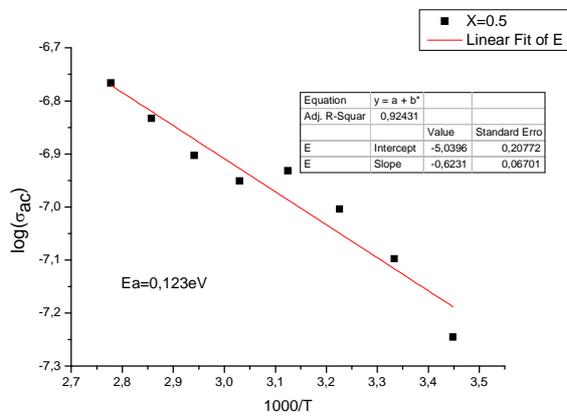
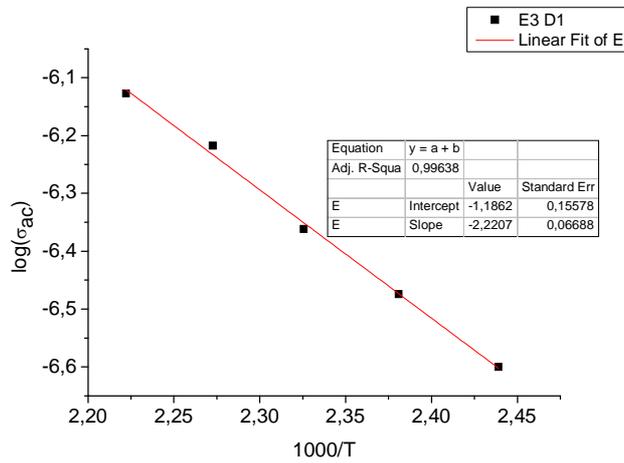
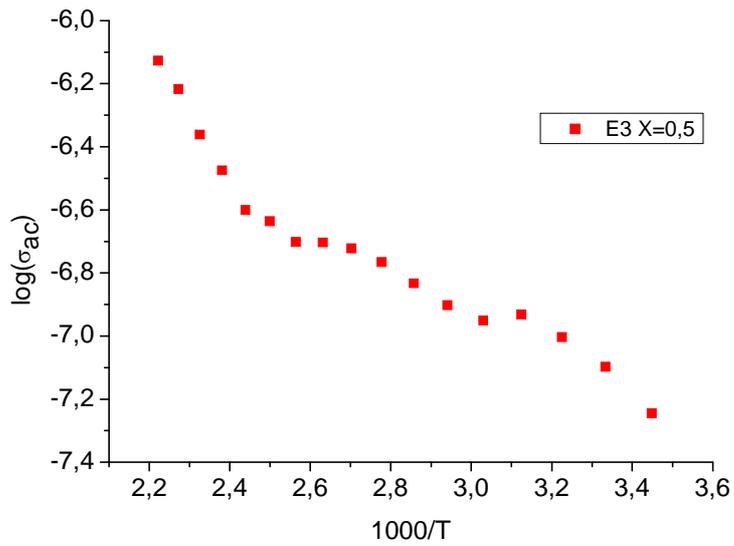
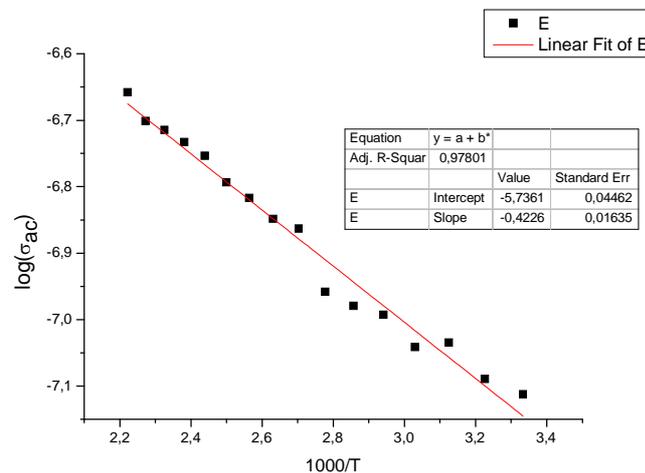


Figure III.21 : Conductivité électrique en fonction de $1000/T$ de $MgFe_{1,5}Cr_{0,5}O_4$ ($x = 0,5$)

Chapitre III Caractérisations et discussions

L'augmentation de σ avec la température révèle un comportement semi-conducteur classique, propriété exigée en photocatalyse. La variation de $\log \sigma$ en fonction de $1000/T$ élucide deux domaines de variations. Ceci est interprété par deux modes de conductivité différents : dans le premier domaine, la conductivité électrique se fait selon la direction de prolongement des octaèdres. En revanche, pour le deuxième domaine, ce sont les tétraèdres qui conduisent les électrons.



III.22 : Conductivité électrique en fonction de $1000/T$ de $\text{MgFe}_{1,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$ ($x = 0,7$)

L'énergie d'activation, $E_a=0,083\text{eV}$, a une valeur se rapprochant de celles trouvées dans le deuxième domaine des échantillons déjà étudiés.

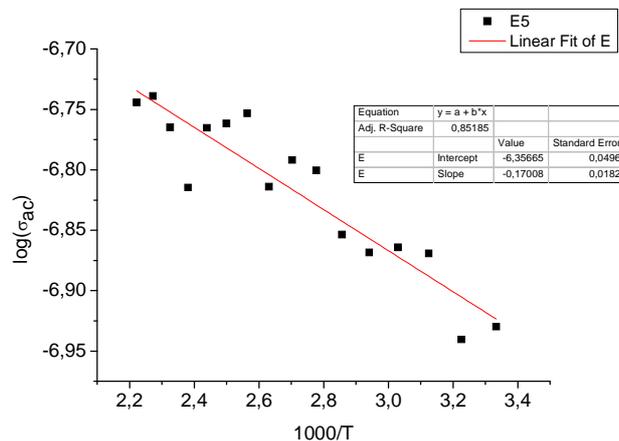


Figure III.22 : La conductivité électrique en fonction de $1000/T$ de $\text{MgFe}_{1,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$ ($x = 1$)

Pour ce dernier échantillon, les mesures fluctuent de façon importante, on ne peut pas tirer conclusion.

III.6. Références Bibliographiques

- [1] A. Rais, K. Taibi, A. Addou, A. Zanoun, Y. Al-Douri, Copper substitution effect on the structural properties of nickel ferrites, *Ceram. Int.* 40 (2014) 14413–14419.
- [2] K. Sabri, A. Rais, K. Taibi, M. Moreau, B. Ouddane, A. Addou, Structural Rietveldrefinement and vibrationalstudy of $MgCr_xFe_{2-x}O_4$ spinel ferrites, *Physica B* 501 (2016) 38–44
- [3] Khaled Seghouani et Yacine Khimoun, Mémoire de Master 2 en Ingénierie des matériaux, 'Elaboration et caractérisations des ferrites $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ' USTHB, 2013
- [4] Mamilla Lakshmi, KatrapallyVijaya Kumar, Krishnan Thyagarajan, Study of the Dielectric Behaviour of Cr-Doped Zinc Nano Ferrites Synthesized by Sol-Gel Method, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2016, 6, 141-148
- [5] Ravinder, D. and Kumar, K.V. (2001) Dielectric Behaviour of Erbium Substituted Mn-Zn Ferrites. *Bulletin of Materials Science*, **24**, 505-509.
- [6] Mohd, H., Shalendra Kumar, A., Shirsath, S.E., Kotnala, R.K., Shah, J. and Kumar, R. (2013) Influence of Cr^{3+} Ion on the Structural, ac Conductivity and Magnetic Properties of Nanocrystalline Ni-Mg Ferrite. *Ceramics International*, **39**, 1807-1819.
- [7] Wahbaa, A.M. and Mohamed, M.B. (2014) Structural, Magnetic, and Dielectric Properties of Nanocrystalline Cr-Substituted $Co_{0.8}Ni_{0.2}Fe_2O_4$ Ferrite. *Ceramics International*, **40**, 6127-6135.
- [8] Wagner, K.W. (1973) The Distribution of Relaxation Times in Typical Dielectrics. *Annals of Physics*, **40**, 817-819.
- [9] Koops, C.G. (1951) On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audiofrequencies. *Physical Review*, **83**, 121.
- [10] Muddassar, N., Shah, N.A., Gul, I.H. and Maqsood, A. (2009) Structural, Electrical and Magnetic Characterization of Ni-Mg Spinel Ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, **487**, 739-743.
- [11] Sathishkumar, G., Venkataraju, C. and Sivakumar, K. (2013) Magnetic and Dielectric Properties of Cadmium Substituted Nickel Cobalt Nanoferrites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **24**, 1057-1062.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons caractérisé les composés de la famille spinelle de formule $\text{Mg Fe}_{2-x} \text{Cr}_x \text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

- L'étude par D.R.X. sur poudres à température ambiante a permis de contrôler la présence de ces phases. Les réflexions apparaissant dans les diffractogrammes ont été indexées par isotopie aux phases de structure spinelle et de formule AB_2O_4 . En effet, la symétrie cubique observée est caractéristique de ce type de matériaux. La taille des grains est de l'ordre nanométrique (48,3–56,9nm) et le paramètre de maille a varié avec la concentration (x) en Cr.
- Un comportement de photo activité est mis en évidence dans ces composés par spectrophotométrie UV/Visible. Ces derniers absorbent la lumière dans la gamme visible, ce qui les rend intéressants pour des applications en photocatalyse, par la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.
- Les spectres IR montrent la présence de deux bandes d'absorption ν_1 (554–600 cm^{-1}) et ν_2 (445–495 cm^{-1}).
- L'étude des propriétés électriques dans un large domaine de température a révélé un comportement semi-conducteur. L'exploitation des résultats a permis le calcul de l'énergie d'activation pour le processus de conduction montant ainsi deux domaines.
- Afin d'obtenir des matériaux de structures connues, pouvant être synthétisés par des méthodes simples et disponibles, présentant des propriétés semi-conductrices et absorbant en visible, il serait intéressant de se fixer les perspectives suivantes:
 - ❖ élaborer des phases de structure spinelle AB_2O_4 avec une très grande pureté,
 - ❖ procéder à d'autres méthodes d'investigations qui permettraient de cerner les propriétés physicochimiques des compositions étudiées.

Résumé

Abstract:

The serie of Cr-Mg nano ferrites having the general composition $\text{MgFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) have been synthesized by the standard double sintering ceramic technique at 1100 °C for 12h. The effect of chromium substitution on structural, optical and dielectric properties of Mg-ferrites is reported in this work. The analysis of XRD patterns revealed the formation of phase cubic spinel structure for all the Cr-Mg ferrite samples. The average grain size was found to be in the nanometer range and of the order of 48,3–56,9 nm. The lattice parameter and crystallite size decrease with increase in Cr concentration (x). The UV–vis spectroscopy analysis showed that the energy band-gap (E_g) is 1.87 to 1.50 eV. The infrared spectra measurements show clearly the presence of two absorption bands ν_1 (554–600 cm^{-1}) and ν_2 (445–495 cm^{-1}). The ac conductivity (σ_{ac}) was found to increase with an increase in temperature ensuring the semiconducting nature of the prepared ferrites. The corresponding activation energies for conduction were obtained from the plot of $\log \sigma_{ac}$ vs $1000/T$, which display two slopes of separate regions.

Résumé:

Une série de nano ferrites ayant une composition générale $\text{MgFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) a été synthétisée par la technique « céramique par double frittage » à 1100 °C pendant 12h. L'effet de la substitution du chrome sur les propriétés structurale, optiques et diélectriques est reporté dans ce travail. Les analyses par diffraction aux rayons X (DRX) confirment la présence de la phase cubique du type Spinelle pour toutes les compositions. La taille des grains est de l'ordre nanométrique (48,3–56,9 nm) et le paramètre de maille a décroît lorsque la concentration (x) en Cr augmente. Les analyses par spectroscopie UV–vis donnent accès à l'énergie du gap (E_g) qui est de 1,87 à 1,50 eV. Les spectres IR montrent la présence de deux bandes d'absorption ν_1 (554–600 cm^{-1}) et ν_2 (445–495 cm^{-1}). La conductivité (σ_{ac}) augmente avec la température indiquant ainsi la nature semi-conductrice des ferrites préparées. Les énergies d'activation sont obtenues en traçant $\log \sigma_{ac}$ en fonction de $1000/T$ montrant ainsi deux domaines.

Résumé

ملخص

تم تصنيع سلسلة من فريت النانو ذات التركيب العام $(\text{MgFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4)$ ($0 \leq x \leq 1$) بواسطة تقنية "السيراميك بالتليد المزدوج" عند 1100 درجة مئوية لمدة 12 ساعة. تم ذكر تأثير استبدال الكروم على الخواص التركيبية والضوئية والعازلة الكهربائية في هذا العمل. تؤكد تحليلات حيود الأشعة السينية (XRD) وجود الطور المكعب من نوع الإسبنيل لجميع التركيبات. حجم الحبوب هو من الترتيب النانومتري (48.3-56.9 نانومتر) وتتناقص معلمة الشبكة عندما يزيد تركيز (x) من الكروم. توفر التحليلات بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية إمكانية الوصول إلى طاقة الفجوة (على سبيل المثال)، والتي تتراوح من 1,87 إلى 1,50 إلكترون فولت. يُظهر أطياف الأشعة تحت الحمراء وجود نطاقي امتصاص ($554\text{--}600\text{cm}^{-1}$) ν_1 و ($445\text{--}495\text{cm}^{-1}$) ν_2 . تزداد الموصلية (σ_{ac}) مع زيادة درجة الحرارة مما يدل على طبيعة أشباه الموصلات للفريت المحضر. يتم الحصول على طاقات التنشيط من خلال رسم $\log \sigma_{ac}$ كدالة $T/1000$ وبالتالي

إظهار مجالين