

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique

Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie

**Mémoire**

Présenté par :

**Mme. Chahira HACHEMI**

Pour obtenir le diplôme de

**Master**

Filière : Chimie

**Synthèse et propriétés structurales et optiques des  
Nanostructures de type spinelle ( $\text{Cr}_2\text{AO}_4$ )**

**Soutenu le : 30 Juin 2024**

**Devant le jury:**

- |                            |             |                     |
|----------------------------|-------------|---------------------|
| • <b>Mr. H. BENHEBAL</b>   | <b>Prof</b> | <b>Président</b>    |
| • <b>Mr .G.BENABDELLAH</b> | <b>MCA</b>  | <b>Examinatrice</b> |
| • <b>Mr. K. MAHI</b>       | <b>MCA</b>  | <b>Encadrant</b>    |

**Année Universitaire 2023/2024**

## **Remerciements**

*Ce mémoire de Master a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie de l'Université « Ibn Khaldoun » sous la direction de Monsieur le Docteur **MAHI KHALED***

*Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à Monsieur le Professeur **MAHI KHALED**, pour m'avoir encadré tout au long de mon mémoire.*

*Je lui sais gré de m'avoir guidé, conseillé, aidé au cours de cette année.*

*Je n'oublierai jamais son aide efficace tant scientifique qu'expérimentale, son soutien pour la rédaction de ce mémoire et son aide précieuse pour la préparation administrative de la soutenance. Je remercie vivement **Mr H. BENHEBAL**, pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de participer à ce jury.*

*Nous adressons également mon sincères remerciements au **Mr A. GHELLAMALLAH**. Avoir accepté la discussion de cette recherche. Je tiens également à remercier tout particulièrement les laboratoires de la Faculté des sciences matières de l'Université **IBN KHALDOUN**.*

## **Dédicaces**

*Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce travail à :*

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père **RABEH***

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable*

*mère **ZINEB***

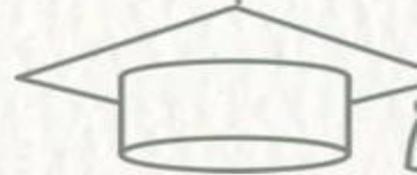
*A mes chers frères « **DJILALI , SAAD,** » et mon mari **AZIZ** ; qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

*A mes chères sœurs «**FATIMA, TALYA, NAIMA, SALIHA ,MESSOUDA ,HAMAMA,NAZIHA,HOUDA**».Que dieu donne une longue et joyeuse vie.*

*A mon adorable petite sœur **KHAIREIA** qui sait toujours comment procurer la joie*

*et le bonheur pour toute la famille*

*A mes meilleures amies « **CHAIMA ,et AIDA, HADJIRA,RAZIKA, FRIHA,NIYAN115 ,HAYAME ,SOHILA ,KHAOULA**»*



## Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

### CHAPITRE I :

#### Aperçu approfondi sur les oxydes mixtes (les spinelles)

I.1. Introduction .....	3
I.2. Généralités sur les oxydes mixtes.....	3
I.2.1. Les d'oxydes mixtes de type pérovskites .....	4
I.2.2. Les d'oxydes mixtes de type pyrochlores .....	5
I.2.3. Les d'oxydes mixtes de type spinelle .....	6
I.2.2. Différents types des spinelles.....	7
I.2.2.a. Spinnelle direct .....	7
I.2.2.b. Spinnelle inverse .....	7
I.2.3. Propriétés des oxydes de type spinelle .....	7
I.2.3.a. Propriétés électroniques .....	7
I.2.3.b. Propriétés optoélectroniques .....	8
I.2.3.c. Propriétés magnétiques .....	8
I.2.3.d. Propriétés catalytiques .....	9
Références Bibliographiques .....	10

### Chapitre II :

#### Technique expérimentales de caractérisation (drx ,ir Et uv-visible)

II.1. Introduction.....	12
II.2. Techniques de caractérisation .....	12
II.2.1. Diffraction de rayons X (DRX) sur poudre .....	12
II.2.1.a. Moyenne de la taille des cristallites .....	13
II.2.1.b. Paramètre de maille .....	13
II.2.2. Spectroscopie UV –Visible .....	14
II.2.2.a. Principe de fonctionnement.....	14
II.2.2.b. Affichage et enregistrement des données.....	15
II.2.3. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF) .....	17
Références Bibliographiques .....	19

### Chapitre III:

#### Résultats ET discussion

III.1. Introduction .....	21
---------------------------	----

*Table des matières*

---

<b>III.2. Méthode de préparation</b> .....	21
<b>III.2.1. Méthode de sol-gel</b> .....	21
<b>III.2.2. Avantages de la méthode Sol-gel</b> .....	22
<b>III.3. Préparation des poudres CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> .....	23
<b>III.4. Caractérisation des poudres préparées</b> .....	24
<b>III.4.1. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible</b> .....	24
<b>III.4.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</b> .....	26
<b>III.4.2. Caractérisation par diffraction de rayon X</b> .....	27
<b>III.4.2.a Distance inter-réticulaire (dhkl)</b> .....	29
<b>III.4.2.b Taille des grains (D)</b> .....	30
<b>III.4.2.c Paramètre de maille (a)</b> .....	30
<b>Référence bibliographique</b> .....	31
<b>Conclusion générale</b>	
<b>Résumé :</b>	

Liste des figures :

**Liste des figures du chapitre I**

**Figure I.1 : La structure cristalline des pérovskites.**

**Figure I.2 : Représentation de la structure cristalline des pyrochlores.**

**Figure I.3 : Représentation de la maille de paramètre a selon la direction [001].**

**Figure I.4 : Structure cristalline du spinelle  $MgAl_2O_4$ .**

**Figure I.5 : Représentation schématique une structure électronique d'un solide.**

**Liste des figures du chapitre II**

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

**Figure II.2 : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible.**

**Figure II.3 : Schéma de principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV Visible.**

**Figure II.4 : Principe de la spectrophotométrie d'absorption Moléculaire.**

**Figure II.5 : Le spectre électromagnétique.**

**Figure II.6 : Le spectre de domaine infrarouge.**

**Figure II.7 : Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF.**

**Figure II.8 : Variation d'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde.**

**Liste des figures du chapitre III**

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

**Figure III.2 : Spectres d'absorbance UV-Visible des nanoparticules  $ACr_2O_4$ ,**

**a) pour chromite de cobalt ( $CoCr_2O_4$ )**

**b) pour chromite de cuivre ( $CuCr_2O_4$ )**

**Figure III.3 : Détermination du gap des matériaux  $CoCr_2O_4$  et  $CuCr_2O_4$**

**Figure III.4 : Spectres FTIR de spinelles de chromite métallique ( $CoCr_2O_4$ )**

**Figure III.5 : Spectres FTIR de spinelles de chromite métallique ( $CuCr_2O_4$ )**

**Figure III.6 : Diffractogrammes de Rayons X de échantillon  $CoCr_2O_4$  synthétisés à partir de la méthode de Sol-Gel.**

**Figure III.7 : Diffractogrammes de Rayons X de échantillon  $CuCr_2O_4$  synthétisés à partir de la méthode de Sol-Gel**

**Liste des tableaux :**

**Liste des tableaux Chapitre III**

**Tableau III.1 : Les paramètres pour les deux échantillons CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

# *Introduction générale*

## **Introduction générale :**

La structure cristallographique des spinelles, définie par la formule générale  $AB_2O_4$ , est caractérisée par la distribution spécifique de cations sur des sites cristallins distincts : les cations A occupent les sites tétraédriques, tandis que les cations B se positionnent sur les sites octaédriques. Cette architecture particulière donne lieu à une diversité de composés, avec environ 300 variantes connues à ce jour [1]. Parmi ces composés, ceux contenant des ions de métaux de transition sont particulièrement remarquables en raison de leurs propriétés magnétiques fascinantes. Ces propriétés émergent des interactions complexes entre les ions de métaux de transition, rendant les spinelles non seulement intéressants pour la recherche fondamentale mais aussi prometteurs pour des applications technologiques avancées dans le domaine des matériaux magnétiques et des dispositifs électroniques.

Dans le cadre de ce travail, nous avons préparé deux échantillons,  $CoCr_2O_4$  et  $CuCr_2O_4$ , en utilisant la méthode Sol-Gel [2]. Dans la littérature, plusieurs méthodes de synthèse de ces matériaux sont documentées, parmi lesquelles la réaction à l'état solide, aussi appelée méthode à voie sèche. Cette méthode nécessite une température élevée et une longue durée, et elle produit souvent une granulométrie incontrôlée. Pour obtenir de meilleurs résultats, des méthodes alternatives sont proposées, telles que la méthode Sol-Gel, l'auto-combustion, la co-précipitation, la microémulsion et la méthode hydrothermale. Ces méthodes offrent un meilleur contrôle sur les propriétés des matériaux synthétisés, notamment en termes de pureté et de taille des particules. Pour la caractérisation nous avons utilisé plusieurs techniques, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie UV-visible, pour étudier les propriétés structurales et optiques de nos échantillons de  $CoCr_2O_4$  et  $CuCr_2O_4$ , synthétisés par la méthode Sol-Gel. La diffraction des rayons X est une méthode puissante pour déterminer la structure cristalline des matériaux. Elle permet de révéler des informations sur les paramètres de la maille cristalline et la taille des cristallites. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) permet d'identifier les liaisons chimiques présentes dans l'échantillon en analysant les vibrations moléculaires caractéristiques des différents groupes fonctionnels. Enfin, la spectroscopie UV-visible est utilisée pour étudier les propriétés optiques des matériaux, telles que l'absorption et la transmission de la lumière, dans différentes plages de longueurs d'onde, ce qui fournit des informations essentielles sur les transitions électroniques et le gap optique des échantillons.

Le premier chapitre donne une description générale et une étude bibliographique sur les oxydes mixtes (familles principales, leur structure cristalline et de leurs propriétés physico-chimiques), également ce chapitre comporte une partie particulière sur les oxydes mixtes de type spinelle (propriétés physiques et catalytiques).

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la méthode (méthode Sol-gel) et le protocole expérimental pour préparation des échantillons de type spinelles, ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimique utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation et à l'analyse approfondie des résultats obtenus concernant les propriétés structurales et optiques du composé spinelle

CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que nous avons élaboré.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale qui résumera tous les résultats obtenus..

### **Références Bibliographiques**

- [1] A.Benaouad. Étude des propriétés électronique et optique des matériaux de groupe spinelle (galaxite).mémoire de fin d'étude ; Université de Mostaganem 2018.
- [2] A.Benaicha, synthèse et propriétés des oxydes LaFe<sub>1-x</sub>CuO<sub>3</sub>, Thèse de doctorat université de Biskra,2018

***CHAPITRE I :***  
***Aperçu approfondi sur les***  
***oxydes mixtes (les***  
***spinelles)***

### I.1. Introduction

Les oxydes mixtes présentent des propriétés physiques significatives, qui varient en fonction de leurs domaines d'application. Parmi eux, les matériaux de type spinelle occupent une place particulière en raison de leurs propriétés et de leurs nombreuses applications potentielles. Des recherches expérimentales et théoriques approfondies ont été menées pour étudier leurs propriétés, électroniques [1-4], mécaniques [5-7], optiques [8-13] et structurales [14-18].

Ce chapitre débutera par un rappel bibliographique sur les oxydes mixtes, offrant une vue d'ensemble des avancées et des découvertes dans ce domaine. Ensuite, nous décrirons en détail les trois grandes familles d'oxydes mixtes : les pyrochlores, les pérovskites et les spinelles. Cette section fournira une compréhension approfondie des caractéristiques distinctives de chaque famille.

Nous conclurons ce chapitre par une étude détaillée des matériaux spinelles, en mettant en lumière leurs propriétés magnétiques, optoélectroniques, électroniques et optiques. Nous explorerons également les diverses applications des oxydes de type spinelle, qui s'étendent à de nombreux secteurs industriels et technologiques.

### I.2. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des composés inorganiques représentent des phases solides homogènes qui contiennent divers types de cations métalliques, chacun avec des états d'oxydation distincts [19]. Ces cations se combinent avec les ions oxydes  $O^{2-}$  pour former des structures cristallines bien définies. La préparation de ces matériaux, la nature des cations impliqués, ainsi que leur composition chimique sont tous des facteurs essentiels qui influencent leurs propriétés. Ces variations dans la composition chimique et la nature des cations entraînent des modifications significatives dans les caractéristiques physiques, telles que la structure cristalline, la conductivité électrique et la surface spécifique. Les oxydes mixtes jouent un rôle essentiel dans de nombreux domaines tel que :

#### **Catalyse :**

Les oxydes mixtes sont couramment utilisés comme catalyseurs dans une variété de réactions chimiques, telles que la réduction, l'oxydation et les réactions d'hydrogénation.

Leur activité catalytique peut être modulée en ajustant leur composition et leur structure.

#### **Électrochimie :**

Les oxydes mixtes sont utilisés dans les batteries, les supercondensateurs et les cellules solaires en raison de leurs propriétés électrochimiques uniques, telles que leur capacité de stockage d'énergie et leur conductivité ionique.

#### **Matériaux magnétiques :**

Certains oxydes mixtes présentent des propriétés magnétiques intéressantes, les rendant utiles dans les domaines de la spintronique, de l'enregistrement magnétique et des dispositifs magnétiques.

### **Céramiques :**

En raison de leur stabilité thermique élevée, de leur résistance à la corrosion et de leurs propriétés mécaniques, certains oxydes mixtes sont utilisés dans la fabrication de céramiques pour des applications telles que les revêtements, les catalyseurs automobiles et les matériaux de construction.

### **Optique :**

Certains oxydes mixtes sont utilisés comme matériaux optiques dans la fabrication de lentilles, de filtres optiques, de guides d'ondes et de composants optoélectroniques en raison de leurs propriétés de transparence et d'indice de réfraction.

### **Médecine et biomatériaux :**

Certains oxydes mixtes sont utilisés comme agents de contraste dans l'imagerie médicale, les revêtements de surface des implants biomédicaux et les supports de médicaments pour des applications de délivrance ciblée.

### **Environnement :**

Les oxydes mixtes sont utilisés dans le traitement de l'eau et de l'air pour éliminer les polluants organiques et inorganiques, ainsi que dans la catalyse environnementale pour la dégradation des polluants dangereux.

Leur importance réside dans leur diversité de structures cristallines et de propriétés physico-chimiques, ce qui en fait des matériaux polyvalents et extrêmement utiles.

Composés de deux ou plusieurs éléments métalliques associés à des atomes d'oxygène, les oxydes mixtes présentent une large gamme d'applications, allant des catalyseurs aux matériaux optiques avancés.

Cette introduction explorera les caractéristiques générales des oxydes mixtes, leur formation, leurs propriétés et leurs applications dans divers domaines de la science et de la technologie.

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles principales en fonction de leur structure cristalline et de leurs propriétés physico-chimiques :

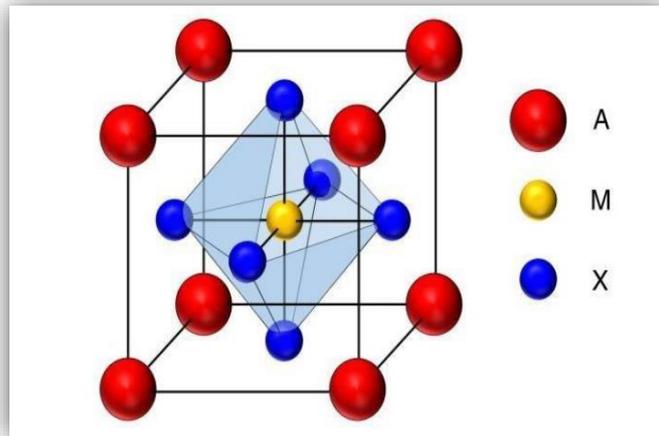
#### **I.2.1. Les d'oxydes mixtes de type pérovskites**

Les pérovskites sont un groupe de matériaux cristallins caractérisés par leur structure cristalline de type pérovskite, qui suit la formule générale  $AMX_3$ .

Dans cette structure, les ions de métal de type A sont situés au centre des octaèdres formés par les ions d'oxygène (O), tandis que les ions de type M occupent les coins de ces octaèdres. Le cation X est souvent un ion anionique, tel que le fluorure, le chlore ou l'hydroxyde.

Dans la figure I.1, nous présentons une représentation cristallographique illustrant la structure caractéristique des pérovskites. Cette structure, nommée d'après la minérale pérovskite, est définie par une disposition régulière d'ions métalliques et d'ions oxygène, formant une architecture tridimensionnelle distinctive.

Dans cette structure, les ions métalliques nommée A sont logés au centre d'octaèdres formés par des ions oxygène, tandis que les ions métalliques M occupent les coins de ces octaèdres.

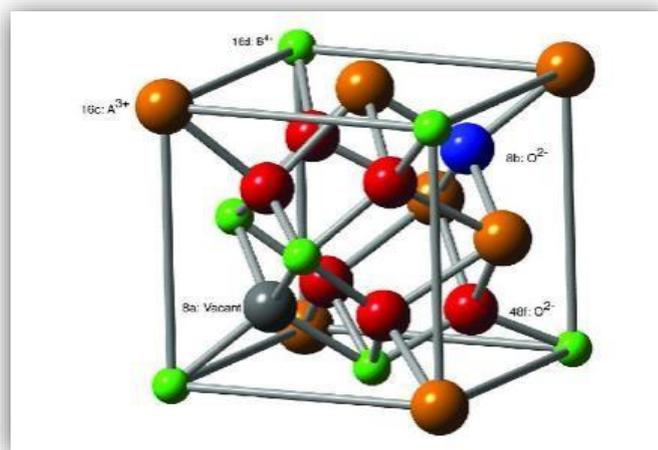


**Figure I.1** : La structure cristalline des pérovskites. [20]

### I.2.2. Les d'oxydes mixtes de type pyrochlores

Dans la figure I.2, nous avons illustré la structure cristalline caractéristique d'un oxyde mixte de type pyrochlore.

Cette représentation met en évidence la disposition spécifique des ions métalliques et des ions oxygène dans la structure cristalline de ce matériau.



**Figure I.2** : Représentation de la structure cristalline [21].

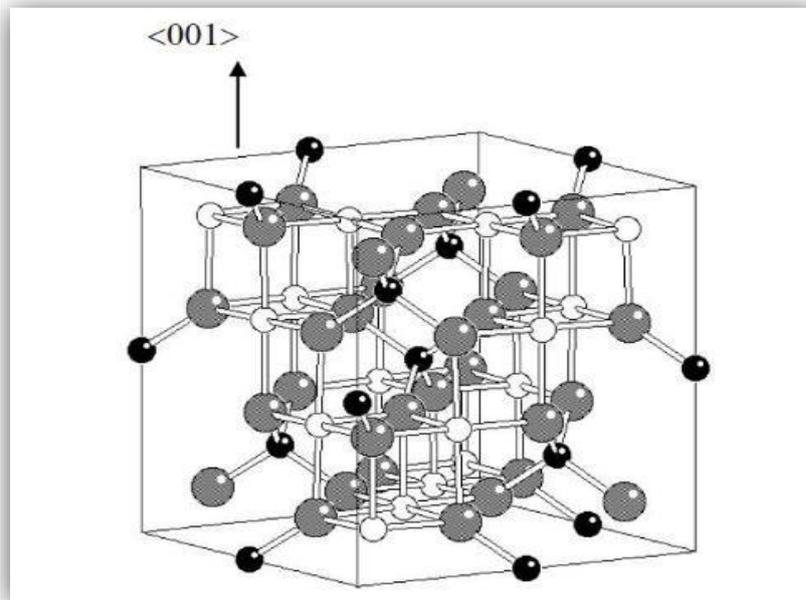
Les pyrochlores sont une famille d'oxydes mixtes caractérisée par leur structure cristalline spécifique, appelée structure de pyrochlore. Ces matériaux sont représentés par la formule

générale  $A_2B_2O_7$ , où les ions A et B occupent des positions tétraédriques et octaédriques respectivement dans la structure cristalline.

La structure de pyrochlore est constituée de réseaux d'octaèdres et de tétraèdres partageant des sommets, formant ainsi une structure tridimensionnelle. Dans cette disposition, les ions A sont situés aux centres des tétraèdres tandis que les ions B occupent les sites octaédriques.

### I.2.3. Les d'oxydes mixtes de type spinelle

La structure spinelle est un agencement cristallin caractérisé par une disposition particulière des ions métalliques dans un réseau cristallin cubique. Ce type de matériaux a été déterminé pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [22-24]. Dans la structure spinelle, les ions métalliques divalents occupent les sites tétraédriques et octaédriques du réseau cristallin de manière régulière.



**Figure I.3 :** Représentation de la maille de paramètre  $a$  selon la direction  $[001]$  [22].

Le groupe des spinelles est composé d'une vaste gamme d'oxydes doubles qui suivent la formule générale  $AB_2O_4$ . Cette formule représente la configuration typique des spinelles, où "A" et "B" représentent respectivement des cations métalliques divalents et trivalents. La diversité des éléments pouvant être utilisés pour les cations "A" et "B" permet d'obtenir une grande variété de spinelles, chacun ayant des propriétés spécifiques et des applications potentielles dans divers domaines scientifiques et technologiques. Le spinelle, de formule chimique  $(Mg^{2+})[Al^{3+}]_2O_4$ , est souvent utilisé comme référence pour décrire la structure. Les atomes présents sur les sites A sont indiqués entre parenthèses, tandis que ceux sur les sites B sont entre crochets. La structure de  $MgAl_2O_4$  appartient au groupe d'espace numéro 277,  $Fd\bar{3}m$ ,

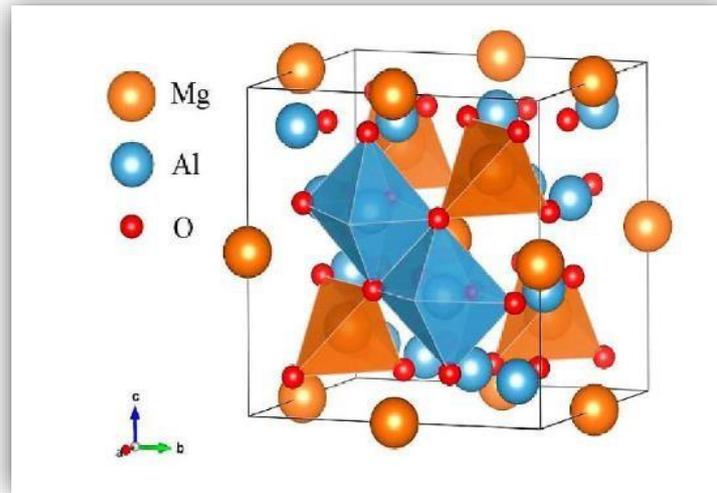


Figure I.4 : Structure cristalline du spinelle  $MgAl_2O_4$  [25].

## I.2.2. Différents types des spinelles

### I.2.2.a. Spinnelle direct

Le terme "spinnelle direct" fait référence à une structure cristalline particulière dans laquelle les cations métalliques divalents et trivalents sont répartis de manière spécifique sur les sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinnelle. Dans un spinnelle direct, les cations divalents occupent les sites tétraédriques tandis que les cations trivalents occupent les sites octaédriques.

Cette configuration est souvent observée dans les spinelles normaux, où la formule générale est  $AB_2O_4$ . Un exemple courant de spinnelle direct est le spinnelle magnésium- alumine ( $MgAl_2O_4$ ), où les ions magnésium ( $Mg^{2+}$ ) occupent les sites tétraédriques et les ions aluminium ( $Al^{3+}$ ) occupent les sites octaédriques.

### I.2.2.b. Spinnelle inverse

Le spinnelle inverse à une structure cristalline alternative où les cations métalliques divalents et trivalents sont répartis différemment par rapport à la structure du spinnelle direct. Dans un spinnelle inverse, les cations divalents occupent les sites octaédriques tandis que les cations trivalents occupent les sites tétraédriques.

Cette configuration est moins courante que le spinnelle direct mais peut être observée dans certains matériaux où les conditions de synthèse ou les propriétés spécifiques des ions métalliques peuvent favoriser ce type de structure.

## I.2.3. Propriétés des oxydes de type spinnelle

### I.2.3.a. Propriétés électroniques :

La conduction électronique des spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents. Ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques [26]

## Chapitre I : Aperçu approfondi sur les oxydes mixtes (les spinelles)

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

### I.2.2.a. Propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle sont largement étudiées en raison de leur importance dans divers domaines technologiques. Par exemple, les oxydes de type spinelle sont utilisés dans les dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires, les diodes électroluminescentes (LED), les détecteurs optiques et les capteurs.

Comprendre en détail les propriétés optoélectroniques de ces matériaux permet de concevoir et d'optimiser des dispositifs plus efficaces et plus performants. Cela inclut des caractéristiques telles que la bande interdite, l'absorption de la lumière, l'émission de lumière, la conductivité optique et d'autres propriétés liées à l'interaction lumière-matière [27].

En étudiant et en manipulant ces propriétés, il est possible de développer de nouveaux matériaux et dispositifs pour répondre aux besoins croissants dans divers secteurs technologiques.

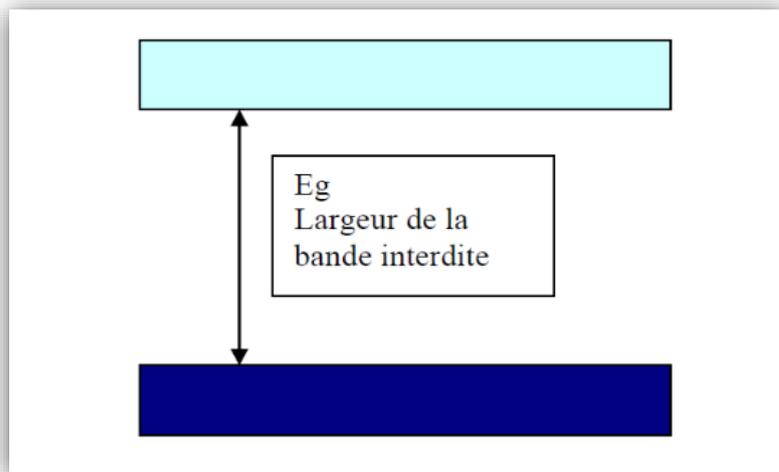


Figure I.5 : Représentation schématique une structure électronique d'un solide [27].

### I.2.2.b. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des matériaux spinelle sont également d'un grand intérêt pour la recherche en raison de leur potentiel dans de nombreuses applications, telles que la spintronique, le stockage de l'information et les dispositifs magnétiques. Les spinelles peuvent présenter une variété de comportements magnétiques, notamment le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, le ferrimagnétisme et même le paramagnétisme, en fonction de la composition chimique, de la structure cristalline et des interactions magnétiques entre les ions métalliques [28].

Ces propriétés magnétiques découlent de l'arrangement des spins des électrons des ions métalliques dans la structure cristalline du spinelle. Par exemple, dans un spinelle ferrimagnétique, les spins des ions métalliques dans les sites tétraédriques et octaédriques ne sont pas compensés,

## **Chapitre I : Aperçu approfondi sur les oxydes mixtes (les spinelles)**

ce qui entraîne une aimantation nette. En revanche, dans un spinelle antiferromagnétique, les spins s'alignent de manière opposée, annulant l'aimantation globale.

L'étude des propriétés magnétiques des oxydes de type spinelle implique des techniques expérimentales telles que la mesure de l'aimantation, la susceptibilité magnétique, la résonance magnétique nucléaire (RMN) et des études de diffusion de neutrons. Comprendre ces propriétés magnétiques est essentiel pour développer des matériaux magnétiques avancés pour diverses applications technologiques.

### **I.2.2.c. Propriétés catalytiques**

Un catalyseur est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction. Cette définition est due aux travaux de J.-J. Berzélius qui a identifié le phénomène en 1835 et de W. Ostwald qui en a reconnu l'origine cinétique en 1911.

Sa structure ou sa composition peut être altérée pendant la réaction mais il n'y a pas de relation stoechiométrique entre ces altérations et la stoechiométrie de la réaction. Le catalyseur modifie le mécanisme réactionnel de la réaction étudiée et en aucun cas, il ne pourra modifier le sens d'évolution d'un système, ni son état d'équilibre. La réaction catalytique peut se décomposer en cinq étapes :

- 1- Diffusion des réactifs au contact du catalyseur,
- 2- Adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur,
- 3- Transformation chimique,
- 4- Désorption du ou des produits,
- 5- Evacuation des produits dans le milieu réactionnel gazeux ou liquide.

Les premières et dernières étapes sont régies par des phénomènes physiques de diffusion et ne doivent pas intervenir dans la formulation de la vitesse de la réaction. Les étapes d'adsorption

des réactifs et de désorption des produits font intervenir des forces d'adsorption entre les atomes du catalyseur et les molécules de réactifs.

Le catalyseur, qui est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, n'est pas consommé et se retrouve inchangé à la fin de la réaction. S'il est facilement séparable du milieu réactionnel, il pourra être recyclé dans une nouvelle synthèse. En effet, l'importance industrielle et économique des catalyseurs en fait aujourd'hui un des thèmes le plus étudiés dans la recherche [29].

### Références Bibliographiques

- [1] D. Mo Shang, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 54 (1996) 16555.
- [2] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, B.Bouhafs, Phys. Lett. A 344 (2005) 271.
- [3] Xu. Yong-Nian, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 43 (1991) 4461.
- [4] A. Wanner, Mater. Sci. Eng. A 248 (1998) 35.
- [5] A. Martin Pandàs, Aurora Costales, M.A. Blanco, J.M. Recio, Victor Luaña, Phys. Rev.B 62 (2000) 13970.
- [6] C. Aksel, B. Rand, F.L. Riley, P.D. Warren, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 745.
- [7] P. Thibaudeau, F. Gervais, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 3543.
- [8] A. Ibarra, R. Vila, F.A. Garner, J. Nucl. Mater. 233 (1996) 1336.
- [9] I.V. Afanasyev-Charkin, D.W. Cooke, V.T. Gritsyna, M. Ishimaru, K.E. Sickafus Vacuum 58 (2000) 2.
- [10] T. Suzuki, G.S. Murugan, Y. Ohishi, J. Lumin. 113 (2005) 265.
- [11] R. Khenata, H. Baltache, M. Sahnoun, A. Bouhemadou, B. Bouhafs, M. Rérat J. Algerian Adv. Mater. 3 (2006)171.
- [12] J.M. Leger, J. Haines, M. Schmidt, J.P. Petitet, A.S. Pereira, J. Jordana, A.H Nature 383(1996) 401.
- [13] A. Bouhemadou, R. Khenata, D. Rached, F. Zerarga, M. Maamache, Eur. Phys. J. Appl.Phys. 38 (2007) 203.
- [14] S.H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [15] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, Eur. Phys. J. B. 56 (2007) 1.
- [16] A. Bouhemadou, R. Khenata, Phys. Lett. A. 360 (2006) 339.
- [17] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, Comput. Mat. Sci. 39 (2007) 709.
- [18] A. Bouhemadou, R. Khenata, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 15 (2007) 787.
- [19] R. J. Hill, J. R. Craig; G. V. Gibbs, "Systematics of the spinel structure type" Phys. Chem. Miner. 1979, 4, (4), 317-339.

## Chapitre I : Aperçu approfondi sur les oxydes mixtes (les spinelles)

---

- [20] H. Kim et al., "Planar heterojunction organometal halide perovskite solar cells: Roles of interfacial layers," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 12–30, 2016.
- [21] Timothy Connor et al., "Pyrochlore Compounds From Atomistic Simulations"  
Sec. Solid State Chemistry Vol 9 – 2021
- [22] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, *Materials Science and Technology-* vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [23] H. D. Megaw *Crystal Structures: A Working Approach*– Ed. Saunders Company (1973).
- [24] C.A. Jouenne *Traité de ceramiques et Materiaux-* Ed. Septima, Paris (1990)
- [25] Yunlu Ma and Xi Liu "Kinetics and Thermodynamics of Mg-Al Disorder in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinel: Review" *Molecules* 24(9), 1704; 2019,
- [26] A. Benaouad. Étude des propriétés électronique et optique des matériaux de groupe spinelle (galaxite). mémoire de fin d'étude ; Université de Mostaganem 2018.
- [27] C. Chazel, Thèse de doctorat, Université BORDEAUX 1 (2006).
- [28] S. Brice-Profeta, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2004)
- [29] Akika-Hallala Fatma Zohra, «Synthese, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes spinelles Zn<sub>(1-x)</sub>M<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni et Cu) Thèse de doctorat, Université De Jijel (2014).

***Chapitre II :***  
***Technique expérimentales***  
***de caractérisation (drx ,ir***  
***Et uv-visible)***

## **II.1. Introduction**

Dans le domaine des sciences matériaux, les techniques expérimentales de caractérisation jouent un rôle important pour comprendre et exploiter les propriétés physiques, chimiques et structurales des échantillons.

Parmi les nombreuses techniques disponibles, la diffraction des rayons X (DRX) [1-15], la spectroscopie UV-visible [16-24] et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) [25-30] est particulièrement importante. Ces techniques permettent d'obtenir des informations détaillées sur la structure cristalline, les vibrations moléculaires et les transitions électroniques des matériaux, respectivement.

## **II.2. Techniques de caractérisation**

Les techniques de caractérisation occupent une place essentielle dans le domaine de la recherche scientifique. Elles sont indispensables pour comprendre en profondeur les propriétés et les comportements des matériaux, des substances chimiques, des systèmes biologiques, et même des structures complexes à l'échelle nanométrique. En permettant une analyse détaillée des caractéristiques physiques, chimiques et structurales des échantillons.

Dans ce chapitre, nous examinerons en détail les principes de fonctionnement, les applications et les avantages de quelques techniques fréquemment utilisées dans le domaine de la caractérisation des échantillons sous forme de poudres.

### **II.2.1. Diffraction de rayons X (DRX) sur poudre**

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une technique d'analyse très grande importance dans le domaine de la science des matériaux. Elle offre une méthode précise pour identifier les phases cristallines dans un matériau solide. De plus, la DRX permet de suivre l'évolution de la structure cristalline, telles que les changements de symétrie cristalline, les variations des paramètres de maille et la distribution des atomes au sein de la maille élémentaire. Cette technique est également utilisée pour évaluer la cristallinité du matériau et la taille moyenne des cristallites.

La méthode de DRX repose sur un principe simple mais puissant : lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé vers un échantillon de matériau polycristallin, une partie de ce faisceau est réfléchi par les plans atomiques des cristaux constituant l'échantillon. Pour que la diffraction des photons X puisse être observée, l'angle d'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit respecter une condition spécifique, connue sous le nom de condition de Bragg :

$$2. \text{dhkl} \cdot \sin(\Theta) = n \cdot \lambda$$

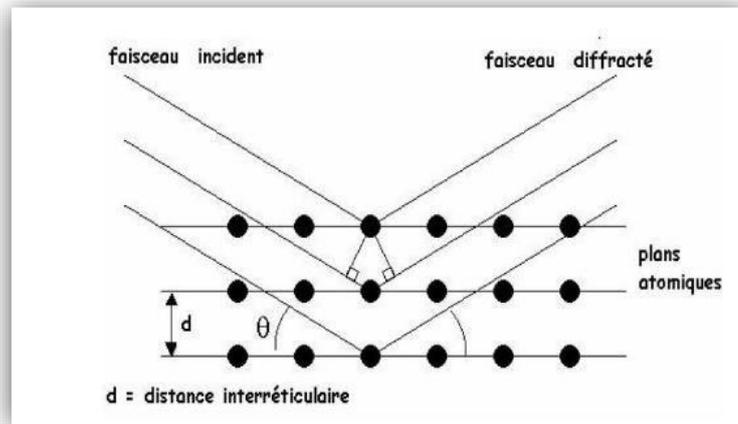
dhkl : distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille.

$\Theta$  : angle de Bragg (rad).

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

$n$  : l'ordre de réflexion.

Cette condition garantit que les ondes réfléchies par les plans atomiques sont en phase, ce qui permet une interférence constructive. Les ondes diffractées ainsi obtenues peuvent ensuite être détectées par un dispositif approprié, tel qu'un détecteur de rayons X, comme illustré dans la Figure II.1.



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

### II.2.1.a. Moyenne de la taille des cristallites

La loi de Debye-Scherrer constitue un outil essentiel en diffraction des rayons X pour estimer la taille moyenne des cristaux dans un matériau solide. Elle établit un lien direct entre les pics de diffraction observés et la taille des cristaux. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la taille moyenne des cristallites peut être assimilée au diamètre moyen des particules supportées. Cette méthode fournit donc une approche pratique et utile pour évaluer la taille des particules dans un matériau, ce qui est crucial pour de nombreuses applications, notamment en nanotechnologie et en science des matériaux.

Dans cette équation ;  $K$  représente le facteur de forme, qui est généralement autour de 0,9 lorsque la largeur est à mi-hauteur.  $D$  indique la taille moyenne des cristallites en Ångströms.  $\gamma$  est la longueur d'onde du rayonnement incident, exprimée en Ångströms.  $B$  correspond à la largeur à mi-hauteur, mesurée en radians et corrigée pour tenir compte de la contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.

### II.2.1.b. Paramètre de maille

Le paramètre de maille d'une structure cristalline est une mesure de la taille de la maille unitaire de la structure. Il est souvent représenté par la lettre  $a$  pour les structures cubiques,  $a$  et  $b$  pour les structures orthorhombiques, et  $a$ ,  $b$ ,  $c$  pour les structures monocliniques et tétraogonales.

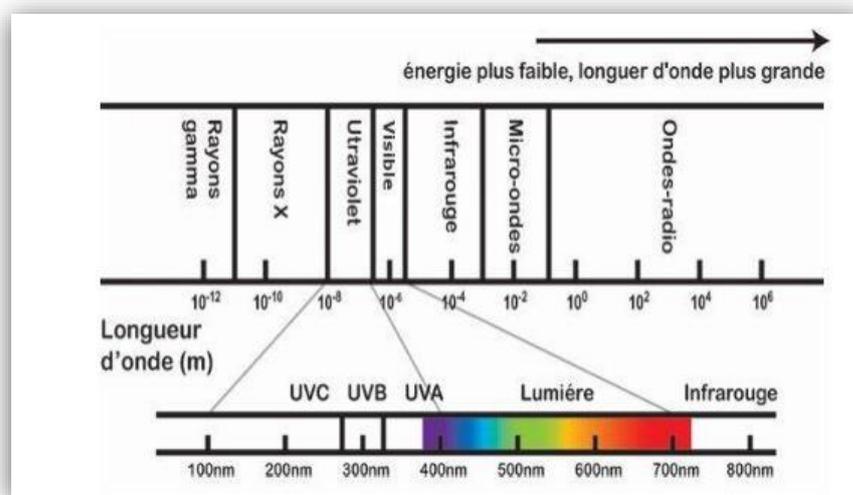
Le paramètre de maille de la structure de type spinelle  $a_0$ , a été déterminé à partir de

la distance entre les plans réticulaires  $d(hkl)$  principaux. Pour ce faire, on utilise la relation pour une maille cubique:

Où  $d$  représente la distance réticulaire déterminée à partir de la relation de Wulf Bragg.

### II.2.2. Spectroscopie UV –Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse largement utilisée en chimie et en biochimie pour étudier les interactions entre la lumière et la matière. Elle mesure l'absorption de la lumière sur une gamme de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet (UV) au visible par une substance en solution. Cette gamme de longueurs d'onde s'étend généralement de 200 à 800 nanomètres (nm), englobant ainsi à la fois la région UV (200-400 nm) et la région visible (400-800 nm). Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm.



**Figure II.2 :** Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible.

La lumière UV et visible est absorbée par les molécules en solution en raison de transitions électroniques, ce qui provoque des changements dans la configuration électronique des molécules. Les spectres obtenus fournissent des informations précieuses sur la nature des liaisons chimiques, la présence de groupes fonctionnels, la conjugaison des liaisons  $\pi$ , ainsi que sur la concentration et les propriétés physico-chimiques des composés étudiés.

Dans la région UV, les molécules absorbent principalement la lumière en raison des transitions électroniques impliquant des orbitales  $\pi^*$  (antiliantes) et  $n^*$  (non-liantes), ce qui permet de caractériser les liaisons et les groupes fonctionnels insaturés. Dans la région visible, les transitions électroniques impliquent souvent des orbitales  $\pi$  et sont responsables de la couleur des composés.

Par exemple, les pigments naturels tels que la chlorophylle absorbent fortement dans la région visible, ce qui leur confère leur couleur verte caractéristique.

#### II.2.2.a. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible repose sur la mesure de l'absorption de la lumière par une substance en solution sur une gamme de longueurs d'onde spécifiée. Voici les étapes principales de son fonctionnement :

### **Source de lumière**

Le spectrophotomètre est équipé d'une source de lumière qui émet des photons dans la gamme de longueurs d'onde UV et/ou visible. Cette source peut être une lampe à arc ou une lampe à filament, selon le modèle de l'instrument.

### **Monochromateur**

La lumière émise par la source est dispersée en ses différentes longueurs d'onde par un monochromateur. Cela permet de sélectionner une longueur d'onde spécifique à utiliser pour l'analyse.

### **Échantillon**

La lumière monochromatique sélectionnée passe à travers l'échantillon en solution placé dans une cuve transparente. L'échantillon peut être une solution liquide ou une suspension, et sa concentration peut varier selon l'analyse souhaitée.

### **Détecteur**

Après avoir traversé l'échantillon, la lumière est mesurée par un détecteur sensible. Ce détecteur convertit l'énergie lumineuse en un signal électrique proportionnel à l'intensité de la lumière détectée.

### **Calcul de l'absorbance**

Le spectrophotomètre mesure l'intensité de la lumière incidente ( $I_0$ ) avant qu'elle ne traverse l'échantillon, ainsi que l'intensité de la lumière transmise ( $I$ ) après avoir traversé l'échantillon. L'absorbance ( $A$ ) de l'échantillon à une longueur d'onde donnée est alors calculée à l'aide de la formule de la loi de Beer-Lambert :

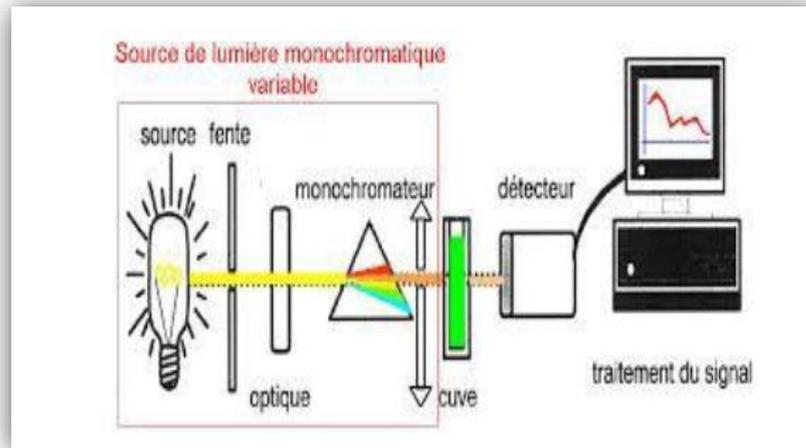
$$A = -\log (I/I_0) = \epsilon cl,$$

Où  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante à cette longueur d'onde,  $c$ 'est la concentration de l'échantillon

$l$  : est la longueur du trajet optique à travers l'échantillon.

#### **II.2.2.b. Affichage et enregistrement des données**

L'absorbance mesurée est affichée sur l'écran du spectrophotomètre et peut être enregistrée numériquement pour une analyse ultérieure.



**Figure II.3 :** Schéma de principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV Visible.

Les applications analytiques de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible concernent les molécules en solution; elles peuvent être qualitatives ou (et) quantitatives. Dans les deux cas, elles font appel à la loi de Beer-Lambert qui établit la

Relation existante entre intensité transmise  $I$  et intensité incidente  $I_0$ .

Il a été démontré que :

$$I = I_0 e^{-k c l}$$

$I$  : intensité transmise

$I_0$  : intensité incidente

$k$  : constante de proportionnalité

$c$  : constante de la solution en soluté absorbable

$l$  : épaisseur de la solution traversée par le flux lumineux

Le phénomène d'absorption ne peut être évalué que par le rapport entre

Intensité incidente  $I_0$  et intensité transmise  $I$  du faisceau transmis dans la même direction.

L'absorbance ( $A$ ) ou densité optique se définit par :

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon c l$$

Où  $\epsilon = K/2,303$  et où  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction de la molécule, qui s'exprime de façon différenteselon les unités choisies pour exprimer la concentration.

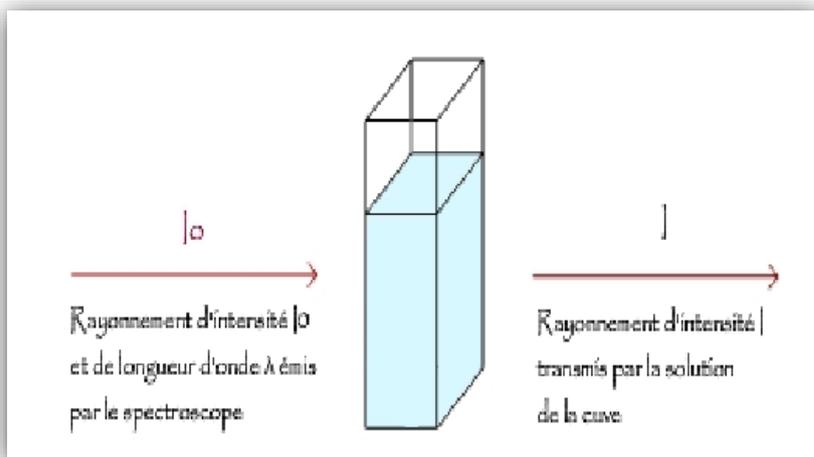


Figure II.4 : Principe de la spectrophotométrie d'absorption Moléculaire.

### II.2.3. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

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

La région infrarouge est localisée entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes (Figure II.5) :

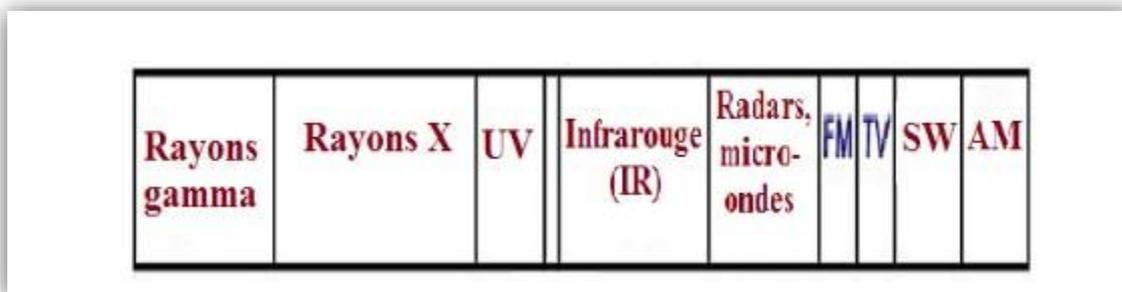


Figure II.5 : Le spectre électromagnétique.

Le domaine infrarouge s'étend de  $0,8\mu\text{m}$  à  $1000\mu\text{m}$  (Figure II.6). Il comprend 3 zones: le proche infrarouge ( $0,8$  à  $2,5\mu\text{m}$  soit  $12500-4000\text{ cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge ( $2,5$  à  $25\mu\text{m}$  soit  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge ( $25$  à  $1000\mu\text{m}$  soit  $400-10\text{ cm}^{-1}$ ).

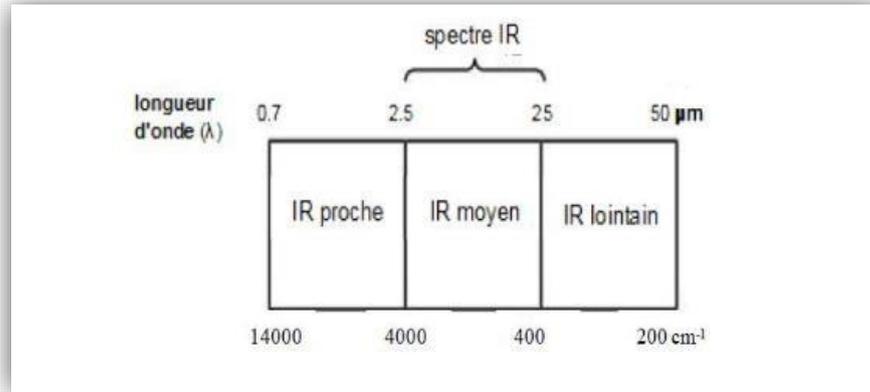


Figure II.6 : Le spectre de domaine infrarouge.

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) comporte essentiellement cinq parties comme montré dans la figure II.7:

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

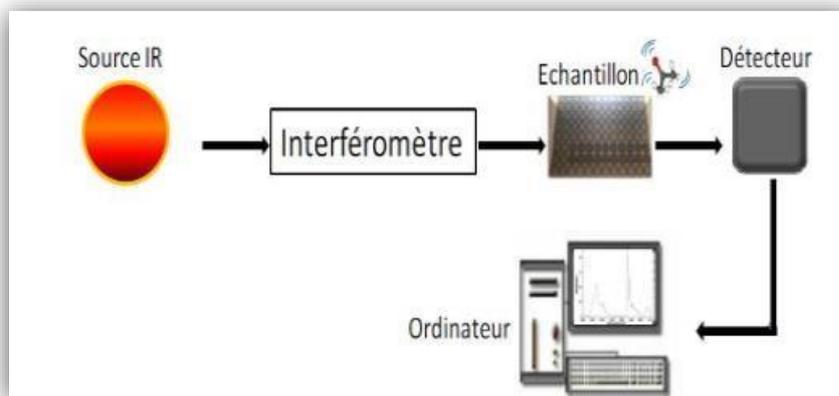


Figure II.7 : Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF.

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Nous avons représenté sur la figure II.8 le spectre infrarouge représente l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde.

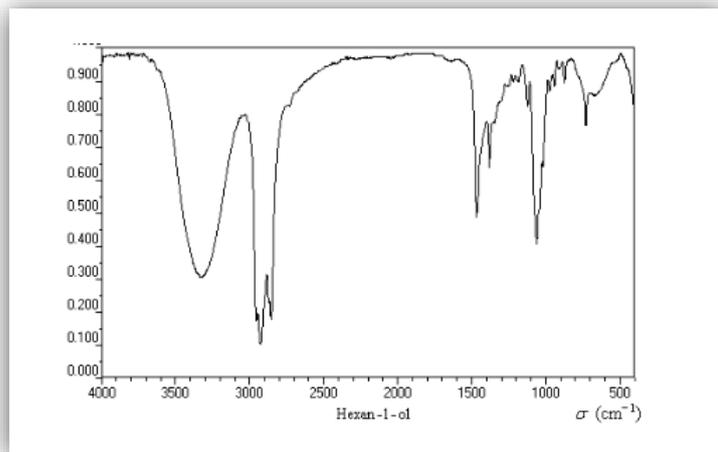


Figure II.8 : Variation d'absorbance (A) en fonction de nombre d'onde.

### Références Bibliographiques

- [1] U.D. Altermatt, I.D. Brown, A real-space computer-based symmetry algebra, *Acta Crystallogr. A*43 (1987) 125-130.
- [2] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect A* A32 (1976) 751-767.
- [3] G. Williamson, W. Hall, X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram, *Acta Metall.* 1 (1953) 22-31.
- [4] S. Chander, M.S. Dhaka, Impact of thermal annealing on physical properties of vacuum evaporated polycrystalline CdTe thin films for solar cell applications, *Phys. E* 80 (2016) 62-68.
- [5] A. Abu El-Fadl, M. Almokhtar, A.M. Nashaat, Synthesis, structural, optical, and magnetic properties of ZnCr<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.8) nanoparticles, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018), 075001.
- [6] J Chandradass and M Balasubramanian *J. Alloys Compd.* 506395 (2010)
- [7] M Salavati-Niasari, M Dadkhah and F Davar *Polyhedron* 283005 (2009)
- [8] S K Stephen and T Varghese *Mater. Charact.* 174 110985(2021)
- [9] S Naeem, W Younas, A Awan and N Ahmad *J. Chem.* 15103800 (2022)
- [10] S Peddarasi and D Sarkar *Mater. Chem. Phys.* 262 124275(2021)
- [11] M K Hussen and F B Dejene *Optik* 181 514 (2019)
- [12] T Tangcharoen and W Klysubun *J. Mol. Struct.* 1182 219 (2019)
- [13] Q Lu, Z Wei, X Wu, S Huang and M Ding *Phys. Lett.* 772138582 (2021)
- [14] H Mansour and K Omri *Phys.* 525 110400 (2019)

- [15] M Benlembarek, N Salhi, R Benrabaa, A M Djaballah and A Boulahouache J. Hydrog. Energy 47 9239 (2022)
- [16] K Ahmed, M Rabah, M Khaled, B Mohamed and M Mokhtar Optik 127 8253 (2016)
- [17] R Monsef and M Ghiyasiyan-Arani Sonochem. 42 201 (2018)
- [18] N Doufar, M Benamira, H Lahmar, M Trari and I Avramova J. Photochem. Photobiol. Chem. 386 112105 (2020)
- [19] M Ashraf, S M J Akhtar and M Mehmood Phys. J. Appl. Phys.48 10501 (2009)
- [20] R Kumar, M A Barakat, B A Al-Mur and F A Alseroury J. Clean. Prod. 246 119076 (2020)
- [21] R C Gayathri, V Elakkiya and S Sumathi Inorg. Chem. Commun. 129 108634 (2021)
- [22] T Gholami and M Salavati-Niasari J. Hydrog. Energy 41 9418 (2016)
- [23] A Manikandan and M Durka J. Nanosci. Nanotechnol. 16 448 (2016)
- [24] L Messaadia, S Kiamouche, H Lahmar, R Masmoudi, H Boulahbel and M Trari J. Mol. Model. 29 38 (2023)
- [25] S.N. Kane, S. Raghuvanshi, M. Satalkar, V.R. Reddy, U.P. Deshpande, T.R. Tatarchuk, F. Mazaleyrat, Synthesis, characterization and antistructure modeling of Ni nano ferrite, in: AIP Conf. Proc., AIP Publishing LLC, 2018, 030089.
- [26] T.R. Tatarchuk, N.D. Paliychuk, M. Bououdina, B. Al-Najar, M. Pacia, W. Macyk, A. Shyichuk, Effect of cobalt substitution on structural, elastic, magnetic and optical properties of zinc ferrite nanoparticles, J. Alloys Compd. 731 (2018) 1256-1266,
- [27] M.B. Mohamed, A.M. Wahba, Structural, magnetic, and elastic properties of nanocrystalline Al-substituted Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite, Ceram. Int. 40 (2014) 11773-11780.
- [28] T. Tatarchuk, N. Paliychuk, M. Pacia, W. Kaspera, W. Macyk, A. Kotarba, B.F. Bogacz, A.T. Pe, dziwiatr, I. Mironyuk, R. Gargula, P. Kurzydło, A. Shyichuk, Structureeredox reactivity relationships in Co<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: the role of stoichiometry, New J. Chem. 43 (2019) 3038-3049
- [29] M Jafari and S A Hassanzadeh-Tabrizi Powder Technol. 266-236 (2014).
- [30] F Z Akika, M Benamira, H Lahmar, M Trari and I Avramova Interfaces 18 100406 (2020)

***Chapitre III:***  
***Résultats ET discussion***

### **III.1. Introduction**

Ce chapitre est consacré à la méthode de préparation des échantillons de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  et de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  par la méthode sol-gel, mettant en lumière les étapes clés du processus de synthèse. Les échantillons ainsi obtenus ont été soumis à une analyse à l'aide de trois méthodes de caractérisation. Cette démarche vise à évaluer l'influence de l'élément A (Co ou Cu) sur les structures obtenues. La première méthode de caractérisation utilisée est la transmission optique dans l'UV-visible, qui permet de déterminer les propriétés optiques fondamentales, notamment le gap optique. La deuxième méthode de caractérisation, la diffraction des rayons X (DRX), est utilisée pour étudier en détail la structure et la taille des cristallites dans les échantillons. Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'organisation atomique des matériaux et de déterminer la nature cristalline des phases présentes. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) l'un moyen de diagnostic permettant de donner des informations, des renseignements et de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans les différents matériaux organique et inorganique.

### **III.2. Méthode de préparation**

La chimie du solide propose divers modes de préparation pour les oxydes mixtes, tels que les spinelles, les pérovskites et les pyrochlores, en fonction des applications spécifiques de chacun [1-4]. Ces méthodes de synthèse incluent la réaction à l'état solide, la méthode sol-gel, la co-précipitation, l'auto-combustion, la microémulsion et la méthode hydrothermale. La réaction à l'état solide, par exemple, est souvent utilisée pour ses avantages de simplicité et de coût, mais elle nécessite des températures élevées et des temps de réaction longs, ce qui peut entraîner une granulométrie incontrôlée.

La méthode sol-gel, quant à elle, permet une meilleure homogénéité chimique et un contrôle plus précis de la composition et de la taille des particules à des températures de traitement plus basses. La co-précipitation et l'auto-combustion sont également des méthodes efficaces pour obtenir des matériaux de haute pureté et de morphologies spécifiques. La microémulsion et la méthode hydrothermale offrent des avantages supplémentaires en termes de contrôle de la taille des particules et de l'uniformité.

Les propriétés finales des matériaux préparés dépendent non seulement du mode de préparation choisi, mais aussi des conditions spécifiques telles que la température de cristallisation, le temps de réaction et les atmosphères de traitement.

#### **III.2.1. Méthode de sol-gel**

La méthode Sol-gel est une technique de synthèse chimique largement utilisée pour préparer des matériaux inorganiques, notamment des oxydes mixtes, des céramiques et des verres [5,6]. Les principes de base de cette méthode [7-9] :

### **1. Préparation du Sol**

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

### **2. Formation du Gel**

À mesure que les réactions d'hydrolyse et de condensation progressent, les particules croissent et s'interconnectent pour former un réseau tridimensionnel, transformant le sol en un gel semi-rigide. Ce gel contient une grande quantité de solvant piégé dans le réseau solide.

### **3. Vieillessement du Gel**

Le gel formé est souvent soumis à un processus de vieillissement, où il est laissé reposer pour renforcer les liaisons dans le réseau et expulser l'excès de solvant. Ce processus améliore la structure et la densité du gel.

### **4. Séchage**

Le gel est ensuite séché pour éliminer le solvant restant. Le séchage doit être contrôlé pour éviter la fissuration et maintenir la structure poreuse souhaitée. Des techniques comme le séchage supercritique peuvent être utilisées pour obtenir des aérogels avec des porosités élevées.

### **5. Calcination**

Le matériau séché est finalement soumis à une calcination (chauffage à haute température) pour éliminer les résidus organiques et achever la cristallisation du matériau. La température et la durée de la calcination dépendent de la nature du matériau et des propriétés souhaitées.

## **III.2.2. Avantages de la méthode Sol-gel**

### **Homogénéité chimique :**

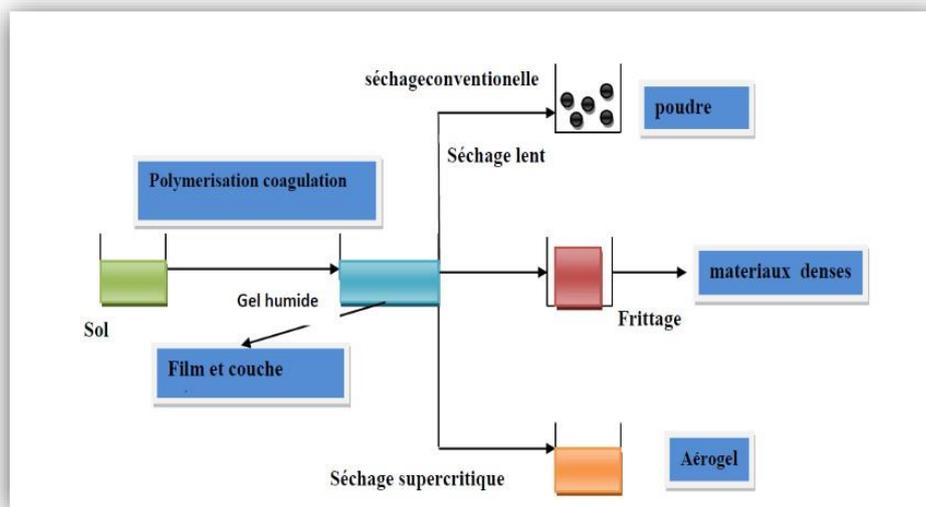
Permet un mélange homogène des éléments à l'échelle atomique.

Contrôle de la microstructure :

Offre un excellent contrôle de la taille des particules et de la porosité.

Faibles températures de traitement :

Peut être réalisée à des températures plus basses comparées à d'autres



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

### III.3. Préparation des poudres $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ et $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ :

Pour préparer nos échantillons, nous avons utilisé la méthode Sol-Gel, une technique largement employée pour synthétiser des poudres de haute pureté. Cette méthode présente l'avantage de produire des poudres très fines et homogènes, ce qui est crucial pour garantir des propriétés uniformes et contrôlées des matériaux obtenus. Le processus Sol-Gel permet également de manipuler la chimie à l'échelle moléculaire, ce qui peut conduire à des structures bien définies et à des propriétés améliorées par rapport à d'autres méthodes de synthèse.

Les précurseurs utilisés dans notre préparation sont les suivants :

Nitrates de chrome ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) : utilisés pour introduire les ions chromes dans le réseau de spinelle. Nitrates de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) : utilisés pour fournir les ions cobalt nécessaires à la formation du spinelle de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . Nitrates de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) : utilisés pour apporter les ions cuivre dans le réseau de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Urée ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) : utilisée comme agent de complexation, elle aide à stabiliser les ions métalliques en solution et facilite leur intégration uniforme dans le gel formé.

Pour la synthèse, nous avons utilisé des quantités stœchiométriques spécifiques :

- Nitrate de chrome [ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] (Sigma Aldrich, pureté 99.00%) : 5.00 g
- Nitrate de cobalt [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] (Sigma Aldrich, pureté 99.00%) : 2.91 g
- Nitrate de cuivre [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] (Sigma Aldrich, pureté 99.99%) : 2.56 g
- Urée [ $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ] (Sigma Aldrich, pureté 99.00%) : 3.96 g

Ces composés ont été dissous dans une quantité de 150 ml d'eau distillée pour obtenir une solution homogène. Cette solution a été mise sous agitation à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (gel) après environ 5 heures. Le gel obtenu a ensuite été séché dans une étuve à  $120^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

### III.4. Caractérisation des poudres préparées :

#### III.4.1. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-Vis fournit des informations importantes sur les transitions électroniques des matériaux ainsi que sur l'énergie des bandes électroniques. Pour nos mesures, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de la marque [SHIMADZU (UV-1650-PC)], dont la plage de longueurs d'onde allant de 200 nm à 900 nm. Les spectres de l'absorbance optique de nos nanoparticules de spinelle de chromite sont présentés dans les figures III.2

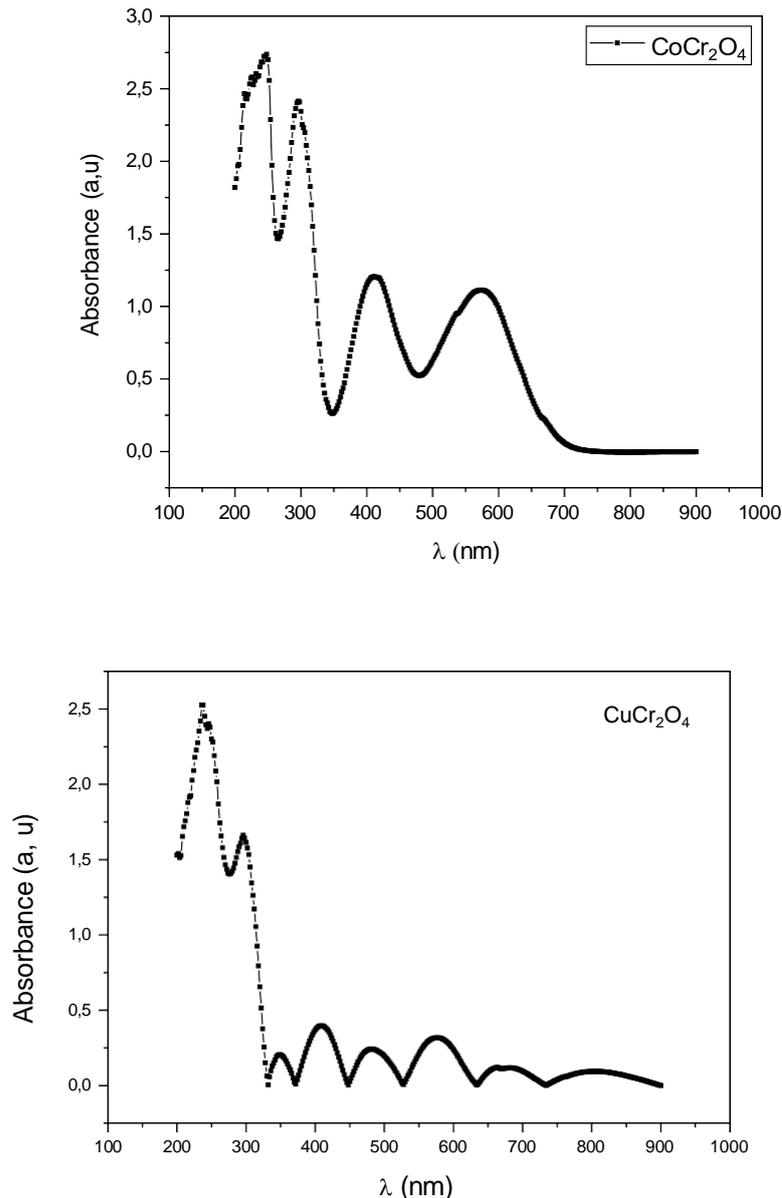


Figure III.2 : Spectres d'absorbance UV-Visible des nanoparticules  $\text{ACr}_2\text{O}_4$ ,

a) pour chromite de cobalt ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ )

b) pour chromite de cuivre ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )

L'étude des propriétés optiques des deux poudres synthétisées, la chromite de cobalt et la chromite de cuivre, a été réalisée à partir des mesures d'absorbance et de transmittance. On observe une tendance générale à la diminution de l'absorption avec l'augmentation de la longueur d'onde incidente. Les deux poudres synthétisées ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) présentent des bandes d'absorption supplémentaires dans la région de la lumière visible (550-750 nm).

Ces bandes d'absorption peuvent être attribuées à des transitions électroniques supplémentaires entre les bandes électroniques correspondant aux sites tétraédriques  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . Ces mesures permettent de déterminer les valeurs du gap optique de nos matériaux synthétisés. Ce dernier est lié à l'énergie du photon incident  $h\nu$ , comme décrit par la loi de Tauc [10, 11] :

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

$h\nu$  : Énergie des photons incidents

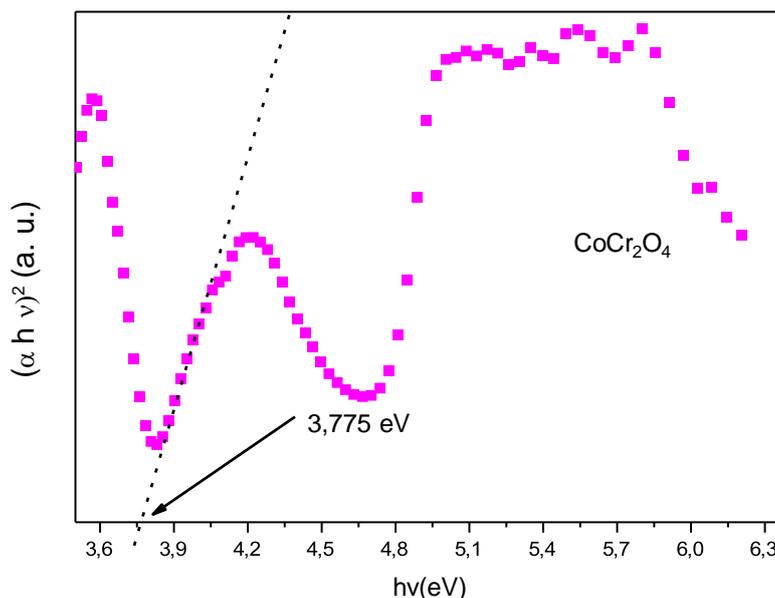
$\alpha$  : Coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )

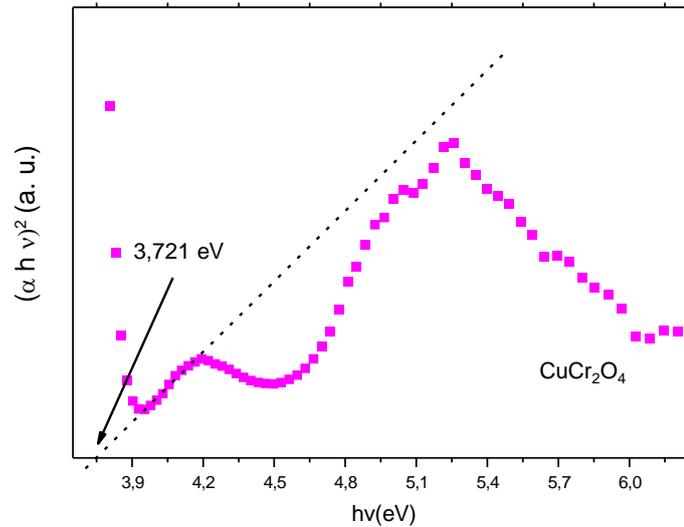
$n$  : Exposant dépendant du type de transition (directe ou indirecte)

$A$  : Constante spécifique du matériau

$E_g$  : Énergie du gap optique (eV)

Cette mesure a permis de déterminer les valeurs l'énergie du gap ( $E_g$ ) pour les deux matériaux préparé. L'énergie du gap optique est calculée en analysant la partie linéaire de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons incidents. Cette analyse est réalisée en extrapolant la droite et en trouvant son point d'interception avec l'axe des énergies, comme illustré dans la figure III.3.



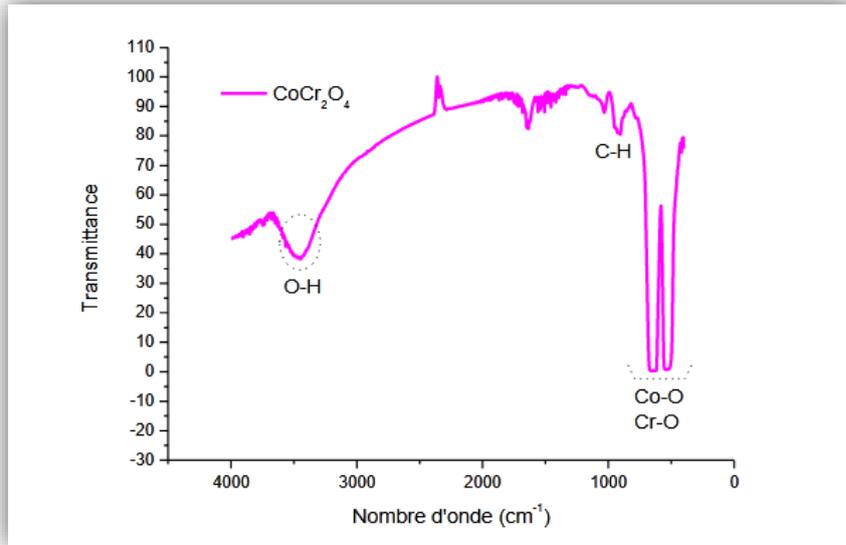


**Figure III.3 :** Détermination du gap des matériaux CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

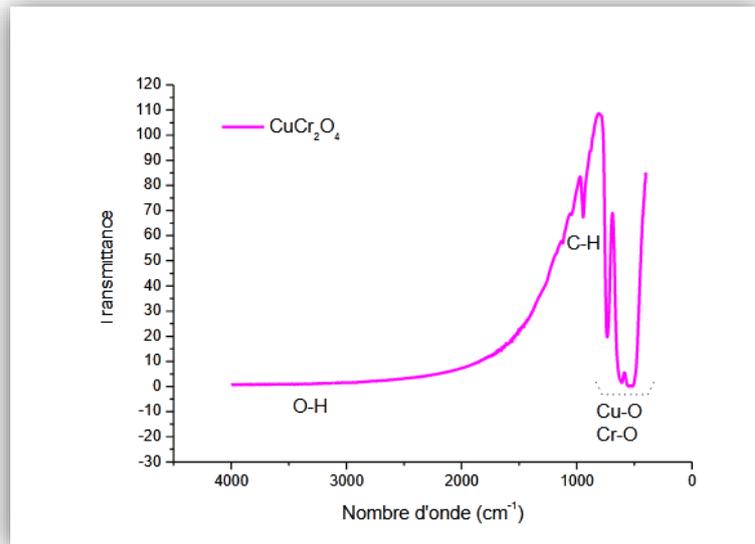
A partir de l'intersection de la partie linéaire de ces courbes avec l'axe des abscisses nous obtenons les valeurs de l'énergie de gap optique pour les deux nanoparticules. La valeur de  $E_g$  pour la chromite de cobalt (CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) égale 3.775 eV. Cette valeur est similaire à la valeur trouvée par Manjunatha et al [12], et la valeur de  $E_g$  pour la chromite de cuivre (CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) la valeur obtenue égale 3.721 eV. L'analyse UV-visible révèle que l'énergie de gap optique varie légèrement entre les deux composés, ce qui peut avoir des implications importantes pour leurs applications optoélectroniques. Une énergie de gap plus élevée dans CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pourrait indiquer une meilleure performance dans certaines applications nécessitant une bande interdite plus large.

#### III.4.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Généralement, les spectres de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT- IR) permettent d'étudier les vibrations de liaison et les groupes fonctionnels dans les matériaux. Les figures III.4 et III.5 présentent les spectres de transmission des nanopoudres synthétisées de chromite de cobalt et de chromite de cuivre, respectivement. Les spectres infrarouges en transmission ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Alpha Bruker FT- IR, couvrant une plage de longueurs d'onde de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La technique du pastillage de KBr a été utilisée, avec un mélange de 1 mg d'échantillon pour 0,3 g de KBr.



**Figure III.4 :** Spectres FTIR de spinelles de chromite



**Figure III.5 :** Spectres FTIR de spinelles de chromite métallique ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )

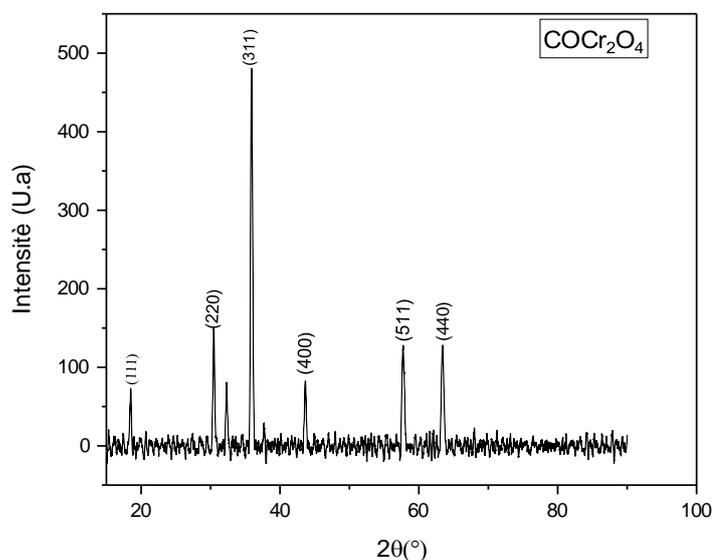
Ces spectres présentent plusieurs bandes d'absorption caractéristiques. Pour la chromite de cobalt, la bande située à  $3455\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations  $\nu\text{O-H}$  des molécules d'eau d'hydratation. Deux bandes apparaissant respectivement à environ  $430$  et  $635\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations  $\text{Co-O}$  et  $\text{Cr-O}$  [13,14]. Pour la chromite de cuivre, une bande d'intensité importante et large, située à  $3450\text{ cm}^{-1}$ , correspond aux vibrations  $\nu\text{O-H}$  de l'eau. Une bande est localisée à  $1011\text{ cm}^{-1}$  correspond  $\text{C-H}$  [15]. Enfin, deux bandes apparaissant respectivement à environ  $430$  et  $460\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations  $\text{Cu-O}$  et  $\text{Cr-O}$  [16].

#### III.4.2. Caractérisation par diffraction de rayon X :

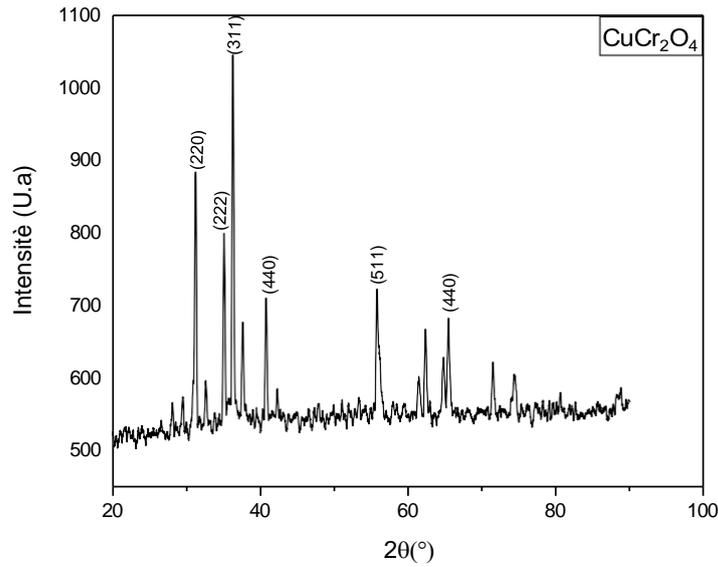
Pour la diffraction des rayons X, nous avons utilisé un diffractomètre de marque MiniFlex 600. Les rayons X ont été générés à partir d'une source de rayonnement  $\text{CuK}\alpha$ , dont la longueur

d'onde est de 1,5406 Å. Pour garantir une analyse complète et détaillée, l'angle de balayage  $2\theta$  a été réglé sur une plage allant de  $3^\circ$  à  $90^\circ$ , permettant ainsi de couvrir une vaste gamme de positions de diffraction. Le balayage a été effectué avec un pas de  $0,02^\circ$ , assurant une résolution élevée et une détection précise des pics de diffraction.

Les deux figures III.6 et III.7 présentent les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les deux échantillons  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , respectivement. Ces échantillons ont été préparés en utilisant la méthode sol-gel à température ambiante, suivie d'une calcination sous forme de poudres pendant 5 heures à  $900^\circ\text{C}$ .



**Figure III.6 :** Diffractogrammes de Rayons X d'échantillon  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  synthétisés à partir de la méthode de Sol-Gel.



**Figure III.7 :** Diffractogrammes de Rayons X d'échantillon  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  synthétisés à partir de la méthode de Sol-Gel.

La méthode sol-gel est particulièrement appréciée pour sa capacité à produire des matériaux homogènes avec des tailles de particules contrôlées. Les diagrammes de diffraction des rayons X permettent d'obtenir des informations détaillées sur la structure cristalline des échantillons. En analysant ces spectres, nous pouvons identifier les phases cristallines présentes dans les échantillons et vérifier la pureté des matériaux synthétisés. Les pics de diffraction caractéristiques révèlent les arrangements atomiques et permettent de confirmer la formation des composés désirés.

La figure III.6 présente plusieurs raies bien définies, où tous les pics correspondant à la phase spinelle de l'échantillon  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  sont indexés selon une structure cristalline cubique avec le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , et référencés dans la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Data base) sous le code 80-1668. De manière similaire, les pics pour la deuxième structure  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  sont également indexés selon une structure cristalline cubique, appartenant au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , et référencés dans la base de données JCPDS sous le code 05-0657.

#### III.4.2.a Distance inter-réticulaire (dhkl) :

La distance inter-réticulaire, notée  $d_{hkl}$ , représente la distance entre deux plans cristallographiques spécifiques dans un cristal. Cette distance est calculée pour comprendre la structure cristalline des matériaux et peut être déterminée en utilisant la loi de Bragg [9]. La loi de Bragg est formulée comme suit :

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

Où :

$n$  est l'ordre de diffraction, un entier.

$\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident (souvent des rayons X).

$d_{hkl}$  : est la distance inter-réticulaire pour les plans avec les indices de Miller  $hkl$ .

$\theta$  est l'angle d'incidence, également appelé angle de diffraction.

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

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

#### III.4.2.b Taille des grains (D) :

La méthode de Debye-Scherrer, également connue sous le nom de méthode de diffraction des rayons X, est utilisée pour déterminer la taille des cristallites dans un matériau polycristallin. Cette méthode est basée sur l'élargissement des pics de diffraction causé par la taille des cristallites. Pour le calcul en utilisant l'équation suivante [10].

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

Avec :

D est la taille moyenne des cristallites.

K est une constante de forme (souvent prise comme 0,9).

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés.

$\beta$  est la largeur à mi-hauteur (en radians) du pic de diffraction (FWHM - Full Width at Half Maximum).

$\theta$  est l'angle de diffraction.

#### III.4.2.c Paramètre de maille (a) :

Le paramètre de maille est un facteur important dans l'analyse des matériaux, car il fournit des informations essentielles sur la structure cristalline. Pour calculer ce paramètre à partir des spectres de diffraction des rayons X (DRX), nous utilisons l'équation ci-dessous, qui est dérivée de la relation entre la distance inter-réticulaire et les indices de Miller ( $hkl$ ).

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

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

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

Le volume unitaire d'une cellule cristalline est une mesure importante car il représente l'espace occupé par une seule unité répétitive du réseau cristallin. Pour une phase cubique, le volume

unitaire V de la cellule cristalline peut être calculé simplement car toutes les dimensions sont égales. La formule pour le volume unitaire d'une cellule cubique est :

$$V=a^3$$

Où a est le paramètre de maille du cube.

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

**Tableau III.1:** Les paramètres pour les deux échantillons CoCr2O4 et CuCr2O4

<b>Paramètres</b>	<b>CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>
<b>D(nm)</b>	10.80	18.00
<b>a=b(Å)=c (Å)</b>	08.102	08.018
<b>d<sub>hkl</sub>(nm)</b>	02.442	02.417
<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	580.511	662.598

Les résultats obtenus montrent que les propriétés structurales des oxydes de type Spinelle CoCr2O4 et CuCr2O4 sont influencées par la nature de l'élément chimique utilisé. Le décalage des pics de diffraction indique des différences dans les paramètres de réseau cristallin, ce qui peut être attribué à des variations dans les tailles ioniques et les interactions interatomiques. La différence de taille des cristallites suggère que le processus de cristallisation est affecté par le type d'élément dopant.

**Référence bibliographique:**

[1] G. R. Williams, A. Norquist, D. O'Hare, Formation of Second-Stage Intermediates in Anion-Exchange Intercalation Reactions of the Layered Double Hydroxide [LiAl<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O As Observed by Time- Resolved, in Situ X-ray Diffraction, Chem. Mater.,16 (2004) 975.

[2] Yann Dandeville. Analyse thermique et électrochimique de supercondensateurs carbone MnO<sub>2</sub> en milieu aqueux. Génie des procédés. Université de Nantes, 2012. Français.

[3] R. Xu, W, Pang, Q. Huo, Modern inorganic synthetic Chemistry. Elsevier.

[4] Daniel AMORIN ROSARIO, Synthèse et Recyclage de Catalyseurs Métalodendritiques par leur Greffage sur des Nanoparticules Magnétiques, L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1,2009.

[5] <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-software>

[6] H. Ryu, B.K. Singh<sup>1</sup>, K.S. Bartwal, Effect of Sr substitution on photoluminescent properties of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Physica B 403 (2008) 126–130.

[7] M.A. Rodri'guez, C.L. Aguilar, M.A. Aghayan, Solution combustion synthesis and sintering behavior of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ceramics International 38 (2012) 395–399.

- [8] B.D. Cullity, J.W. Weymouth, Elements of X-ray diffraction, Am. J. Phys. 25 (6) (1957) 394–395.
- [9] V. Singh, Jun-Jie Zhu, M.K. Bhide, V. Natarajan, Synthesis, characterisation and luminescence investigations of Eu activated CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor, Optical Materials 30 (2007) 446–450.
- [10] L. Mustafa, S. Anjum, S. Waseem, R. Zia, R. Choudhry, S. M. Ramay, A. Mahmood, S. Atiq, and S. U.D. Khan, Investigation of Structural, Magnetic, and Optical Properties of ZnO Codoped with Co and Cd, Adv. Cond. Matter Phys. Vol. 2014, ID 362864.
- [11] Tauc, J. Amorphous and Liquid Semiconductors; Plenum Press: New York, 1974; 171 pp
- [12] K. Manjunatha, V. Jagadeesha Angadi, K. M. Srinivasamurthy, Shidaling Matteppanavar, Vinayak K. Pattar, U. Mahaboob Pasha Exploring the Structural, Dielectric and Magnetic Properties of 5 Mol% Bi<sup>3+</sup>- Substituted CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 33,18 (2020)
- [13] M.B. Mohamed, A.M. Wahba, Structural, magnetic, and elastic properties of nanocrystalline Al-substituted Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite, Ceram. Int. 40 (2014) 11773-11780,
- [14] T. Tatarchuk, N. Paliychuk, M. Pacia, W. Kaspera, W. Macyk, A. Kotarba, B.F. Bogacz, A.T. Pełdziwiatr, I. Mironyuk, R. Gargula, P. Kurzydło, A. Shyichuk, Structure-redox reactivity relationships in Co<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: the role of stoichiometry, New J. Chem. 43 (2019) 3038-3049
- [15] A. Baoum, M. S. Amin, R. M. Mohamed Development of CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite adopting decoration with polyaniline for acridine orange dye degradation Applied Nanoscience, 10, 1501–1510, (2020)
- [16] Reza Peymanfar and Niloofar Khodamoradipoor Preparation and Identification of CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Investigation of Its Microwave Absorption Characteristics at X-Band Frequency Using Silicone Rubber Polymeric Matrix Proceedings (2018) 2, 1156.

# Conclusion générale

### **Conclusion générale:**

Dans ce mémoire de Master, nous avons élaboré et étudié l'influence d'un élément chimique A sur les propriétés structurales et optiques des oxydes de type spinelle  $ACr_2O_4$ . La préparation de nos échantillons a été réalisée en utilisant la méthode sol-gel, une technique bien connue pour sa capacité à produire des poudres extrêmement fines et homogènes. Cette méthode de synthèse offre plusieurs avantages, notamment un meilleur contrôle de la stœchiométrie et de la pureté des produits finaux.

La caractérisation des échantillons a été effectuée à l'aide de plusieurs techniques expérimentales, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie UV-visible. La diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure cristalline et la taille des cristallites. La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour identifier les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels présents dans les échantillons, tandis que la spectroscopie UV-visible a permis d'étudier les propriétés optiques, telles que l'absorption et la transmission de la lumière.

Nos résultats montrent que l'ajout de différents éléments chimiques dans la structure spinelle a un impact significatif sur les propriétés structurales et optiques des matériaux. Ces informations sont importantes pour le développement de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques pour des applications dans divers domaines, tels que l'optoélectronique, la catalyse et les dispositifs de stockage d'énergie.

D'après les résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

L'étude par diffraction des rayons X (DRX) a montré que les phases présentes dans les spinelles  $CoCr_2O_4$  et  $CuCr_2O_4$  sont cristallines cubique. Les pics de diffraction sont intenses et très étroits pour  $CoCr_2O_4$ , suggérant une excellente cristallinité de la poudre. Ces résultats indiquent une structure bien définie et homogène pour les échantillons synthétisés.

Pour étudier les propriétés optiques des poudres, nous avons utilisé la technique de la spectroscopie UV-visible. Le gap optique, qui est une mesure de la bande interdite d'énergie, a été déterminé à partir des spectres d'absorption. Pour  $CoCr_2O_4$ , la valeur obtenue est de 3.775 eV, tandis que pour  $CuCr_2O_4$ , elle est de 3,721 eV. Ces valeurs sont indicatives des propriétés électroniques des matériaux, suggérant qu'ils peuvent être adaptés à diverses applications optoélectroniques.

Les spectres infrarouges (IR) obtenus pour les deux structures ( $CuCr_2O_4$  et  $CoCr_2O_4$ ) montrent une large bande entre  $3100\text{ cm}^{-1}$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux liaisons (O-H) de la molécule d'eau. Cette bande est typique de la présence de groupes hydroxyles, ce qui peut être dû à l'absorption d'eau par les échantillons ou à la présence de groupes hydroxyles dans la structure des matériaux. De plus, les spectres IR permettent d'identifier d'autres groupes

## *Conclusion générale*

---

fonctionnels et de mieux comprendre la composition chimique et les interactions présentes dans les échantillons.

## **Résumé :**

Ce travail porte sur la synthèse, par la technique Sol-Gel, ainsi que sur la caractérisation et l'optimisation des performances des oxydes mixtes de type spinelle de formule  $ACr_2O_4$  avec  $A = Co$  et  $Cu$ . La caractérisation des matériaux préparés a été effectuée par trois méthodes : La spectroscopie UV-visible, qui permet de calculer les valeurs du gap optique. La diffraction des rayons X (DRX), qui a confirmé la structure cristalline des deux composés. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), qui fournit des informations détaillées sur la nature des liaisons chimiques présentes dans les différents matériaux. Les résultats obtenus ont montré que les échantillons préparés présentent une bonne cristallinité, confirmée par des pics de diffraction intenses et étroits. Les mesures de spectroscopie UV-visible ont révélé des valeurs de gap optique de 3.775 eV pour  $CoCr_2O_4$  et de 3.721 eV pour  $CuCr_2O_4$ , indiquant un potentiel pour des applications optoélectroniques.

La spectroscopie FT-IR a mis en évidence la présence de bandes caractéristiques des liaisons

A-O, confirmant la pureté et la composition des matériaux synthétisés.

**Mots-clés :**  $CoCr_2O_4$ ,  $CuCr_2O_4$ , Sol-Gel, diffraction des rayons X, absorption optique