

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun - Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par
KASSI KHEIRRA

Pour obtenir le diplôme de
Master

Filière Physique
Spécialité : Physique des Matériaux

Thème :

**Etude de l'influence du dopage des ions du chrome (Cr^{3+})
sur les propriétés physiques de l'aluminate de zinc
(ZnAl_2O_4)**

Soutenu le : 24/06/2020

Devant le jury :

Mr. B. Benrabah
Mr. A. Larabi
Mr. A. Kadari

Prof
MCB
Prof

Président
Examineur
Encadrant

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2019/2020

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes adorables parent : Ma mère et Mon père.

pour leurs Sacrifices.

A mon mari : Makhlouf lamri

Qui m'ont toujours encouragé durant ces années d'études

A mes sœurs : « Habiba ,Hassiba ,Zahira, Aicha , Maissa» .

A mes meilleurs amis «Assma, Imen, Houda ,Karima, djihed ,sarah,selma »

A mes frères : « Houari ,Sofien, Mohamed ».

A mes nièces : «Belkis ,Tasnim ,Haitham ,Isaak, Meriem, mohamed ,Ghoufran»

A mon encadreur : « KADARI Ahmed »

A tout la famille : « Kassi».

A tout la famille: « Lamri».

A tous ce qui m'ont chers.

A tout la promotion :«Physique des matériaux ».

A tous les professeurs qui m'ont enseigné

Remerciements

Je commence par remercier et rendre grâce à dieu pour m'avoir donné

le courage et la volonté pour entamer ce travail

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur

Mr: KADARI AHMED, pour ses précieux

Conseils et son aide durant toute la période du travail.

Nos vifs remerciements vont également à l'égard

des membres du jury Mr: BENRABAH.B, Mr: A. LARABI,

Pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant

D'examiner et d'évaluer notre travail.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes

Qui ont participé de près ou de loin

À la réalisation de ce travail.

Table de matière

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur le ZnAl₂O₄	
I.1. Introduction.....	2
I.2. Le ZnAl ₂ O ₄	3
I.3. Applications du ZnAl ₂ O ₄	3
I.4. Propriétés physico-chimiques du ZnAl ₂ O ₄	5
I.4.1. Propriétés structurales du ZnAl ₂ O ₄	5
I.5. Les défauts cristallins	6
I.5.1. Introduction	6
I.5.2. Défauts de réseau	6
I.5.2.1. Définition	6
I.5.3. Les défauts ponctuels	7
I.5.3.1. La lacune	7
I.5.3.2. L'interstitiel.....	7
I.5.3.3. Anti-site.....	7
I.5.4. Défauts linéaires.....	9
I.5.4.1. Dislocation	9
I.5.4.2. Dislocation en coins	9
I.5.4.3. Plan de glissement	9
I.5.4.4. Dislocation en vis	10
I.6. Le dopage des semi-conducteurs	10
I.6.1. Le dopage de type N.....	11
I.6.2. Le dopage de type P.....	12
Chapitre II : Préparation du ZnAl₂O₄	
II.1. Introduction.....	13
II.2. Procédé Sol-gel.....	13

II.2.1. Principaux états du système lors de la transition Sol-gel	13
II.2.2. Réactions mises en jeu lors d'une synthèse Sol-gel	15
II.2.2.1. Réaction d'hydrolyse	15
II.2.2.2. Réaction de condensation	15
II.2.2.3. La transition sol-gel	15
II.2.3. Facteurs influençant la cinétique des réactions	17
II.2.4. Traitement thermique	17
II.2.4.1. Séchage évaporatif	17
II.2.4.2. Autres types de séchages	18
II.2.4.3. Calcination	18
II.2.5. Avantages et inconvénients du Sol-gel	18
II.3. Techniques de caractérisations	19
II.3.1. Spectrophotomètre UV-Visible	19
II.3.1.1. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible	19
II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)	20
II.3.2.1. Principe de la méthode	21
II.3.3. Spectroscopie FT-IR	21
II.3.3.1. Principe	22

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	23
III.2. Synthèse d'aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$).....	23
III.2.1. Préparation de la solution du $ZnAl_2O_4$	23
III.2.2. Obtention du $ZnAl_2O_4$ sous forme de poudre	23
III.2.3. Préparation des échantillons dopés Cr^{3+}	23
III.2.4. Protocole d'élaboration	24
III.3. Caractérisation des échantillons obtenus	25

III.3.1. Spectroscopie UV-Visible	25
III.3.1.1. Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde	25
III.3.1.2. Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie	26
III.3.1.3. Détermination expérimentale du gap optique (E_g)	27
III.3.2. Diffraction de rayons X	29
III.3.2.1. Calcul de la taille de particules	31
III.3.3. Spectroscopie FT-IR	31
III.3.3.1. Variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde	31
Conclusion générale	34
Références bibliographiques	35

Liste des figures

- Figure I-1** Domaine d'application de ZnAl_2O_4
- Figure I-2** Maille élémentaire du ZnAl_2O_4 .
- Figure I-3** Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.
- Figure I-4** Exemples d'associations de défauts ponctuels: défaut de Schottky (lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion).
- Figure I-5** Dislocation en coins.
- Figure I-6** Dislocation en vis.
- Figure I-7** Semi-conducteur extrinsèque type N.
- Figure I-8** Semi-conducteur extrinsèque type P.
- Figure II-1** Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.
- Figure II-2** Evolution de la viscosité de la solution du gel en fonction du temps.
- Figure II-3** Diagramme binaire d'un corps pur.
- Figure II-4** Schéma de principe du spectrophotomètre.
- Figure II-5** Chambre de Debye – Scherrer.
- Figure II-6** Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.
- Figure III-1** Protocole d'élaboration du ZnAl_2O_4 pur et dopés.
- Figure III-2** Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceau.
- Figure III-3** Superposition des spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour ZnAl_2O_4 pur et dopés par différentes concentrations des ions Cr^{3+} .
- Figure III-4** Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour: ZnAl_2O_4 pur et dopé par différents concentrations des ions de chrome (Cr^{3+}).
- Figure III-5** Tracés de la densité optique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$).
- Figure III-6** Variation du gap optique en fonction de la concentration des ions Cr^{3+} .

Figure III-7 Diffractogrammes RX d'aluminate de zinc ZnAl_2O_4 pur et $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (5%).

Figure III-8 Diffractomètre RX MiniFlex600 W (Rigaku).

Figure III-9 Spectrophotomètre SHIMADZU FT-IR-8400 μ .

Figure III-10 Variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde (σ) pour le ZnAl_2O_4 pur et $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (5%).

Liste des tableaux

Tableau I-1 Propriétés cristallographiques du ZnAl_2O_4 .

Tableau 1-2 Constantes physico-chimiques du ZnAl_2O_4 .

Tableau III-1 Valeurs du gap optique calculées à partir de l'équation de Tauc.

Tableau III-2 Paramètres cristallographiques calculés à partir du spectre DRX.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Graduation, Département de Physique, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université Ibn Khaldoun – Tiaret.

L'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4) est un spinelle de formule générale $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$, où A et B représentent les ions divalents (A^{2+}) et trivalents (B^{3+}) respectivement. Il est connu sous le nom de la gahnite ou également le spinelle de zinc. Le ZnAl_2O_4 est un matériau semi-conducteur caractérisé par une large bande interdite : $E_g \sim 3,8 \text{ eV}$ [1-2]. Ce dernier est connu depuis plusieurs années à cause de leurs vastes applications dans divers domaines de la physique particulièrement et dans l'industrie généralement. Il est caractérisé par une grande stabilité chimique et thermique et haute résistance mécanique.

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées pour synthétiser une matrice d'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4) pur et dopé tels que : le procédé Sol-gel, la méthode de co-précipitation et la méthode de combustion de solutions. Parmi les différentes méthodes de synthèse citées ci-dessus, dans ce travail notre choix est opté sur le procédé Sol gel qui est l'une des techniques les plus utilisées pour préparer des oxydes métalliques à différents formes (poudres, couche minces et fibres). Différente techniques de caractérisation tels la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X, ont été utilisées pour extraire l'ensemble de propriétés physico-chimiques des échantillons synthétisés.

L'objectif de notre travail consiste à synthétiser par le procédé Sol-gel des poudres d'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4) pures et dopées par différentes concentrations des ions du chrome (Cr^{3+}) ; pour voir l'influence du dopage du chrome sur les propriétés physico-chimiques d'aluminate de zinc.

Le présent manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités théoriques sur l'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4), ces applications et quelques propriétés physiques (optiques, électriques) de ce matériau.

Dans le deuxième chapitre, nous allons présenter un aperçu théorique sur la méthode qui sera utilisée pour synthétiser nos échantillons qui est le procédé Sol-gel ainsi que des généralités sur les principes de fonctionnement des différents appareils utilisés pour caractériser nos échantillons.

Dans le troisième chapitre nous présenterons le protocole d'élaboration de nos échantillons, l'ensemble de résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs l'interprétation physique.

La conclusion générale synthétisé les principaux apports de ce mémoire.

CHAPITRE - I

**Généralités sur l'aluminate de zinc
(ZnAl_2O_4)**

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter un aperçu théorique sur l'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4), leurs vaste applications ainsi que leurs propriétés physico-chimiques (optiques, électriques, luminescentes, ...etc.).

I.2. L'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4)

Le ZnAl_2O_4 est un spinelle de formule générale $(A)[B]_2\text{O}_4$, où A et B représentent les ions divalents (A^{2+}) et trivalents (B^{3+}) respectivement [3-4]. Il est connu sous le nom de la Gahnite ou également le spinelle de zinc. Le ZnAl_2O_4 est un matériau semi-conducteur caractérisé par une large bande interdite : $E_g \sim 3,8 \text{ eV}$ [1-2].

I.3. Applications du ZnAl_2O_4

A cause de leur large bande interdite ($E_g = 3,8 \text{ eV}$), l'aluminate de zinc est utilisé dans l'élaboration des différents dispositifs optoélectroniques, la fabrication des revêtements antithermiques et la fabrication des revêtements optiques [1-5].

Il est aussi utilisé comme un meilleur catalyseur dans le domaine des catalyses [6]. Il a également été extensivement employé dans la condensation d'hydrogénative des alcools normaux et dans la mutilation des composés phénoliques [7]. Les nanoparticules d'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4) ont également été employées comme catalyseur pour l'oxydation de l'alcool benzyle avec une efficacité de conversion de 85 contre 60 %. [8]. Les alliages $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ sont essentiellement utilisés pour fabriquer des capteurs à gaz toxiques, polluants et combustibles [9].

Le ZnAl_2O_4 possède des propriétés électriques et thermo-mécaniques excellentes cette propriétés en fait un candidat idéal pour diverses technologies des applications comme, la dosimétrie [10], les biomatériaux [11], capteur [12], bioimagerie des cellules cancéreuses [13], laser [14].

L'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4) a un très grand intérêt en tant qu'un matériau luminescent. Les films minces à base du ZnAl_2O_4 sont très utilisés dans les écrans plats électroluminescents [15-16] et panneaux d'affichage couleur à écran plasma [15].



catalyseur



Biocapteur



Les implants dentaires



**les écrans plats
électroluminescents**

Figure I-1 : Domaine d'application de $ZnAl_2O_4$.

I.4. Propriétés physico-chimiques du ZnAl_2O_4

I.4.1. Propriétés structurales du ZnAl_2O_4

L'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4) se cristallise dans le système cubique. La maille élémentaire de la structure cristalline de ce spinelle comporte 32 anions O^{2-} disposée en un sous réseau de bravais cubique à faces centrées (CFC) [3-4].

A l'intérieur de ce réseau d'anions, les cations ont 64 interstices sites tétraédriques (A) et 32 octaédriques [B], dont 8 sites tétraédriques et 16 octaédriques seulement sont occupés par les cations A^{2+} et B^{3+} , respectivement [3-4]. Les choix conventionnels pour l'origine de la maille élémentaire dans les spinelles sont soit à la position du site de cation-A ou bien à celle de lacune octaédrique reportés par Sickafus et al. (1999) [17], c'est la plus petite maille cubique multiple qui peut décrire la structure. Elle contient 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 . Puisque la maille élémentaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes AB_2O_4 et elle n'est pas commode pour décrire la structure [18].

La figure I-2 représente la maille élémentaire du ZnAl_2O_4 .

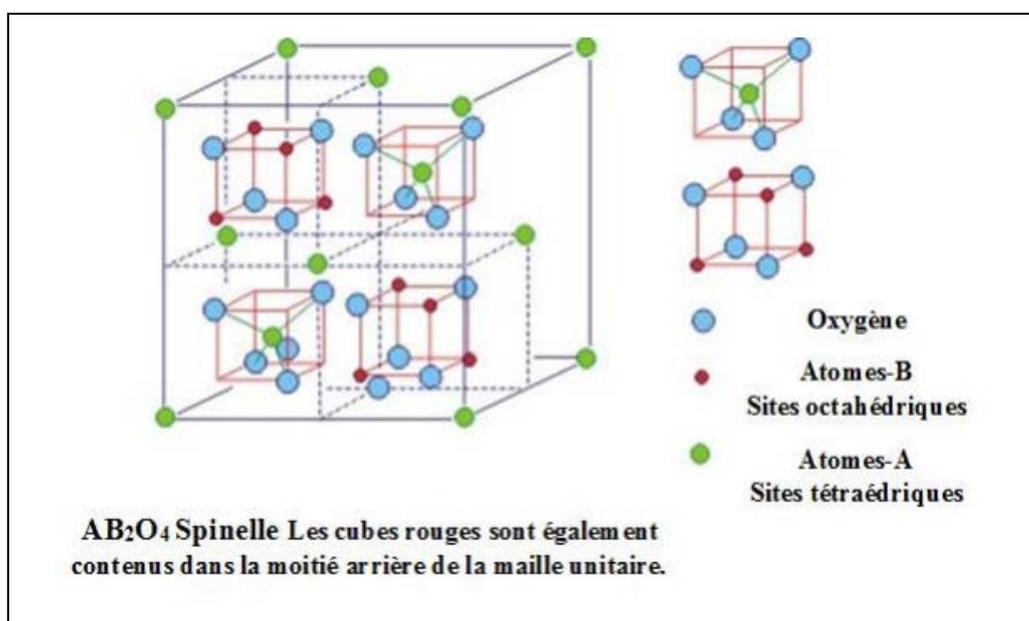


Figure I-2 : Maille élémentaire du ZnAl_2O_4 [19].

Des propriétés cristallographiques ainsi que quelques constantes physico-chimiques d'aluminat de zinc (ZnAl_2O_4) sont récapitulés respectivement dans les tableaux I-1 et I-2.

Nom	Composition Chimique	Système	Z	Paramètre de maille
Gahnite	ZnAl_2O_4	Cubique	8	$a = 8,062 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tableau I-1 : Propriétés cristallographiques du ZnAl_2O_4 [20].

Nom	Masse moléculaire (g/mol)	Densité ou masse volumique (g/cm ³)	Conductivité électrique σ (s.cm ⁻¹)
Gahnite	183,34	4,58	10^{-6}

Tableau I-2 : Quelques constantes physico-chimiques du ZnAl_2O_4 [20].

I.5. Les défauts cristallins

I.5.1. Introduction

L'imperfection du cristal se manifeste sous une multitude de formes chimiques ou physiques. Même peu visibles et très minoritaires, les défauts jouent un rôle majeur dans des propriétés aussi diverses que la plasticité et la conductivité.

I.5.2. Défauts de réseau

I.5.2.1. Définition

Région d'un cristal ou la structure idéale de périodicité spatiale rigoureuse est perturbée par divers accidents (lacunes, dislocations, sites interstitiels, etc.) [21]

Remarque

Le type de défaut et sa fréquence dans un cristal, déterminent les modifications des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques et optiques du solide.

Les défauts de structure couramment rencontrés dans les cristaux sont: [22]

- Les défauts ponctuels sont de l'ordre de grandeur du volume d'un atome.
- Les défauts linéaires ou dislocations sont des perturbations de la structure du cristal situées le long d'une ligne d'atomes ou d'une rangée réticulaire.
- Les défauts bidimensionnels ou défauts plans mettent principalement en jeu des imperfections comme celles situées à l'interface séparant deux cristaux.

Dans ce chapitre, nous nous limiterons à l'étude des défauts qui ont au moins une dimension qui est de l'ordre de grandeur de la dimension des atomes.

I.5.3. Les défauts ponctuels

Il existe plusieurs types de défauts ponctuels comme la lacune, les atomes interstitiels ou encore les impuretés chimiques.

I.5.3.1. La lacune

La lacune correspond à l'absence d'un atome sur un site normalement occupé.

I.5.3.2. L'interstitiel

Les atomes interstitiels sont des atomes positionnés entre les atomes du réseau. La présence d'impuretés chimiques se rapporte à la présence d'atomes étrangers au réseau cristallin, en position interstitielle ou en substitution.

I.5.3.3. Anti-site

Dans le cas d'un cristal avec plusieurs types d'atomes, le remplacement d'un atome par un atome d'un autre type dans le réseau est appelé défaut anti-site.

La figure ci-dessous (Figure I-3) montre les différents types de défauts ponctuels que l'on peut trouver dans un réseau cristallin constitué de deux types d'atomes A et B.

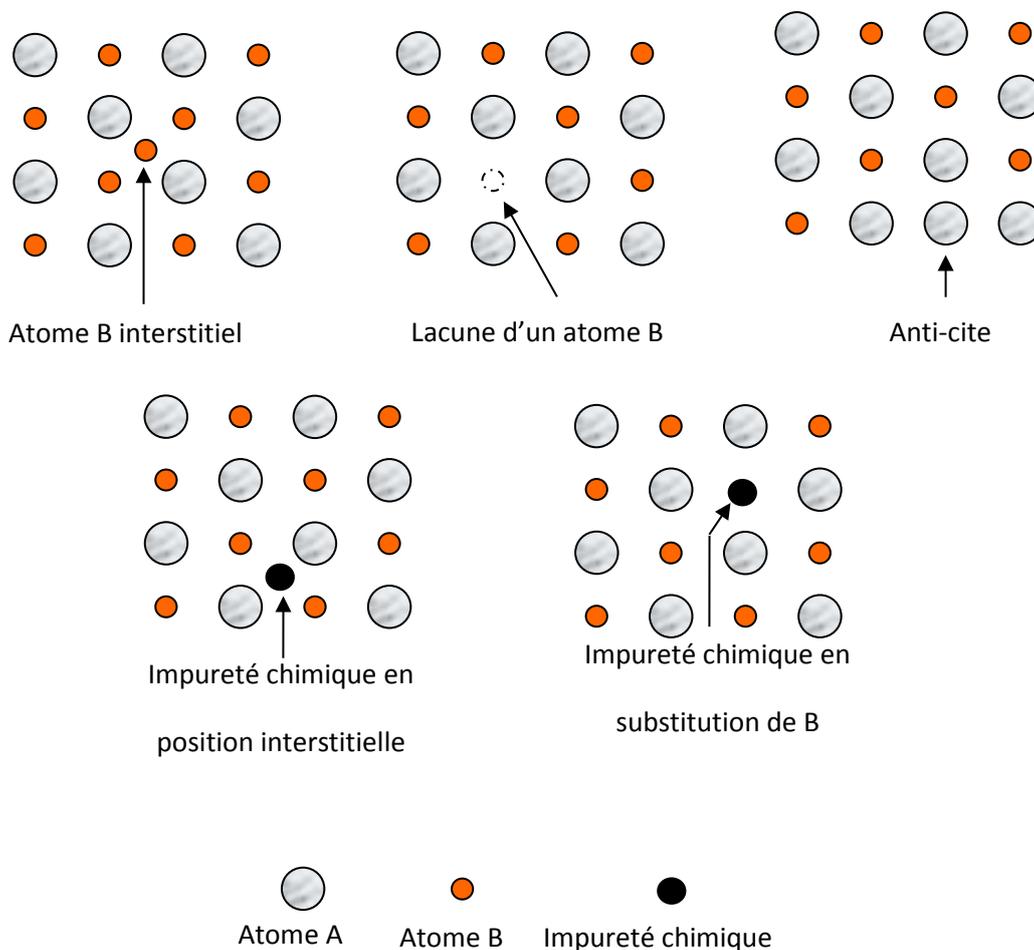


Figure I-3 : Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.

Les associations de défauts ponctuels dans un réseau cristallin sont possibles (Figure I-4). Dans le cas d'un cristal ionique on peut ainsi trouver l'association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique. Cette association est connue sous le nom de défaut de Schottky.

Le défaut de Frenkel correspond au déplacement d'une espèce du réseau cristallin de son site vers une position interstitielle. Il s'agit donc d'une association d'une espèce cristalline en position interstitielle et de la lacune associée.

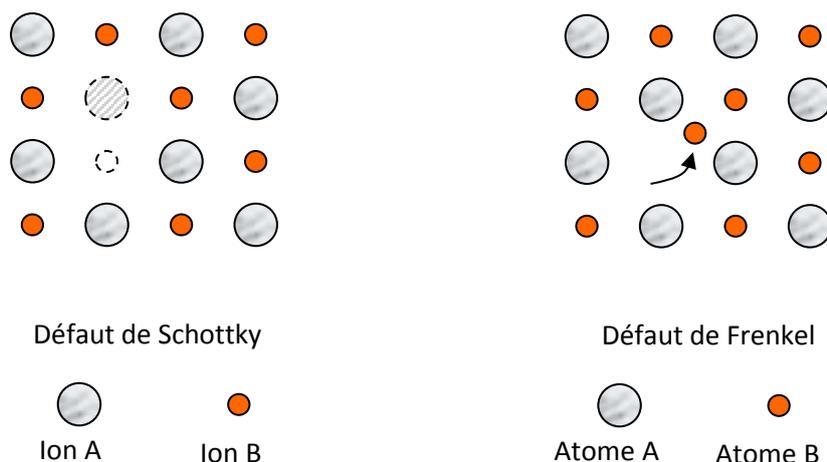


Figure I-4 : Exemples d'associations de défauts ponctuels: défaut de Schottky (lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion).

I.5.4. Défauts linéaires

I.5.4.1. Dislocation

Déplacement de plans réticulaires essentiellement par translation d'une région du cristal définie par le vecteur de Burgers (le vecteur qui caractérise l'amplitude, la direction et le sens du déplacement des atomes de la dislocation). [22]

I.5.4.2. Dislocation en coins

Un plan réticulaire se termine en forme de coin, le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation. [22]

Remarque

Si les forces de liaisons n'ont pas de direction privilégiée, de faibles tensions externes peuvent provoquer des dislocations.

I.5.4.3. Plan de glissement

Un plan réticulaire suivant lequel deux parties du cristal peuvent glisser l'une par rapport à l'autre. [22]

Remarque

Dans les dislocations en coins, la direction de glissement est perpendiculaire à la ligne de dislocation (symbole \perp).

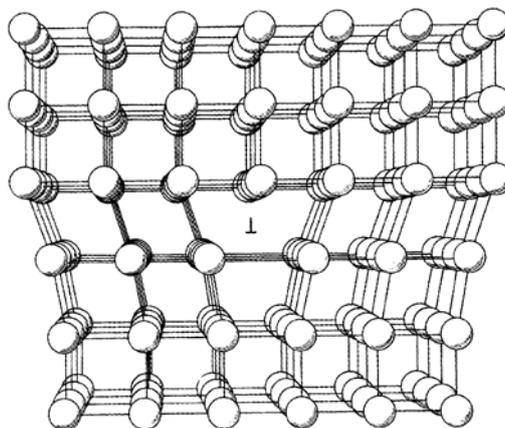


Figure I-5 : Dislocation en coins.

I.5.4.4. Dislocation en vis

Le vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de dislocation. On peut décrire la dislocation en vis de la façon suivante : un cristal est entaillé partiellement, puis un cisaillement, parallèle à l'entaille, se produit sur une distance atomique. Le réseau cristallin est déplacé d'un plan réticulaire vers le suivant parallèlement à la ligne de dislocation [22].

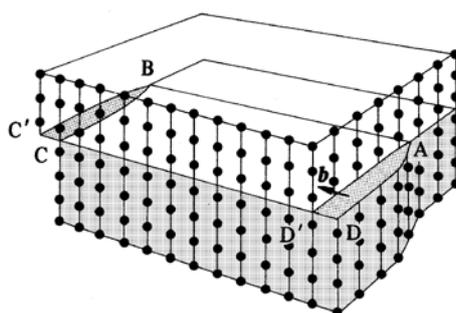


Figure I-6 : Dislocation en vis.

I.6. Le dopage des semi-conducteurs

Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité. Les

propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous.

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous.

Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initiale.

Il existe deux types de dopage

I.6.1. le dopage de type N

Le dopage de type N consiste à augmenter la densité en électrons dans le semi-conducteur. Pour ce faire, on inclut un certain nombre d'atomes riches en électrons dans le semi-conducteur. par exemple, dans un cristal de silicium (Si), chaque atome de silicium a quatre électrons de valence ; chacun de ces électrons formant une liaison covalente avec un électron de valence d'un des quatre atomes voisins. Pour doper ce cristal de silicium en N, on y insère un atome ayant cinq électrons de valence, comme ceux de la colonne V (VA) de la table périodique : le phosphore (P), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb).

Cet atome incorporé dans le réseau cristallin présentera quatre liaisons covalentes et un électron libre. Ce cinquième électron, qui n'est pas un électron de liaison, n'est que faiblement lié à l'atome et peut être facilement excité vers la bande de conduction. Aux températures ordinaires, quasiment tous ces électrons le sont. Comme l'excitation de ces électrons ne conduit pas à la formation de trous dans ce genre de matériau, le nombre d'électrons dépasse de loin le nombre de trous. Les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous des porteurs minoritaires. Et parce que les atomes à cinq électrons ont un électron supplémentaire à « donner », ils sont appelés atomes donneurs. La Figure I-7 représenté un exemple de semi-conducteur extrinsèque type N

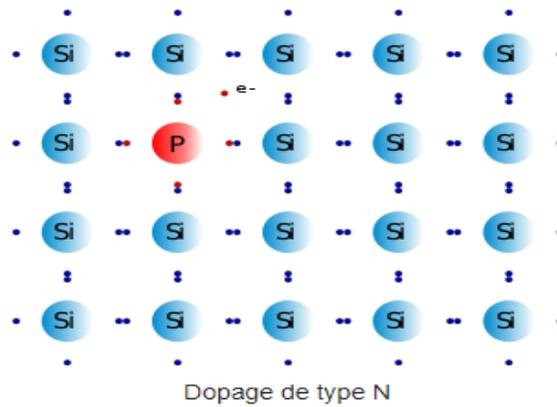


Figure I-7 : Semi-conducteur extrinsèque type N.

I.6.2. Le dopage de type P

Le dopage de type P consiste à augmenter la densité en trous dans le semi-conducteur. Pour le faire, on inclut un certain nombre d'atomes pauvres en électrons dans le semi-conducteur afin de créer un excès de trous. Dans l'exemple du silicium, on inclura un atome trivalent (colonne III du tableau périodique), généralement un atome de bore. Cet atome n'ayant que trois électrons de valence, il ne peut créer que trois liaisons covalentes avec ses quatre voisins créant ainsi un trou dans la structure, trou qui pourra être rempli par un électron donné par un atome de silicium voisin, déplaçant ainsi le trou.

Quand le dopage est suffisant, le nombre de trous dépasse de loin le nombre d'électrons. Les trous sont alors des porteurs majoritaires et les électrons des porteurs minoritaires.

La Figure I-8 représenté un exemple de semi-conducteur extrinsèque type p.

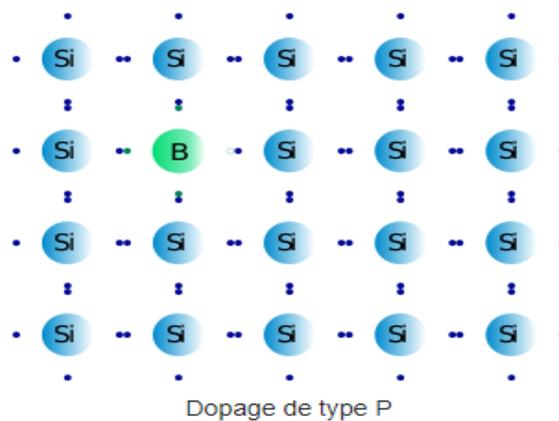


Figure I-8 : Semi-conducteur extrinsèque type P.

Chapitre II

Mode d'élaboration
et techniques de
caractérisation

II.1. Introduction

l'aluminate de zinc est un spinelle de formule générale $(A)[B]_2O_4$, il peut être synthétisé par différentes techniques de la chimie. Parmi ces techniques nous avons le procédé Sol gel. Cette dernière est la méthode classique la plus utilisée pour produire une grande variété d'oxydes sous différentes formes (poudre ou films minces). Après la synthèse il est nécessaire de caractériser le matériau élaboré. Pour cette raison plusieurs techniques de caractérisation seront par la suite utilisées, ces investigations nous a permis de voir les différentes propriétés physico-chimiques de nos échantillons obtenus.

Dans ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur le procédé Sol gel utilisé pour élaborer les poudres d'aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$) puis nous présenterons l'ensemble de techniques de caractérisation utilisées pour caractériser les échantillons synthétisés.

II.2. Le procédé Sol-gel

La technique Sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications [23].

- **Le sol** : est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 nm et 100 nm.

- **Le gel** : est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition Sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique [24].

II.2.1. Principaux états du système lors de la transition Sol gel

La première étape c'est l'adjonction d'eau (1) qui consiste à hydrolysés et/ou condensés de sols (a) (solution liquide d'alcoxydes métalliques ou de sels métalliques partiellement dissous dans un solvant) ou il se forme des polymères en solutions (b) de cela la viscosité augmente jusqu'à l'obtention d'un gel (c), puis ce gel vieillit (3) par greffages successifs son

maillage devient plus dense ou les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement (d). Ensuite on utilise diverses méthodes de séchage :

- ❖ Séchage à des conditions douces (4), il durcit en se compactant pour former d'un xérogel (e).
- ❖ Séchage à des conditions supercritiques (5) (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact aéro-gel (f). À partir de sol il est possible de former des films de xérogels en couches minces (6 et 7) (par exemples les techniques de spin-coating ou dip-coating) (h) [25].

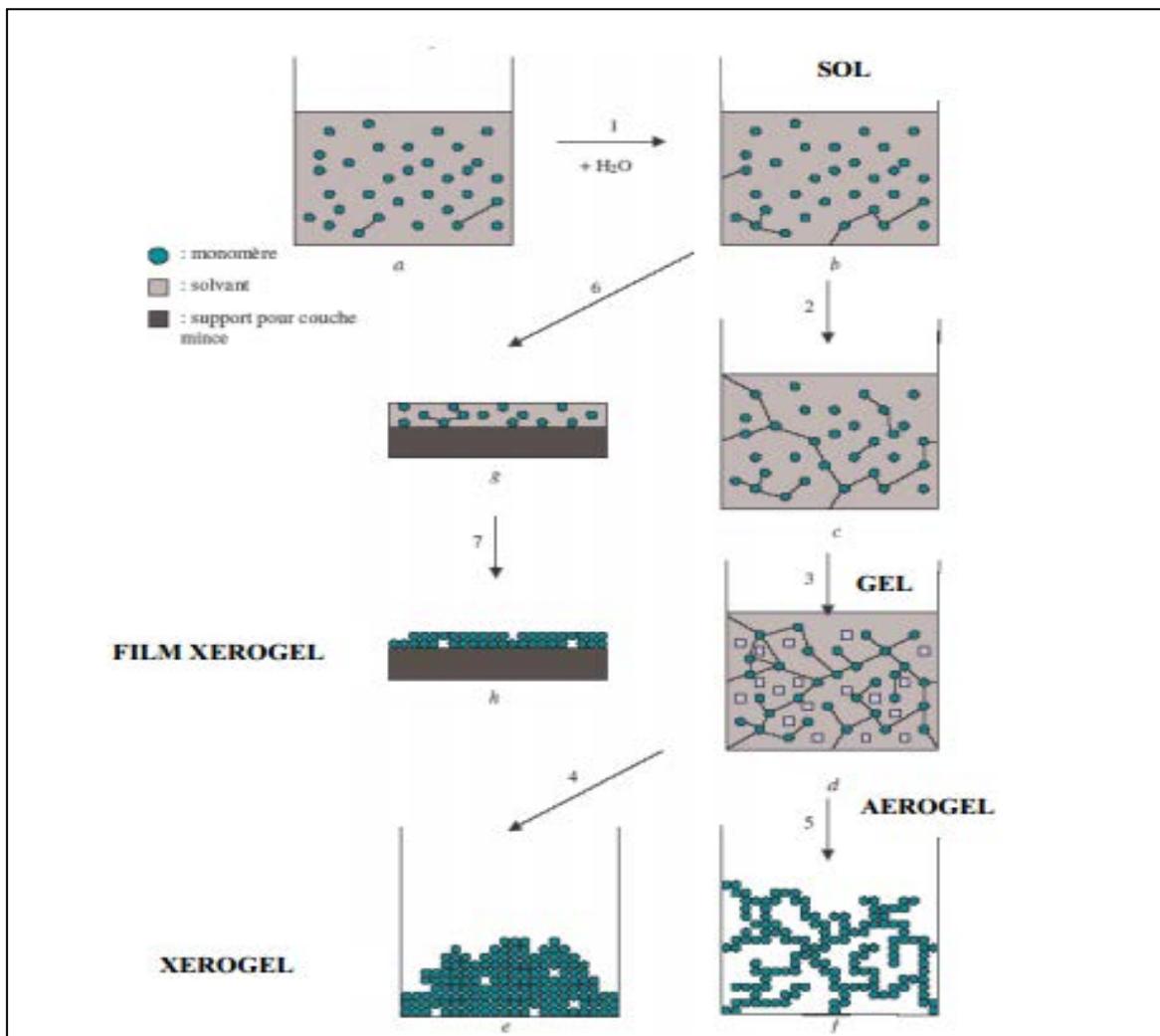


Figure II-1 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel [25].

II.2.2. Réactions mises en jeu lors d'une synthèse Sol-gel [26]

Le procédé sol gel repose sur deux réactions :

- L'hydrolyse
- La condensation

II.2.2.1. Réaction d'hydrolyse

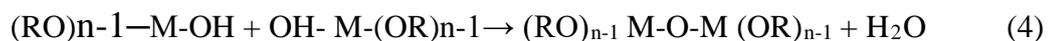
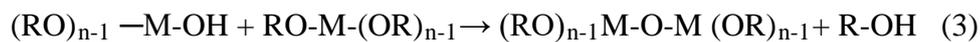
Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements $-OR$ doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles $-OH$:



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ à un ligand $-OR$. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation.

II.2.2.2. Réaction de condensation

Les groupements $-OH$ générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts $M-O-M$:



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n 'augmente pas sa coordinance.

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

II.2.2.3. La transition Sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes de polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas.

Au cours de l'avancement des réactions de l'hydrolyse et de la condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique la taille du récipient).

La viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas Le passage par ces états intermédiaires sol et gel permet de mettre en forme le matériau final selon l'application à laquelle on le destine : poudres, fibres, films minces ou encore matériaux massifs. infini appelé "fraction gel " continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. Il se traduit par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique (ou module de Coulomb) en phase de gel [27].

La figure (II.4) représente l'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale.

Cette structure contient des masses liquides emprisonnées [28].Leurs éliminations fait par évaporation par séchage

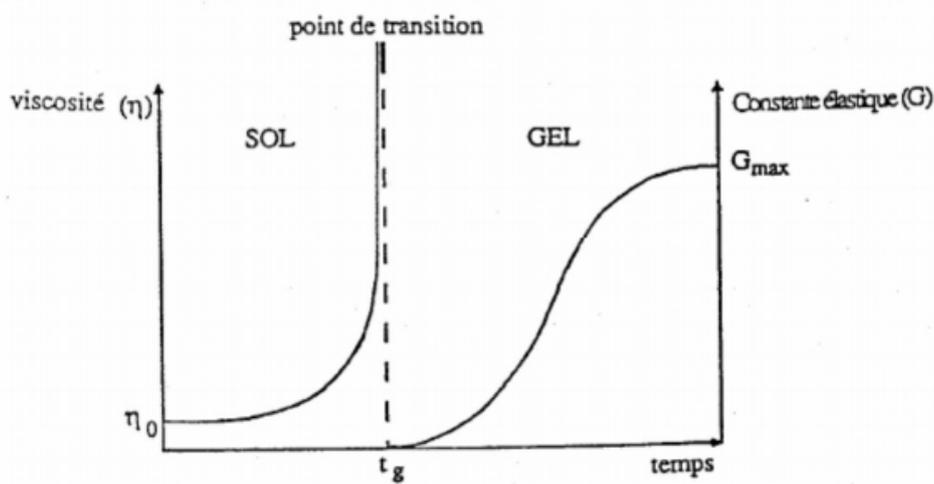


Figure II-2 : Evolution de la viscosité de la solution du gel en fonction du temps , t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [29].

Comme toutes réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeux [29].

II.2.3. Facteurs influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu [29]. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

a. La température

Elle joue un rôle très important sur les vitesses des réactions lors de préparation du sol, en effet, plus la température est élevée plus les réactions d'hydrolyse et de condensation sont rapides [25].

b. Le solvant

Le cas des précurseurs alcoxyde (en général ne sont pas miscibles dans l'eau) il est nécessaire de mélanger ces précurseurs dans un solvant alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final) [25].

II.2.4. Les différents types du traitement thermique

Lorsque la formation du gel est terminée il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient en couches minces ou en poudre. Le gel doit être sec pour les utiliser dans nombreuses applications, donc il est nécessaire de subir notre gel à l'opération d'évacuation du solvant par séchage et calcination [30].

II.2.4.1. Séchage évaporatif

Le séchage évaporatif est la méthode de séchage dite «naturelle» (généralement, chauffage à pression atmosphérique ou sous une pression réduite sans chauffage). Ce procédé de séchage permet l'obtention du matériau sol-gel, nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le gel sec obtenu à ces conditions est appelé un «xérogel » [25].

II.2.4.2. Autres types de séchages

Les principes des autres séchages reposent sur les contournements soit du point critique (séchage hypercritique chemin a->d->e à la Figure II-3) soit du point triple (cryodessiccation ou lyophilisation chemin a->b->c à la même figure).

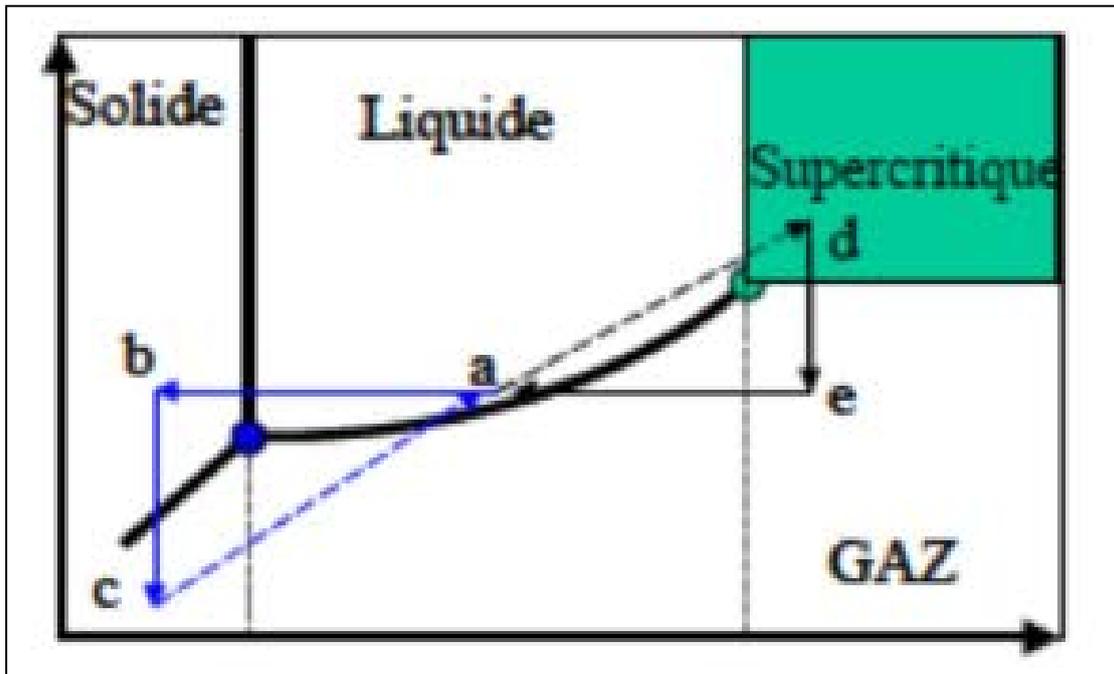


Figure II-3 : Diagramme binaire d'un corps pur [25].

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. [25]

II.2.4.3. Calcination

la calcination est un traitement thermique fonctionne à l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et densification du matériau. la température de calcination est réalisé généralement à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C.

II.2.5. Avantages et inconvénients du Sol-gel

a. Les avantages

- La préparation des matériaux à basse température.
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux

(véritables composites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques [31].

- La haute pureté.
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs [32].

b. Les inconvénients [29]

- Le prix élevé des alkoxydes.
- Le temps de processus est très long.
- Nécessite des quantités importantes de solvants.

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. La Spectroscopie UV-Visible

La Spectroscopie UV-Visible est une technique de caractérisation qui nous a permis de mesurer la transmittance du matériau étudié et de déterminer l'énergie de la bande interdite (E_g).

II.3.1.1. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible

Le spectrophotomètre est composé d'une source, la source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Vis ; une lampe au deutérium émet des longueurs d'ondes de 200 à 400 nm (UV) et une lampe au tungstène permet de fournir des ondes de 400 à 800 nm (Visible)). Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traversé l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission (voir Figure II-4) [33].

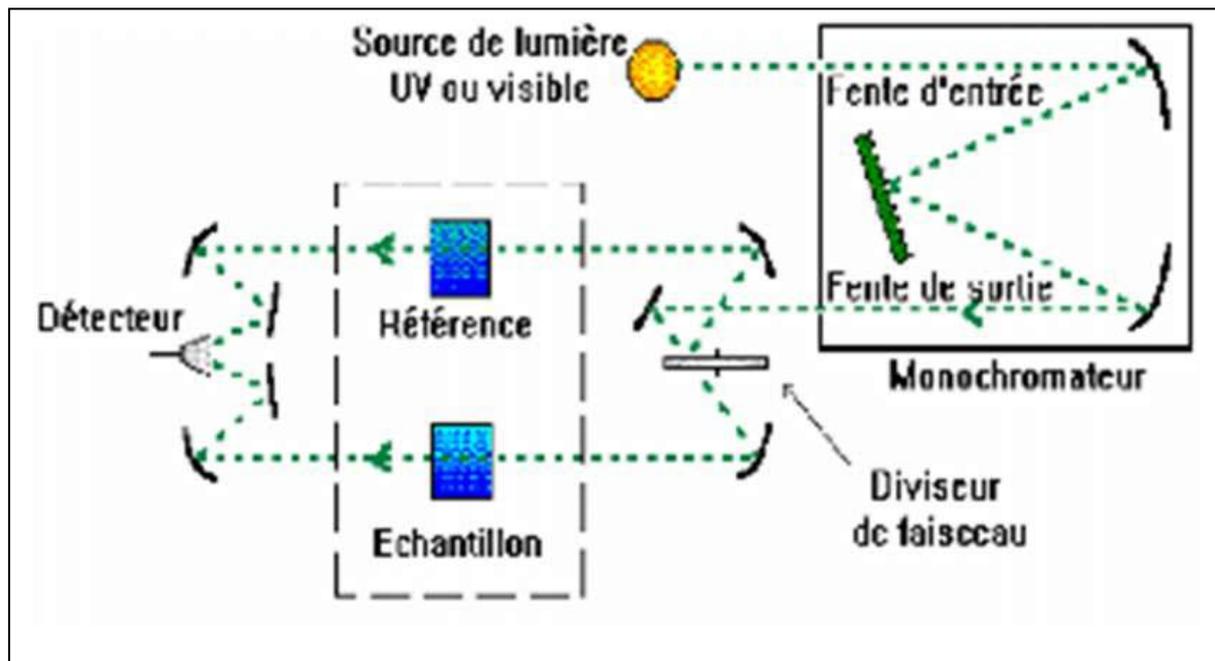


Figure II-4 : Schéma de principe du spectrophotomètre [33].

II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les méthodes de diffraction sur poudres sont utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié. [34]

Du point de vue qualitatif, ces techniques permettent :

- ✚ De déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données,
- ✚ De déceler la présence d'impuretés,
- ✚ De tester la cristallinité du matériau.

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

- ✚ Les paramètres cristallins a , b , c , α , β , γ ,
- ✚ Les positions atomiques et le groupe d'espace,
- ✚ La présence d'un éventuel désordre structural.

II.3.2.1. Principe de la méthode

Cette méthode a été inventée par P. Debye et P. Scherrer. Un faisceau monochromatique de rayons X est diffracté par un échantillon composé d'un grand nombre de microcristaux d'orientations aléatoires.

Parmi le très grand nombre de micro cristaux (de 10^7 à 10^{13}), il existe un nombre important de ces micro cristaux pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident l'angle θ défini par la relation de Bragg : [34]

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

Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un faisceau diffracté dévié de 2θ par rapport au faisceau primaire. L'ensemble des faisceaux réfléchis forme un cône d'ouverture 2θ et dont l'axe est le pinceau incident. [34]

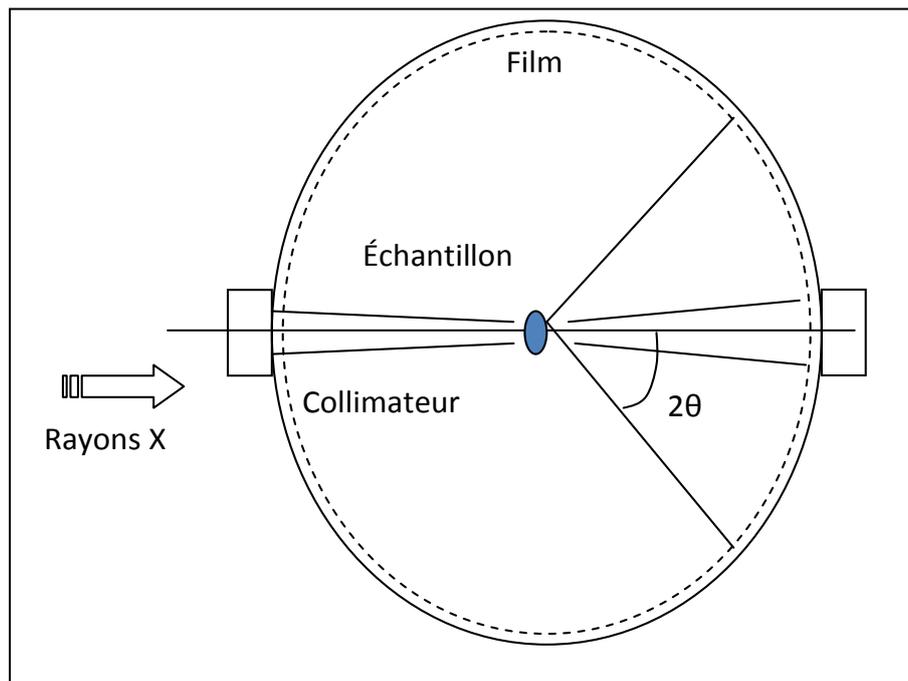


Figure II-5 : Chambre de Debye – Scherrer.

II.3.3. Spectroscopie FT-IR

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. Cette méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements, son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires.

II.3.3.1. Principe

La spectrométrie infrarouge est mesurée la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Elle dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs. s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements). La majorité des applications se situe entre 2,5 et 15 μm soit en nombre d'ondes de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1} (IR moyen)

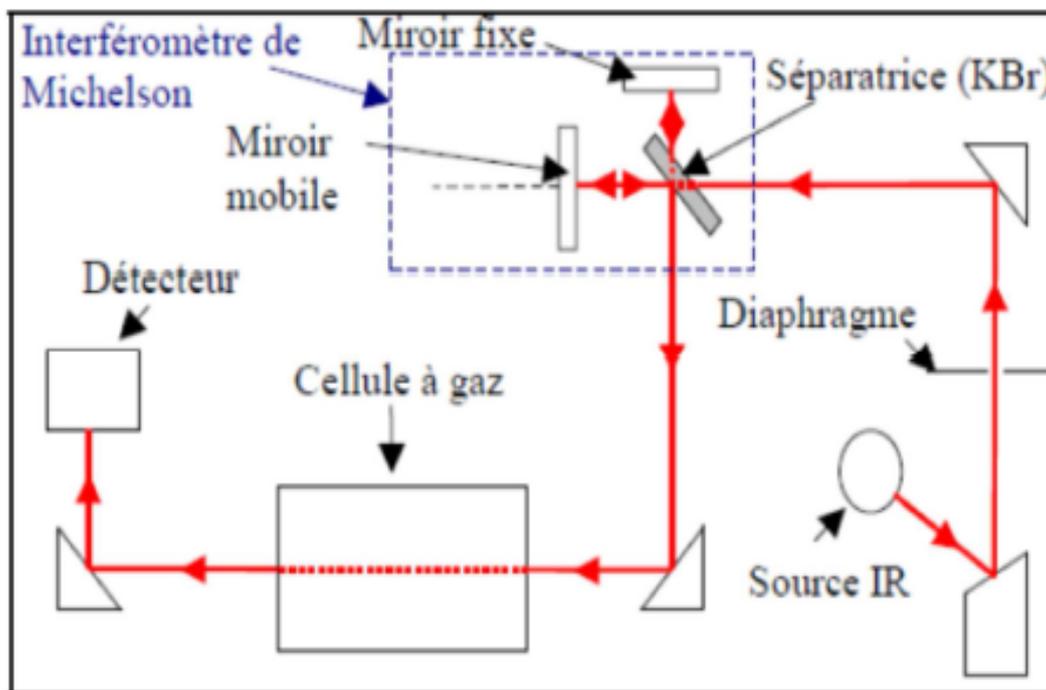


Figure II-6 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier [35].

CHAPITRE-III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter le protocole d'élaboration des poudres d'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4) pures et dopées par différentes concentrations des ions du chrome (Cr^{3+}) pour voir l'influence des impuretés du chrome sur les propriétés physiques du ZnAl_2O_4 . Ces échantillons ont été synthétisés par le procédé Sol-gel. Les échantillons préparés seront par la suite caractérisés par la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X.

III.2. Synthèse d'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4)

III.2.1. Préparation de la solution du ZnAl_2O_4

Dans le but de préparer une solution du ZnAl_2O_4 , nous avons mélangé 12.5g du nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec 15g de nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ces deux précurseurs ont été dissous précédemment dans 100 ml de l'eau. Le mélange obtenu est soumis à une agitation magnétique pendant 20 min à température ambiante (22 °C). Des quantités de l'urée et de l'acide citrique 3.75 g et 10 g respectivement seront ajoutés à la première solution. La solution finale du ZnAl_2O_4 sera obtenue après 5 heures d'agitation magnétique à température ambiante.

III.2.2. Obtention du ZnAl_2O_4 sous forme de poudre

La deuxième étape consiste à sécher les quatre solutions obtenues à des températures comprises entre 100°C et 150°C pendant 24 heures. Après l'obtention d'une poudre fine de couleur blanche ; l'étape de calcination consiste à placer les quatre échantillons (sous forme de poudres) dans un four électrique à une température de 500°C (avec une vitesse de 50°C chaque 15 min).

III.2.3. Préparation des échantillons dopés Cr^{3+}

Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier quelques propriétés physico-chimiques. Dans notre travail l'étape du dopage consiste à ajouter des petites quantités (trois concentrations différentes) des ions du chrome (Cr^{3+}) dans une matrice d'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4). Après cette étape on obtient un échantillon pur (ZnAl_2O_4) et trois échantillons dopés (ZnAl_2O_4): Cr^{3+} (1%), ZnAl_2O_4 : Cr^{3+} (3%) et ZnAl_2O_4 : Cr^{3+} (5%). Le dopage est effectué à la température ambiante.

III.2.4. Protocole d'élaboration

La figure ci-dessous représente le protocole d'élaboration des poudres d'aluminate de zinc pur et dopées par différentes concentrations des ions de chrome Cr^{3+} .

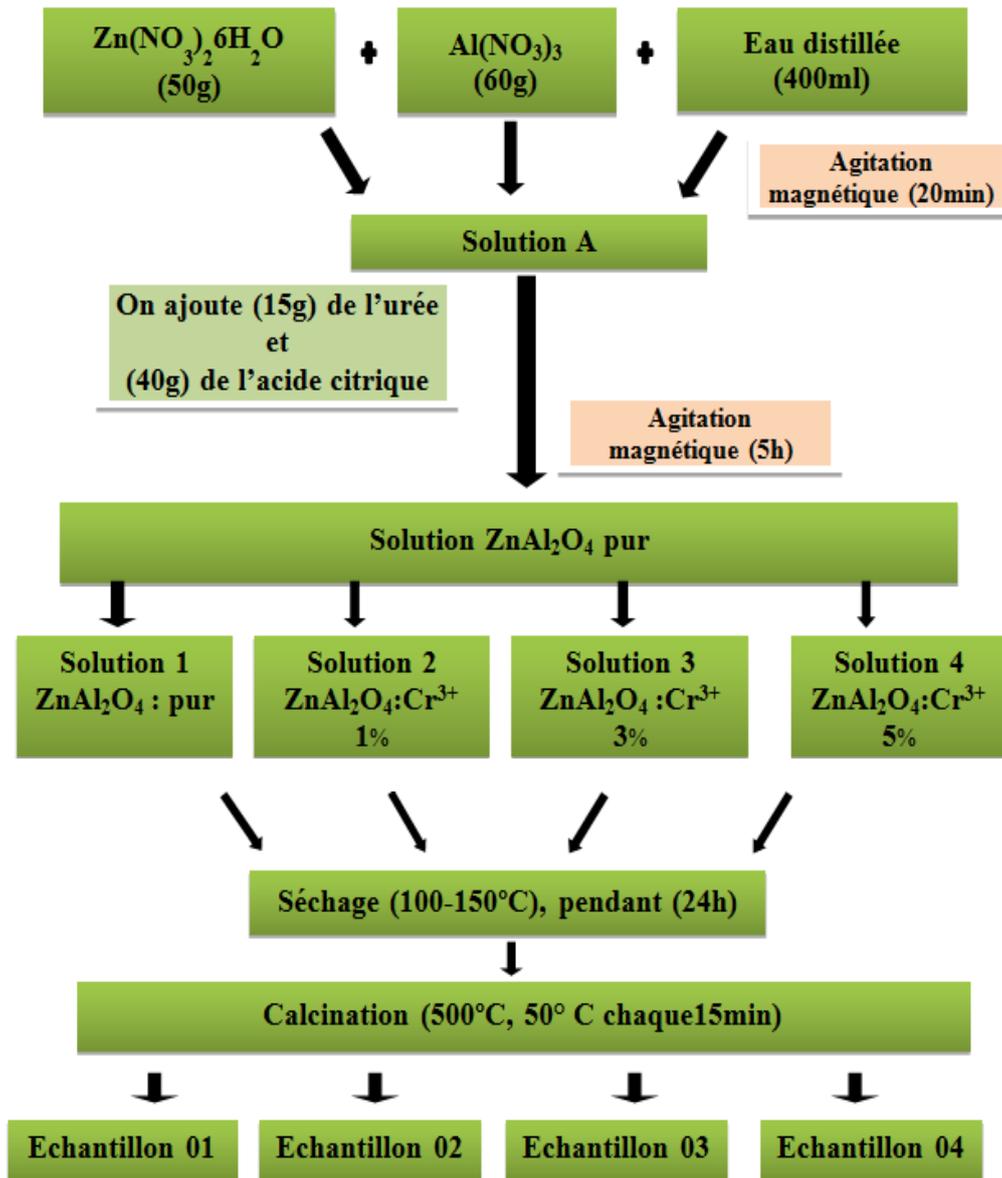


Figure III-1 : Protocole d'élaboration du ZnAl_2O_4 pur et dopés.

III.3. Caractérisation des échantillons obtenu

III.3.1. Spectroscopie UV-Visible

III.3.1.1. Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde

La caractérisation UV-Visible a été effectuée au niveau du laboratoire de Génie Physique à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de Marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceau (voir Figure III-2).



Figure III-2: Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceau.

La figures III-3 représente la variation de la transmittance T (%) en fonction de la longueur d'onde (λ) pour l'aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$) pur et dopé par différentes concentrations des ions du chrome (1% , 3% et 5%).

A partir des spectres représentés ci-dessous on observe une transmittance importante dans le domaine visible [400-800 nm], pour les quatre échantillons. On revanche il y a une faible transmittance dans le domaine UV [200-400 nm]. Cette observation peut être expliquée par l'incorporation des atomes du chrome dans le réseau d'aluminate de zinc.

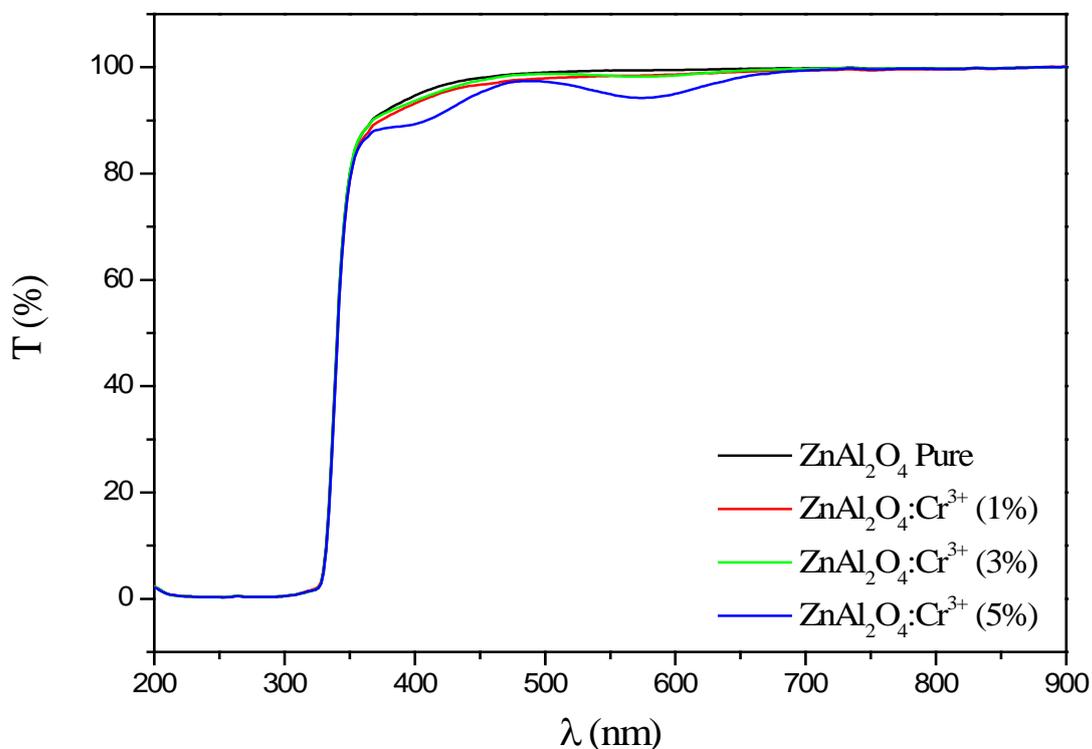


Figure III-3 : Superposition des spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour le ZnAl_2O_4 pur et dopés par différentes concentrations des ions Cr^{3+} .

III.3.1.2. Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie

La Figure III-4 représente la variation du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie (E) pour le ZnAl_2O_4 pur et ZnAl_2O_4 dopé par différentes concentrations des ions du chrome Cr^{3+} . Ces échantillons sont les mêmes qui ont été préparés précédemment par le procédé Sol gel. On observe que le coefficient d'absorption augmente au fur et à mesure que la concentration du chrome augmente. Cette observation confirme aussi l'introduction des ions Cr^{3+} dans le ZnAl_2O_4 .

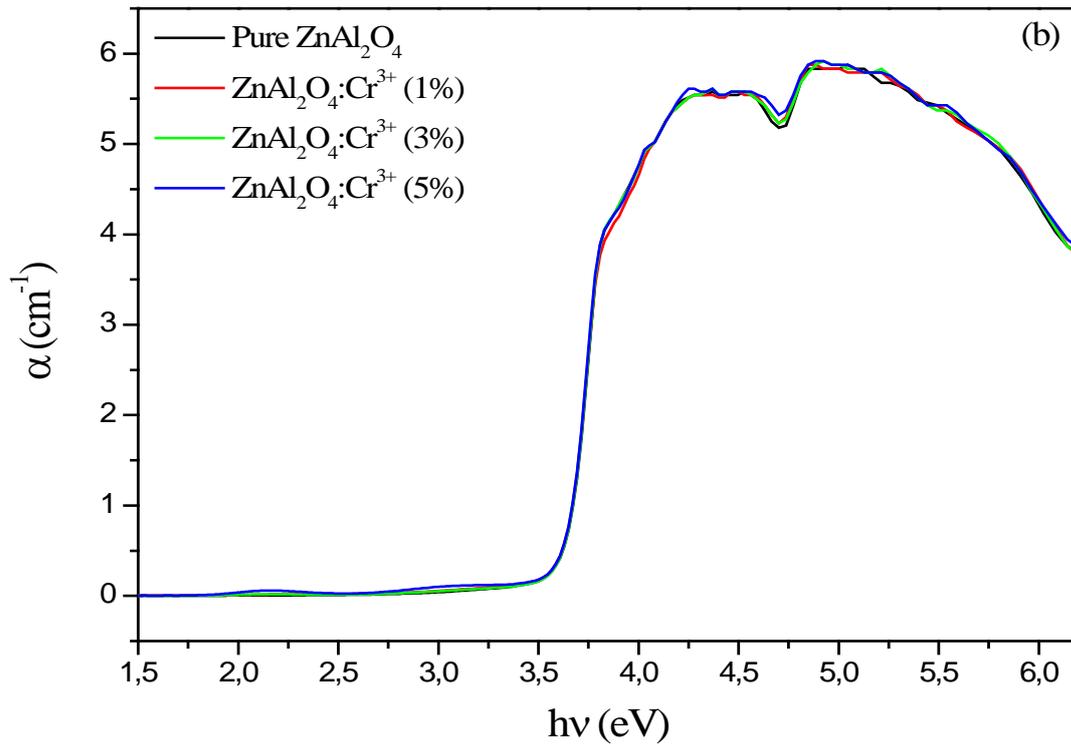


Figure III-4: Variation du coefficient d’absorption en fonction de l’énergie pour le ZnAl₂O₄ pur et dopés par différentes concentrations des ions Cr³⁺.

III.3.1.3. Détermination expérimentale du gap optique (E_g)

Pour déterminer la valeur du gap optique (E_g) de nos échantillons ZnAl₂O₄ (pur et dopés) préparés par le procédé Sol-gel, nous allons utiliser la relation proposée par Tauc [36], ce modèle donne la relation entre l’énergie du gap et le coefficient d’absorption. Cette relation est donnée par :

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0 (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (III-1)$$

Avec :

α : est le coefficient d'absorption.

α_0 : c’est une constante

$h\nu$: est l’énergie du photon incident.

E_g : est l’énergie du gap optique.

L’étape suivante consiste à tracer la tangente de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l’énergie E, le point d’intersection de la tangente avec l’axe des énergies donne directement la valeur de E_g.

La figure ci-dessous (Figure III-5) représente le tracé de la densité optique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$.

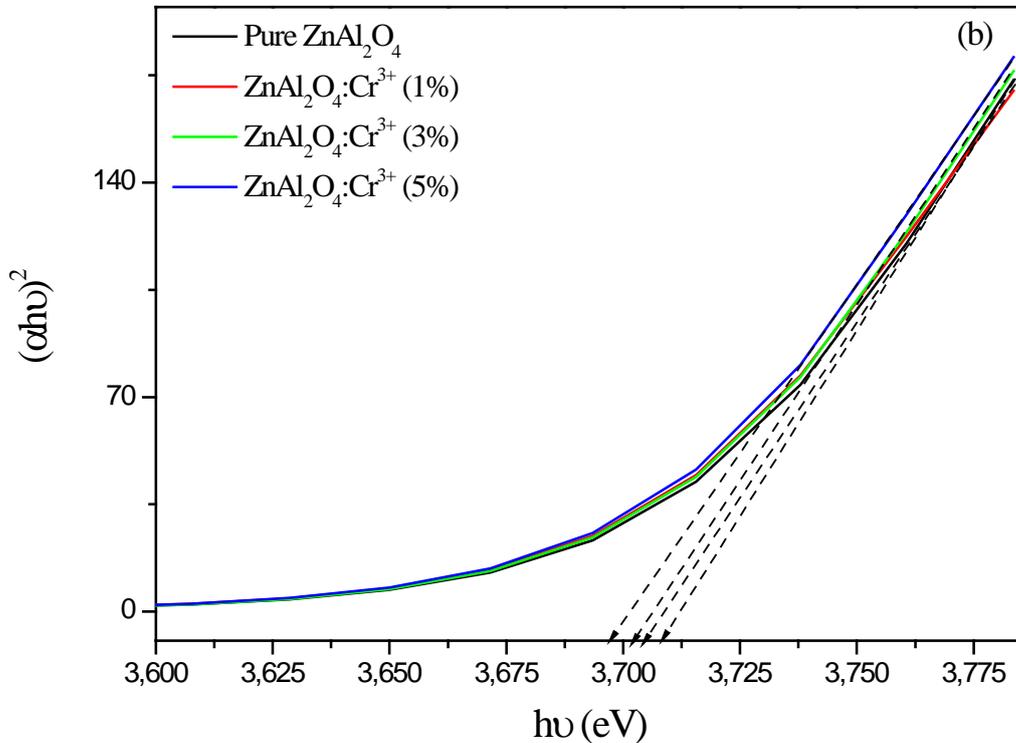


Figure III-5 : Tracés de la densité optique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$).

Le tableau ci-dessous (Tableau III-1) représente les valeurs du gap optique du $ZnAl_2O_4$ pur et $ZnAl_2O_4$ dopé par différentes concentrations des ions du chrome (Cr^{3+}).

Échantillons	E_g (eV)		Références
	Notre travail	Littérature	
$ZnAl_2O_4$	3.707	3.8 eV	[1-2]
$ZnAl_2O_4 : Cr^{3+}$ (1%)	3.706		
$ZnAl_2O_4 : Cr^{3+}$ (3%)	3.705		
$ZnAl_2O_4 : Cr^{3+}$ (5%)	3.703		

Table III-1: Valeurs du gap optique calculées à partir de la relation de Tauc.

Pour voir l'influence de la concentration des ions du chrome (Cr^{3+}) sur la valeur du gap optique d'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4), nous avons présenté sur la figure ci-dessous (Figure III-6), l'évolution du gap optique en fonction de la teneur des ions de chrome (Cr^{3+}).

A partir de cette courbe, on observe que la valeur du gap optique diminue légèrement suite à l'augmentation de la concentration des impuretés du chrome Cr^{3+} .

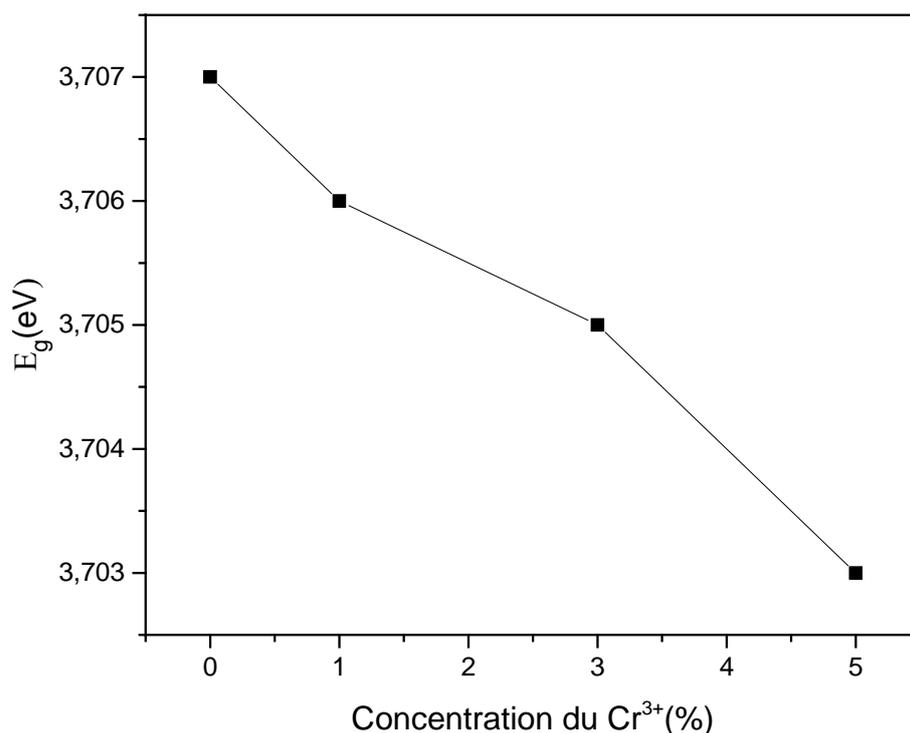


Figure III-6 : Variation du gap optique en fonction de la concentration des ions Cr^{3+} .

III.3.2. Diffraction de rayons X

La figure ci-dessous (Figure III-7) représente les diffractogrammes RX (la variation de l'intensité des photons diffractés en fonction de l'angle de diffraction) pour le ZnAl_2O_4 pur et $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ (5%). Ces échantillons ont été précédemment synthétisés par le procédé Sol-gel et calciné à la température 500°C . Les diffractogrammes obtenus ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre RX MiniFlex 600 W (Rugaku), au sein du laboratoire de Synthèse et Catalyse, à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret (Voir la Figure III-8). A partir de ces diffractogrammes on observe que nos échantillons présentent une bonne cristallinité et se cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (CFC) [3-4].



Figure III-8 : Diffractomètre RX MiniFlex 600 W (Rugaku)

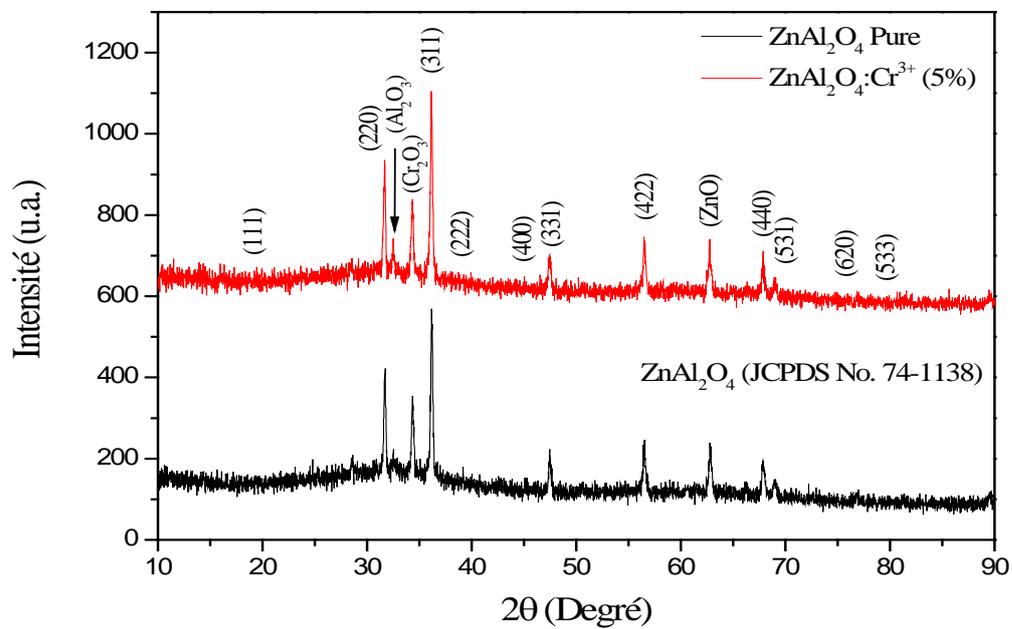


Figure III-7 : Diffractogrammes RX d'aluminate de zinc $ZnAl_2O_4$ pur et $ZnAl_2O_4:Cr^{3+}$ (5%).

III.3.2.1. Calcul de la taille de particules

Pour déterminer la taille de particule (D) nous avons utilisé la formule de Debye-Scherrer, cette relation est donnée par la relation suivante

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots \dots \dots (III.2)$$

Avec :

D : La taille de particules (Å).

β : La largeur à mi-hauteur FWHM (rad).

λ : la longueur d'onde pratique ($\lambda = 1.54$ Å).

θ : l'angle de diffraction du pic principal (deg).

Les valeurs de la taille de particules calculées en utilisant la relation citée ci-dessus sont listées dans le tableau suivant (Tableau III-2):

Échantillons	2 θ (deg)	(hkl)	β (deg)	D (Å)
ZnAl ₂ O ₄	31.742	(311)	0.351	235.330
ZnAl ₂ O ₄ :Cr ³⁺ (5%)	31.685	(311)	0.305	270.785

Tableau III-2 : Tailles de particules calculées à partir du diffractogrammes des RX.

III.3.3. Spectroscopie FT-IR

III.3.3.1. Variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde

Les spectres FT-IR sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU FT-IR-8400 qui se trouve au niveau du laboratoire de recherche de Génie Physique à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret (Voir la Figure III-9).

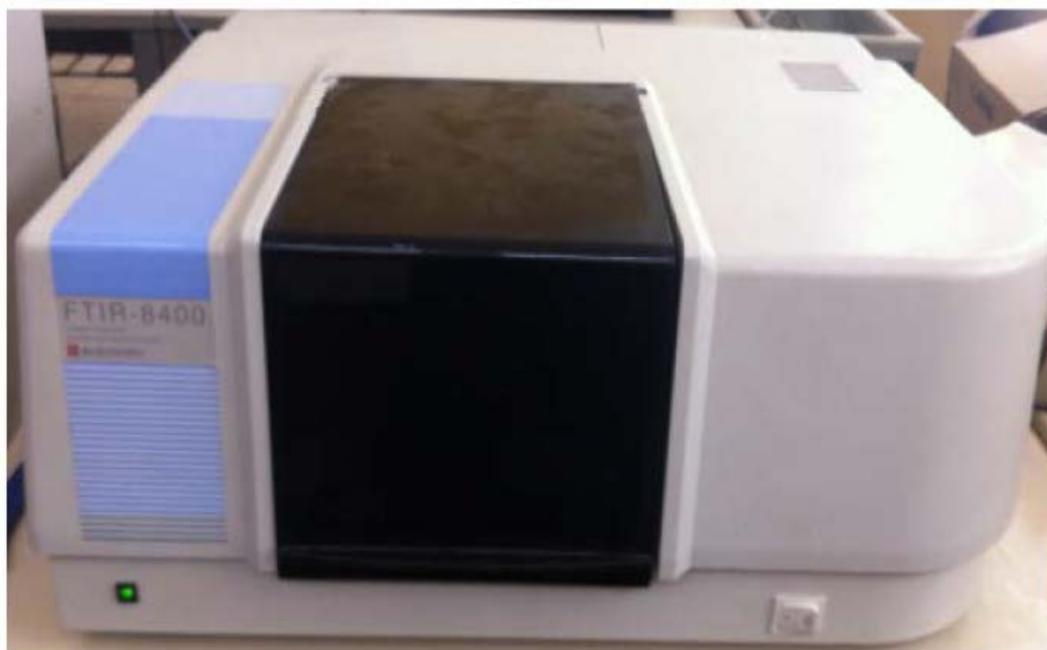


Figure III-9 : Spectrophotomètre SHIMADZU FT-IR-8400.

La figure III-10 représente la variation de la transmittance FT-IR (T%) en fonction du nombre d'onde (σ) pour le ZnAl_2O_4 pur et ZnAl_2O_4 dopée: Cr^{3+} (5%).

A partir des spectres FT-IR représentés ci-contre, nous avons observé

- ✓ Une large bande d'élongation autour de 3433 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration du groupement O-H de H_2O , une bande de déformation autour de 1643 cm^{-1} a été attribuée au même groupement [37-38].
- ✓ La liaison Al-O est caractérisée par deux bandes d'absorption qui sont 501 cm^{-1} et 680 cm^{-1} [39-40].
- ✓ La liaison Zn-O est caractérisée par une bande d'absorption autour de 555 cm^{-1} [41-42].
- ✓ La liaison Cr-O est caractérisée par une bande d'absorption autour de 674 cm^{-1} [43].

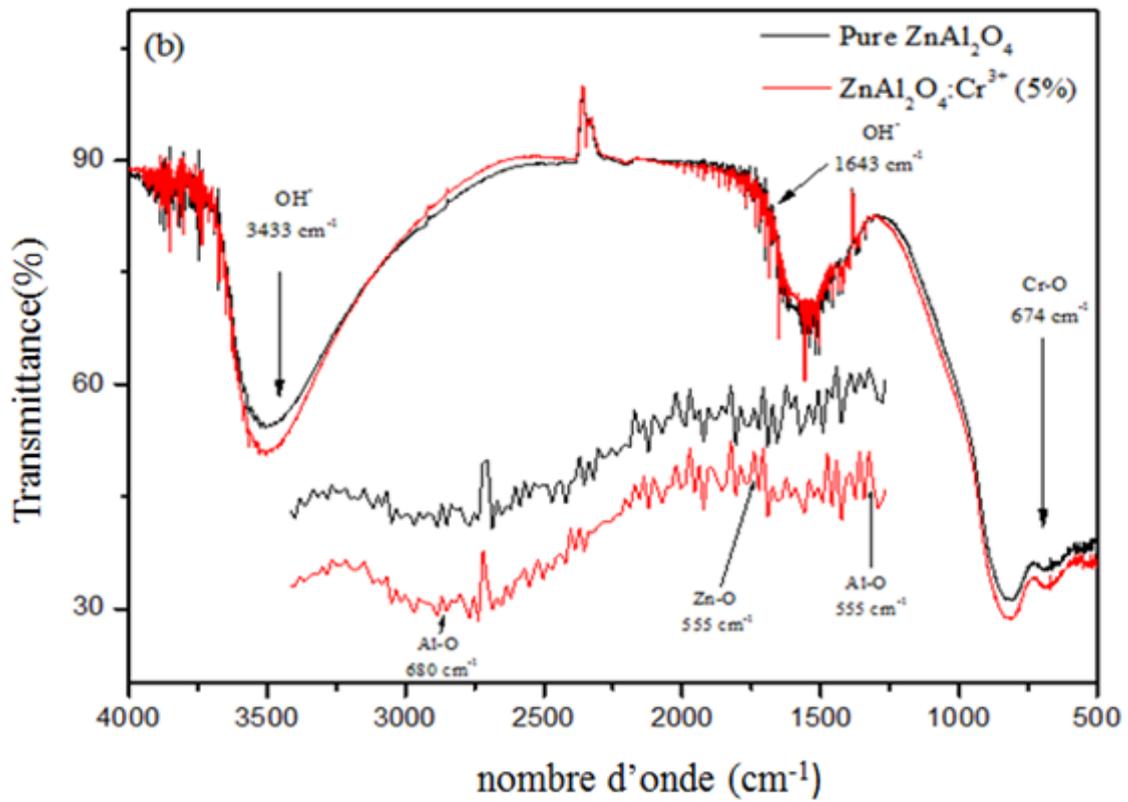


Figure III-10 : Variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde (σ) pour le $ZnAl_2O_4$ pur et $ZnAl_2O_4:Cr^{3+}$ (5%).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons synthétisé un spinelle qui est l'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4) par le procédé sol gel. Comme nous avons vu précédemment ce matériau est un semi-conducteur à large gap, leur gap a pour valeur $E_g \sim 3,8 \text{ eV}$ [1-2].

L'objectif principal de ce travail est de voir l'influence de la concentration des ions du chrome (Cr^{3+}) sur les propriétés physico-chimiques du ZnAl_2O_4 . Pour cette raison nous avons dopé des impuretés du chrome à différentes quantités dans le réseau d'aluminate de zinc.

Les résultats expérimentaux mentionnés ci-dessous ont été obtenus en utilisant les différentes techniques de caractérisation disponibles dans nos laboratoires.

- La spectroscopie UV-Visible montre une forte transmittance dans la région visible [400-800 nm], pour les quatre échantillons ; on revanche une faible transmittance a été observé dans le domaine UV [200-400 nm].
- La valeur du gap optique a été calculée en appliquant la relation de Tauc, on observe que la valeur du gap optique diminue légèrement suite à l'augmentation de la concentration des impuretés du chrome Cr^{3+} . Les valeurs obtenues sont comprises entre 3.707 eV pour le ZnAl_2O_4 pur et 3.703 eV pour le $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$ (5%). Un bon accord entre les résultats expérimentaux obtenus ici et les résultats expérimentaux présentés dans la littérature.
- La diffraction des rayons X montre que nos échantillons présentent une bonne cristallinité et se cristallisent dans la structure cubique a faces centrées [3-4]. L'incorporation des ions du chrome dans le réseau d'aluminate de zinc a été confirmé par l'apparition des pics d'oxyde de chrome dans le diffractogramme du $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$ (5%).
- Les fréquences de vibration des différents groupements existent dans nos échantillons tels que : Al-O, Zn-O, Cr-O et le O-H ont été déterminés par la spectroscopie Infra-rouge .

Références

- [1] E.L. Foletto, S. Battiston, J.M. Simões, M.M. Bassaco, L.S.F. Pereira, E.M. de Moraes Flores, E.I. Müller, Synthesis of ZnAl_2O_4 nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process, *Microporous Mesoporous Mater.* 163 (2012) 29-33.
- [2] S-F. Wang, G-Z. Sun, L-M. Fang, L. Lei, X. Xiang, X-T. Zu, Synthesis and photoluminescence characteristics of Dy^{3+} -doped ZnAl_2O_4 nanocrystals via a combustion.
- [3] J. Popović, E. Tkalčec, B. Gržeta, "Inverse spinel structure of Co-doped gahnite", *American Mineralogist*, 94 (2009) 771–776.
- [4] Y. Wu, J. Du, K. L. Choy, L. L. Hench, J. Guo, "Formation of inter connected microstructural ZnAl_2O_4 Films Prepared by Sol-gel Method", *Thin Solid Films*, 472 (2005) 150–156.
- [5] S-F. Wang, G-Z. Sun, L-M. Fang, L. Lei, X. Xiang, X-T. Zu, Synthesis and photoluminescence characteristics of Dy^{3+} -doped ZnAl_2O_4 nanocrystals via a combustion process, *Sci. Rep.* 5 (2015) 12849.
- [6] G.Fan, J. Wang, F. Li, "Synthesis of high-surface-area micro/mesoporous ZnAl_2O_4 catalyst support", *Catalysis Communications*, 15 (2011) 113-117.
- [7] S. Farhadi, S. Panahandehjoo, "Spinel-type zinc aluminate (ZnAl_2O_4) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst", *Applied Catalysis A: General*, (2010).
- [8] C. Ragupathi, J. J. Vijaya, S. Narayanan, L. J. Kennedy, S. Ramakrishna, "Catalytic properties of nanosized zinc aluminates prepared by green process using *Opuntia dilenii* haw plant extract", *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013) 1951-1958.
- [9] M-Y. Guan, D-M. Xu, Y-F. Song, Y. Guo, "ZnO/ ZnAl_2O_4 prepared by calcination of ZnAl layered double hydroxides for ethanol sensing", *Sensors and Actuators B*, 188 (2013) 1148-1154
- [10] B.S. Ravikumar, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, Y.S. Vidya, K.S. Anantharaju, *Spectrochim. Acta A* 136 (2015) 1027.
- [11] P.M.A.G. Araújo, P.T.A. Santos, P.T.A. Santos, F.N. Silva, A.C.F.M. Costa, E.M. Araújo, *Mater. Sci. Forum* 805 (2015) 65.

- [12] L. Cornu, M. Duttine, M. Gaudon, V. Jubera, J. Mater. Chem. C 2 (2014) 9512.
- [13] I. Kaminska, K. Fronc, B. Sikora, K. Koper, R. Minikayev, W. Paszkowica, K. Sobczak, T. Wojciechowski, M. Chwastyk, K. Sobczak, T. Wojciechowski, M. Chwastyk, A. Reszka, B.J. Kowalski, P. Stepień, D. Elbau, RSC Adv. 4 (2014) 56596.
- [14] Y. Yu, F. Huang, D. Chen, H. Lin, R. Zhang, A. Yang, K. Li, Y. Wang, Laser Phys. 24 (2014) 025101.
- [15] M. García-Hipólito, C.D. Hernández-Pérez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, J. Guzmaán Mendoza, C. Falcony, "Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultra sonic spray pyrolysis process", Optical Materials, 22 (2003) 345–351.
- [16] C. Peng, G. Li, D. Geng, M. Shang, Z. Hou, J. Lin, "Fabrication and luminescence properties of one-dimensional ZnAl_2O_4 and $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{A}^{3+}$ (A = Cr, Eu, Tb) microfibers by electro spinning method", Materials Research Bulletin, 47 (2012) 3592-3599
- [17] K.E. Sickafus, J.M. Wills, "The structure of spinel", Journal of the American Ceramic Society, 82 (1999) 3279–3292.
- [18] K. Belakroum. "Magnétisme et Structure Dans le Système Spinelle $\text{Cu}_y\text{Cr}_{1-y}\text{Zr}_2\text{Se}_4$ ($1,00 \leq y \leq 1,30$) : Frustration et Comportement Verre de Spin", Thèse de Doctorat en Physique, Université Mentouri-Constantine (2009).
- [19] Sabrina aiche. Etude des couches minces ZnAl_2O_4 , corrélation élaboration-propriétés et application ; thèse de doctorat, université larbi ben m'hidi –oum el bouaghi faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie département des sciences de la matière, 27/04/2016.
- [20] J. P. Roucau et M-C. N-Dutrioux, "Propriétés physico-chimiques (K1) Article : Propriétés physiques des composés minéraux", (2010) 82.
- [21] Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, Toute la physique, DUNOD, ISBN 2 10 003942 3.
- [22] Jean P. Mercier, Gerald Zambelli, Wilfried Kurz, Introduction à la Science des Matériaux, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, ISBN 2-88074-402-4
- [23] L. Hedin, Physical Review, 1965, 139, A796-A823.

- [24] Y. Fujimoto, K. Kamada, T. Yanagida, N. Kawaguchi, S. Kurosawa, D. Totsuka, K. Fukuda, K. Watanabe, A. Yamazak, Y. Yokota, A. Yoshikawa, Lithium aluminate crystals as scintillator for thermal neutron detection, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 59 (5), 2012.
- [25] F. Collignon, Cahier technologique Sol-Gel, Centre de Ressources Technologiques en Chimie Avec le soutien de la Ministre de la Recherche et des Technologies nouvelles, 26 Février 2008.
- [26] D.C. Bradley : *Nature* 182, 1211 (1958).
- [27] M. Bathat thèse de Doctorat, Lyon (1992).
- [28] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.* 7, 859 (1997).
- [29] Arab Louiza, Elaboration par différents méthodes et étude optique des poudres nanocristallines de ZnO et dopé par différents oxydes, thèse de doctorat de l'université Mentouri-Constantine, 2012.
- [30] M^{elle}. Bouzidi Nawel, M^{elle}. Benbaraham , Synthèse et caractérisation du dioxyde de zirconium (ZrO₂) pour une application dans le domaine de la dosimétrie médicale. Thèse de master , Université Ibn Khaldoun – Tiaret , Faculté des Sciences de la Matière , Département de Chimie 26/06/2018.
- [31] D. Gallagher and T. A. Ring: Sol-gel processing of ceramic films, *Chimia* 43, 29, 1989.
- [32] A.K. Zack, W.H.A. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, *Solid State Sciences* 13, 251–256, 2011.
- [33] Taabouche adel, étude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique, Thèse, 2015.
- [34] Jean-Jacques Rousseau, Alain Gibaud, *Cristallographie Géométrique et Radio cristallographie*, 3^{ème} édition, DUNOD.
- [35] Jouili mohamed, Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenues par MOCVD et Sol-gel, Thèse de doctorat de l'université deparis-sud, 28 juin 2011.

- [36] M.Ramachandra and al, Hardness and wear resistance of ZrO₂ nano particle reinforced Al nanocomposites produced by powder metallurgy, *Procedia Materials Science* 10 (2015) 212 – 219.
- [37] A. Gammard, O. Babaot, B. Jousseaucne, M.C. Rascle, T. Toupance, G. Campet, Conductive F-doped Thin dioxide Sol-gel materials from fluorinated B- diketonate Tin(IV) complexes. Characterization and thermolytic behavior. *Chem. Mater.* 12 , (2000) 3419.
- [38] Z. Zhu, X. Li, Q. Zhao, S. Liu, X. Hu, G. Chen, Facile solution synthesis and characterization of porous cubic-shaped superstructure of ZnAl₂O₄. *Mater. Lett.* 65, (2011) 194 - 197
- [39] A.A. Da Silva, A. de Souza Gonçalves, M.R. Davolos, Characterization of nanosized ZnAl₂O₄ spinel synthesized by the sol–gel method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 49 (2009) 101-105.
- [40] S. Mathur, M. Veith, M. Haas, H. Shen, N. Lecerf, V. Huch, S. Hüfner, R. Haberkorn, H.P. Beck, M. Jilavi, Single-Source Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline ZnAl₂O₄: Structural and Optical Properties, *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (2001) 1921-1928.
- [41] S. Kumar, T. Song, S. Gautam, K. Chae, S. Kim, K. Jang, Structural, magnetic and electronic structure properties of Co doped ZnO nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, 66 (2015) 76-82.
- [42] D. Japić, M. Bitenc, M. Marinšek, Z.C. Orel, The impact of nano-milling on porous ZnO prepared from layered zinc hydroxide nitrate and zinc hydroxide carbonate, *Materials Research Bulletin*, 60 (2014) 738- 745.
- [43] C. Madi, M. Tabbal, T. Christidis, S. Isber, B. Nsouli, K. Zahraman, Microstructural characterization of chromium oxide thin films grown b remote plasma assisted pulsed laser deposition. *Journal of Physics: Conference Series* 59 (2007) 600-604

المخلص

في هذا العمل المتواضع تطرقنا لدراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمساحيق الومينات الزنك النقية و المشبعة بتركيزات مختلفة من شوارد الكروم , لهذا الغرض وقع اختيارنا على طريقة من مجموعة مختلفة من الطرق التجريبية المستعملة لصناعة المواد (أكسيد, خزف , زجاج ... الخ) تمت دراسة الخصائص الفيزيائية للمساحيق المحصل عليها باستعمال مختلف التقنيات التشخيصية نذكر على سبيل المثال تحليل الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-VIS) التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وحيود الأشعة السينية (DRX) .

يُظهر التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية نفاذية قوية في المنطقة المرئية [400-800 نانومتر] للعينات الأربعة ؛ من ناحية أخرى ، لوحظت نفاذية ضعيفة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية [200-400 نانومتر]. تبلغ قيم الفجوة البصرية حوالي 3.707 eV من أجل أكسيد الومينات الزنك النقي و 3.703 eV من أجل أكسيد الومينات الزنك المحقونة بنسبة 5% من شوارد الكروم .

باستخدام التحليل الطيفي FT-IR، حددنا ترددات الاهتزاز للمجموعات الوظيفية المختلفة (Al-O و Zn-O و Cr-O و O-H). وتمت مقارنة النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة نسبيا مع تلك الواردة في الدراسات السابقة .

الكلمات المفتاحية : عملية sol-gel , وحيود الأشعة السينية (DRX) , الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS) , أشعة تحت الحمراء (FT-IR). الحقن , الكروم .

Résumé

Les poudres d'aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$) ont été synthétisées par le procédé Sol-gel, et dopées par différentes concentrations des ions du chrome (Cr^{3+}). Nous avons caractérisé nos échantillons par la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X. La spectroscopie UV-Visible montre une forte transmittance dans la région visible [400-800 nm], pour les quatre échantillons ; on revanche une faible transmittance a été observé dans le domaine UV [200-400 nm]. Les valeurs du gap optique sont de l'ordre de 3.707 eV pour le $ZnAl_2O_4$ pur et 3.703 eV pour le $ZnAl_2O_4: Cr^{3+}$ (5%). En utilisant la spectroscopie FT-IR nous avons identifié les fréquences de vibration des différents groupes fonctionnelles (Al-O, Zn-O, Cr-O et le O-H). Les diffractogrammes DRX, enregistrés dans ce travail montre une bonne cristallinité. A partir de ces derniers nous avons constaté que nos échantillons se cristallisent dans la structure cubique a faces centrées (CFC).

Mots-clés: $ZnAl_2O_4$; Sol-gel ; DRX; UV-Vis ; FT-IR ; Dopage.

Abstract

Powder of $ZnAl_2O_4$, pur and doped by several concentrations of Cr^{3+} ions have been synthesized by Sol-gel process. Obtained samples has been characterized by different investigation technics such as : UV-Visible spectroscopy, FT-IR spectroscopy and X ray diffracton (XRD). UV-Visible spectroscopy shows a strong transmittance in the visible region [400-800 nm], for the four samples; on the other hand a weak transmittance was observed in the UV range [200-400 nm].It has been known that the forbidden band gap is the important parameter for classified our samples. In this study the optical gap values are varied from 3.707 eV for pur $ZnAl_2O_4$ to 3.703 eV for $ZnAl_2O_4: Cr^{3+}$ (5%). Using the FT-IR spectroscopy, all complexes bond have been identified ; these bond are (Al-O, Zn-O, Cr-O et le O-H). The XRD diffractogram of our samples shown an excellent crystallinity and the cubic structure with centered faces (CFC).

Keywords: $ZnAl_2O_4$; Sol-gel ; XRD ; UV-Vis ; FT-IR ; Doping.