République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Frères Mentouri - Constantine 1

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

N° d'ordre :91/Ds/2022
Série :06/phy/2022

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en sciences

Spécialité : Sciences des Matériaux

THEME

Elaboration et caractérisation de l'aluminate de Zinc nanocristallin (pur et dopé) synthétisé par la méthode Sol-Gel

Par

FILALI Hichem

Soutenue le 27/10/2022

Devant le Jury :

Président :	N. BOUKHEIT	Prof. Univ. Frères MENTOURI- Constantine1
Rapporteur :	A. KARAALI	Prof. Univ. Frères MENTOURI- Constantine1
Examinateurs :	B. BOUDINE	Prof. Univ. Frères MENTOURI- Constantine1
	M. LAIDOUDI	Prof. ENS Constantine 3
	A. NOUIRI	Prof. Univ. Larbi Ben M'hidi- Oum El Bouaghi
	M. ZAABAT	Prof. Univ. Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi

Remerciements

Mes remerciements vont tout premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer ce travail.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de recherche de Thermodynamique et traitements de Surfaces des Matériaux sous la direction de Monsieur ***A. KARAALI*** *professeur au département de Physique Université Constantine 1. Ses compétences, ses grandes qualités scientifiques et humaines, sa disponibilité et son grand sens physique m'ont largement aidé à réaliser ce travail, je lui exprime ici mes sincères remerciements et reconnaissances.*

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur ***N. BOUKHEIT****, Professeur à l'université Frères Mentouri - Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de cette thèse. Mes sincères remerciements sont adressés à Monsieur* ***B. BOUDINE****, Professeur à l'université Frères Mentouri - Constantine 1, pour avoir accepté de juger mon travail mais aussi de son aide précieuse.Je lui exprime ici mes sincères remerciements et reconnaissances.*

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur ***M. ZAABAT****, Professeur à l'Université de Larbi Ben Mhidi - Oum El Bouaghi, à Monsieur* ***A. NOUIRI****, Professeur à l'Université Larbi Ben Mhidi - Oum El Bouaghiet à Monsieur* ***M. LAIDOUDI****, Professeur à l'Université Constantine 3, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

J'adresse également mes remerciements à ***A. ZEHAF*** *l'ingénieur de laboratoire et à* ***B. RAHAL*** *pour leur aide et leur encouragement.*

Je n'oublie pas mes collègues de laboratoire avec qui j'ai partagé de bons moments, mes amis qui ont toujours été présents lorsque j'en ai eu besoin et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour achever cette thèse.

Enfin, je dédie cette modeste réalisation aux deux êtres les plus chers et précieux au monde, mon père et ma mère, mes chers sœurs et frères, mes beaux- frères, mes nièces et mes neveux pour leur support, leur présence ainsi que leur soutien.

*A ma femme et mes enfants (****Mohamed Siradj Eddine*** *et* ***Alaa Errahmane****) les plus grandes sources de mon bonheur.*

Merci à toutes et à tous.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à ma famille.

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science.

Table des Matières

Table des matières

Liste des abréviations et Nomenclature i

Liste des figures iii

Liste des tableaux vi

Introduction générale 1

Références Bibliographique 4

Chapitre I : Généralités sur les spinelles

I.1 Introduction 6

I.2. Les spinelles 6

I.2.1. Les propriétés structurales 6

I.2.2. Les types des spinelles 7

I.2.2.1. Définition 7

I.2.2.2. Spinelles directs 9

I.2.2.3. Spinelles inverses 16

I.2.2.4. Spinelles mixtes 17

I.2.3. Conditions de la structure spinelle 18

I.2.4. Propriétés des spinelles : cas des ferrites 19

I.3. Propriétés de $ZnAl_2O_4$ 19

I.3.1. Propriétés structurales de $ZnAl_2O_4$ 19

I.3.2. Propriétés magnétiques de $ZnAl_2O_4$ 19

I.3.3. Propriétés optiques de $ZnAl_2O_4$ 20

I.3.3.1. Spectroscopie UV-Visible de $ZnAl_2O_4$ 20

I.3.3.2. Propriétés luminescentes de $ZnAl_2O_4$ 22

I.3.4. Propriétés électriques de $ZnAl_2O_4$ 24

I.3.5. Propriétés catalytiques de $ZnAl_2O_4$ 27

I.4. Applications de $ZnAl_2O_4$ 27

Références Bibliographique 29

Chapitre II : Méthodes d'élaboration de $ZnAl_2O_4$

II.1. Introduction 32

II.2. Les méthodes d'élaboration de $ZnAl_2O_4$ 32

II.2.1. Elaboration par voie physique 32

II.2.1.1. Méthode de pulvérisation 32

II.2.1.2. Evaporation thermique 34

II.2.1.3. Ablation laser 35

II.2.1.4. MOCVD à injection pulsée 36

II.2.2. Les méthodes principales d'élaboration de $ZnAl_2O_4$ 37

II.2.2.1. Méthode par réaction à l'état solide 37

II.2.2.2. Méthode hydrothermale 39

II.2.2.3. Méthode de Co-précipitation 41

II.2.2.4. Voie d'auto -combustion 43

II.3. Développement de la méthode sol-gel 45

II.3.1. Historique du procédé sol-gel 45

II.3.2. Principe du sol-gel 47

II.3.3. Réaction sol-gel 48

II.3.4. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel 49

II.3.5. Obtention des sols 49

II.3.6. Obtention des gels 50

II.3.7. Le séchage des gels 50

II.3.8. Avantages et inconvénients de la technique sol-gel 52

II.3.8.1.Avantages 52

II.3.8.2. Inconvénients 53

Références Bibliographique 55

Chapitre III : Méthodes et matériels

III.1 Elaboration de ZnAl2O4 58

III.2. Caractérisation 61

III.2.1. Diffraction des Rayons X (DRX) 61

III.2.1.1. Principes de base de la mesure 62

III.2.1.2. Paramètres définissant un profil de raie de diffraction 62
III.2.1.3. Fond continu 62
III.2.1.4. Profil des raies 63
III.2.1.5. Position définie par le maximum d'intensité 63
III.2.1.6. Largeur à mi-hauteur (FWHM) 63
III.2.1.7. Recherche et sélection de phase 63
III.2.2. Spectroscopie Raman 64
III.2.3. Spectrophotométrie UV-Visible 65
III.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 68
III.2.5. Spectroscopie FTIR 70
III.2.6. Analyse thermique ATG/DSC 72
III.2.6.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) 72
III.2.6.2. Principe de la calorimétrie différentielle (DSC) 72
III.2.7. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) 74
III.2.8. Spectroscopie de Photoluminescence (PL) 76
III.2.8.1. Définition et principe 77
III.2.8.2. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation 79
III.3. Photocatalyse et adsorption 79
III.3.1. Polluant modèle : Cristal violethexamethyl 79
III.3.2. Préparation des solutions 81
III.3.3. Adsorption 81
III.3.4. Dégradation photocatalytique 82
III.3.5. Dégradation photolytique 82
III.3.6. Dispositif d'irradiation polychromatique à 365nm 82
Références bibliographique 84

Chapitre IV. Résultats et Discussion

IV.1 Introduction 85
IV.2. Caractérisations Structurales de $ZnAl_2O_4$ 85
IV.2.1. Diffraction des rayons X 85
IV.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) 88

IV.2.3. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) 93
IV.3. Caractérisations spectroscopiques 95
IV.3.1. Spectroscopie FTIR 95
IV.3.2. Analyse Raman 96
IV.3.3. UV-Visible 98
IV.3.4. Photoluminescence (PL) 100
IV.4. Caractérisation thermogravimétrique 106
IV.5. Application : Adsorption et Photocatalyse 108
IV.5.1. Introduction 108
IV.5.2. Photolyse directe 109
IV.5.3. Activité photcatalytique 110
IV.5.4. Activité d'adsorption 115
Références bibliographique 118
Conclusion générale 123
Résumé

Liste des abréviations et nomenclature

- $ZnAl_2O_4$: Aluminate de Zinc
- $MgAl_2O_4$: aluminate de magnésium
- S1 : $ZnAl_2O_4$ + 1% La^{3+} + 0.5% Pb^{2+}
- S2 : $ZnAl_2O_4$ + 1% La^{3+} + 1% Pb^{2+}
- S3 : $ZnAl_2O_4$ + 1% La^{3+} + 1.5% Pb^{2+}
- S4 : $ZnAl_2O_4$ + 1% La^{3+} + 2% Pb^{2+}
- S5 : $ZnAl_2O_4$ + 1% La^{3+} + 2.5% Pb^{2+}
- CFC : Cubique a face centré
  UV : Ultra-Violet
- CB : Bande de conduction
- VB : Bande de valence
- PL : Photoluminescence
- σ_{ac} : conductivité du courant alternatif
- QMT : quantum mechanical tunneling
- CBH : correlated barrier hopping
- DC : résistivité électrique
- ε_r : permittivité électrique
- JG : joins de grains
- HCV : Cristal Violet Hexamethyle
- DC : courant continu
- RF : diode à courant alternatif
- PVD : p 33
- CEA : p34
- MOCVD : p35
- DRX : diffraction des rayons
- FTIR : Analyse infrarouge à transformée de Fourier
- d : distance inter-réticulaire
- θ : l'angle de Bragg
- n : l'ordre de diffraction
- λ : la longueur d'onde des rayons X
- 2ω : largeur à mi-hauteur notée
- FWHM : Full Width at Half Maximum

- h, k, l indices de Miller
- IR : Infrarouge
- nm : nanomètre
- T : la transmittance
- A: absorbance (sans unité).
- ε: coefficient d'absorption molaire (m3.mol-1.cm-1).
- ℓ: longueur de trajet optique (cm).
- C: concentration de la substance absorbante ($mol.cm^{-3}$).
- MEB : microscope électronique à balayage
- ATG : Analyse thermogravimétrique
- DSC : Analyse calorimétrie différentielle
- EDX : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
- PL : Spectroscopie de Photoluminescence
- Eg : L'énergie de la bande interdite.
- K : la fonction de Kubelka-Munk
- R : la réflectance (%)
- hν : l'énergie du photon
- TG : analyse thermogravimétrique
- Q : Quantité Adsorbée
- C_0 : la concentration initiale de CVH
- C_e : la concentration à l'équilibre
- V : est le volume de solution
- $m_{adsorbant}$: la masse d'adsorbant

Liste des Figures

Chapitre I : Généralités sur les spinelles

Fig.I.1	Structure cristalline du spinelle AB_2O_4 (A = Zn et B = Al)	**7**
Fig.I.2	Photo naturel du spinelle $MgAl_2O_4$	**7**
Fig.I.3	Octants de la maille spinelle	**11**
Fig.I.4	Les deux types d'octants	**12**
Fig.I.5	Deux cubes adjacents de la maille élémentaire de la structure spinelle AB2O4 type I	**14**
Fig.I.6	Deux cubes adjacents de la maille élémentaire de la structure spinelle AB2O4 type II	**14**
Fig.I.7	Absorbance(UV) de $ZnAl_2O_4$	**21**
Fig.I.8	Diagramme de Jablonski	**23**

Chapitre II : Méthodes d'élaboration des matériaux

Fig.II.1	Schéma illustratif de la pulvérisation cathodique	**34**
Fig.II.2	Bâti de dépôt par évaporation thermique	**35**
Fig.II.3	Principe de l'ablation laser.	**36**
Fig.II.4	Principe de la méthode hydrothermale.	**40**
Fig.II.5	Schéma de principe de la méthode co-précipitation.	**42**
Fig.II.6	Schéma de principe de la méthode auto-combustion.	**44**
Fig. II.7	Schéma général du procédé sol-gel	**51**

Chapitre III : Méthodes et matériels

Fig.III.1	Etapes de préparation de $ZnAl_2O_4$ pur	**60**
Fig.III.2	Etapes de préparation de $ZnAl_2O_4$ dopé et co-dopé	**60**
Fig.III.3	Principe diffraction des rayons-X	**62**
Fig.III.4	Diffractomètre	**64**

Fig.III.5	Spectromètre Raman	**65**
Fig.III.6	Principe de spectrophotomètre	**67**
Fig.III.7	Spectrophotomètre (UV)	**68**
Fig.III.8	Principe de MEB	**69**
Fig.III.9	Microscope électronique à balayage	**69**
Fig.III.10	Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge par transformée de Fourier	**71**
Fig.III.11	Spectromètre infrarouge	**71**
Fig.III.12	Eléments du système ATD-ATG couplées	**72**
Fig.III.13	Calorimètre	**73**
Fig.III.14	Courbe de DSC	**74**
Fig.III.15	Appareil EDX	**75**
Fig.III.16	Principe 'EDX	**76**
Fig.III.17	Spectromètre de photoluminescence	**77**
Fig.III.18	Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL Winlab	**78**
Fig.III.19	Spectre d'absorbance UV-Visible de HCV	**80**
Fig.III.20	Courbes d'étalonnages de CVH à 5ppm (λ= 590nm)	**81**
Fig.III.21	Dispositif d'irradiation polychromatique (300 nm < λ_{irr} < 450 nm)	**83**

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Fig. IV.1	Diffractogramme de tous les échantillons	**86**
Fig. IV.2	Décalage du pic de diffraction le plus intense (311) de tous les échantillons.	**87**
Fig. IV.3.	Variation de d_{311} en fonction de la concentration en Pb^{2+}	**88**
Fig. IV.4	Micrographies de nanoparticules de $ZnAl_2O_4$ pur	**89**
Fig. IV.5	Micrographies de nanoparticules de ZnAl2O4 pur	**89**
Fig. IV.6	Micrographies de nanoparticules de l'échantillon S1	**90**
Fig. IV.7	Micrographies de nanoparticules de l'échantillon S1	**90**
Fig. IV.8	Micrographie de nanoparticules de l'échantillon S2	**91**
Fig. IV.9	Micrographie de nanoparticules de l'échantillon S2	**91**
Fig.IV.10	Micrographie de nanoparticules de l'échantillon S3	**92**

Fig.IV.11	Micrographie de nanoparticules de l'échantillon S3	**92**
Fig.IV.12	Spectre EDX de $ZnAl_2O_4$ pur	**93**
Fig.IV.13	Spectre EDX de l'échantillon S1	**93**
Fig.IV.14	Spectre EDX de l'échantillon S3	**94**
Fig.IV.15	Spectre EDX de l'échantillon S5	**94**
Fig.IV.16	Spectres FTIR de tous les échantillons.	**95**
Fig. V.17	Spectres Raman de tous les échantillons	**96**
Fig.IV.18	Courbe gaussienne symétrique du pic (419 cm^{-1})	**97**
Fig.IV.19	La réflectance de tous les échantillons	**98**
Fig.IV.20	Graphiques $[F(R).\ h\upsilon]^2$ en fonction de $h\upsilon$ pour tous les échantillons	**99**
Fig.IV.21	Les spectres (a) d'excitation et (b) d'émission, de tous les échantillons	**101**
Fig.IV.22	Déconvolution de l'émission de $ZnAl_2O_4$ pur	**102**
Fig.IV.23	Déconvolution de l'émission de l'échantillon S0	**103**
Fig.IV.24	Déconvolution de l'émission de l'échantillon S3	**103**
Fig.IV.25	Déconvolution de l'émission de l'échantillon S5	**104**
Fig.IV.26	Variation de l'intensité d'émission en fonction de Pb^{2+} (mol%)	**104**
Fig.IV.27	Variation de l'intensité d'éxcitation en fonction de Pb^{2+} (mol%)	**105**
Fig.IV.28	Mécanisme de luminescence de $ZnAl_2O_4$ non dopé et dopé	**106**
Fig.IV.29	TG, DSC et DTG de $ZnAl_2O_4$ pur	**107**
Fig.IV.30	DSC de $ZnAl_2O_4$ pur et dopé	**108**
Fig.IV.31	Photolyse directe de CH à 365 nm (5 ppm)	**109**
Fig.IV.32	Vitesse de dégradation de CVH (5 ppm)	**110**
Fig.IV.33	Absorbance du CVH en présence de $ZnAl_2O_4$	**111**
Fig.IV.34	Activité photocatalytique du $ZnAl_2O_4$ pur	**111**
Fig.IV.35	Activité photocatalytique de l'échantillon S5	**112**
Fig.IV.36	Activité photocatalytique du $ZnAl_2O_4$/ZnO	**112**
Fig.IV.37	Taux d'élimination des colorants en fonction du temps	**113**
Fig.IV.38	Schéma du principe de la photocatalyse hétérogène	**115**
Fig.IV.39	Activité d'adsorption des 'échantillons étudiés	**116**

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralités sur les spinelles

Tab.I.1	Les thiospinelles	**8**
Tab.I.2	Spinelles directs	**9**
Tab.I.3	Structures de type spinelle	**10**
Tab.I.4	Emplacement des ions dans les spinelles inverses	**16**
Tab.I.5	Quelques structures de spinelles inverses.	**17**

Chapitre III : Méthodes et matériels

Tab.III.1	Caractéristiques physico-chimiques du Cristal violet.	**80**

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Tab.IV.1	Cristallinité, taille des cristallites, paramètre de réseau et distance inter-réticulaire de tous les échantillons.	**87**
Tab.IV.2	Position énergétique des bandes d'émission de tous les échantillons	**102**

.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis les millénaires de temps, des pierres émettant de la lumière ont été découvertes dans la Chine et à travers toute l'Europe. Ces pierres étaient appelées phosphores, de la racine grecque signifiant «porteur de lumière» [1,2]. Le terme phosphoré est utilisé depuis le Moyen Âge pour désigner les matériaux qui brillent dans le noir après exposition à la lumière [3]. Un luminophore est constitué d'un réseau hôte et d'un ou plusieurs activateurs dans des proportions allant de parties par million à quelques moles %. L'hôte ou l'activateur peut déterminer les propriétés luminescentes d'un luminophore [4]. Les luminophores sont généralement sous forme de poudres mais dans certains cas, en couches minces. Dans cette étude, l'attention est principalement concentrée sur les particules luminophores à l'échelle nanométrique sous forme de poudre.

Du point de vue de la recherche scientifique, les matériaux luminophores ont une longue histoire remontant à plus de 130 ans. Le ZnS préparé par hasard par un chimiste français, Théodore Sidot, en 1866 semble avoir marqué le début de la recherche scientifique et de la synthèse des luminophores. Après et pendant de nombreuses décennies, le sulfure de zinc (ZnS) dopé au cuivre (et plus tard co-dopé au cobalt) était le luminophore persistant le plus connu et le plus utilisé [5-6]. Il était utilisé dans de nombreux produits commerciaux, notamment dans les cadrans de montres, les peintures lumineuses et les jouets phosphorescents, même si sa luminosité et sa durée de vie étaient faibles pour des raisons pratiques [7]. Afin de résoudre ce problème, d'autres chercheurs ont tenté d'améliorer la phosphorescence de ces luminophores en ajoutant des radio-isotopes tels que le tritium et le prométhium, mais cela n'a pas pu se concrétiser pour des raisons de sécurité et d'environnement puisque ces isotopes sont radioactifs [8].

Plus tard, des chercheurs ont rapporté que l'introduction de Dy^{3+} ou Nd^{3+} dans $SrAl_2O_4$a donné lieu une luminescence très intense qui a duré plusieurs heures [9, 10].

Depuis, les recherches se sont concentrées sur les luminophores de type aluminates.En effet, ces dernières années, les luminophores dopés par des terres rares ont suscité une grande attention dans le domaine de la luminescence pour les applications d'éclairage et d'affichage électronique. Dans une publication récente [11], les auteurs ont indiqué que des nanophosphores $ZnAl_2O_4$:Eu^{3+}co-dopés par Li^+ ont été synthétisés avec succès par une voiesol-gel modifiée. Les nanophosphores dopés seulement avec Eu^{3+} présentent une excellente émission rouge due à la transition $5D_0 \rightarrow 7F_j$ (j = 1, 2, 3 et 4) des ions Eu^{3+} sous

excitation à 394 nm. En revanche, les échantillons $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$co-dopés au Li^+ présentent une augmentation presque double de l'intensité de la photoluminescence (PL) lors de l'incorporation de la quantité optimale de Li^+ dans la matrice $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$. En plus de cela, ils ont conclu que le co-dopage Li^+ conduit à l'amélioration des coordonnées CIE qui se reflète également dans la pureté de couleur améliorée offerte par les nanophosphores co-dopés. Les spectres PL d'équilibre et à résolution temporelle montrent clairement que l'ajout du co-activateur Li^+ réduit avec succès les transitions non radiatives dans les nanophosphores co-dopés. L'introduction de Li^+ dans $ZnAl_2O_4$ dopé Eu^{3+} neutralise efficacement le problème du déséquilibre de charge et mène donc à une augmentation significative de l'efficacité photo luminescente des nanophosphores. Les LEDs rouges fabriquées par ces nanophosphores co-dopés présentent une forte émission sous une tension de commande de 3 V. Par conséquent, ces résultats obtenus mettent fortement en évidence la perspective brillante des nanophosphores $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$co-dopés Li^+ dans les applications LED.

Dans le domaine des technologies vertes, la photocatalyse est une technologie prometteuse. La photocatalyse est un mécanisme catalytique qui se produit à la surface des matériaux semi-conducteurs lorsqu'ils sont irradiés par les photons. Il s'agit d'un processus chimique crucial qui permet, par exemple, la purification photocatalytique de l'eau et de l'air, la production d'hydrogène à partir de la séparation de l'eau et les cellules solaires à haut rendement et à faible coût. Cependant, en raison de la faible probabilité de séparation des paires électron-trou photo induites dans les photocatalyseurs semi-conducteurs les plus stables, les applications pratiques de cette technique photocatalytique très attrayante sont actuellement très limitées. Par conséquent, le développement de photocatalyseurs qui améliorent la séparation des porteurs de charge et fournissent des applications industrielles pour l'assainissement de l'environnement et la production d'hydrogène est un défi majeur pour les chercheurs dans le domaine photocatalytique. Récemment l'utilisation de spinelle, surtout le $ZnAl_2O_4$, dans le domaine de la photocatalyse connait un grand essor [12-14].

Dans le cadre de cette étude, l'accent est particulièrement mis sur les aluminates de zinc purs et dopés. Les oxydes de spinelle ont attiré beaucoup d'attention dans le monde en raison de la large gamme de propriétés électriques, magnétiques et optiques intéressantes. $ZnAl_2O_4$ est largement utilisé comme matériau haute température, céramique, catalyseur, support de catalyseur, revêtement optique pour les engins spatiaux et émerge comme l'un des meilleurs semi-conducteurs composés à large bande interdite (Eg = 3,8 eV) pour les applications optoélectroniques UV [15].

Le réseau de spinelle ($ZnAl_2O_4$) est un hôte approprié pour différents atomes étrangers [16]. Les atomes étrangers peuvent être soit seuls, soit co-dopé voire triplement dopé dans ce réseau hôte.

De nombreuses méthodes d'élaboration de $ZnAl_2O_4$ ont été développées. On peut citer la réaction à l'état solide [17], la co-précipitation [18], la voie hydrothermale [19], l'élaboration par combustion [20] et la méthode sol-gel [21].

Dans ce travail, nous avons choisi la méthode sol-gel. Tous les échantillons ont été préparés à très basses températures (entre 60° et 80°C). L'influence de Pb^{2+} et La^{2+} sur la structure, la morphologie, les propriétés optiques et la photocatalyse de $ZnAl_2O_4$ a été étudié. Cette thèse est organisée en quatre chapitres ; à savoir le premier chapitre comprend des généralités sur les spinelles. On y trouve une recherche bibliographique dédiée au spinelle et accentuée sur le $ZnAl_2O_4$ pur et dopé.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des processus physiques et chimiques permettant l'élaboration et la synthèse des matériaux. Une étude détaillée sur la méthode sol-gel, objet de notre travail suivi par une description de la procédure d'élaboration des sols et le protocole mis au point pour la synthèse des poudres de $ZnAl_2O_4$ pures, dopées par La^{3+} et co-dopées par Pb^{2+}.

Le troisième chapitre, porte sur les techniques expérimentales utilisées permettant l'évaluation de la qualité des poudres produites, à savoir la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage la thermogravimétrie-calorimétrie différentielle, la spectrophotométrie UV-visible, la photoluminescence et la photocatalyse seront décrites.

Les différents résultats expérimentaux obtenus à l'aide des méthodes de caractérisation mentionnées précédemment seront présentés et discutés dans le quatrième chapitre.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats de cette thèse seront récapitulés,ainsi que quelques perspectives dégagées pour une poursuite future de cette étude présentée.

Chapitre I

Généralités sur les spinelles

Chapitre I : Généralités sur les spinelles

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous rappelons en premier lieu la définition des spinelles ainsi que leurs propriétés structurales, et en second lieu les principales propriétés physiques de l'aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$) telles que les propriétés structurales, optiques, électriques et photocatalytiques.

I.2. Les spinelles

I.2.1. Les propriétés structurales

Les spinelles représentent une classe importante de matériaux cristallins chimiquement et thermiquement stables [1].

La formule générale d'une structure spinelle est de la forme AB_2O_4 (dans note travail : A = Zn et B = Al), le réseau est formé par 8 atomes A, 16 atomes B et 32 atomes O. la formule peut être exprimée par $A_8B_{16}O_{32}$. Les 32 ions oxygène forment un réseau cubique à faces centrées, fournissant 64 sites tétraédriques et 32 sites octaédriques. Dans le spinelle normal, les cations A divalents occupent un huitième des sites tétraédriques et les cations B trivalents occupent la moitié des sites octaédriques [1]. A noter que les composésAB_2O_4 cristallisent soit dans les structures spinelles « normales » ou « inverses ». L'occupation ou la substitution (voir fig. I.1) de ces deux sites est déterminée par divers facteurs, tels que la taille ionique, la charge cationique, la distribution électronique et l'état électronique. La situation dans laquelle une partie de B^{3+} occupe des sites tétraédriques (position de A^{2+}) et l'autre partie se trouve sur les sites octaédriques (sites normaux de B^{3+}) correspond aux spinelles inverses.

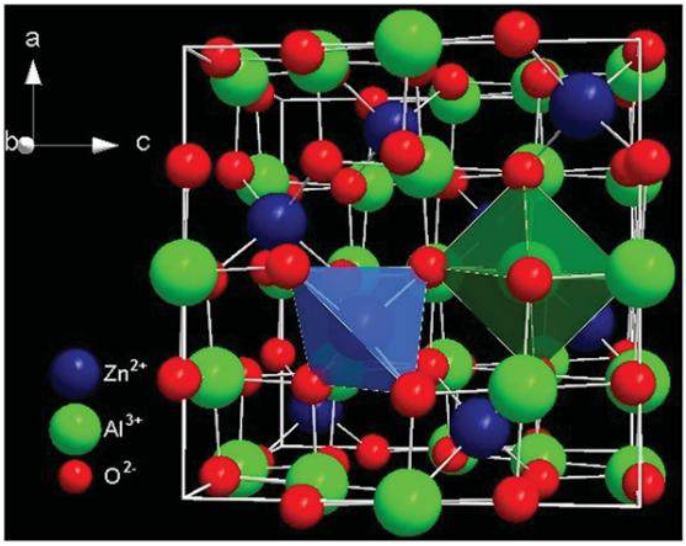


Fig. I.1. Structure cristalline du spinelle AB_2O_4 (A = Zn et B = Al) [1].

I.2.2. Les types des spinelles

I.2.2.1. Définition

Le spinelle est un oxyde ionique de formule AB_2O_4 (exemple: $ZnAl_2O_4$ (aluminate de zinc), et $MgAl_2O_4$ (aluminate de magnésium), c'est une pierre précieuse, de couleur généralement rouge, utilisée en joaillerie) (voir figure I.2).

Fig. I.2. photo naturel du spinelle $MgAl_2O_4$ [1].

Les cristaux du $MgAl_2O_4$ sont pointus avec des arêtes aigues d'où l'appellation « spinelle » qui dérive du latin « spina » qui veut dire « épine » [1].

La structure du spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915).

Les oxydes ioniques qui ont des structures de type spinelle et ont pour formule générale AB_2O_4

- certains sulfures ont également des structures de type spinelle leur formule est AB_2S_4, ils sont appelés thiospinelles. Les thiospinelles les plus fréquents sont reportés sur le tableau I.1 :

Nom du thiospinalle	***Formule chimique***
Violarite	$FeNi_2S_4$
Siegenite	$CoNi_2S_4$
Carrollite	$Cu\ (Co, Ni)_2S_4$
Linnaeite	Co_3S_4 (de formule développée $Co^{+2}\ co^{+3}\ 2S_4$)
Griegite	Fe_3S_4 (de formule développée $Fe^{+2}\ Fe^{+3}\ 2S_4$)

Tab.I.1. les thiospinelles

Il existe trois types de structures spinelles :

- Spinelles directs.
- Spinelles inverses.
- Spinelles mixtes ou intermédiaires.

I.2.2.2. Spinelles directs

La maille du spinelle direct est une maille cubique de paramètre $a_{spinelle}$. Elle contient 8 petits cubes de côté $a_{cfc} = a_{spinelle}/2$ (appelés actant) [2]. Les anions O^{2-} occupant les sommets et les faces de chacun de ces cubes (les anions O^{2-} forment alors un réseau CFC) ainsi le nombre d'anions O^{2-} dans un cube de côté $a_{spinelle}/2$est égale à $4(8 \times (1/8) + 6 \times (1/2))$. Il s'en suit alors que le nombre d'anions O^{2-} dans le maille de type spinelle direct de paramètre $a_{spinelle}$ est égale à 32(8x4). En ce qui concerne les cations A et B, dans une maille des type spinelle direct de paramètre $a_{spinelle}$ on trouve :

- ❖ 1/8 des sites tétraédriques est occupé par les cations A.
- ❖ 1/2 des sites octaédriques est occupé par les cations B.

Or, comme dans un octant CFC de paramètre $a_{cfc} = a_{spinelle}$ 2 il y'a 8 sites tétraédriques et 4 sites octaédriques :

a) Le nombre de sites tétraédriques dans la maille de spinelle direct est égale à 64 (8x8=64).
b) Le nombre de sites octaédriques dans la maille de spinelle direct de paramètre est égale à 32 $(8 \times 4 = 32)$.

Dans ces conditions et dans une maille spinelle direct (voir Tab. I.2), il y'a :

- ✓ Le nombre des cations A est : $(1/8) \times 64 = 8$.
- ✓ Le nombre des cations B est : $(1/2) \times 32 = 16$.

Structure	**Spinelle direct**	
Nature des ions	Ions A	Ions B
Nombre sites T (tétra) occupés	$(1/8) \times 64 = 8$	0
Nombre sites O (octa) occupés	0	$(1/2) \times 32 = 16$

Tab. I.2. Spinelles directs

En conclusion, compte tenu donc du nombre des ions dans la maille spinelle direct, sa formule peut s'écrire :

$$A_8B_{16}O_{32} \text{ ou } 8[AB_2O_4].$$

Le nombre de motif Z par maille est égal à 8.

La formule générale du spinelle direct peut se noter $[A][B_2]O_4$ ou encore $[Td][Oc]O_4$ pour signifier que les cations A occupent des sites tétraédriques et les cations B occupent des sites octaédriques (voir Tab. I.3)

Exemples de structures de type spinelle où le cation A est divalent (A^{2+}) et le cation (B^{3+})		
	Composé	**Formule (A^{2+} B^{3+} O_4)**
B = Al^{3+}	Spinelle	$MgAl_2O_4$
	Hercynite	$FeAl_2O_4$
	Bleu de Cobalt	$CoAl_2O_4$
	Galaxie	$MnAl_2O_4$
	Gahnite	$ZnAl_2O_4$
	Aluminate de Nickel	$NiAl_2O_4$
B = Fe^{3+}	Franklinite	$ZnFe_2O_4$
		$CdFe_2O_4$
B= Cr^{3+}	Magnésiochromite	$MgCr_2O_4$
	Chromite	$FeCr_2O_4$
	Zinochromite	$ZnCr_2O_4$
	Chromite de Nickel	$NiCr_2O_4$
B = V^{3+}	Coulsonite	FeV_2O_4
	Magnésiocoulsonite	MgV_2O_4
B = Mn^{3+}	Maganite de cuivre	$CuMn_2O_4$

Tab. I.3 : Structures de type spinelle

Dans certains composés de structure spinelle, les cations A et B peuvent être des cations d'un même métal mais avec deux degrés d'oxydation différents.

Exemples d'oxydes :

La magnétite Fe_3O_4 (de formule développée Fe^{2+} $Fe^{3+}{}_2O_4$), considéré comme étant le composé de type spinelle le plus abondant.

L'oxyde de cobalt (II, III) Co_3O_4 (de formule développée $Co^{2+}Co^{3+}{}_2O_4$).

Pour décrire géométriquement de façon aisée la structure du spinelle avec anion à l'origine, on divise la maille de paramètre $a_{spinelle}$ en 8 petits cubes, appelés octants, d'arêtes $a_{cfc} = a_{spinelle}/2$, comme le montre la projection en perspective (figure I.3) :

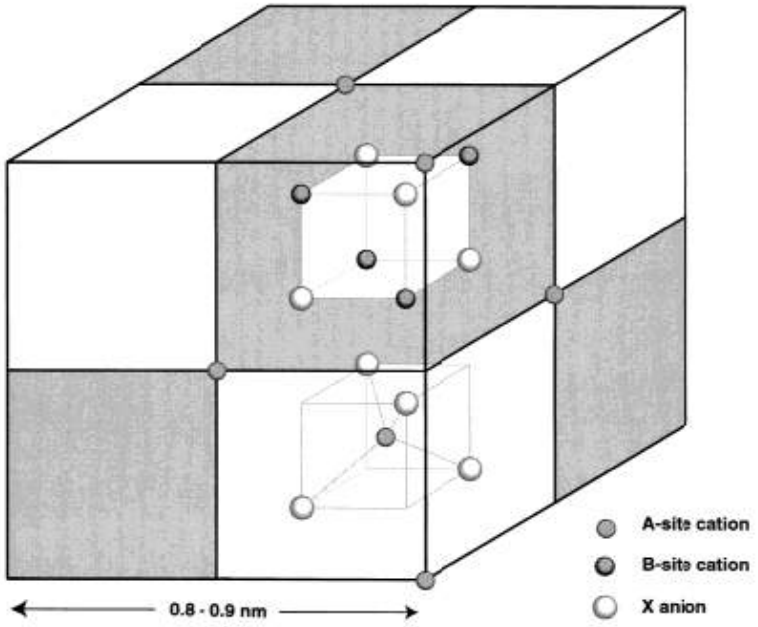


Fig. I.3 **:** Octants de la maille spinelle [2].

On distingue deux types d'octants :

Les octants de type I, et Les octants de types II.

Dans chaque octant, les oxygènes O^{2-} forment un réseau CFC.

A trois dimensions, un octant de type I est adjacent par les faces à six octants de type II et inversement. La figure I.4 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents :

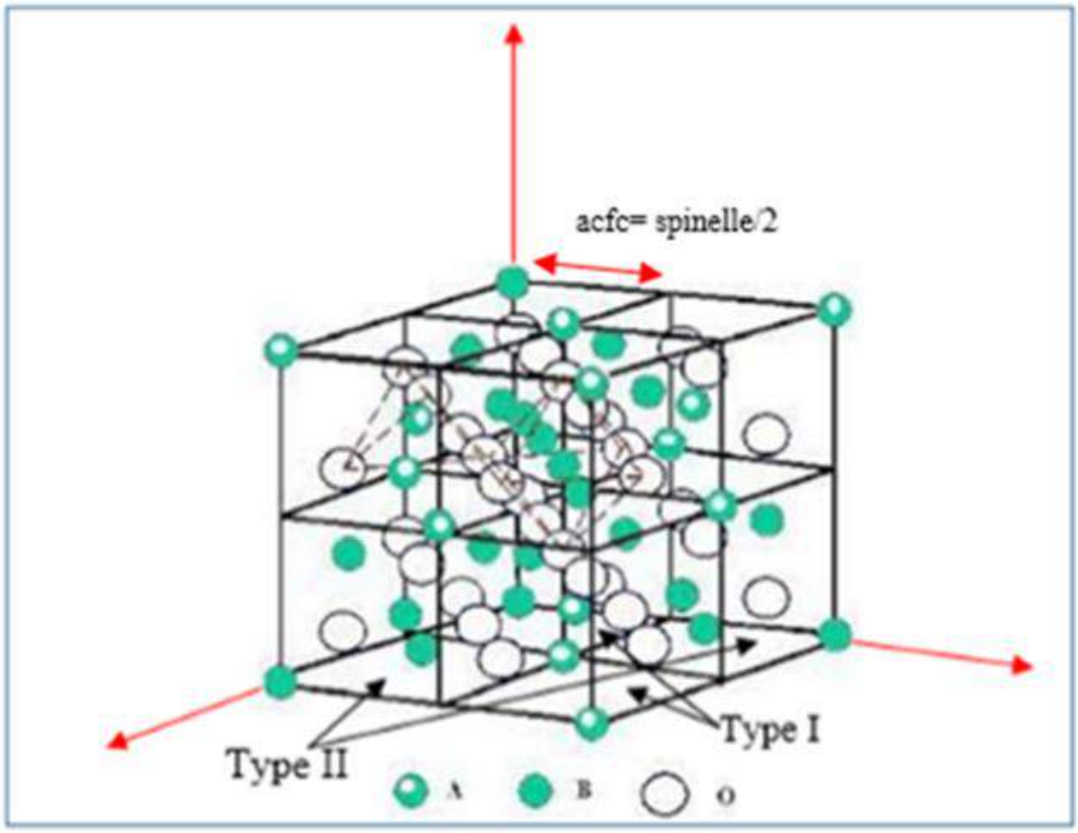


Fig.I.4 : Les deux types d'octants [2]

Dans un octant de type I :

Les anions O^{2-} forment un CFC, leur nombre est donc : 8(1/8) + 6 x 1/2=4

Il n'y a aucun cation A^{2+}. Les cations B^{3+} occupent les sites octaédriques du centre de l'octant et la moitié des sites octaédriques situés sur les milieux d'arêtes non occupés dans l'octant de type I, leur nombre est donc : 1 x 1 + 6 x (1/4)=5/2

La formule correspondante au nombre d'ions dans un octant de type I est alors :

$$B_{1+6x1/4}O_4 \quad \text{soit} \quad B_{5/2}O_4$$

Dans un octant de type II :

Les anions O^{2-} forment un CFC, leur nombre est donc : $8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$

Les cations A^{2+} occupent 2 sites tétraédriques opposés diagonalement des huit sites tétraédriques formés par les anions, leur nombre est donc : $2 \times 1 = 2$

Les cations B^{3+} occupent la moitié des sites octaédriques (formés par les anions) situés sur les milieux d'arêtes non occupés dans l'octant de type I, leur nombre est donc : $6 \times (1/4) = 3/2$

La formule correspondante au nombre d'ions dans un octant de type II est alors :

$$A_2B_{6\times(\frac{1}{4})}O_4 \text{ soit } A_2B_{3/2}O_4$$

Comme la maille spinelle de paramètre $a_{spinelle}$ est :

$$4 \times (A_2B_{3/2}O_4) + 4 \times (B_{5/2}O_4) = (A_8B_6O_{16} + B_{10}O)$$

Autrement dit :

Le nombre des cations A^{2+} est : $4 \times 2 + 4 \times 0 = 8$

Le nombre des cations B^{3+}est : $4 \times (3/2) + 4 \times (5/2) = 16$

Le nombre des anions O^{2-} est : $4 \times 4 + 4 \times 4 = 32$

La formule générale du spinelle directe est alors :

$$A_8B_{16}O_{32} \text{ soit } AB_2O_4$$

Si on prend l'origine de la maille d'un spinelle direct sur le cation A divalent (Mg^{2+}ou Zn^{2+}dans le cas de $MgAl_2O_4$ ou $ZnAl_2O_4$), ces cations forment un réseau CFC de paramètre $a_{spinelle}$ dont les sites tétraédriques, (moitié alternée des sites tétraédriques) sont également occupés par les mêmes A divalents.

Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants :

Ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a_{spinelle}/4$. Dans les octants de type I, les oxygènes sont situés au quart des diagonales de l'octant non occupés par les cations A. dans les octants de type II, les oxygène sont situés au quart des diagonales de l'octant qui pointent vers les quatre sommets de l'octant occupés par les cations A. Les figures I.5 et I.6 montrent respectivement que $d_{A^{+2}\text{-}O^{2-}} = a_{spinelle}3^{1/2}/8$ et $d_{B^{3+}\text{-}O^{2-}} = a_{spinelle}/4$.

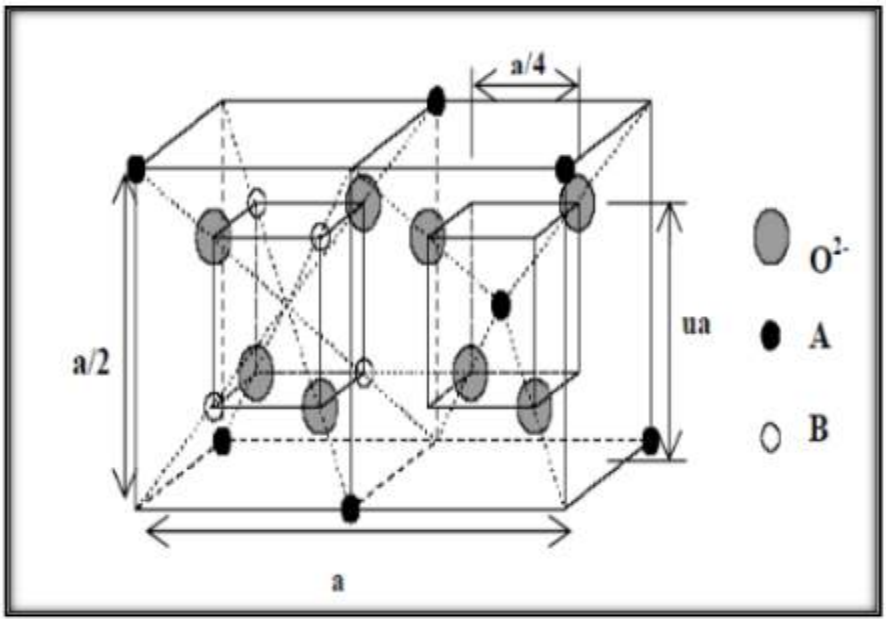


Fig. I.5. Deux cubes adjacents de la maille élémentaire de la structure spinelle AB_2O_4 type I

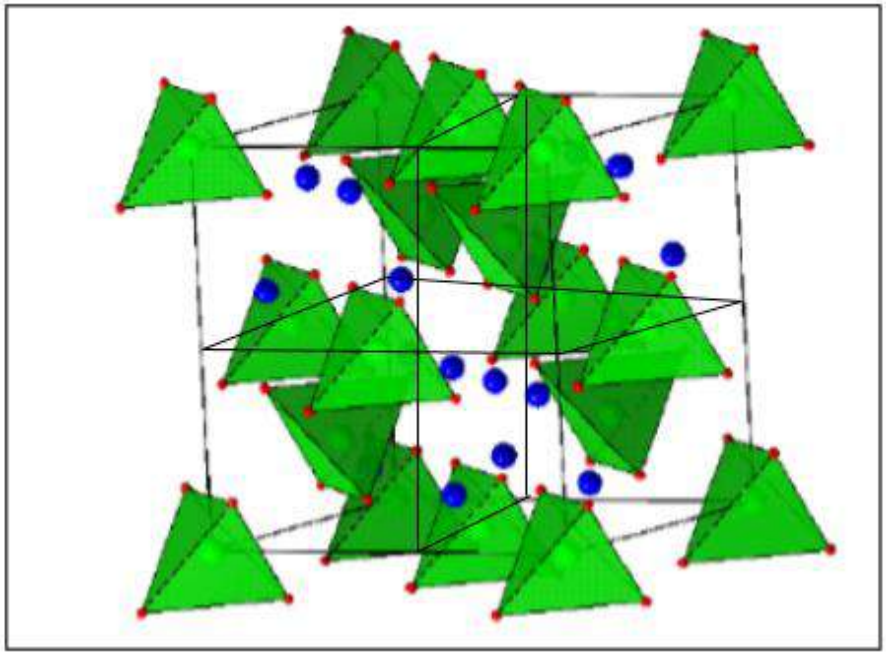


Fig. I.6. Deux cubes adjacents de la maille élémentaire de la structure spinelle AB_2O_4 type II

Les cations A occupent le centre d'un octant sur deux (octant de type II), ainsi que la moitié des sommets de tous les octants.

Les cations B se situent dans un octant sur deux (octant de type I, ne contenant pas de cation A au centre). Comme les atomes d'oxygène dans les octants de type I, les cations B sont situés au quart des diagonales de l'octant I qui pointent vers les quatre sommets de l'octant non occupés par les cations A. Comme les anions, les cations B forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête a/4. Le tétraèdre formé par les oxygène et celui formé par les cations B sont opposés diagonalement et ont le même centre.

Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions des diagonales principales $[111], [\bar{1}11], [1\bar{1}1], [11\bar{1}]$ tandis que les liaisons B-O sont dirigées dans les directions [001], des plans ne contenant que des sites A alternent avec des plans ne contentant que des sites B.

Généralement les anions d'oxygène ne sont pas situés en position exacte du sous-réseau CFC. Le réseau formé par les atomes d'oxygène n'est cubique à faces centrées qu'en première approximation. En effet, les cations A sont généralement plus gros que le site tétraédrique formé par les oxygène, il s'ensuit alors une répulsion entre les cations A et les oxygène et il en résulte alors en général un déplacement des atomes d'oxygène le long de la direction [111] des tétraèdres vers les cubes contentant des cations B.

La structure des spinelles directs peut être décrite à partir du groupe spatial $Fd\bar{3}m$ (O_h^7) Ce groupe est décrit dans les tables internationales avec deux origines :

a-1er cas :

Origine sur $\underline{4}3m$ (intersection des éléments de symétrie, 4, 3 et m) c'est-à-dire que l'origine est prise sur un cation divalent A.

b-2^{em} cas :

Origine sur $\underline{3}m$ (intersection des éléments de symétrie, $\underline{3}$ et m) c'est-à-dire que l'origine est prise sur un cation trivalent B.

I.2.2.3. Spinelles inverses

Il existe une autre variété de spinelle qu'on appelle « spinelles inverses » dans laquelle la totalité des cations A^{2+} s'échangent de place avec la moitié des cations B^{3+} (voir tableau I.4). La moitié des cations B^{3+} (8 parmi 16) est en sites tétra, tandis que l'autre moitié des cations B^{3+} (8 parmi 16) se répartit au hasard sur les sites octaédriques avec les 8 cations A^{2+}.

La formule chimique correspondante est AB_2O_4 et il est noté $[B][AB]O_4$ pour signifier que la moitié des cations B^{3+} occupent des sites tétraédriques et l'autre moitié ainsi que les cations A^{2+} occupent des sites octaédriques. Quelques exemples de structure spinelles inverses ont été présentés dans le tableau I.5

Structure	Spinelle inverse	
Nature des ions	Ions A divalents	Ions B trivalents
Nombre de sites T (tétraédriques) occupés	0	(1/8) x 8=1
Nombre d'oxygène (sites octaédriques) occupés	(1/4) x 4=1	(1/4) x 4=1

Tab. I.4 : Emplacement des ions dans les spinelles inverses.

Formule générale développée : $B^{3+}\ [A^{2+}B^{3+}]\ O_4$	**Formule générale développée:** $B^{2+}\ [A^{4+}B^{2+}]\ O_4$	**Formule général développée :** $B^{+}\ [A^{6+}B^{+}]\ O_4$
$(Fe_3O_4) = Fe^{3+}\ [Fe^{2+}Fe^{3+}]\ O_4$	$TiZn_2O_4 = Zn^{2+}\ [Ti^{4+}Zn^{2+}]\ O_4$	$WAg_2O_4 = Ag^{+}\ [W^{6+}Ag^{+}]\ O_4$
$MnFe_2O_4 = Fe^{3+}\ [Mn^{2+}Fe^{3+}]\ O_4$ Jacobsite	$SnZn_2O_4 = Zn^{2+}\ [Sn^{4+}Zn^{2+}]\ O_4$	
$NiFe_2O_4 = Fe^{3+}\ [Ni^{2+}Fe^{3+}]\ O_4$	$SnCo_2O_4 = Co^{2+}\ [Sn^{4+}Co^{2+}]\ O_4$	
$CoFe_2O_4 = Fe3+\ [Co^{2+}Fe^{3+}]\ O_4$	$TiFe_2O_4 = Fe^{2+}\ [Ti^{4+}Fe^{2+}]\ O_4$ Ulvospinelle	
$CuFe_2O_4 = Fe^{3+}\ [Cu^{2+}Fe^{3+}]\ O_4$ Cuprospinelle	$SiMg_2O_4 = Mg^{2+}\ [Si^{4+}Mg^{2+}]\ O_4$ Ringwoodite	
$MgFe_2O_4 = Fe^{3+}\ [Mn^{2+}Fe^{3+}]O_4$ Magnesioferrite		
$MgGa_2O_4 = Ga^{3+}\ [Mg^{2+}Ga^{3+}]\ O_4$		
$CuGa_2O_4 = Ga^{3+}\ [Cu^{2+}Ga^{3+}]\ O_4$		
$MgIn_2O_4 = In^{3+}\ [Mg^{2+}In^{3+}]\ O_4$		

Tab. I.5 : Quelques structures de spinelles inverses.

I.2.2.4. Spinelles mixtes

Les spinelles mixtes (ou intermédiaires) sont intermédiaires entre les spinelles directs et les spinelles inverses. Leur formule est la suivante :

$$A^{2+}{}_{1-\alpha}B^{3+}{}_{\alpha}\ [B^{3+}{}_{1-\alpha}A^{2+}{}_{\alpha}B^{3+}]\ O_4, \quad A_{2+1-\alpha}\ B3+_{\alpha}[B^{3+}{}_{(2-\alpha)}\ A^{2+}{}_{\alpha}\ ]O_4$$

$$\text{ou} \quad (A^{2+}{}_{1-\alpha}\ B^{3+}{}_{\alpha})\ [B^{3+}{}_{(2-\alpha)/2}\ A^{2+}{}_{\alpha/2}]\ O_4$$

α est le taux du spinelle mixte.

Si $\alpha = 0$ ⟶ spinelle direct : $A[B_2]O_4$

Si $0 < \alpha < 1$ ⟶ spinelle mixte : $A^{2+}_{1-\alpha}\, B^{3+}_{\alpha}[A^{2+}_{\alpha}B^{3+}_{(2-\alpha)}]O_4$

Si $\alpha = 1$ ⟶ spinelle inverse : $B[BA]O_4$

Exemples de spinelles mixtes :

$(Mg_{1-\alpha}Fe_{\alpha})[Mg_{\alpha}Fe_{2-\alpha}]O_4$ (α=0.10) au lieu de $(Mg)[Fe_2]O_4$.

$(Mo_{1-\alpha}Fe_{\alpha})[Mo\alpha Fe_{2-\alpha}]O_4$ (α=0.50) au lieu de $(Mo)[Fe_2]O_4$.

$(Mn_{1-\alpha}Fe_{\alpha})[Mn_{\alpha}Fe_{2-\alpha}]O_4$ (α=0.85) au lieu de $(Mn)[Fe_2]O_4$.

Les spinelles peuvent être classés selon le rapport des charges de A sur les charges de B

a- Famille 2/3 (inverse ou direct) :A^{2+}, B^{3+}

(Examples: Fe_3O_4: inverse $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ et CoO_4 direct Co^{2+} $[Co^{3+}]O_4$)

b- Famille 4/2 (souvent inverse : Ti^{4+} $Zn^{2+}{}_2O_4$ ou Zn $[TiZn]O_4$

c- Famille 6/1 (inverse. Exemple : $W^{6+}Ag^{+}O_4$ou $Ag[WAg]O_4$

I.2.3. Conditions de la structure spinelle

Pour avoir la structure spinelle il faut que respecter des conditions sur la taille des cations, la charge de l'ion et l'énergie de stabilisation.

a- La taille des ions :

Le plus petit cation en site tétraédrique, le plus gros cation en site octaédrique car celui-ci est plus grand que le site tétraédrique.

b- La charge de l'ion :

Le cation le plus électronégatif se place en site octaédrique ou il y a le maximum de charges négatives ($6O^{2-}$).

c- L'énergie de stabilisation par le champ cristallin (E.S.C.C) :

Pour les configurations électroniques terminales qui sont en d^3 ou en d^8 ⟶ stabilité maximale dans un champ octaédrique ⟶ les éléments en d3 (Cr^{3+}) et d8 (Ni^{2+}) tendent à occuper les sites octaédriques. Exemple : $Fe[NiFe]O_4$, Ni est stabilisé en site octaédrique, c'est le facteur primordial dans cet exemple.

I.2.4. Propriétés des spinelles : cas des ferrites

Les ferrites sont des oxydes ioniques du fer dont la structure est de type spinelle direct. Leur formule générale est MFe_2O_4[3], ou M représente un cation bivalent tel que Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+},Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}…. Ils sont obtenus par à forte pression en les faisant réagir à haute température.

I.3. Propriétés de $ZnAl_2O_4$

I.3.1. Propriétés structurales de $ZnAl_2O_4$

$ZnAl_2O_4$ est un matériau de structure spinelle de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les cations Zn^{2+} occupent les sites tétraédriques. Les cations Al^{3+} se trouvent dans les sites octaédriques et les oxygènes occupent les sommets des cubes.

I.3.2.Propriétés magnétiques de $ZnAl_2O_4$

Dans les spinelles, le ferrimagnétisme peut être observé en dessous d'une température critique si les sites Td et Oh sont occupés par des cations métalliques possédant un moment magnétique. Les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent du type de cation et de leur répartition parmi les sites. Le ferrimagnétisme dans les ferrites, a été largement abordé dans les études de Néel dans le cadre de la théorie développée par L. Néel, le ferrimagnétisme des spinelles est essentiellement dû à des interactions spin-spin entre les ions métalliques des sites Oh et les ions des sites Td (interactions AB).

Les interactions AA ou BB sont négligeables par rapport aux interactions AB, Ainsi à 0 K, les moments des cations dans les sites (A) et (B) sont antiparallèles [4].

I.3.3. Propriétés optiques de $ZnAl_2O_4$

I.3.3.1. Spectroscopie UV-Visible de $ZnAl_2O_4$

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) est à l'origine des propriétés optiques d'un matériau. Pour un matériau, la théorie de dispersion de la lumière par un matériau prédit la contribution de deux types d'absorption : l'absorption fondamentale et l'absorption des porteurs libres. Il convient, donc, de séparer ces deux contributions. Si seulement la première contribution est présente, le matériau est qualifié de matériau diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction. Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de bande interdite, pour cela Les propriétés optiques des nanomatériaux sont nombreuses.

$ZnAl_2O_4$ est un semi-conducteur à large bande interdite bien connu avec une structure spinelle. Des recherches récentes sur les composés ZnM_2O_4 (M =Al, Ga) ont montré que ces systèmes sont de nouveaux matériaux transparents et électro-conducteurs. De plus, le spinelle $ZnAl_2O_4$ est utile dans de nombreuses réactions catalytiques, telles que les réactions de craquage, de déshydratation, d'hydrogénation et de déshydrogénation. Les propriétés optiques et catalytiques dépendent de manière énormément de la taille des cristallites du matériau, ce qui a conduit à une poussée d'activité dans la préparation de poudres fines de $ZnAl_2O_4$ [5].

Le $ZnAl_2O_4$ se forme à 400 °C, qui est la température la plus basse signalée pour la formation de $ZnAl_2O_4$ monophasique. La spectroscopie RMN a montré que $ZnAl_2O_4$ possède une structure inverse à <900 °C, tandis que la phase spinelle normale est observée à des températures plus élevées. L'homogénéité de la structure en profondeur et de la stœchiométrie

Zn:Al (1:2) a été confirmée par analyse chimique par spectroscopie électronique. L'évaluation des spectres de bande de valence de $ZnAl_2O_4$ et ZnS, a suggéré que l'hybridation des orbitales O, 2p et Zn, 3d est responsable de l'abaissement de la bande interdite dans cette dernière. La taille moyenne des cristaux a montré une relation exponentielle avec la température de calcination (mesure de diffraction des rayons X et données de microscopie électronique à transmission). Les spectres optiques des différentes poudres de spinelle (tailles moyennes des particules, 20 à 250 nm) ont montré que le bord d'absorption présentait un décalage vers le bleu avec une taille de particule décroissante.

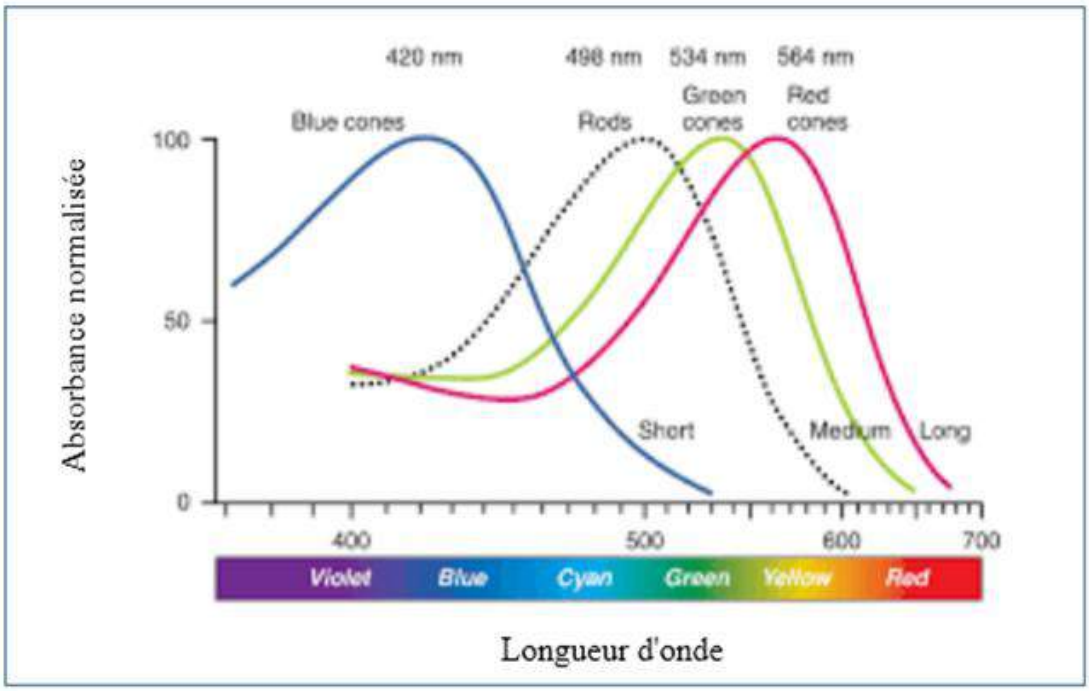


Fig. I.7 : Absorbance(UV) de $ZnAl_2O_4$ [5].

I.3.3.2. Propriétés luminescentes de $ZnAl_2O_4$

La spectroscopie PL est une méthode non destructive et sans contact pour examiner la structure électronique des matériaux. Lorsqu'un rayonnement (onde électromagnétique) tombe sur un matériau avec une énergie suffisante, des photons sont absorbés et une excitation est générée. Dans cette technique, un échantillon est excité par des photons (généralement dans la gamme UV) et l'énergie excédentaire libérée par l'échantillon est détectée par émission de lumière et enregistrée dans différents modes, c'est-à-dire excitation et émission [6].

Lorsqu'un solide absorbe des photons ou des particules chargées, plusieurs processus de conversion d'énergie sont possibles. Par exemple, les matériaux solides peuvent être excités en les irradiant avec des énergies allant des rayons X à la lumière visible, respectivement. Après l'absorption de l'énergie d'excitation, l'un des processus de conversion qui peut avoir lieu est la luminescence. Le terme luminescence est défini comme un phénomène dans lequel l'état électronique d'une substance est excité par une énergie externe telle que les rayons X, les électrons et les UV (voir figure I.8), et l'énergie d'excitation absorbée est dégagée ou émise sous forme de rayonnement électromagnétique [7]

Le mot luminescence, qui comprend à la fois la fluorescence et la phosphorescence, a été utilisé pour la première fois par Eilhardt Wiedemann, un physicien allemand en 1888. Le mot provient du mot latin lumen, qui signifie lumière. La phosphorescence est un processus de luminescence par lequel l'émission de lumière d'une substance se poursuit pendant quelques secondes, minutes ou heures après la fin du rayonnement excitateur, tandis que la fluorescence est un processus dans lequel l'émission s'arrête soudainement après la fin des rayonnements [7,8]. Yen et al. [9] ont distingué la fluorescence et la phosphorescence selon que la transition pour émettre de la lumière est autorisée ou interdite par les règles de sélection de spin. L'émission lumineuse due à une transition singulet-singulet autorisée est appelée fluorescence, tandis que celle due à une transition interdite qui montre généralement une longue rémanence est appelée phosphorescence [9]. Comme le montre la figure 6, il est important de noter que ; dans le processus de phosphorescence, les électrons excités et les trous dans les bandes de conduction (CB) et de valence (VB) d'un luminophore peuvent souvent être capturés par des centres d'impuretés ou des défauts cristallins avant qu'ils n'atteignent les centres d'émission, ce

qui prolonge finalement le temps de décroissance de la phosphorescence. Ces centres ou défauts sont appelés les pièges [10]. Par contre, en fluorescence il n'y a pas de pièges (voir figure 2.2) mais de nombreux centres luminescents, c'est pourquoi les matériaux de fluorescence sont imperceptibles à courte post-luminescence.

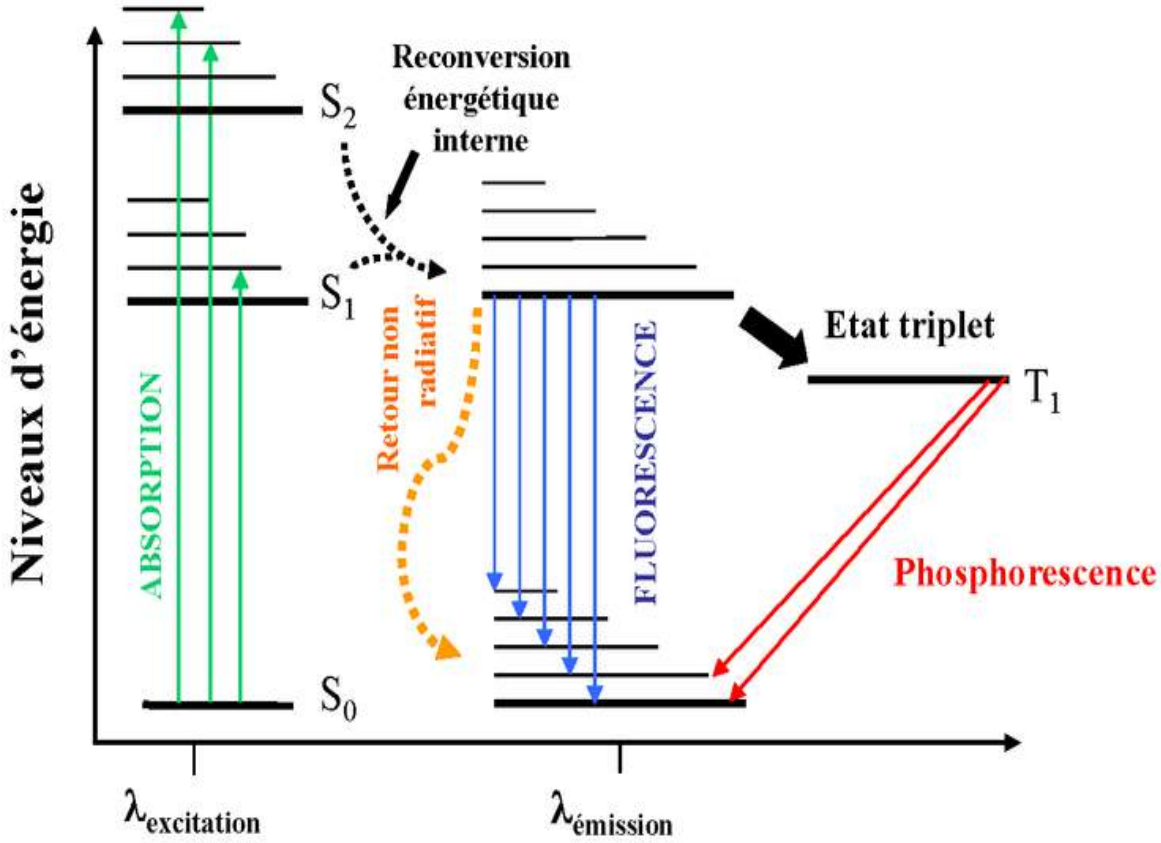


Fig. I.8 : Diagramme de Jablonski [12].

La classe de matériaux ou de substances qui émet une luminescence caractéristique est appelée phosphore. Les luminophores sont constitués d'un réseau hôte qui constitue la majeure partie du luminophore et d'un ou plusieurs activateurs [11]. L'émission de lumière par le luminophore dépend fortement de la nature de la substance émettrice. L'hôte ou l'activateur/s, ou les deux dans certains cas, peuvent déterminer les propriétés de luminescence

caractéristiques d'un luminophore. Il existe de nombreux processus par lesquels les électrons peuvent être excités dans les matériaux luminescents. Celles-ci comprennent la bioluminescence (générée par un organisme vivant), la chimioluminescence (causée par réactions chimiques ou électrochimiques), cristallo-luminescence (produite lors de la cristallisation), électroluminescence (génère de la lumière en réponse à un courant électrique traversant un matériau), cathodo-luminescence (impacts d'un faisceau d'électrons sur un matériau luminescent tel qu'un luminophore), mécano-luminescence (résultant de toute action mécanique sur un solide), photoluminescence (causée par le déplacement d'électrons vers des niveaux énergétiquement plus élevés par l'absorption de photons), radio-luminescence (générée lorsque certains matériaux sont exposés à des rayonnements ionisants tels que α , rayons β ou γ), la sonoluminescence (émission de courtes rafales de lumière provenant de l'implosion de bulles dans un liquide lorsqu'elles sont excitées par le son) et la thermoluminescence (phénomène selon lequel certains matériaux cristallins émettent de la lumière lorsqu'ils sont chauffés) [12]. Cette étude, est principalement axée sur la photoluminescence (PL) et la thermoluminescence (TL) pour une compréhension fondamentale des luminophores préparés.

I.3.4. Propriétés électriques de $ZnAl_2O_4$

Le désordre dans la configuration électronique est responsable de l'existence des états électroniques localisés à l'intérieur du matériau. Parce que les porteurs de charges sont localisés, la technique employant le courant alternatif est souvent utilisée pour sonder leurs comportements et la conductivité σ_{AC} (AC : courant alternatif) est alors mesuré [13]. Muhammad Abdul Jamel et al. ont étudiés la conductivité de nanoparticules d'aluminate de zinc dans un intervalle de température entre 30 et 120°C [14]. A toutes les températures, la conductivité σ_{AC} de $ZnAl_2O_4$ devient plus importante avec l'augmentation de la fréquence. Dans un matériau diélectrique, il n'y a pas de porteurs de charges libres et, par conséquent, il ne peut y avoir de conduction de courant continu (DC conduction) par le moyen de la mobilité des charges libres. La conduction DC est à travers un mécanisme de saut entre les charges des

états électroniques bien définis. Dans lequel, les électrons subissent des sauts d'un site à un autre entre les états liés. La mécanique de saut dépend de l'augmentation de la fréquence et donc la conductivité a. c. augmente pour des fréquences plus élevées.

Même si le matériau est un diélectrique idéal et n'a pas de porteurs de charges libres, il peut contenir une petite concentration de ces charges et la conductivité mesurée découle de deux facteurs, à savoir la conduction AC et la conduction DC La conductivité totale et σ_{AC} sont dépendantes de la fréquence angulaire « ω » du signal appliqué. Comme on l'a signalé la $\sigma_{AC}(\omega)_{totale}$ augmente considérablement avec la fréquence, alors la contribution de la σ_{DC} est négligeable dans l'aluminate de zinc. En plus, la fréquence est liée à σ_{AC} et le coefficient de proportionnalité est le facteur S, ce paramètre est indépendant de la température après calcul dans le spécimen $ZnAl_2O_4$. En général, le paramètre S peut exprimer deux mécanismes de conduction distincts (QMT) et (CBH). Dans le premier mécanisme, la conduction peut être exprimer par effet tunnel quantique (quantum mechanical tunneling) (QMT) des porteurs de charges à travers des barrières de séparation de sites localisés et dans un tel cas, le paramètre S est indépendant de la température [15]. Le second mécanisme de conduction, est à travers la corrélation de saut dans la même barrière (correlated barrier hopping) (CBH).En (CBH), le facteur S diminue avec l'augmentation de la température. Le (QMT) est le mécanisme possible de σ_{AC} de l'aluminate de zinc. L'absorption de l'énergie de chauffage ou thermique augmente la mobilité des électrons prenant part à la conduction par saut (hopping conduction). R. Samkaria et al [16] dans leurs étude sur la conductivité du spinelle $ZnAl_2O_4$ nanodimensionné ; ont révélé que la conduction est dû à des petits ou modeste sauts de polarons.

Dans le même travail, la résistivité électrique DC mesurée dans la gamme de température 303-373 K augmentait avec l'élévation de la température et la concentration de l'yttrium. La substitution des ions Y^{+3} aux sites octaédriques B était confirmée par spectroscopie infra-rouge à transformer de Fourrier FTIR. Quant à l'analyse de la variation du module électrique a montré que le système $Zn_xAl_{2-2x}O_4$, exhibait une relaxation du type non-Debye.

La permittivité électrique (ε_r) qui est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donnée à un champ électrique appliqué est liée à la polarisabilité électrique des molécules ou

atomes constituant le matériau. Elle intervient dans de nombreux domaines, notamment dans l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques.

La permittivité diélectrique de $ZnAl_2O_4$ exhibe une dispersion dans la région à basses fréquences, une polarisation inter faciale de type Maxwell-Wagner peut-être la raison de ce phénomène. Chaque grain de la pastille étudiée pouvait être possédant des caractéristiques cristallines parfaites donc ayant une faible résistivité électrique que les joins de grains (JG). Ceci est exactement le modèle présenté dans la théorie de Koop. La polarisation inter faciale de type Maxwell-Wagner existe dans les joins de grains, autours des grains, par accumulation de charges dans ces régions de haute résistance. Ce type de polarisation existe dans tous les matériaux polycristallins condensés qui sont hétérogènes dans leurs compositions (Pohl 1978). Avec l'augmentation de la température, les charges acquirent une plus grande mobilité en résultat de l'activation thermique et cela peut engendrer une plus grande accumulation de charges dans les (JG), parce que les joints de grains ont une plus faible conductivité électrique. La grande accumulation de charges aux températures élevées dans les (JG) entraine la raison de l'augmentation de la permittivité diélectrique.

Les matériaux $ZnAl_2O_4$ et $MgAl_2O_4$ de type spinelle possèdent de très bonnes propriétés aux hyperfréquences ; en contrepartie, leurs coefficients de fréquence en température ou de stabilité thermique sont assez élevés (τ_f = -75 à -79 ppm/deg). En effet, ils présentent une permittivité assez faible (ε_r = 9-14) et de pertes diélectriques de l'ordre de (tan σ = 2,10-4) ; le produit (Qf) du facteur de qualité Q et la fréquence f est de l'ordre de 50 000 à 60 000 à 12 GHz. Les monospinelles de Zn^{2+} ($ZnAl_2O_4$) et Mg^{2+} ($MgAl_2O_4$) ont une permittivité relative (ε_r= 8,5 – 8,7) et un produit (Qf) aux environs de 56 000-70 000(tan = de 1,7.10-4à 2.10-4) pour des fréquences voisines de 10-12 GHz.

I.3.5. Propriétés catalytiques de $ZnAl_2O_4$

La dégradation photo-catalytique des polluants organiques dans l'eau et l'air comme, les colorants, le phénol, les pesticides et l'acétone en utilisant plusieurs matériaux semi-conducteurs a attiré récemment beaucoup d'attention [17]. En effet, les nano-cristaux de l'oxyde spinelle $ZnAl_2O_4$ ont été employées en tant que photo-catalyseurs dans la dégradation du toluène gazeux. Son habilité photo-catalytique à dégrader les polluants dans l'eau, par exemple les colorants, en fonction de la taille des pores de ses nano-poudres et son effet sur le processus de photo-catalyse a été également investie. Les résultats ont montrés que la dégradation du colorant sous irradiation solaire sur les poudres $ZnAl_2O_4$ est fortement influencée par la taille des pores de ses particules. Le taux du colorant absorbé dégradé sur la surface du catalyseur est dû à la taille de pores de ses particules. La taille des molécules du polluant a également une grande importance sur les processus d'absorption et de photo-catalyse. V. Kumari et al. Ont rapporté que le matériau méso-poreux $ZnAl_2O_4$ présente une très bonne efficacité d'adsorption pour éliminer (CVH) de l'eau contaminée à l'arsenic et que cette mésophase stable $ZnAl_2O_4$ a un énorme potentiel à explorer dans la purification à grande échelle de l'eau souterraine [18]. Les propriétés électroniques et la valeur du gap optique, qui influe sur l'absorption du polluant, sont également d'une grande importance dans l'amélioration des performances catalytiques des matériaux.

I.4. Applications de $ZnAl_2O_4$

Les spinelles d'oxyde de métal de transition nanostructures AB_2O_4 (A=Al, Mg, ……) sont importants dans de nombreux domaines d'application en raison de leur frittabilité à basse température, de leur résistance thermique élevée et de leur dureté accrue [19]. Ces propriétés en font des matériaux catalytiques ou porteurs prometteurs et comme précurseurs pour les oxydes mixtes, qui a un énorme potentiel pour la génération de catalyseurs bien dispersés, actifs et très stables. Le spinelle d'aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$) est largement utilisé dans de nombreuses applications catalytiques dont le craquage, la déshydratation d'alcools saturés, la

synthèse de méthanol et d'autres alcools en plus d'agir comme support de catalyse [20,21]. L'aluminate de zinc est également envisagé pour des applications de revêtement optique dans la technologie aérospatiale et pour les dispositifs photoélectroniques [22,23] en raison de sa nature à large bande interdite (≈3,8 eV). En général, il est préparé par mélange à l'état solide, co-précipitation, sol-gel [24] et méthode hydrothermale. Par rapport à d'autres méthodes, la voie sol-gel offre les avantages d'un bon contrôle stœchiométrique, d'une grande homogénéité, de la production de poudres nanostructurées et de films minces, ainsi que d'un traitement à basse température.

Références bibliographiques

[1] Huang, Shangpan; Wei, Zhiqiang; Wu, Xiaojuan; Shi, Jiwen , (2020). Optical properties and theoretical study of Mn doped $ZnAl_2O_4$ nanoparticles with spinel structure. Journal of Alloys and Compounds, 825,154004.

[2] Kurt E. Sickafus; John M. Wills; Norman W. Grimes (1999). Structure of Spinel. , 82(12), 3279–3292.

[3] Liu, Chao; Zou, Bingsuo; Rondinone, Adam J.; Zhang, Z. John, (2000). Chemical Control of Super paramagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Spinel Ferrite Nanoparticles through Atomic Level Magnetic Couplings. Journal of the American Chemical Society, 122(26), 6263–6267.

[4] Guo, Wei; Lin, Tiesong; He, Peng; Wang, Tong; Wang, Yini, (2017). Microstructure evolution and mechanical properties of $ZnAl_2O_4$-reinforced Al_2O_3/Al_2O_3 joints brazed with a bismuth borate zinc glass. Materials& Design, 119, 303–310.

[5] Sanjay Mathur, Michael Veith; Michel Haas; HaoShen; Nicolas Lecerf; Volker Huch; Stefan Hüfner; Robert Haberkorn; Horst P. Beck; Mohammad Jilavi, (2001). Single-Source Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline $ZnAl_2O_4$: Structural and Optical Properties, 84(9), 1921–1928.

[6] J. A. DeLuca, (1980). An introduction to luminescence in inorganic solids. Journal of Chemical Education, 57(8), 541-545.

[7] W. M.Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, (2006). Phosphor handbook second edition; Taylor &Francis Group, LLC.

[8] Matsuzawa, T, (1996). A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $SrAl_2O_4:Eu^{2+,}$ Dy^{3+}, 143(8), 267.

[9] W. M. Yen, S. Shionoya, (2007). Fundamentals of phosphors, CRC Press, USA, .73

[10] S. Shionoya, W.M. Yen, (1998). Phosphors Handbook, CRC Press, USA.

[11] Van den Eeckhout, Koen; Smet, Philippe F.; Poelman, Dirk, (2010). Persistent Luminescence in Eu^{2+}-Doped Compounds : A Review, 3(4), 2536–2566.

[12] A.J.J. Bos.(2006). Theory of thermoluminescence. Radiation Measurements, 41 (1), 45-56

[13] M.I. Mohammed, A. S. Abd-rabo, E. A. Mahmoud, A.C, (2002). Conductivity and DielectricBehaviour of Chalcogenide $Ge_xFe_xSe_{100-2x}$Thin Film Egypt Journal Sol., 25: 1; 49-56.

[14] E. Muhammad Abdul Jamel, D. Sakthikumar, Mr. Anantharaman, (2011).On structural, optical and dielectric properties of zinc aluminate nanoparticles'', Bulletin Material Science, 34: 2 251–259.

[15] M M El-Samanoudy, (2002). Alternating-current conductivity and dielectric properties of Ge25Sb15-xBixS60 bulk and thin-film glasses, J. Phys. Condens. Matter 14 1199.

[16] R. Samkaria, V. Sharma, (2014). Effect of Y^{3+} substitution on the structural, dielectric, and electrical properties of nanosized $ZnAl_2O_4$spinel, Applied Physics A, 115, 2 1205–1214.

[17] Foletto, EdsonLuiz; Battiston, and al, (2012). Synthesis of $ZnAl_2O_4$nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process. Microporous and Mesoporous Materials, 163(), 29–33

[18] V. Kumari and A.Bhaumik, ''Mesoporous $ZnAl_2O_4$, (2015). An efficient adsorbent for the removal of arsenic from contaminated water'', Dalton Transactions, 26: 44 11843- 11851.

[19] Ali Saberi; Farhad Golestani-Fard; Hosein Sarpoolaky, Monika Willert-Porada; Thorsten Gerdes; Reinhard Simon, (2008). Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel via nitrate–citrate combustion route. , 462(1-2), 0–146.

[20] El-Nabarawy, T., Attia, A. A., & Alaya, M. N, (1995). Effect of thermal treatment on the structural, textural and catalytic properties of the $ZnO\text{-}Al_2O_3$ system. Materials Letters, 24(5), 319–325.

[21] Wrzyszcz, J., Zawadzki, M., Trawczyński, J., Grabowska, H., &Miśta, W, (2001). Some catalytic properties of hydrothermally synthesised zinc aluminate spinel. Applied Catalysis A, General, 210(1-2), 263–269.

[22] Chen, Z.-Z., Shi, E.-W., Zheng, Y.-Q., Xiao, B., & Zhuang, J.-Y, (2003). Hydrothermal Synthesis of Nanosized $CoAl_2O_4$on $ZnAl_2O_4$SeedCrystallites. Journal of the American Ceramic Society, 86(6), 1058–1060.

[23] V. Ciupina, I. Carazeanu, G. Prodan, (2004). Characterization of $ZnAl_2O_4$ nanocrystals prepared by coprecipitation and microemulsion techniques, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 6(4)1317 – 1322

[24] Van der Laag, N. J., Snel, M. D., Magusin, P. C. M. M., & de With, G, (2004). Structural, elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$). Journal of the European Ceramic Society, 24(8), 2417–2424.

Chapitre II

Méthodes d'élaboration des matériaux

Chapitre II : Méthodes d'élaboration des matériaux

II.1. Introduction

Depuis les années 1980, de nombreux travaux ont montré que les matériaux nanostructurés présentent des caractéristiques physico – chimiques distinctes de leurs homologues microstructurés. Les nanomatériaux, sous forme de poudres, de revêtements ou encore de pièces massives, sont constitués de cristallites dont la dimension est inférieure à 100 nm. Les matériaux nanostructurés sont obtenus par une très large palette de méthodes physiques et chimiques. Dans ce chapitre, nous allons d'abord exposer les différentes méthodes physiques permettant d'obtenir ces nanomatériaux sous toutes les formes, ensuite nous donnons les principales méthodes d'élaboration de l'aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$).

II.2. Les méthodes d'élaboration

II.2.1. Elaboration par voie physique

II.2.1.1. La méthode de pulvérisation

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température. Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stœchiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation.

La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses publications [1]. En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} torrs. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par

exemple de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2. Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu (DC), diode à courant alternatif (RF), et DC (ou RF) magnétron. La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau (cible), lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques, afin qu'ils aillent se déposer sur un substrat, situé face à cette cible Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présentée dans la figure II.1. Le matériau à déposer est fixé sur la cathode et le substrat sur l'anode. Un gaz de décharge (généralement de l'argon) est alors introduit à une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} mbar. Il apparaît une décharge luminescente (plasma) entre les électrodes lorsqu'une haute tension (500 à 5000 V) est appliquée entre celles-ci. La décharge est auto-entretenue grâce à l'émission d'électrons secondaires [2].

Lorsque la décharge est déclenchée, les ions d'argon chargés positivement vont être attirés par l'électrode polarisée négativement (cible) d'où ils vont expulser sous l'effet de l'impact, des atomes de la cible et des électrons. Ces derniers vont être accélérés par le champ électrique et vont rencontrer sur leur parcours des atomes d'argon (entre autres) qu'ils vont ioniser en produisant de nouveaux électrons. Le substrat placé à quelques centimètres de la cible se recouvre alors d'une couche de matériau constituant la cible, tout comme les parois de l'enceinte d'ailleurs mais dans une moindre mesure. Le système de pulvérisation DC que nous venons de décrire ne permet de pulvériser que des conducteurs. La pulvérisation des isolants nécessite une polarisation alternative de la cible (pulvérisation cathodique RF). La faible densité du plasma et la faible vitesse de dépôt sont les problèmes rencontrés lors d'un dépôt par pulvérisation DC ou RF. Un dispositif supplémentaire peut augmenter le rendement de la pulvérisation DC et RF: l'effet magnétron. Ce perfectionnement consiste à superposer au champ électrique un champ magnétique intense (plusieurs centaines de Gauss) perpendiculaire à celui ci. Ce champ magnétique est parallèle à la cathode et par conséquent, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode. La décharge magnétron se caractérise par un degré d'ionisation élevé. En effet, les électrons possèdent un mouvement cycloïdal autour des lignes de champ, ceci augmente donc le taux de collisions entre ces électrons et les molécules de gaz (Argon). La pression de travail dans une enceinte équipée d'une cathode magnétron peut aller de quelques 10^{-3} Torr à quelques 10^{-4}

Torr. Les particules pulvérisées vont donc se déplacer en lignes droites avec un minimum de collisions. Dans des systèmes de pulvérisation magnétron, le champ magnétique augmente la densité du plasma ce qui a pour conséquences une augmentation de la densité de courant sur la cathode. De grands taux de pulvérisation ainsi qu'une diminution de la température du substrat peuvent être ainsi obtenus.

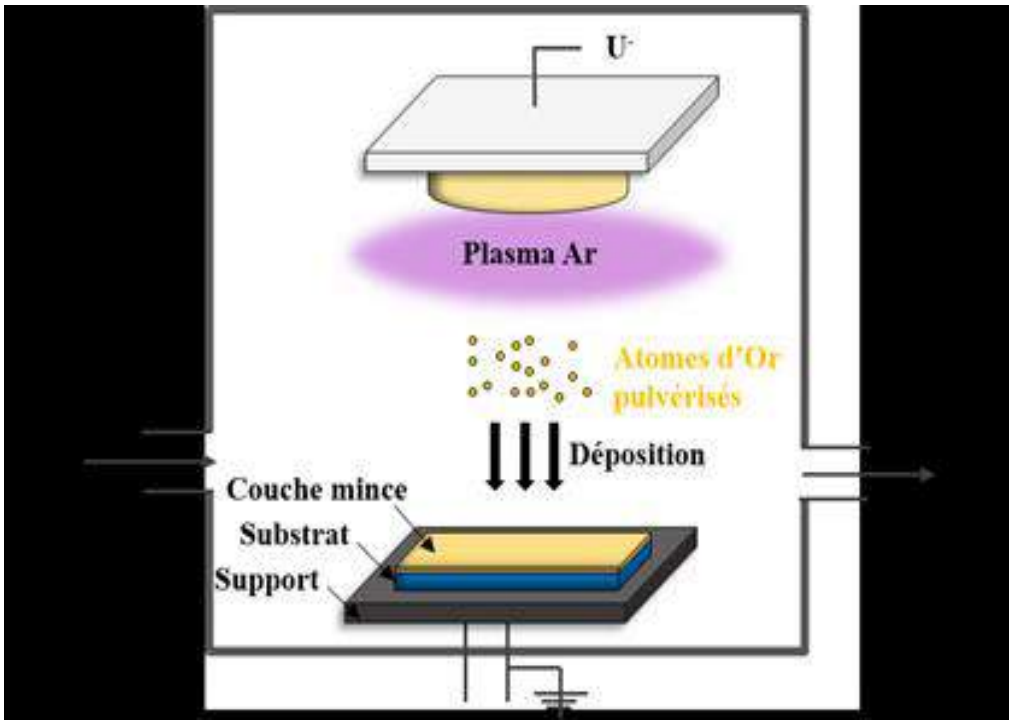


Fig.II.1 : Schéma illustratif de la pulvérisation cathodique [1].

II.2.1.2. Evaporation thermique

Pour cette méthode le matériau source à déposer est placé dans un creuset qui peut être chauffé sous un vide, soit par résistance ou par un faisceau d'électron jusqu'à l'obtention de la phase vapeur qui va être déposée sur le substrat (figure. II.2). Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent, Il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet d`évaporation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec

le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons [3].

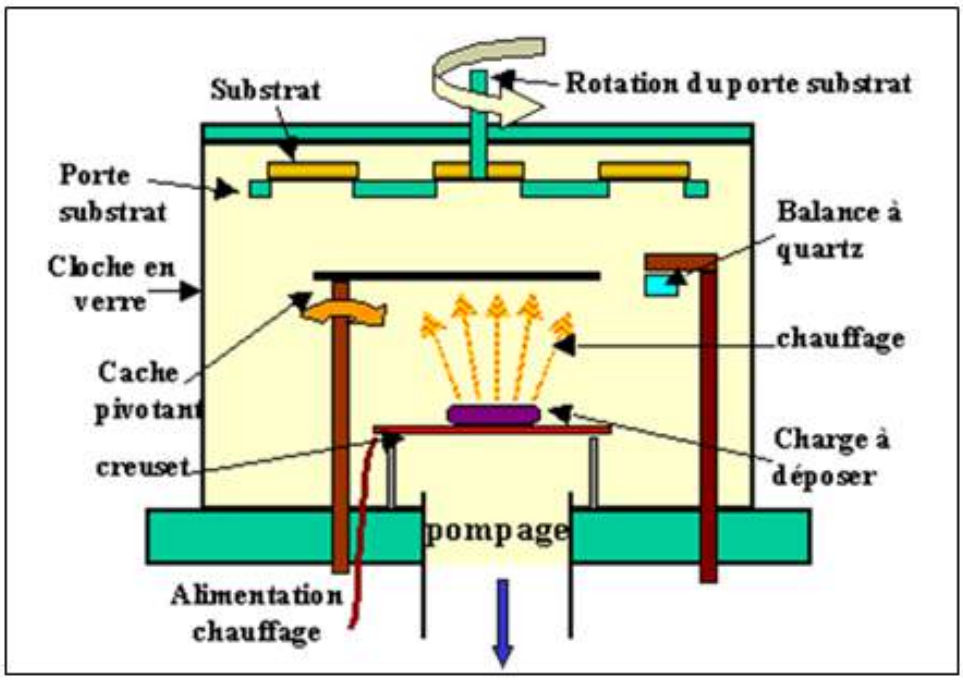


Fig.II.2 : Bâti de dépôt par évaporation thermique [3].

II.2.1.3. Ablation laser

L'Ablation laser est une technique, mise au point au CEA (France) dans le milieu des années quatre-vingts, et qui peut dans certains cas, être adaptée à la production des nanomatériaux (figure III.3). Cette technique utilise des photons de grande énergie engendrés par une source laser pour produire des particules nanométriques de taille comprise entre 2 - 100 nm. Un faisceau laser pulsé (dans le cas de cette étude un laser excimère KrF (λ= 248 nm) de haute énergie (~ 20 mJ) est focalisé sur une cible comprimée et frittée. La cible est située dans une enceinte sous vide (typiquement <10-5 Torr>). Sous l'effet des impulsions du laser (entre 0.1 et 100 Hz), les constituants de la cible vont être pulvérisés et forment ainsi un plasma qui est projeté dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible. Les constituants de la cible vont ainsi être déposés sur le substrat situé en face d'elle [4].

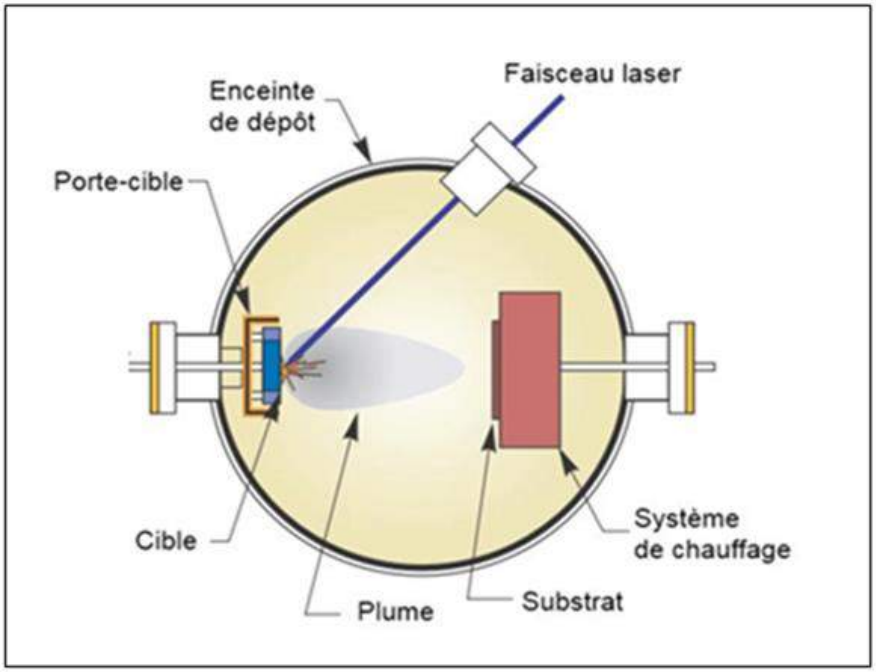


Fig. II.3 : Príncipe de l'ablation laser [4].

II.2.2.4. MOCVD à injection pulsée

La technique d'élaboration par MOCVD à injection pulsée permet de préparer des composés complexes de stœchiométrie variable de façon relativement souple à partir de précurseurs instables thermiquement. L'idée est de garder le précurseur à la température ambiante et sous gaz neutre pendant la durée du dépôt et de n'introduire que des microquantités de précurseurs dans l'évaporateur, afin d'avoir une évaporation « flash ». Ainsi, le précurseur qui est conservé à la température ambiante n'évolue pas au cours du dépôt et son évaporation instantanée par microquantité permet d'éviter toute décomposition avant sa vaporisation [5].

Les précurseurs se présentent sous forme liquide à la température ambiante. Pour cela on peut dissoudre le précurseur solide dans un solvant approprié ou travailler directement avec un précurseur à l'état liquide selon les propriétés du précurseur. Cette solution est placée dans un réservoir maintenu à température ambiante et dans une ambiance de gaz neutres, à une pression supérieure à celle de l'évaporateur. Ce réservoir est connecté à une micro-vanne électromagnétique très rapide de type injecteur d'essence qui permet l'introduction de microquantités de liquide dans un évaporateur, où se produit une volatilisation flash du précurseur. Cette méthode permet notamment le dépôt à partir de précurseur très faiblement

volatils et dont l'utilisation est impossible en CVD classique. L'injection précise de la quantité de liquide est contrôlée par le temps d'ouverture de l'injecteur (typiquement quelques millisecondes) et par la fréquence d'injection (de l'ordre de l'Hertz).

II.2.2. Les principales méthodes d'élaboration de $ZnAl_2O_4$

II.2.2.1. Méthode par réaction à l'état solide

Dans cette méthode, on procède à la calcination et le broyage pour plusieurs fois. Elle s'appelle aussi la méthode céramique. Ce procédé est simple à mettre en œuvre est très utilisé dans l'industrie. C'est une réaction en phase solide à haute température donc par voie sèche. Il consiste à faire réagir à haute température un mélange de plusieurs oxydes, carbonates ou nitrates solides, en proportion stœchiométrique, à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide.
Dans certains cas, le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique à l'aide d'un broyeur. Le broyage et recuit se répète plusieurs fois jusqu'à l'obtention du matériau désiré une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit à l'aide du broyage après chaque recuit. Cette voie peut être présentée par deux méthodes secondaires
- La voie solide par calcination
- La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

- **Mécanisme réactionnel**

1- Broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction.

2- Frittage

C'est un procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une poudre sans fusion d'au moins l'un de ses constituants. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce. Le frittage n'est possible que si les atomes peuvent diffuser pour établir des ponts qui soudent les particules entre elles.
Au cours de cette réaction il y a un dégagement de dioxyde de carbone ou d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau. Le frittage est nécessaire parce que la température de fusion des céramiques est très haute (jusqu'à 2000°C). Dans le cas d'un frittage en phase

solide, l'écart entre la température de traitement et la température de fusion est le plus souvent supérieur à 0,25 fois cette dernière.

3- Rebroyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées.

Pour ce faire, citons le protocole suivi par Wan-Shick Hong et al. [6] pour préparer l'aluminate de zinc : Des quantités équimolaires des deux poudres d'oxydes (ZnO, Al_2O_3) ont été dispersées dans de l'hexane contenant 0,5 % en poids d'Oloa 1200, qui a été utilisé comme dispersant. La bouillie a été mélangée pendant 10 min dans un mélangeur à cisaillement fonctionnant à 8000 tr/min puis séchée sous une lampe infrarouge. La poudre séchée a été légèrement broyée à la main dans un mortier et un pilon en agate et passée à travers un tamis de 150 mailles pour éliminer tous les gros agglomérats. Ensuite, le mélange est calciné dans four à 1300°C pendant 3 h, dans un creuset en ZrO_2. L'analyse aux rayons X a montré que la poudre calcinée était monophasé jusqu'à la limite de détection de l'instrument

- **Les paramètres influençant la réaction :**

❖ La température et la durée de réaction. Elles doivent être ajustées et tenir compte de la cinétique de la réaction pour synthétiser les bons produits.

❖ La granulométrie (taille, répartition, forme et surface spécifique des grains). L'homogénéité de la poudre favorise les contacts interarticulaires et évite la formation de phases parasites enrichies par l'espèce la plus réactive.

❖ La nature et les proportions des matières premières. Le choix des espèces doit être judicieux pour obtenir les produits désirés. L'utilisation des diagrammes de phases permet de prévoir les réactions

- **Les inconvénients**

❖ La taille des grains est relativement grande avec une distribution assez large.

❖ Les températures de frittage et celle de calcination sont plus élevées que celle de la méthode par voie liquide.

- ❖ Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- ❖ Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie
- ❖ L'homogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

II.2.2.2. Méthode hydrothermale

- **Introduction**

La synthèse hydrothermale est un processus qui utilise les réactions en phase homogène ou hétérogène en milieu aqueux à température et pression élevées pour cristalliser les matériaux céramiques anhydres directement à partir de solutions [7].

Les techniques hydrothermales sont largement utilisées dans les procédés industriels pour la dissolution de la bauxite et la préparation des aluminosilicates (zéolites).

Cette méthode de synthèse mène directement aux poudres d'oxydes avec une distribution granulométrique étroite évitant l'étape de calcination et ceci à basse température (350°C).

Elle présente d'autres avantages supplémentaires tels que les faibles coûts d'instrumentation de précurseurs et d'énergie. Les poudres produites possèdent une bonne homogénéité chimique et géométrique ; elles sont très peu agglomérées ce qui facilite leur mise en suspension pour l'étalement des films épais. Malheureusement, certains précurseurs, non solubles, ne peuvent pas être utilisés, ce qui limite le choix des compositions des poudres. De plus, le maintien d'une pression est un inconvénient majeur de ce procédé. Récemment, cette méthode a été exploitée pour la synthèse de poudres d'oxydes nanocristallins, tels que l'aluminate de zinc [8].

- **Principe de la synthèse hydrothermale**

Cette méthode peut considérer comme une méthode de synthèse des monocristaux. La croissance cristalline s'effectue dans un appareil dit autoclave. L'avantage possible de la méthode hydrothermale par rapport aux autres méthodes de croissance cristalline est que la capacité de créer une phase cristalline sans besoin de calcination pour la plupart des matériaux [9].

La méthode hydrothermale utilise l'eau sous pression et température au-dessus de son point d'ébullition normal pour le but d'accélérer la réaction entre les solides, l'eau liquide ou vapeur sert comme un milieu de transmission de pression [10].

La synthèse hydrothermale de poudres céramiques possède deux avantages principaux : l'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses.

Des poudres de $ZnAl_2O_4$ ont été préparées par la méthode hydrothermale [11]. La synthèse par voie hydrothermale consiste à mélanger des ions (nitrates, acétates ou oxydes) jouant le rôle de réactifs oxydants avec une charge jouant le rôle d'agent réducteur. Du $Zn(NO_3)2.6H_2O$ (4 mmol) dissous dans 20 ml d'eau distillée a été ajouté à une solution d'Al $(NO_3)3.9H_2O$ (8 mmol) dissous dans 20 ml d'eau distillée. Ensuite, une quantité appropriée de solution d'hydroxyde de sodium a été ajoutée à la solution ci-dessus et le mélange a été agité à température ambiante. La suspension résultante a été transférée dans un autoclave en acier inoxydable revêtu de téflon et scellée hermétiquement ; puis il a été introduit dans une étuve à 220 ◦C pendant 8 h. Il en résulte un précipité blanc qui est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'alcool éthylique, puis séché à l'étuve à 80 ◦C pendant 6 h. Après séchage, une quantité suffisante de la poudre résultante a été chauffée à 800 et 1000 ◦C pendant 5 h pour l'obtention des nanopoudres de $ZnAl_2O_4$.

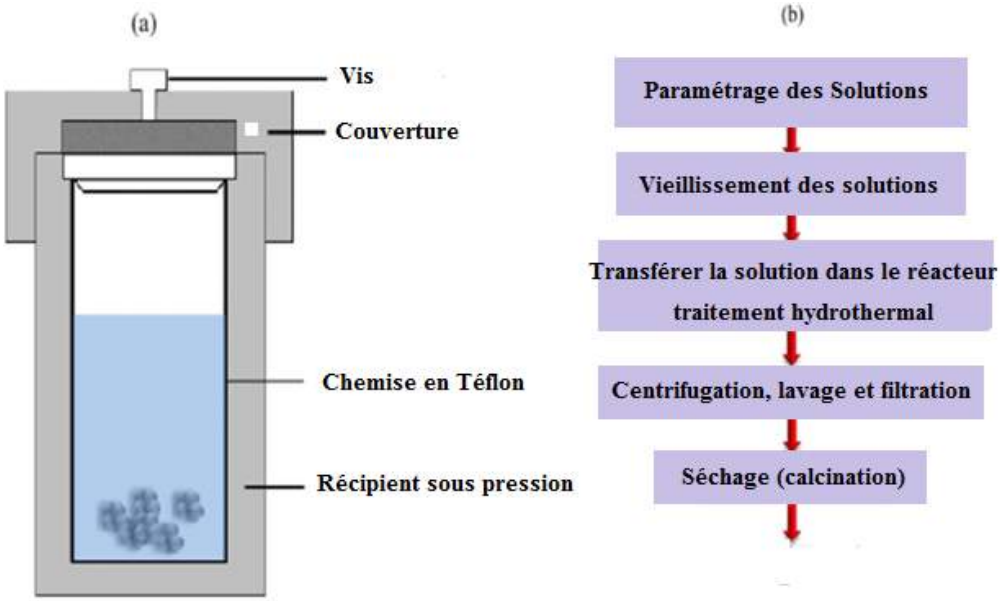


Fig.II.4 : Principe de la méthode hydrothermale.

II.2.2.3. méthode de co-précipitation

La co-précipitation est l'une des techniques la plus utilisée dans la synthèse des oxydes mixtes cette technique a mis en évidence que les propriétés des matériaux synthétisés par cette méthode se trouvent nettement améliorées tel que le magnétisme, la supraconductivité et la semi-conductivité. La Co-précipitation est l'entraînement des substances solubles lors de la précipitation, ces substances, en général, ne précipitent pas dans des conditions données avec le réactif utilisé [12].

On distingue deux types de co-précipitation :

1. **Co-précipitation interne** :

Les éléments précipitant se trouvent non seulement à la surface mais aussi dans les failles et les micro-capillaires (adsorption interne) par le fait que, les ions adsorbés à la surface des cristaux du précipité en train de grossir et qui n'ont pas quitté à temps cette surface, se trouvent séparées de la solution par suite de dépôt de nouvelles couches de précipité.

2. **Co-précipitation isomorphe**

Dans ce type, les éléments Co-précipitants forment avec le précipité des cristaux mixtes ; c'est à dire des cristaux formés de deux ou plusieurs substances cristallisantes sous la forme cristalline. Les corps capables de former des cristaux mixtes sont appelés isomorphes.

- **Principe de la méthode**

Le principe se base sur le mélange des produits de départ, généralement des sels, dans l'eau. Les précurseurs sont ensuite précipités à un pH étudié sous forme, classiquement, d'oxalate et/ou d'hydroxydes (Figure. II.5) [13]. Après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un broyage destiné à casser les agglomérats. La poudre d'oxyde est obtenue ultérieurement par décomposition thermique du précipité. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physiques (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance :

- température ambiante égale à 25°C
- Control du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution du précipitant (l'acide oxalique).

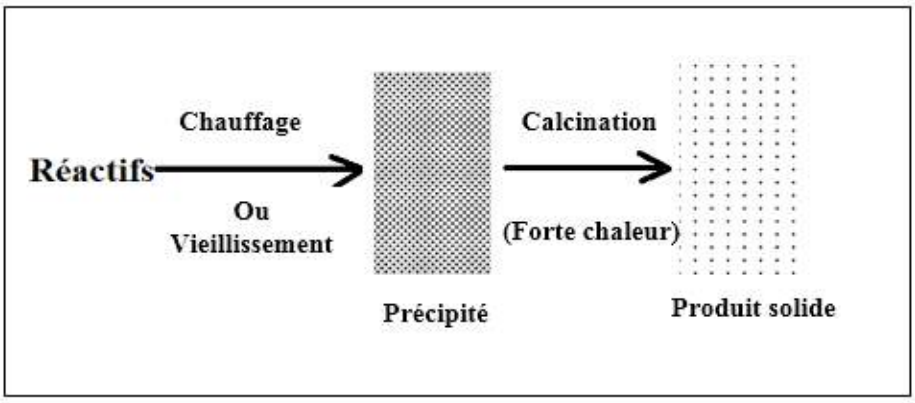


Fig. II.5 schéma de principe de la méthode co-précipitation [13].

- **Mécanisme réactionnels de la méthode**

La co-précipitation à partir d'une solution est l'une des procédés les plus anciens pour la préparation des poudres d'oxydes. Elle consiste en la préparation d'une solution aqueuse contenant le cation désiré, puis la mélanger avec une solution contenant l'agent précipitant. Le précipité est ensuite séparé du liquide par filtration, lavage, séchage et puis décomposition thermiquement pour aboutir au produit voulu [14].

Avec cette méthode deux étapes sont nécessaires.

La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde attendu, soit l'obtention des précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde attendu.

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

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la Co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la co-précipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également.
- Le vieillissement des particules.

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

La méthode par co-précipitation peut être réalisée :

- Par voie directe : ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques,
- par voie inverse : ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant

La méthode par co-précipitation de type inverse est préférée à la précipitation directe car elle permet une meilleure homogénéité des cations au cours de la réaction de précipitation.

Une poudre chimiquement homogène de $ZnAl_2O_4$ a été préparée par voie de co-précipitation [15], une solution aqueuse de $Zn(NO_3)_2.6H2O$ (5,94 g dans 10 ml) a été ajoutée à la solution aqueuse d'Al $(NO_3)_3.9H2O$ (15 g dans 10 ml). Ensuite, la quantité appropriée de solution aqueuse d'ammoniac (28 % en poids) a été ajoutée à la solution ci-dessus, et le mélange a été agité jusqu'à ce qu'une précipitation complète se produise à un pH de 9,0. La poudre a été filtrée, lavée à l'eau distillée et séchée. Ensuite, le solide a été traité à 700 C pendant 4 h pour obtenir des nanocristaux de $ZnAl_2O_4$.

Les avantages par rapport aux autres techniques

- Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation
- Haute pureté du produit
- Contrôle de la morphologie des produits
- Obtention d'une surface spécifique de produits importante
- Nécessitant pas de solvant organique
- Faible traitement thermique
- Faible coût [16,17]

II.2.2.6. Voie d'auto -combustion

Cette méthode, exothermique, repose sur les propriétés explosives de certains composés chimiques tels que l'urée, le nitrate d'ammonium, la glycine ou un surfactant (Decyl trimethyl ammonium) [18]. La synthèse des catalyseurs par cette méthode est basée sur la réaction de combustion entre un combustible (un surfactant) et un carburant (nitrates et l'oxygène de l'air).

Dans la technique d'auto-combustion sol-gel, les sels métalliques oxydants et l'agent de combustion (carburant) sont essentiels au processus de combustion. Les nitrates métalliques et l'acide oxalique sont utilisés comme sels oxydants et comme carburant de combustion. La technique sol-gel auto-combustion s'est avérée extrêmement simple, rapide et économique du point de vue énergie, pour la synthèse de poudres ultrafines de spinelles.

- **Principe**

« La méthode sol-gel est basée sur la gélification et la combustion ultérieure d'une solution aqueuse contenant des sels et du combustible organique, donnant un produit volumineux et moelleux de grande surface. Des sels métalliques oxydants, tels que les nitrates métalliques, et un agent de combustion (carburant), tel que l'acide oxalique, l'acide polyacrylique ou l'urée peuvent être utilisés [19]. »

En raison de la bonne capacité de chélation des ions métalliques et des basses températures de décomposition, l'acide citrique est adapté à l'obtention de précurseurs d'oxydes de métaux de transition.

Ce procédé utilise une solution au cours de la phase initiale du processus de préparation, de sorte que les réactifs sont bien dispersés et dans un état réactif beaucoup plus élevé, fournissant un mélange réactionnel homogène. Le carburant organique joue un rôle important, formant des mélanges complexes avec des ions métalliques empêchant la précipitation de composés hydroxylés. La combustion peut être considérée comme une réaction d'oxydo-réduction induite thermiquement. L'énergie issue de la réaction exothermique entre oxydant et réducteur peut être suffisamment élevée pour former de fines particules.

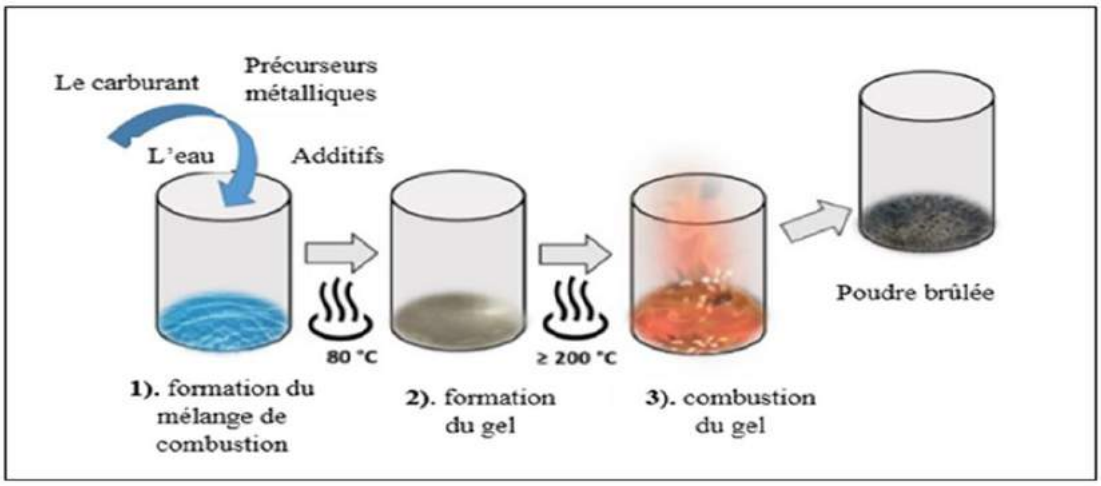


Fig.II.6. Schéma de principe la méthode auto-combustion [19].

La poudre de $ZnAl_2O_4$ a été obtenue en utilisant la méthode d'auto-combustion selon les détails expérimentaux expliqués dans des travaux antérieurs par Tangcharoen et al, [20]. Des quantités stœchiométriques de réactifs analytiques ont été dissoutes dans 100 ml d'éthanol absolu pour former une solution de précurseur. 0,25 M DEA a été ajouté comme carburant dans la solution. Le mélange obtenu a été chauffé à 200 ° C et agité constamment avant de se transformer en un gel condensé et auto-allumé. Après auto-combustion, un produit brun foncé a été obtenu. Par la suite, les poudres telles que synthétisées ont été calcinées à l'air pendant 4 h à une température allant de 1000 ° C à 1200 ° C pour former un spinelle d'aluminate $ZnAl_2O_4$ monophasé.

- **Avantages du processus auto-combustion**

Les méthodes de combustion sol-gel présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux autres procédés [21, 22].

1- Processus à faible coût et qui s'effectue à basse température.
2- Meilleur contrôle de la stœchiométrie.
3- Taille cristalline des poudres à base d'oxydes est invariablement de l'ordre du nanomètre.
4- Possibilité d'obtention d'oxydes multi composants monophasés et de grande surface spécifique.

Inconvénients du processus auto-combustion

En face des avantages cités auparavant, certains points font inconvénient à ce procédé, essentiellement :
1- La contamination par les résidus carbonés, agglomération de particules, contrôle médiocre de la morphologie des particules.
2- Possibilité de réaction de combustion violente nécessitant une production spéciale.

II.3. Développement de la méthode sol-gel

II.3.1. Historique du procédé sol-gel

La première polymérisation Sol-Gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrivit dès 1845. La méthode sol-gel était née mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois la méthode de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.

Actuellement, il existe de nombreuses méthodes de synthèse pour produire les oxydes de haute qualité, parmi ces méthodes, le procédé Sol-gel, correspondant à l'abréviation <solution-gélification>. Elle a attiré l'attention de plusieurs chercheurs ces dernières années pour développer une grande variété d'oxydes sous différentes formes : matériaux denses ou massifs, poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes et couches minces. Ce procédé présente de nombreux avantages parmi lesquels nous citons la simplicité de mise en œuvre, la rapidité, la possibilité d'avoir des matériaux de haute pureté, la synthèse des oxydes mixtes à faible coût et à des températures relativement basses par rapport aux procédés conventionnels. Cette méthode permet également d'introduire des dopants à partir des précurseurs organométalliques ou des sels inorganiques et contrôler facilement la stœchiométrie. Notant aussi que le procédé sol-gel a un coût d'investissement relativement plus bas en le comparant avec les autres procédés physiques de synthèse.

Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée < Sol >. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Le temps nécessaire au < sol > pour se transformer en < gel > est appelé temps de gel (ou point de gel).

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.
- Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans le domaine de la chimie sol-gel, il existe deux voies de synthèse de nanoparticules : La voie sol-gel aqueuse [23] où le précurseur est un sel métallique dissout dans une solution aqueuse et la voie sol-gel non aqueuse [24] où le précurseur est un alcoxyde dissout dans un solvant organique. La différence entre ces deux voies est la vitesse de réaction des

précurseurs. La voie sol-gel non aqueuse a une vitesse de réaction plus lente par rapport à la voie sol-gel aqueuse, Cela est dû à la coordination relativement forte des molécules de solvant organique pour un précurseur d'ions et la surface de nanoparticule, ce qui donne une certaine gêne et une cinétique plus lente par rapport aux solutions aqueuses. Elle conduit généralement à une meilleure dispersion et une bonne qualité cristalline des nanoparticules produites et peut également influer sur la forme globale de la nanoparticule. Généralement la coordination des molécules de solvant organique à la surface des particules améliore aussi la stabilité des nanoparticules en dispersion. Dans la voie aqueuse, une stabilisation par l'intermédiaire des molécules adsorbées doit généralement être atteinte par l'addition d'un surfactant [25].
La bonne cristallinité des nanoparticules, produites par la voie sol-gel non aqueuse, rend cette voie de synthèse préférée pour les nanoparticules d'oxyde, pour cette classe de matériaux, généralement les solvants utilisés sont les alcools, qui peuvent agir comme un apport d'oxygène pour les nanoparticules d'oxyde métallique.

II.3.2. Principe du sol-gel

Le principe de base du procédé sol-gel (solution – gélification) consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en phase liquide, se transformant en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante, en plus d'un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur (composé central de la solution), selon les propriétés chimiques de ce dernier dépond le choix du solvant et du catalyseur.

La polymérisation de précurseurs (les interactions entre les espèces en suspension et le solvant) donne naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état (gel). Ces gels humides doivent passés par une étape de séchage (évacuation des solvants) dans le but de les transformés en matière sèche amorphe (on obtient alors un aérogel), ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel).

II.3.3 Réaction sol-gel

En général, les réactifs de départ tout particulièrement préférés sont les alkoxydes (alcoolate) (Mx(OR)y) où „M" est l'élément de valence y et „OR" le groupe alkoxyde, qui renforcent le caractère électrophile du métal. En fait, ils présentent des propriétés utiles pour contrôler la synthèse chimique des oxydes. La transition du sol au gel implique deux étapes clés : l'hydrolyse et la polycondensation.

- Hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- Polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

- **Hydrolyse**

L'hydrolyse, une étape dans la dégradation d'une substance, s'effectue par addition de petites quantités d'eau, pour enrichir la solution on H+ et OH-. On utilise habituellement un solvant non aqueux tel que l'alcool pour obtenir une solution homogène. Dans la réaction d'hydrolyse, les groupes alkoxydes (alcoolate) (OR) sont remplacés par des groupes hydroxyle (OH) [26].

$$M\text{-}(OR)_n + H_2O \longrightarrow (OH)\text{-}M\text{-}(OR)_{(n-1)} + RO\text{-}H \qquad \textbf{(II-1)}$$

Cette étape s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool (R-OH) pour la formation de monomères réactifs. Au cours de cette étape on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation. A l'issue de l'hydrolyse, la sphère de coordination de métal est modifiée, mais sa coordinence reste inchangée, ainsi la solution obtenue est appelée sol.

- **Condensation**

Les groupements ($HO\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1}$) générés au cours de l'hydrolyse sont des bons nucléophiles et vont, au cours de l'étape de condensation, réagir à température ambiante :

* soit entre eux en donnant une molécule d'eau :

$$(OR)_{n-1}\text{-}M\text{-}OH + HO\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} \longrightarrow (OR)_{n-1}\text{-}M\text{-}O\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} + H_2O \qquad \textbf{(II-2)}$$

* soit avec une molécule de l'alcoxyde $M\text{-}(OR)_n$ en donnant une molécule d'alcool :

$$(OR)_{n-1}\text{-M-OH} + \text{RO-M-}(OR)_{n-1} \longrightarrow (OR)_{n-1}\text{-M-O-M-}(OR)_{n-1} + \text{R-OH} \quad \textbf{(II-3)}$$

Entraînant la création des ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal M-O-M). Et comme l'hydrolyse et la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence. Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, qui contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagit.

II.3.4. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel

Le taux d'hydrolyse est déterminé par de nombreux facteurs. En effet, une augmentation de la densité de charge sur le métal, le nombre d'ions métalliques pontés par un hydroxo ou oxo-ligand et la taille des groupes alkyle [27], contribuent à provoquer une réaction. Au contraire, la réaction inverse (estérification) a tendance à se produire pendant l'inhibition (à mesure que le nombre d'hydroxo-ligand coordonnant M augmente) ou lorsque le pH, la température, l'eau et la concentration en solvant. Pour ce qui est des oxydes métalliques, grâce à leur forte électronégativité par rapport au métal, les liaisons M-O-M sont fortement polarisées et les taux d'hydrolyse sont élevés. Au contraire, les taux d'hydrolyse des alkoxydes non métalliques sont plus lents. Ceci est très important pour les systèmes à plusieurs composants où les différentes vitesses d'hydrolyse des précurseurs donnent des temps de gélification différents. Dans ce cas, un gel non homogène est formé. De nombreuses solutions peuvent être adoptées pour résoudre ce problème. Ceux-ci pourraient être :

- L'utilisation d'alkoxydes doubles avec une stœchiométrie précise.
- Une modification de la vitesse d'hydrolyse du précurseur plus réactif en utilisant des inhibiteurs de réaction.
- Une modification de la vitesse d'hydrolyse du précurseur plus lent par une pré-hydrolyse catalysée (acide ou basique).

II.3.5. Obtention des sols

Pour obtenir un sol, les précurseurs de métal sont en général dissous dans des solvants présentant une forte constante diélectrique (i.e. une courte chaine). La dynamique du milieu réactionnel est alors influencée par plusieurs facteurs tels que la température, le pH, la nature et la concentration des espèces en solution. Le plus significatif reste toutefois le pH. Typiquement, un milieu basique ralentit les réactions d'hydrolyse et une solution colloïdale

est obtenue, alors qu'un pH acide accélère ces mêmes réactions et mène à la gélification du milieu. On note que l'ajout d'un agent complexant est généralement nécessaire pour l'obtention d'un sol stable. En effet, cet agent va permettre de ralentir les réactions associées au milieu et éviter ainsi la précipitation. En outre, il aide à la solvatation du précurseur par le solvant.

II.3.6. Obtention des gels

La synthèse sol-gel est un procédé dit de < chimie douce >, qui peut s'effectuer en conditions ambiantes [28]. Cette méthode de synthèse présente l'avantage d'être très versatile, avec un grand nombre de paramètres susceptibles de modifier significativement la morphologie des gels (par exemple, polarité et force ionique du solvant, pH de la solution, concentration des réactifs, . . .). Il s'agit d'un processus de polycondensation qui fait apparaitre au sein d'un milieu liquide une phase solide, qui s'organise pour constituer un réseau continu tridimensionnel. Un tel processus n'est possible que si certains critères sont remplis, tels que la fonctionnalité des précurseurs qui doit être supérieure à 2 pour obtenir un gel tridimensionnel réticulé [29]. À la transition sol-gel, le milieu réactionnel passe d'une phase de sol à la phase de gel, rigide et non déformable. Cette transition intervient à la percolation de la phase solide, c'est-à-dire lorsqu'au moins une macromolécule constitutive a atteint une taille suffisante pour former un chemin continu liant les extrémités du milieu. Le point de gélification est ainsi identifiable par une augmentation brusque de la viscosité du milieu [30]. Il est généralement associé au temps de gélification Tg. Après gélification, les réactions de polymérisation (polycondensation ou polyaddition) se poursuivent lors de l'étape dite de vieillissement, étape donnant lieu à un retrait du matériau, que l'on peut quantifier par la mesure d'un retrait volumique. Ce retrait est communément appelé synérèse. Il peut parfois être conséquent.

II.3.7. Le séchage des gels

Le gel obtenu juste après la transition sol-gel est appelé hydrogel ou aquagel lorsque l'eau est utilisée comme solvant, ou alcogel lorsqu'un alcool est employé à la place de l'eau [31]. Il se présente sous la forme d'un solide humide semi-élastique. Ses propriétés mécaniques sont très médiocres, car un tel amas géant n'existe qu'avec le nombre minimal de liaisons nécessaires à son observation, et coexiste avec des clusters de taille finie, plus ou moins liés par des liaisons faibles [32]. La maturation est donc indispensable, consistant simplement à donner le temps

requis à ces amas et aux autres molécules qui n'ont pas encore réagi d'établir des liaisons covalentes avec l'amas infini. Faisant, ce dernier se densifie et ses propriétés mécaniques tendent vers un plateau. Les pores de gel sont saturés d'eau et/ou de solvant, de quelques produits résiduels n'ayant pu réagir, et éventuellement d'autres sous-produits de la polycondensation sol-gel.

Le séchage du gel humide est l'étape finale et la plus critique dans la production des matériaux. Le liquide présent dans les pores doit être remplacé par de l'air, et le défi consiste à éliminer le solvant liquide de l'hydro/alco-gel sans effondrer la nanostructure et éviter ainsi le retrait ultérieur et la fissuration du gel après le séchage [33]. Pour éviter ce problème, les gels peuvent être synthétisés directement dans des solvants de tension superficielle inférieure à celle de l'eau, acétone ou éthanol par exemple. Néanmoins, l'eau est toujours produite pendant l'étape de polycondensation et les problèmes de tension capillaires ne peuvent pas être complètement exclus [32].

Une fois que la gélification du sol est atteinte, l'extraction du solvant par séchage est effectuée. Différents modes de séchage des gels sont possibles. Les deux principaux sont le séchage évaporatif et le séchage supercritique (l'extraction du solvant s'effectue en contournant son point critique). Le séchage supercritique, développé initialement par Kistler [33], reste le mieux adapté notamment pour des applications d'isolation thermique transparente où les aérogels monolithiques de larges dimensions sont requis

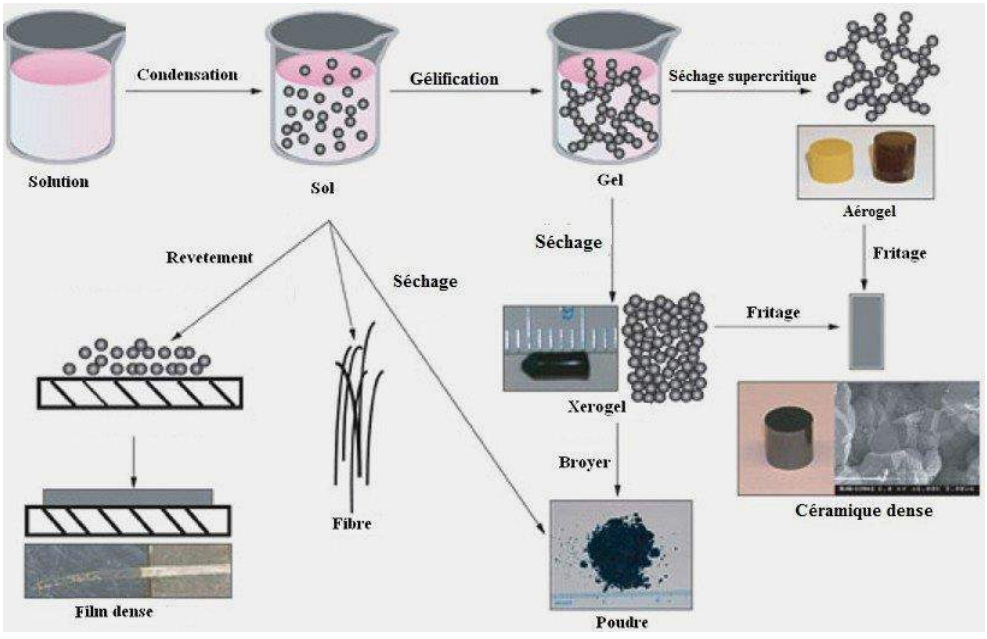


Fig. II.7. Schéma général du procédé sol-gel [33].

La poudre $ZnAl_2O_4$ a été élaborée avec succès par Belyaev, A.V et al. [34] Ils ont utilisés l'isopropoxyde d'aluminium (pureté de 99,99 %) et l'acétate de zinc comme sources de métaux. L'isopropoxyde d'aluminium liquide fraîchement distillé a été dissous dans l'alcool isopropylique anhydre. L'opération de pesée de l'alcoxyde a été effectuée à l'air et l'intervalle de temps entre la distillation et la dissolution dans l'alcool était courte. La solution alcoolique d'alcoolate d'aluminium préparée était propre. Une solution aqueuse d'acétate de zinc a été préparée en dissolvant de l'oxyde de zinc (pureté à 99,99 %) dans de l'acide acétique (pureté à 99,99 %). Une solution à 0,5 mol/l d'acétate de zinc a été ajoutée (10 ml/min) à une solution d'isopropoxyde d'aluminium à 35 % en poids et mélangée à l'aide d'un dissolveur dans un rapport molaire de 1:2. A l'hydrolyse, la vitesse d'un agitateur était de 750 tr/min ; celle-ci a été augmentée à 1500 tr/min et maintenue pendant 1 h pour obtenir une distribution uniforme des cations dans une bouillie.

II.3.8. Avantages et inconvénients de la technique sol-gel

II.3.8.1. Avantages

Cette technique est très convoitée à cause de ses multiples avantages, dont nous allons cités les principaux :

- Réduction potentiel des coûts de fabrication puisque : l'élaboration se fait à basse température et à pression atmosphérique, ce qui minimise les pertes en réactifs et l'énergie mise en jeu, simplicité du procédé et rapidité d'exécution, ainsi que le revêtement simultané des deux faces du substrat en une seule opération et la possibilité de former des multicouches.
- L'élaboration des matériaux sous diverses formes (massif, fibres, poudres ou couches). Ainsi à partir d'une solution à basse température, les couches minces pourront être déposées sur une grande variété de substrats même s'ils sont sensibles à la chaleur, des grandes ou des petites surfaces, ainsi on peut fabriquer sur mesure leurs microstructures.
- Les conditions de chimie douce permettent l'introduction de groupements organiques fonctionnels pour fabriquer des matériaux hybrides organo-minéraux avec des propriétés spécifiques. Selon sa nature, le groupement organique joue le rôle de modificateur ou de formateur. Si la partie organique est un modificateur, il confère à la silice des propriétés particulières (optiques, électriques, chimiques, ... etc), tandis que

s'il joue le rôle de formateur, le groupement est alors polymérisable et une double réticulation aura lieu entre partie organique et minérale. Un avantage majeur de cette association organique-inorganique est la possibilité d'associer la souplesse des polymères à la résistance du verre.

- Facilité de dopage en grande quantité.
- Le procédé sol-gel rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi composants inaccessibles par d'autres voies, en mélangeant simplement les alcoxydes correspondants dans la solution de départ.
- L'utilisation de précurseurs liquides volatils permet d'atteindre des matériaux de grande pureté. Ainsi, ces composites permettent d'accéder à des propriétés optiques (indice de réfraction) et mécaniques modulables.
- Possibilité d'agir sur les nombreux paramètres de synthèse, afin d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées.

II.3.8.2. Inconvénients

L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de courts circuit lors des tests électriques [35].

- Le mode opératoire est difficilement reproductible, puisque le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiantes, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, ... etc. Les alkoxydes de métaux de transition réagissent violemment à l'humidité et ont tendance à précipiter en surface des flacons au bout de plusieurs utilisations. En conséquence, ils doivent être manipulés avec précaution. L'utilisation de verrerie « jetable » et le travail dans un environnement contrôlé permet de stabiliser certains paramètres, mais influent sur le coût du procédé.
- En plus de la manipulation d'une quantité importante de solvants, le coût des précurseurs alcoxydes est très élevé.
- La densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures.

- La grande variétés des paramètres à étudier pour optimiser le procédé: la nature du séchage (thermique ou UV), la densité de puissance dans le cas de l'UV ou la rampe de température choisie pour la voie thermique, ainsi que le retrait du matériau lors du séchage qui est un paramètre compliqué à prendre en compte pour certaines applications.
- Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses).
- La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte.

Références bibliographiques

[1] J.L. Vossen et W.Kern, Thin film processes, Ed. Academic press, (1978). Traité de la pulvérisation en général avec une liste de références très complète jusqu'à 1977.

[2] Christian Manasterski, (2005). La pulvérisation cathodique industrielle, presses polytechnique et universitaires romandes, 67.

[3] G.J. Chassaing; M.L Sigrist, (1973). Étude de la conductibilité électrique de couches minces de chrome préparées par évaporation thermique. Détermination du libre parcours moyen et de la densité des électrons de conduction. 16(1), 37–47.

[4] Tatiana Itinabrinkerc. J, Shererg. W, (1990). Laser Ablation: From Fundamentals to Applications par Sol-Gel Science, the physics and chemistry of Sol Gel processing, Academic press, San diego, 908.

[5] O.M. Moon; B.-C. Kang; S.-B. Lee; J.-H. Boo, (2004). Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method. , 464-465(none), 164–169.

[6] Wan-Shick Hong; Lutgard C. De Jonghe; Xi Yang; Mohamed N. Rahaman, (1995). Reaction Sintering of ZnO/Al_2O_3, J. Am. Ceram. Soc. 78(12), 3217–3224.

[7] S. Ifrah; A.Kaddouri, P. Gelin, D. Leonard, (2007). Conventional hydrothermal process versus microwave-assisted hydrothermal synthesis of La_{1-x} $Ag_xMnO_{3+\delta}$. Perovskites used in methane combustion. , 10(12), 1216–1226.

[8] M. Zawadzki, J. Wrzyszcz, (2000). Hydrothermal synthesis of nanoporous zinc aluminate with high surface area. , 35(1), 109–114.

[9] Miron, I; Enache, C; Vasile, M; Grozescu, I, (2012). Optical properties of $ZnAl_2O_4$ nanomaterials obtained by the hydrothermal method, Physica Scripta, T149, 014064.

[10] K. Ariga, (2012). Manipulation of Nanoscale Materials: An Introduction to Nanoarchitectonics, edited by Katsuhiko Ariga.

[11] A. R. West, (2014).Solid state chemistry and its applications: 2nd Edition, student Edition Wiley.

[12] Huang Shang-Pan, Wei Zhi-Qiang, Wu Xiao-Juan, et Shi Ji-Wen, (2020). Optical properties of Cr doped $ZnAl_2O_4$ nanoparticles with Spinel structure synthesized by hydrothermal method, Mater. Res. Express, 7(1), 015025.

[13] Doerner, H. A.;Hoskins, Wm. M, (1925). Journal of the American Chemical

Society, 47(3), 662–675.

[14] Vinitha, N.; Baby, Jisa; Krishna, K. Mini, (2019). Effect of annealing temperature on the structure of a ternary aluminate phosphor synthesized via co-precipitation., Aip conference proceedings, 2082, 030034.

[15] Foletto, Edson Luiz; Battiston, Suellen; Simões, Jana Marimon; Bassaco, Mariana Moro; Pereira, Letícia Severo Fagundes; de Moraes Flores, Érico Marlon; Müller, Edson Irineu, (2012). Synthesis of $ZnAl_2O_4$ nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process. Microporous and Mesoporous Materials, 163, 29–33.

[16] Xiaomin Ni; Qingbiao Zhao; Fu Zhou; Huagui Zheng; Jing Cheng; Beibei Li , (2006). Synthesis and characterization of NiO strips from a single source. , 289(1), 299–302.

[17] Nazari, Mousa;Ghasemi, Nahid; Maddah, Heydar; Motlagh, Mohammad Mousavi, (2014). Synthesis and characterization of maghemite nanopowders by chemical precipitation method. Journal of Nanostructure in Chemistry, 4(2), 99

[18] Crepaldi, Eduardo L.; Pavan, Paulo C.; Valim, João B, (2000). Comparative study of the co-precipitation methods for the preparation of Layered Double Hydroxides. Journal of the Brazilian Chemical Society, 11(1), 64–70.

[19] Casalot, A., Claverie, J., & Hagenmuller, P, (1973). Etude De La Conductivité Electrique Des Ferrites Oxyfluores A Structure Spinelle. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 34(2), 347–354.

[20] T. Tangcharoen, J. T-Thienprasert, C. Kongmark, (2018). Optical properties and versatile photocatalytic degradation ability of MAl_2O_4 (M = Ni, Cu, Zn) aluminate spinel nanoparticles, Journal of Materials Science, Materials in Electronics 29-8995-9006.

[21] Tangcharoen, Thanit;Klysubun, Wantana; Kongmark, Chanapa, (2019). Synchrotron X-ray absorption spectroscopy and cation distribution studies of $NiAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ nanoparticles synthesized by sol-gel auto combustion method. Journal of Molecular Structure, 11182, 219, 229

[22] Rafiq, M. A., Javed, A., Rasul, M. N., Nadeem, M., Iqbal, F., & Hussain, A, (2020). Structural, electronic, magnetic and optical properties of AB_2O_4 (A = Ge, Co and B = Ga, Co) spinel oxides. Materials Chemistry and Physics, 257, 123794.

[23] Cheng, Hua; Wang, Liping; Lu, Zhouguang (2008). A general aqueous sol–gel route

to $Ln_2Sn_2O_7$ nanocrystals.Nanotechnology, 19(2), 025706.

[24] Stephan Rüdiger; Udo Groß; Erhard Kemnitz, (2007). Non-aqueous sol–gel synthesis of nano-structured metal fluorides. , 128(4), 353–368.

[25] L. L. Hench, J. K. West, (1990). The sol-gel process, Chem. Rev. 90, 33–72.

[26] Ji X, Song X, Li J,Bai Y, Yang W, Peng X, (2007). Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate, J. Am. Chem. Soc,129, 13939–13948.

[27] H. Dislich, P. Hinz, (1982). History and principles of the sol-gel process, and some new multi component oxide coatings, J. Non-Cryst. Solids, 48, 11-16.

[28] K. D. Keefer, (1984). Better ceramics through chemistry, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 3215-24.

[29] H. Kozuka, (2005).Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, Volumes III: Applications of sol-gel technology, Kluwer Academic Publishers: Springer. 61.

[30] C. Brinker, G. Scherer, Sol-Gel Science, (1990). The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Adv. Mater. 3 912. 17.

[31] S. Sakka, (2004). Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, Volumes II: Characterization of Sol-Gel Materials and Products, Kluwer Academic Publishers: Springer, 140.

[32] S.A. Al-Muhtaseb; J.A. Ritter, (2003). Preparation and Properties of Resorcinol–Formaldehyde Organic and Carbon Gels. , 15(2), 101–114.

[33] Nathalie Job; Fabian Panariello; José Marien; Michel Crine; Jean-Paul Pirard; Angélique Léonard, (2006). Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol–formaldehyde gels. , 352(1), 0–34.

[34] C. A. García-González, M.C. Camino-Rey, M. Alnaief, C. Zetzl, I. Smirnova, (2012). Supercritical drying of aerogels using CO_2, Effect of extraction time on the end material textural properties, J. Supercrit. Fluids, 66, 297–306.

[35] C.J. Brinker; A.J. Hurd; P.R. Schunk; G.C. Frye; C.S. Ashley, (1992). Review of sol-gel thin film formation, Journal of Non- Crystalline solids, volumes 147-148, 424 –436.

,

Chapitre III

Méthodes et matériels

Chapitre III : Méthodes et matériels

III.1. Elaboration de $ZnAl_2O_4$

Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions

- **Acétate de Zinc dihydraté**
  - Comme un précurseur du Zn.
  - Formule: $C_4H_6O_4Zn\ 2H_2O$
  - Forme : poudre
  - Couleur: Blanche
  - Point de fusion: 237 °C
  - Masse molaire : 219,51 g/mol
  - Densité à 20 °C: 1,74 g/cm³
  - Solubilité dans l'eau à 20 °C: 430 g/l
- **Nitrate d'aluminium nonahydraté :**
  - Comme un précurseur de l'Al.
  - Formule: $AlN_3O_9.9H_2O$
  - Forme : poudre
  - Couleur: Blanche
  - Point de fusion: 73 °C
  - Masse molaire : 375.13 g/mol
  - Densité à 20 °C: 1,72 g/cm³
  - Solubilité dans l'eau à 20 °C: 41.9 g/l
- **Acétate de Lanthane hydraté:**
  - Comme un précurseur du La,
  - Formule: $LaCH_3C_{O2}.3H_2O$
  - Couleur: Blanche
  - Point de fusion: 920 °C
  - Masse molaire : 138,905 g/mol
  - Densité à 20 °C: 6,145 g/cm³

- Solubilité dans l'eau à 25 °C: 1230 - 1580 g/l

- **Acétate de plomb dihydraté:**

  - Comme un précurseur du Pb.
  - Formule: $C_4H_6O_4Pb.3H_2O$
  - Couleur: Blanche
  - Point de fusion: 73 °C
  - Masse molaire : 375.13 g/mol
  - Densité à 20 °C: 1,74 g/cm³
  - Solubilité dans l'eau à 20 °C: 430 g/l

- **Acide Citrique monohydraté :**

  - Comme agent chélateur
  - Formule : $C_6H_8O_7.H_2O$
  - Couleur : Blanche
  - Point de fusion : 135 - 152 °C
  - Masse molaire : 210.14 g/mol
  - Densité : 1.54 g/cm3 (20 °C)
  - Solubilité : 880 g/l

Pour préparer la poudre de $ZnAl_2O_4$, 2,19 g de $C_4H_6O_4Zn.\ 2H_2O$ ont été mélangés avec 20 ml d'eau distillée et agités magnétiquement pendant 30 min. En revanche, une autre solution contenant 7,5 g d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$ dans 20 ml d'eau distillée a été préparée avec la même méthode précédente. Les deux solutions ont été soigneusement mélangées en utilisant l'acide citrique ($C_6H_8O_7$) comme agent chélateur. Le mélange obtenu a été séché sur une plaque chauffante à 80°C pendant 90 min. Les solutions dopées de $ZnAl_2O_4$ ont été préparées exactement de la même manière. Une quantité constante de ($La(CH_3CO_2).3H_2O$) (1 % en mole) a été ajoutée dans la première solution de zinc. Différentes quantités de $C_4H_6O_4Pb.3H_2O$ ont été ajoutées à la seconde solution (0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 2,5 mol %). Après séchage, les mélanges obtenus sont soumis à un traitement thermique à 900°C pendant 2 h dans un four. Enfin, nous avons sept échantillons appelés, respectivement $ZnAl_2O_4$ pur, S0, S1, S2, S3, S4 et S5. Toutes les étapes de la préparation sont résumées dans les figures III.1 et III.2.

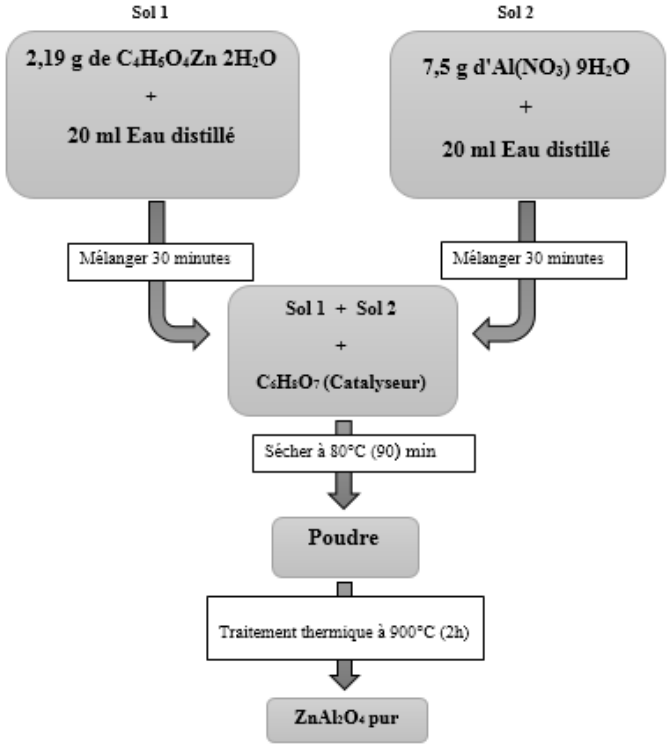


Fig.III.1.Etapes de préparation de $ZnAl_2O_4$ pur

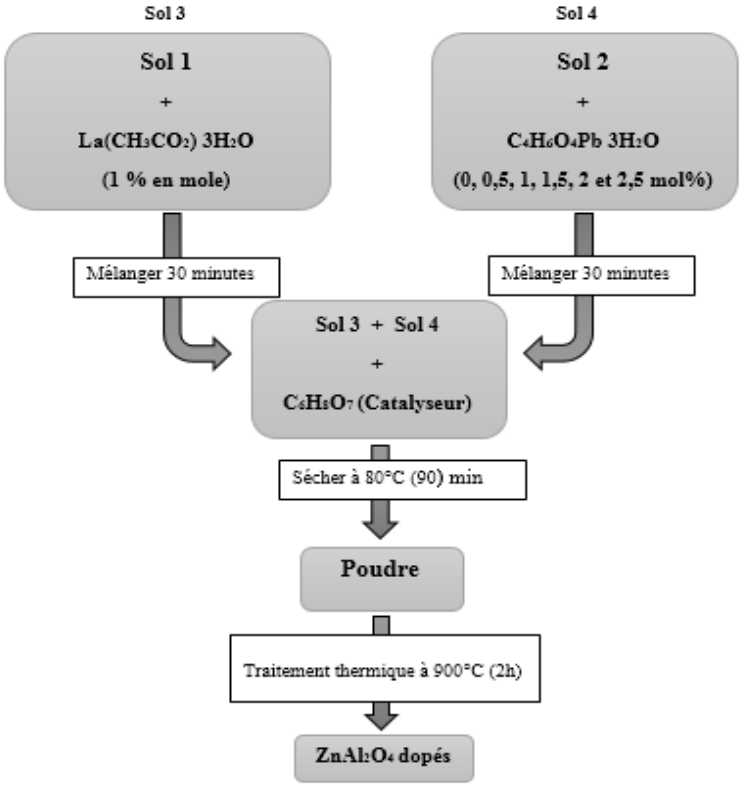


Fig.III.2.Etapes de préparation de $ZnAl_2O_4$ dopés et co-dopés

III.2.Caractérisation

La poudre obtenue a été caractérisée par diffraction des rayons X (XRD) en utilisant un diffractomètre à rayons X Bruker (D8 Advance) à rayonnement Cu Kα. La composition structurale des poudres a été analysée par un spectromètre m-Raman (Jobin-Yvon). Les propriétés optiques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre ultraviolet-visible (UV-Vis) (Shimadzu, UV-1800). Des études morphologiques des poudres ont été réalisées au microscope électronique à balayage (Philips XL30 S-FEG). L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée en utilisant une technique de disque KBr sur un spectromètre FTIR (Bruker IFS66v). Des mesures de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont été effectuées avec un microscope électronique à balayage Hitachi S-3000N et l'analyse thermique du gel séché a été effectuée dans un calorimètre TG/DSC (STA 449 F3 Jupiter®).

III.2.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. Cette technique permet la détermination de la structure cristalline et la taille des grains.

Le principe [1] est le suivant : les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg (voir figure III.3).

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

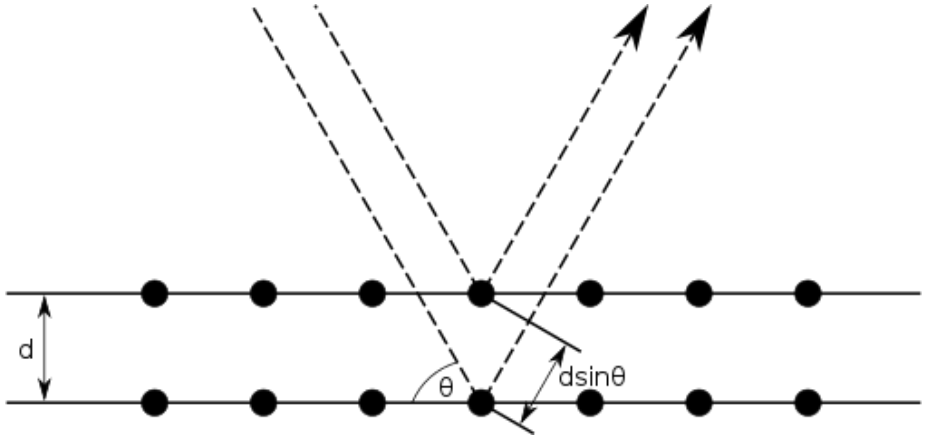


Fig.III.3. Le principe de diffraction des rayons X [1].

Avec d la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographique, θ : l'angle de Bragg, soit le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ; n : l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ : la longueur d'onde des rayons X

III.2.1.1. Principes de base de la mesure

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle diffractogramme.

III. 2.1.2. Paramètres définissant un profil de raie de diffraction

Les intensités en fonction des angles de déviation ou balayage de l'échantillon (I=f(2θ)), formant un diffractogramme ou spectre de diffraction de rayons X ou encore diagramme de diffraction, intègrent des intensités parasites appelées fond continu ou bruit de fond [2].

III.2.1.3. Fond continu

Le bruit de fond ou le fond continu des diagrammes de diffraction est la somme de deux contributions, une contribution d'échantillon plus la contribution instrumentale, qui, dans certains cas, peuvent contenir des informations intéressantes. L'origine de ces deux contributions est multiple. En effet, le fond instrumental provient du rayonnement utilisé

(résidus d'autres longueurs d'ondes), du diffractomètre ou de l'environnement d'échantillon (diffusion d'air ou raies de diffractions parasites).

Le fond continu indique la présence de composantes amorphes dans la poudre étudiée. Il peut aussi être le résultat de certaines interactions (fluorescence X, diffusion Compton,...).

III.2.1.4. Profil des raies

La distribution d'intensités autour de la position de diffraction définit, comme nous l'avons dit, un pic de diffraction. Cette distribution dépend de la résolution instrumentale du diffractomètre et de la microstructure du composé à étudier [3].La courbe correspondant à un pic est appelée profil de raie. Chaque profil de raie de diffraction peut être défini par les paramètres de position, le paramètre de dispersion, la surface du pic et le paramètre de forme, ce dernier étant défini seulement dans le cas d'un profil de type Voigt.

III.2.1.5. Position définie par le maximum d'intensité

La position 2θmax est l'angle 2θ pour lequel l'intensité est maximale dans chaque pic du diffractogramme.

III.2.1.6. Largeur à mi-hauteur (FWHM)

La largeur à mi-hauteur notée plus souvent FWHM (Full Width at Half Maximum) est une distance angulaire entre deux points pour lesquels l'intensité vaut la moitié de l'intensité maximale. La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil en deux points d'angle respectifs 2θ1 et 2θ2 et on a :

$$FWHM = \Delta(2\theta) = 2\theta_2 - 2\,\theta_1$$

III.2.1.7. Recherche et sélection de phase

a. Signature caractéristique d'une phase

Si l'on prend une phase pure, alors le diffractogramme (courbe $I = f\,(2\theta)$) est toujours le même. Le diffractogramme diffère d'une phase à l'autre. Il s'agit donc d'une véritable signature de la phase. Pour chaque phase, on peut ainsi constituer une fiche (figure III.4), une liste de pic (position et hauteur des pics).La hauteur « I »est la hauteur relative par rapport au pic le plus grand de la phase, en % (le pic le plus grand a alors pour hauteur 100), le pic le plus grand d'une phase est souvent appelé «pic à 100 %». Pour les distinguer, les pics d'une

signature sont désignés par trois nombres entiers h, k et les placés entre parenthèse, appelés «indices de Miller».

b. Bilan

L'étude de nos échantillons par DRX a été faite en utilisant un diffractomètre de poudre automatisé Philips X Pert pro. Nous avons utilisé un courant d'une intensité de 40 mA et une tension de l'ordre de 45 kV. On utilisant une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha}$= 1.542 Å).avec un filtre de Ni Les de divergence fentes sont : 1° et 0.1 mm et les rayonnements est détectés par un compteur proportionnel à gaz (Xe) et les impulsions électriques sont traitées par une chaine électronique de comptage. Les spectres de DRX des échantillons ont été enregistrés pour 2θ compris entre 10 à100°. Le fichier A.S.T.M nous a permis de faire le dépouillement des spectres obtenus (voir figure.III.4.)

Fig.III.4. Diffractomètre.

III.2.3. Spectroscopie Raman

L'analyse par Spectroscopie Raman se fait par excitation du matériau porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser (figure III.5). La molécule revient dans son état initial sans modification de l'état énergétique si le photon est diffus élastiquement. Les diffusions Raman induisent une variation de la polarisabilité de la molécule [4]. L'effet Raman est un transfert d'énergie se produit entre le photon incident et la molécule. La diffusion Anti-Stokes est le cas où la molécule passe dans un état d'énergie inferieur, le photon diffus possède une énergie supérieure au photon incident.

Et quand le rayonnement diffus présente la même fréquence et donc la même énergie que le photon incident donc c'est la diffusion Rayleigh. A l'inverse, lorsque la molécule passe dans un niveau d'énergie supérieur, le photon diffus possède une énergie inferieure au photon incident : c'est la diffusion Raman-Stokes. Cependant, dans certains cas (à ~ 1 sur 107), le photon est diffusé inélastiquement et un mouvement de vibration a lieu.

Le spectre Raman rapporte l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la variation de fréquence entre le photon incident et le photon diffuse : c'est le déplacement Raman.

Ainsi, le déplacement Raman est indépendant de la fréquence du rayonnement incident. La diffusion Stokes est beaucoup plus fréquente que la diffusion Anti-Stokes, donc les raies Raman-Stokes seront beaucoup plus intenses que les raies Raman Anti-Stokes.

Les spectres μ-Raman ont été enregistrés sur un spectromètre de type BRUKER „S'enterra" de l'université Frères Mentouri de Constantine 1, laboratoire de cristallographie, équipé d'un microscope optique Olympus BX 51 permettant l'observation et la mise au point précise du rayonnement laser sur l'échantillon, en utilisant soit un laser vert de longueur d'onde 532 nm, soit un laser proche IR de longueur d'onde 785 nm.

Fig.III.5. Spectromètre Raman

III.2.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet -visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de

l'ultraviolet (200-400 nm) du visible (400-750 nm) ou du proche infrarouge (750-1400 nm). Elle a été utilisée pour mesurer la transmittance totale (T) et la réflectance totale (R).

Cette méthode nous renseigne sur le domaine d'absorption du composé à étudier. La structure électronique du matériau nous renseigne sur ses propriétés électroniques et permet de le classer parmi les conducteurs, les semi-conducteurs ou les isolants. La réponse du composé dépend d'une propriété intrinsèque majeure du matériau : la bande interdite (bandgap en anglais). On assimile l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) par le haut de la bande de valence(BV), et l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO) par le bas de la bande de conduction (BC). Par définition, l'énergie de gap (Eg) est la différence entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO. Elle correspond donc à la première transition optique de plus basse énergie que peut absorber le matériau. Les électrons se trouvent initialement dans la bande de valence et la capacité conductrice du matériau est conditionnée par la facilité de transfert de ces électrons vers la bande de conduction. Pour les conducteurs, ils possèdent une bande de conduction partiellement remplie (pas de bande interdite). Plus la bande interdite est large, plus le matériau acquiert un caractère isolant (une largeur de la bande interdite trop importante – typiquement supérieure à 4 eV - ne permettant pas le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction). Pour les semi-conducteurs, ils possèdent une bande de valence remplie et une bande de conduction vide, séparées par une bande interdite plus faible que celle d'un isolant (entre 0,5 et 4 eV) : considéré isolant au départ, il peut devenir conducteur si une énergie suffisante est apportée (sous forme de chaleur, de rayonnement…) pour faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. L'énergie d'Urbach (Eu) correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction et caractérise le désordre dans le matériau [5].

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière. Le mode opératoire d'analyse diffère selon le type de la grandeur (T ou R) à vouloir mesurer. Pour la transmittance (T), l'échantillon est placé entre une source lumineuse et un détecteur et on mesure le rapport entre I 0 (intensité du faisceau lumineux incident) et I (intensité du faisceau lumineux Transmis) (figure III.6). La transmittance en pourcentage peut être déduite selon l'équation suivante :

L'absorbance est définit comme suit:

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T$$

T : est la transmittance définie par la relation suivante :

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100$$

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A est en fonction de c, ε et de la longueur l

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon \times l \times c$$

A: absorbance (sans unité).

ε: coefficient d'absorption molaire (m3.mol-1.cm-1).

ℓ: longueur de trajet optique (cm).

c: concentration de la substance absorbante (mol.cm^{-3}).

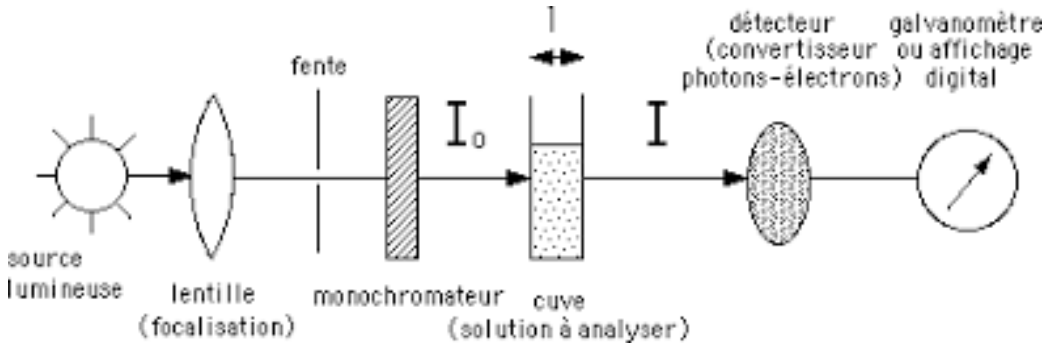


Fig.III.6. Principe de spectrophotomètre.

Cette analyse a été réalisée par un spectrophotomètre VARIAN type (carry 500) (figure III.7). C'est un instrument à double faisceaux avec deux sources. Il est doté d'un double monochromateur en double faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 200 à 3000 nm. Le montage Littrow des monochromateurs réduit le bruit de fond photométrique de la lumière parasite et procure une excellente résolution.

Fig.III.7. Spectrophotomètre (UV)

III.2.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie de la surface et la composition chimique d'un objet solide. Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, donne des vues qualitatives, ainsi que l'étendue de sa profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) font du M.E.B un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en physique (figure III.8)

Nos échantillons ont été analysés par un microscope électronique à balayage environnemental (permet de travailler sur des échantillons non conducteur sans traitement de métallisation) de type ESEM XL 30 FEG Philips (figure III.9) [6].

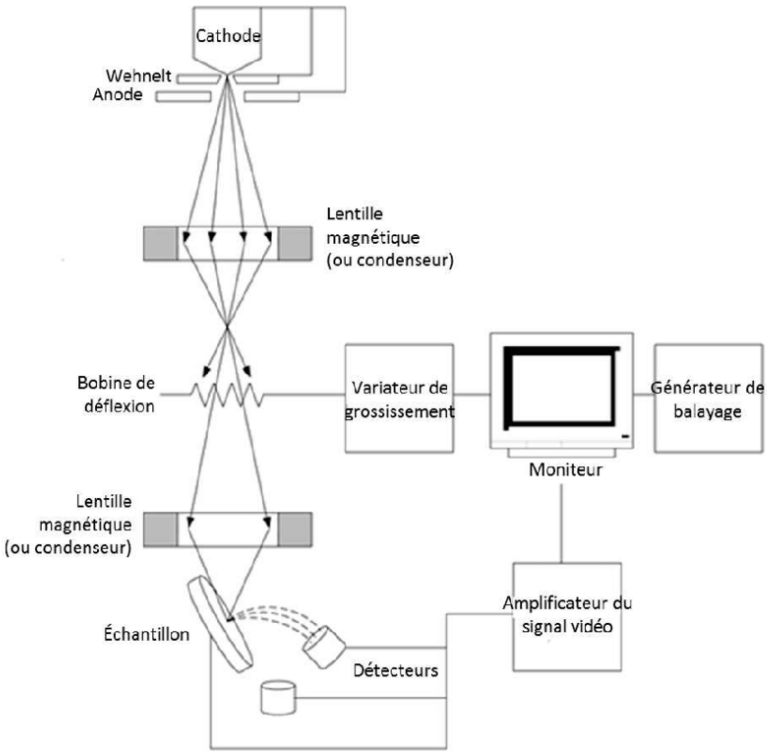


Fig.III.8. Principe du MEB [6]

Fig.III.9. Microscope électronique à balayage

III.2.6. Spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- Quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface.

- **Principe**

La spectroscopie IR est une technique de caractérisation des propriétés vibrationnelles des matériaux. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière (Fig.III.10). C'est une technique d'absorption et les radiations absorbées s'étendent typiquement de quelques cm-1 à 4000 cm-1 (donc du domaine de l'infrarouge). L'absorption du faisceau incident intervient lorsque la fréquence coïncide avec l'une des fréquences des vibrations des molécules ou des groupements atomiques présents dans l'échantillon. La fréquence du rayonnement absorbé dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement. Les spectres sont le plus souvent obtenus avec des interféromètres avec traitement par transformée de Fourier (Spectrométrie Infrarouge par Transformée de Fourier-IRTF) [7].

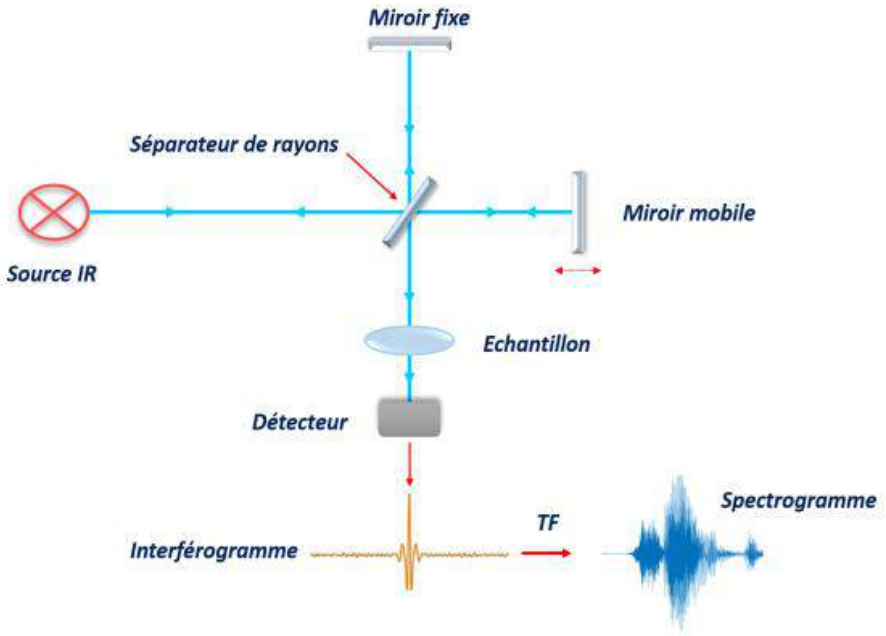


Fig.III.10 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge par transformée de Fourier.

Appareillage

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type Shimadzu dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 4000-400cm-1 (Figure III.11).

Fig.III.11. Spectromètre infrarouge

III.2.7. Analyse thermique ATG/ DSC

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des transformations de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume,…etc. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température (figure III.12).

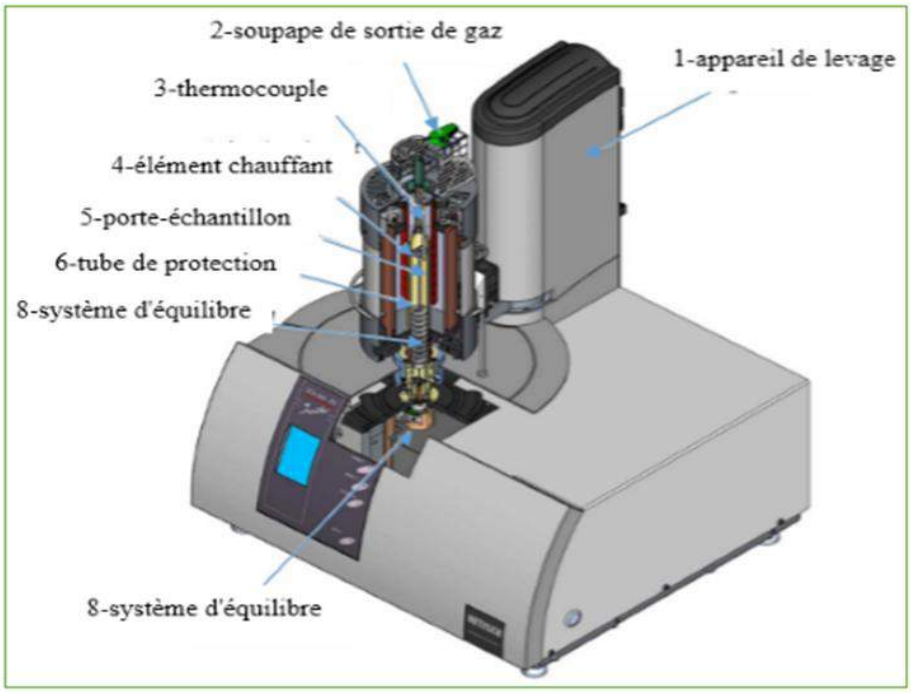


Fig.III.12. Eléments du système DSC-ATG couplées.

III.2.7.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimérique consiste à mesurer la variation de masse d'un matériau en fonction du temps et de la température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz).Cette technique est utilisée pour la détermination des caractéristiques des matériaux tels que la stabilité thermique, la cinétique des réactions chimiques, les températures de dégradation ou encore la volatilité [8].

III.2.7.2. Principe de la calorimétrie différentielle (DSC) :

La DSC est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée.

Nous avons utilisé un analyseur Jupiter Netzsch équipé d'une station de pilotage qui utilise un programme et, d'une cellule de mesure DSC STA 449 F3 (figure III.13). Les essais de DSC a été faits à partir de la température jusqu' à la température ambiante de 580°C on utilisant une vitesse de chauffage 10°C/min avec un temps de maintien de 10 min, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec une vitesse de refroidissement de 10°C/min.

Fig.III.13. Calorimètre.

Le diagramme de DSC comporte deux types de pics : réaction exothermique et réaction endothermique. Le premier type se situe au-dessus et le second en-dessous de la ligne de base (figure III.14).

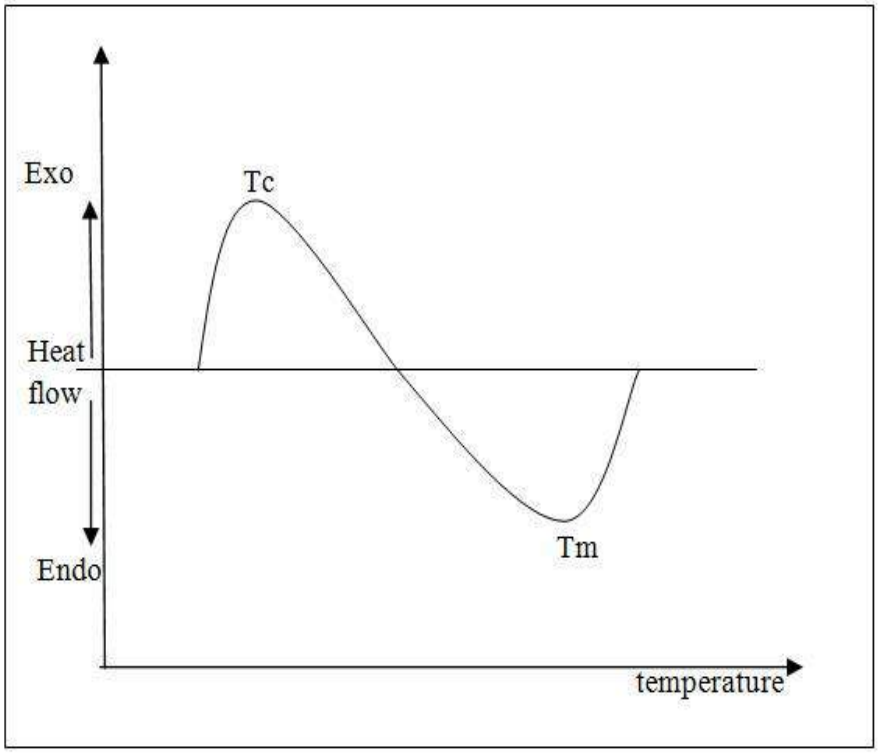


Fig.III.14.Courbe de DSC [13].

III.2.7. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Présent dans un microscope électronique, le spectromètre des rayons-X (EDX), permet d'obtenir la composition élémentaire qualitative ou semi-quantitative de très petites zones de manière extrêmement facile et rapide. L'EDX utilise le même faisceau incident d'électrons que le SEM, mais contrairement au MEB, le détecteur de l'EDS analyse les rayons X émis par la surface dont l'énergie est caractéristique de chaque élément. Cette technique permet à identifier les différents éléments dans la poudre élaborée (voir figure.III.15).

Fig.III.15.Appareil EDX.

- **Principe**

La Figure III.16 montre le schéma de principe de cette technique d'analyse non destructive qui peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'impact d'un faisceau d'électrons excitateur sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments constituant le matériau analysé. La composition élémentaire de points individuels et la distribution latérale par cartographie d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image sont également possibles. Lorsqu'un photon X tombe sur le détecteur, son énergie est absorbée par une série d'ionisations qui se manifestent par la création de paires électron-trou. Ces derniers sont collectés par les électrodes de la photodiode et forment une charge électrique directement proportionnelle à l'énergie du photon incident X. Ce signal est ensuite amplifié, traité par un analyseur multicanal et stocké dans un spectre. Ce processus étant très rapide, l'ensemble du spectre semble être acquis simultanément [9].

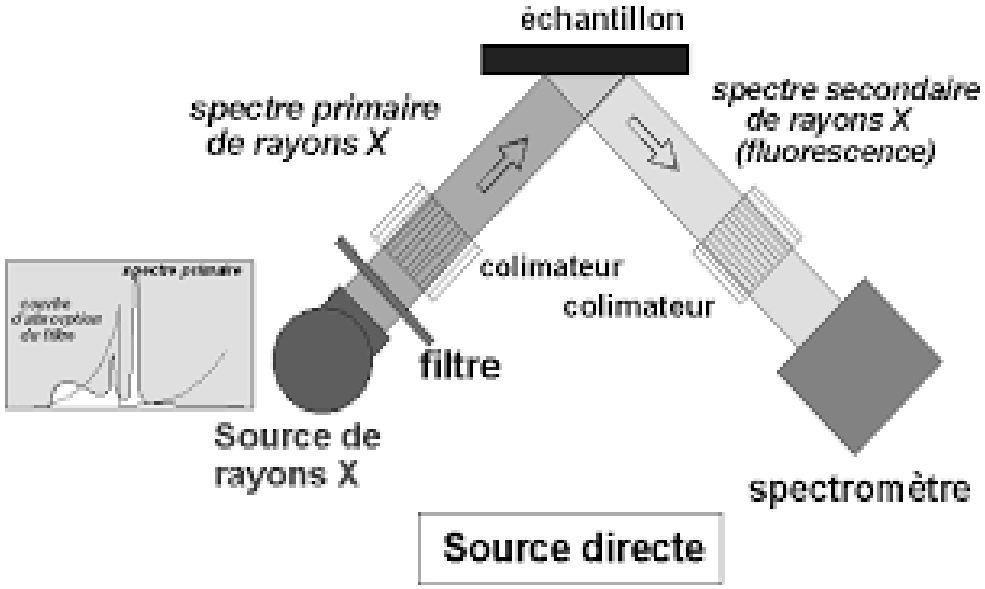


Fig.III.16. Principe d'EDX

III.2.8. Spectroscopie de Photoluminescence (PL)

La spectroscopie de luminescence est une autre technique utilisée pour l'étude de nos échantillons de $ZnAl_2O_4$ pures et dopées [10]. Elle consiste à mesurer principalement les spectres d'excitation et d'émission de luminescence. Ces mesures ont été faites à l'aide du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B (figure III.17), piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL WinLab. Nous avons effectué nos expériences au département de laser du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

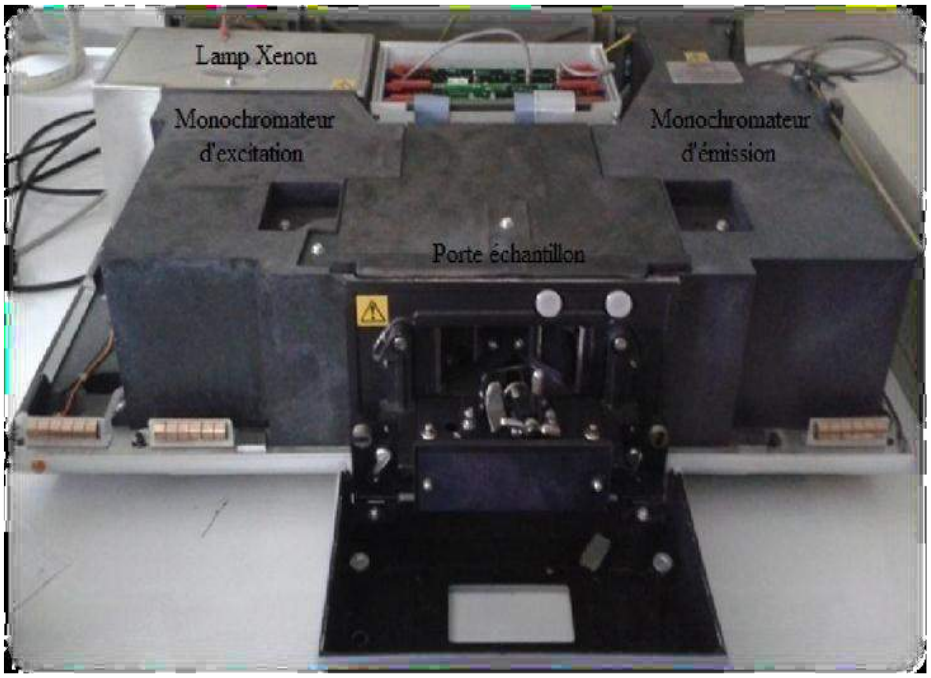


Fig.III.17. Spectromètre de photoluminescence.

III.2.8.1.Définition et principe

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), des rayons X (luminescence X), des particules α, β (radio-luminescence), des électrons accélérés (cathodo-luminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence).

Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases: l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse: la fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation (τ de l'ordre de 10^{-8}s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long (τ pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours).

Le schéma optique de l'appareil est illustré sur la figure III.18. La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un

détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente (beam splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur.

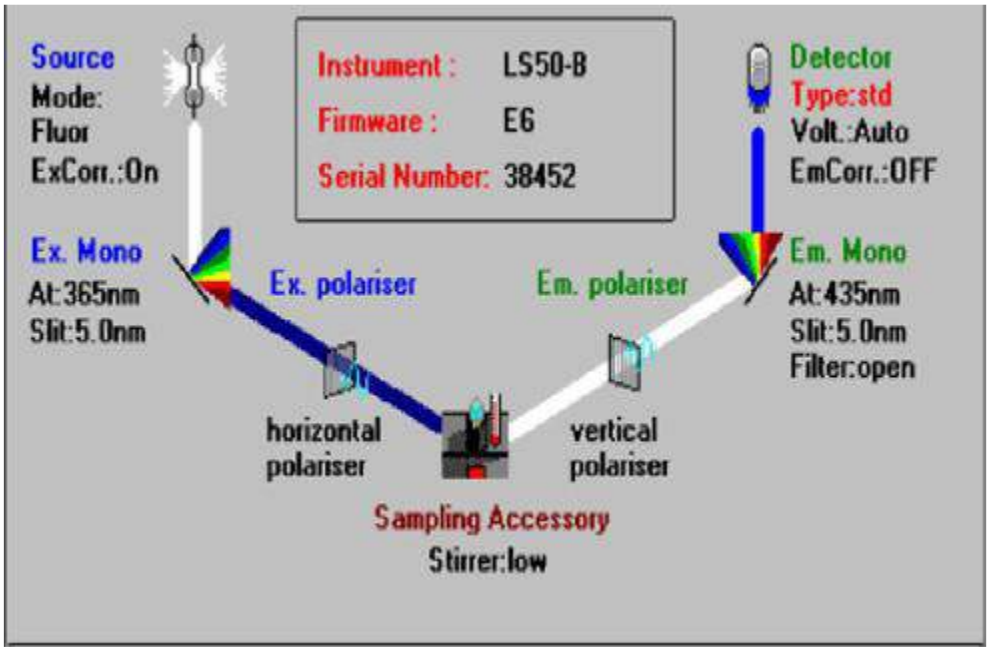


Figure.III.18. Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL Winlab.

L'intensité du faisceau excitateur, nécessaire à la détermination du rendement quantique η, est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital. Des circuits électroniques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le micro-ordinateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Winlab.

Avant d'effectuer les mesures, les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage du spectre et le temps de réponse de l'appareillage sont ajuster. La résolution spectrale dépend de la largeur des fentes. Elle augmente lorsque la largeur des fentes diminue. Cependant, pour des fentes très étroites, une faible quantité d'énergie atteint le photomultiplicateur et le bruit peut altérer la qualité spectrale.

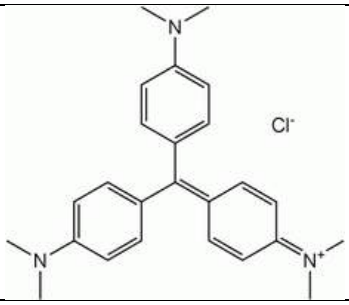
III.2.8.2.Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence

Le spectre d'émission (ou spectre de luminescence) la variation de l'intensité de l'émission (contenue dans un intervalle unitaire de longueur d'onde) en fonction de la longueur d'onde de cette émission. Lors de la mesure de ce spectre, la longueur d'onde du rayonnement excitateur doit être fixe. Pour mesurer le spectre d'émission, on commence par fixer la longueur d'onde excitatrice désirée à l'aide du monochromateur d'excitation et on effectue un balayage dans le domaine spectral qui nous intéresse au moyen du monochromateur d'émission. On mesure le spectre d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission et en effectuant un balayage à l'aide du monochromateur d'excitation. L'appareil utilisé permet de couvrir un domaine spectral large étendant de 200 nm à 800 nm. Le logiciel de fonctionnement de l'appareil permet de régler de nombreux paramètres intervenant lors des mesures: la vitesse de balayage, les largeurs des fentes des monochromateurs (2.5, 5, 10 nm) et la tension du photomultiplicateur... etc. Ce spectromètre est doté d'un accessoire qui nous a permis de mesurer les spectres de luminescence d'échantillons de formes diverses (poudres, monocristallin, couches minces).

III.3. Photocatalyse et adsorption

III.3.1 Polluant modèle : Cristal violet hexamethyl

Le cristal violet est un colorant de couleur violette, d'autant plus foncée que le nombre de groupements méthyle augmente. Il est utilisé pour la teinture du papier, comme encre (composante du noir) pour l'impression, pour les stylos à bille. Il est également employé pour coloriser les produits divers tels que les engrais, les antigels, des détergents ou dans la méthode de Gram pour la classification des bactéries. Dans ce dernier cas, le cristal violet se fixe sur le peptidoglycane (composant de la membrane des bactéries à gram positif). L'ensemble des propriétés physico-chimiques du cristal violet est récapitulé dans le (Tableau II.1).

Nom Usuel	Cristal Violet Hexamethyl
Structure	
Formule	$C_{25}N_3H_{30}Cl$
Nom IUPAC	Tris(4-(dimethylamino) phenyl) methylium chloride
Couleur	Violet
Aspect	poudre
Masse Molaire	407.99 $g.mol^{-1}$
Solubilité dans l'eau	4 $g.l^{-1}$ (25 °C)

Tab.III.1.Caractéristiques physicochimiques du Cristal violet.

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution d'HC (10 mg/L) à pH libre a été présenté ans la figure III.19. D'après la courbe tracé, on Observe qu'il y a 4 bandes d'absorption, 3 bandes se situent dans la zone UV de 200 – 400 nm et une bande dans le domaine visible 400 – 800 nm avec un maximum d'absorption situé à 590 nm.

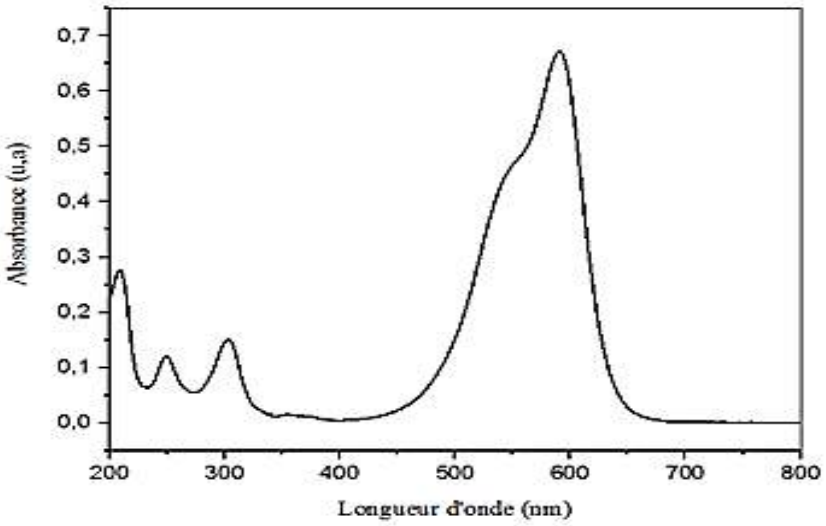


Fig.III.19.Spectre d'absorbance UV-Visible du CVH

III.3.2.Préparation des solutions

Les solutions à irradier ont été préparées par dissolution de quantités déterminées du colorant dans l'eau distillé à pH libres sous agitation magnétique pour assurer l'homogénéité de la solution préparée, tout en évitant le contact avec la lumière du jour. A partir de cette solution mère, on prépare des solutions filles par des dilutions jusqu'aux concentrations désirées. La courbe d'étalonnage à λ_{max}= 590 nm est issue de la représentation graphique de la variation des différentes densités optiques en fonction de la concentration des solutions en colorant (figure III.20).

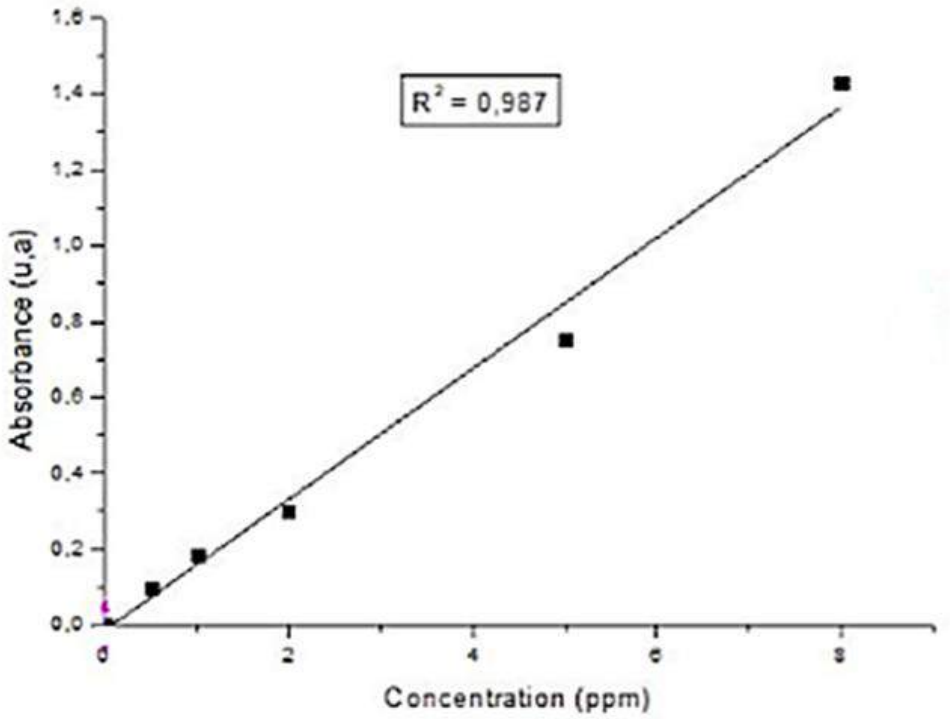


Fig.III.20. Courbe d'étalonnage du CVH à 5ppm (λ= 590nm).

III.3.3.Adsorption

La première partie de l'expérience est dédiée à l'adsorption de composés en solution sur la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une forte diminution de la concentration en colorant, qui varie avec les différents couples adsorbant/adsorbat.

L'étape d'adsorption est réalisée dans l'obscurité jusqu'à un état stationnaire de concentration pendant 180 min. Des échantillons sont prélevés après différents temps de contact. Le filtre est ensuite analysé avec un spectrophotomètre UV-visible.

III.3.4. Dégradation photocatalytique

La procédure comprend les étapes suivantes :

- Introduction du catalyseur ($ZnAl_2O_4$) et la solution de colorant CVH (5ppm) dans le réacteur.
- Agitation de la solution pendant 30 minutes dans l'obscurité pour atteindre l'équilibre adsorbant/adsorbat.
- Placer le réacteur dans un conteneur équipé d'une lampe UV 365nm
- Prélèvement du mélange ($ZnAl_2O_4$+ CVH) à différents temps de réaction à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre Millipore (0,45 mm), qui permet la séparation des phases solide et liquide.
- Analyse du filtrat par spectrophotomètre UV/visible.

III.3.5. Dégradation photolytique :

En photolyse, la procédure est simple et comprend les étapes suivantes :

- Introduction des solutions ($ZnAl_2O_4$+ CVH) dans le réacteur.
- Irradiation continue de ces solutions à 365 nm.
- Des échantillons sont prélevés à différents temps de réaction à l'aide d'une seringue.
- Analyse des prélèvements par spectrophotométrie UV/Visible.

III.3.6. Dispositif d'irradiation polychromatique à 365nm

Le dispositif utilisé dans ce cas, est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, à l'endroit de l'un des axes focaux, un tube fluorescent de type « Philips TLAD 15 W/05 » Figure III.21. Le réacteur, en Pyrex est muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.

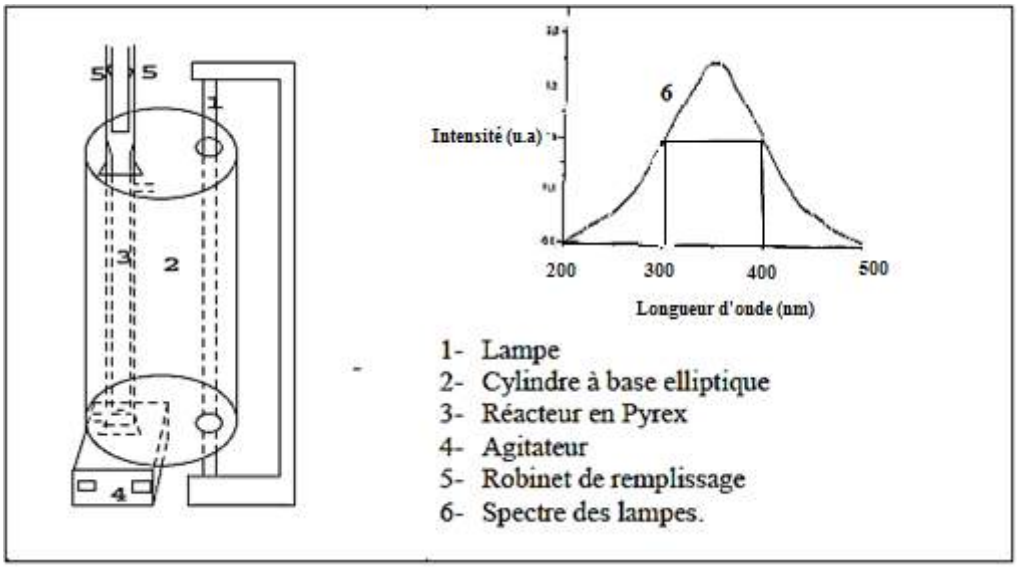


Fig. III.21. Dispositif d'irradiation polychromatique (300 nm <λ_{irr}<400 nm).

Références bibliographiques

[1] Pierre Gravereau, (2012). Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres.

[2] D. Louër, (2003). Microstructure et profil des raies de diffraction des rayons X, J. Phys. IV France.

[3] L. E. Alexander, H. P. Kluy, (1974), "X.R. Diffraction procedures",2nd Ed., NewYork,

[4] M. Manfait, A. J. P. Alix; L. Bernard; T. Theophanides, (1978). Etude par spectroscopie Raman Du Chlorure Tetraammine Platine(II) et Dérivé Deutérie, 7(3), 143–146.

[5] D.C. Reynolds; D.C. Look; B. Jogai, (1996). Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO. , 99(12), 873–875.

[6] Le Bihan, R. Maussion, m, (1972). observation directe des domaines ferroélectriques du sulfate de glycocolle (t. g. s.) au microscope électronique à balayage. Le Journal de Physique, Colloques, 33 (C2), C2-215–C2-217.

[7] Debontride, H.; Verchère, D, (1995). Etude de couches de chromatation sur acier revêtu par spectroscopies FTIR et Raman ; application aux propriétés d'adhérence. Revue de Métallurgie, 92(5), 645–659.

[8] H.J. Bochardt, F. Daniels, (1957). Application of Différentiel Thermal Analysis 79 41–46.

[9] A. J. d'Alfonso, B. Freitag, D. Klenov, and L. J. Allen, (2010). Atomic-resolution chemical mapping using energy-dispersive x-ray spectroscopy, Phys. Rev. B, 81(10), 100-101.

[10] Chong Peng; et al., (2012). Fabrication and luminescence properties of one-dimensional $ZnAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$: A^{3+} (A = Cr, Eu, Tb) microfibers by electrospinning method.Materials Research Bulletin, 47(11). 3592-3599

Chapitre IV

Résultats et Discussion

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons d'abord présentés et commentés les divers résultats obtenus par les techniques d'expérimentations décrites dans le chapitre précédent, ensuite les résultats permettant d'évaluer les nano poudres élaborées notamment les tests photoluminescence et de photocalyse.

IV.2. Caractérisations Structurales et Morphologiques des poudres

IV.2.1. Diffraction des rayons X

La figure IV. 1, représente les spectres DRX de $ZnAl_2O_4$ pur et des échantillons S0, S1, S2, S3, S4 et S5. On observe , sur tous les diffractogrammes, les mêmes pics de diffraction caractéristiques , correspondant aux plans (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620), (533), (642), (731) de la structure spinelle cubique $ZnAl_2O_4$ [1-3] (carte JCPDS n° 05-0669). De plus, aucun pic de diffraction correspondant au dopant ou phases secondaires n'a été détecté.

$ZnAl_2O_4$ est la seule phase observée pour tous les échantillons. Par conséquent, ces résultats indiquent que tous les ions de dopage (La^{3+} et Pb^{2+}) ont occupé avec succès les sites du réseau dans la matrice $ZnAl_2O_4$. De plus, l'allure des pics de diffraction montre que les échantillons possèdent une cristallinité de haute qualité. Le degré de cristallinité est calculé à partir des spectres DRX des échantillons en utilisant la formule (1) :

$$C\,(\%) = \frac{\text{Aire des pics cristallins} * 100}{\text{Aire de tous pics}} \quad (1)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1. La taille moyenne des cristallites (D) a été estimée à partir des cinq pics de diffraction des rayons X les plus intenses, en utilisant la formule de Scherrer (2) [4] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

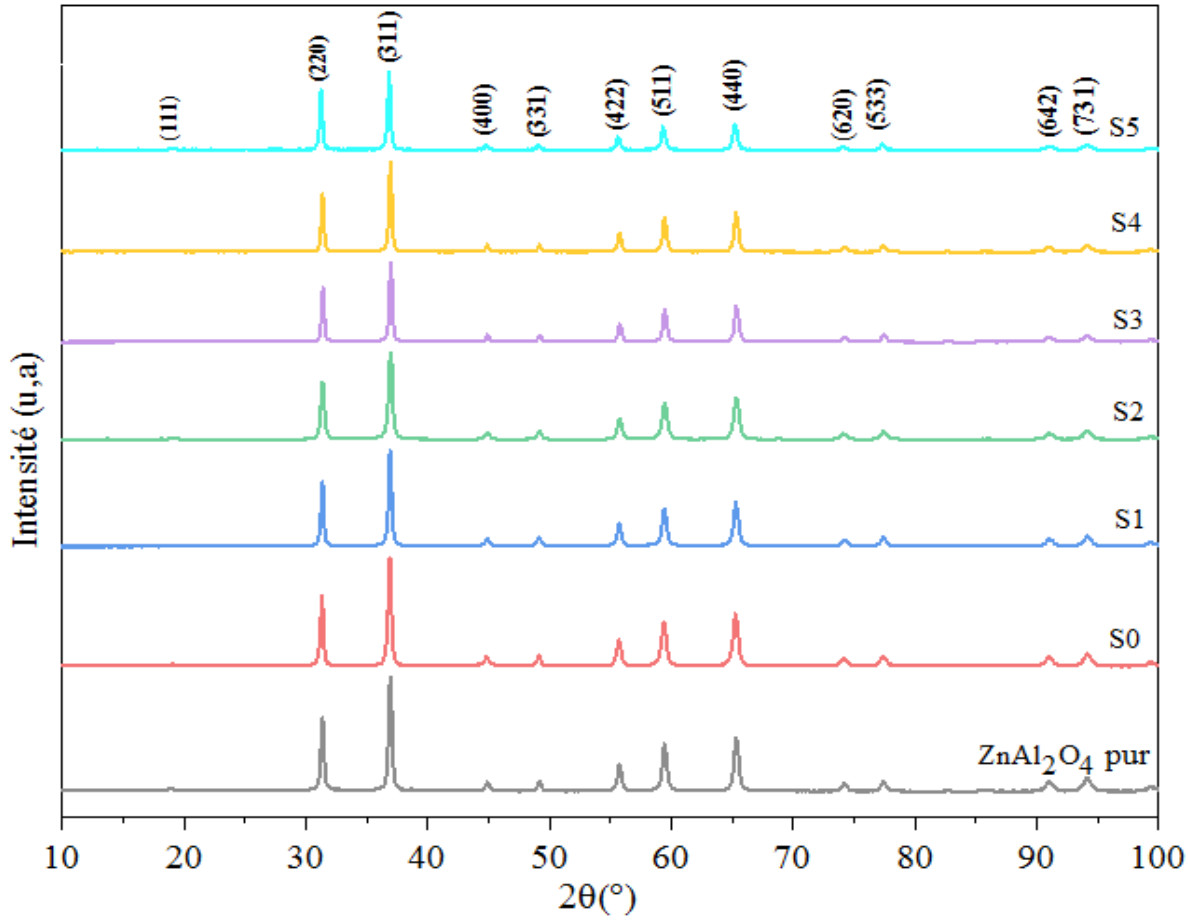


Fig. IV.1 **:** Diffractogrammes de tous les échantillons

Où λ est la longueur d'onde K_α du Cuivre (0,15406 nm), β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic et θ est l'angle de Bragg. Nous avons trouvé une taille moyenne des cristallites entre 19 et 25 nm respectivement pour S0 et S5 (tableau 1).

- **$ZnAl_2O_4$ dopé avec La^{3+}**

On observe un léger décalage du pic de diffraction le plus intense (311) de l'échantillon S0 vers les bas angles par rapport à celui de $ZnAl_2O_4$ pur. Ceci suggère que l'augmentation du paramètre de maille est très probablement due à la présence de La^{3+} dans la matrice $ZnAl_2O_4$ car le rayon ionique de La^{3+} (1,04) [5] est supérieur à ceux des sites tétraédriques (Zn^{2+} (0,60 Å), Al^{3+} (0,39)) et des sites octaédriques (Zn^{2+} (0,74, Al^{3+} (0,54)) du réseau $ZnAl_2O_4$ [6].

- **$ZnAl_2O_4$ dopé avec La^{3+} et co-dopé avec Pb^{2+}**

Le pic de diffraction le plus intense (311) pour tous les échantillons présente un décalage tantôt vers la droite (S1, S2, S3 et S4) tantôt vers la gauche (S5) (figure IV.2). On observe que

le mécanisme de la solution solide de $ZnAl_2O_4$ dopé au Pb^{2+} doit être différent de celui dopé au La^{3+}. Cela pourrait inclure la formation de lacunes d'anions et le phénomène d'ordre à courte distance. En effet, lorsque Pb^{2+} (1,23 Å) [7], est ajouté jusqu'à 1,5 % en moles à l'échantillon S0, le pic le plus intense (311) se déplace vers les plus grands angles, donnant ainsi une contraction de la distance inter réticulaire. Des résultats similaires s'écartant de la loi de Végard ont été observés dans des alliages métalliques tels que Ni-Cu, Au-Ag, Pd-Ag, Pt-Ag et Ni-Co [8]. Par exemple, Lubarda et al. [9] ont observé des résultats similaires s'écartant de la loi de Végard lors du remplacement d'atomes d'Au (1,5939) par des atomes d'Ag (1,5969 Å), dans un alliage Au –Ag.

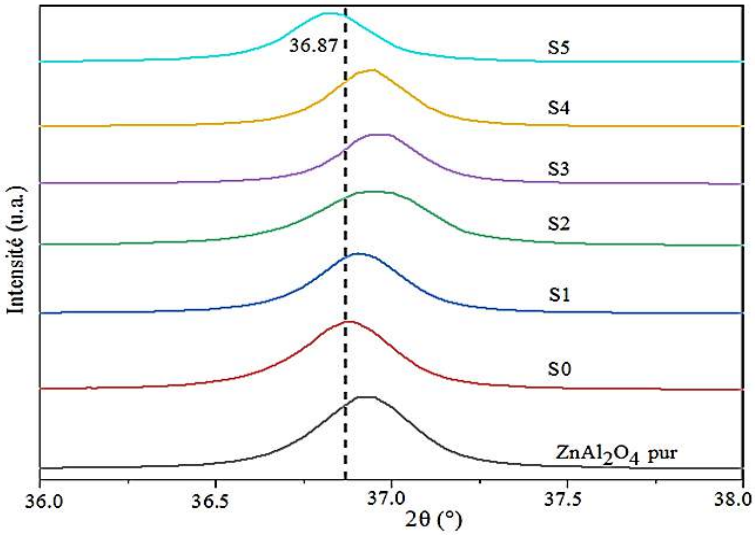


Fig. IV.2 : Décalage du pic de diffraction le plus intense (311) de tous les échantillons.

Les paramètres de maille (a) et la distance inter-réticulaire du pic de diffraction (311) pour tous les échantillons sont présentés dans le tableau 1.

Échantillons	Cristallinité (%)	Taille des cristallites (nm)	Le paramètre de maille (Å)	d_{311} (Å)
$ZnAl_2O_4$ pur	96	22	8.067	2.432
S0	94.5	23	8.080	2.436
S1	94	22	8.071	2.433
S2	94	19	8.063	2.431
S3	93	24	8.060	2.430
S4	94	25	8.065	2.432
S5	93	25	8.083	2.437

Tab. IV.1 **:** Cristallinité, taille des cristallites, paramètre de réseau et distance inter-réticulaire de tous les échantillons

La variation de la distance d_{hkl} du pic de diffraction (311) des échantillons en fonction du dopage au Pb^{2+} est représentée par la figure IV.3. On remarque que cette variation suit une allure parabolique. Ce résultat peut s'expliquer par le rétrécissement de la couche externe d'électrons Pb^{2+} due à ses interactions électroniques avec les ions Zn^{2+} voisins et qui sont plus nombreux. Ce qui la rend plus petite que l'ion Zn^{2+} [10]. Au fur et à mesure que le pourcentage de Pb^{2+} augmente, le rétrécissement devrait être moins prononcé (en raison des ions Pb^{2+} supplémentaires). En conséquence, la distance d_{hkl} devrait se rétablir ou augmenter ; ce qui explique le cas de l'échantillon S5. Ce phénomène est similaire à celui observé par S.V. Motlung et al. [10] pour $ZnAl_2O_4$ dopé par l'ion Pb^{2+}. Ils ont constaté que l'ajout de 3,4% de Pb^{2+} est un optimum pour que cet échantillon ($ZnAl_2O_4$ dopé par 3.4% Pb^{2+}) suit la loi de Végard. En revanche, dans notre étude, l'introduction de 1 % La^{3+}dans le réseau de $ZnAl_2O_4$ a diminué le taux de Pb^{2+} de 3.4% à 1,5%). On peut en conclure que le co-dopage diminue la valeur optimale pour laquelle la loi de Végard est satisfaite.

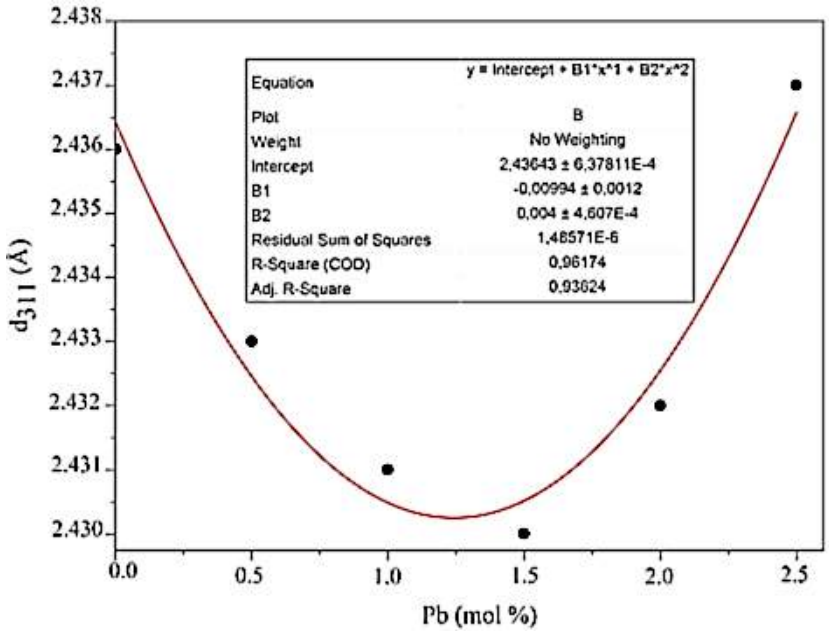


Fig. IV.3.Variation de d_{311} en fonction de la concentration en Pb^{2+}.

IV.2. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation des images MEB (Fig. IV.4 - IV.11) permet de dire que la morphologie des grains est irrégulière. Elle varie de la forme sphéroïde pour les petites particules à la forme allongée pour les grosses particules. La taille des particules présente une grande dispersion. La taille moyenne est d'environ 100 nm. On peut conclure donc que les cristallites ont

tendance à s'agglomérer en petits amas [11], donnant des nanoparticules ayant des tailles beaucoup plus grandes que celles des cristallites [S1 (22 nm) ; S2 (19 nm) et S3 (24 nm)] estimées par la formule de Scherrer.

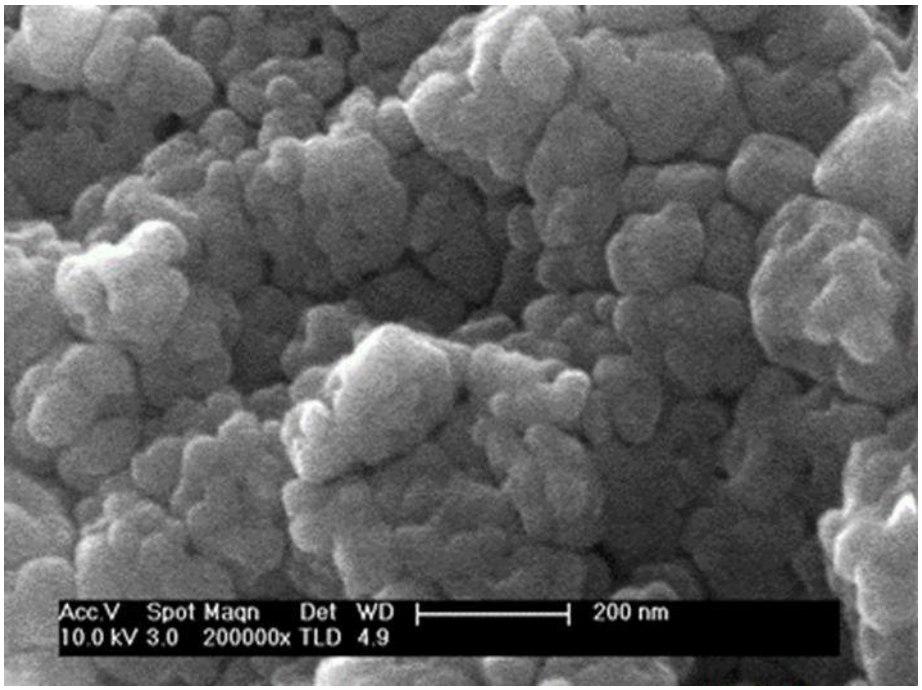


Fig. IV.4. Micrographie de nanoparticules de $ZnAl_2O_4$ pur

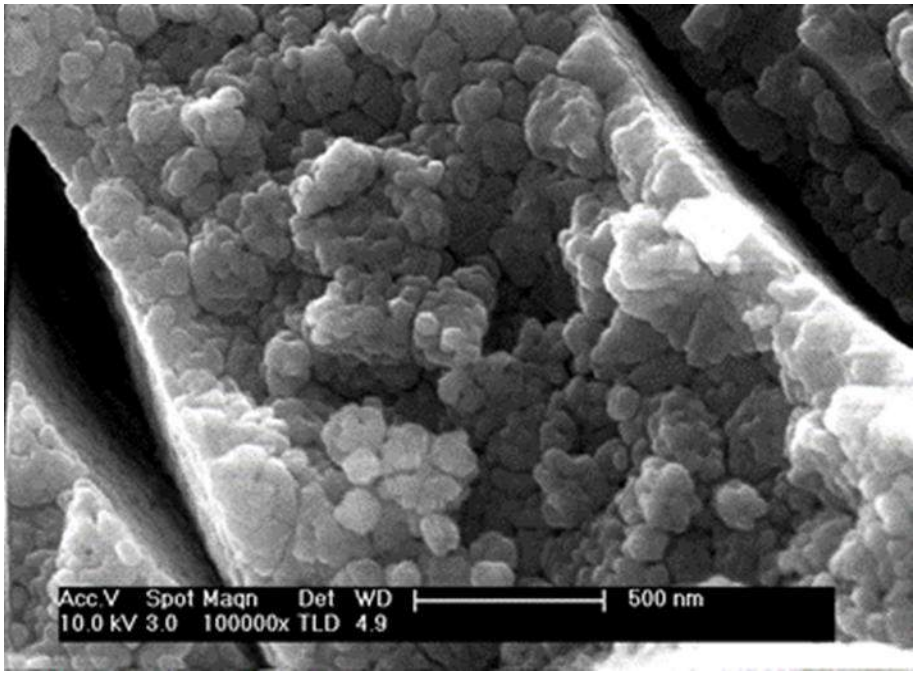


Fig. IV .5. Micrographie de nanoparticules de $ZnAl_2O_4$ pur

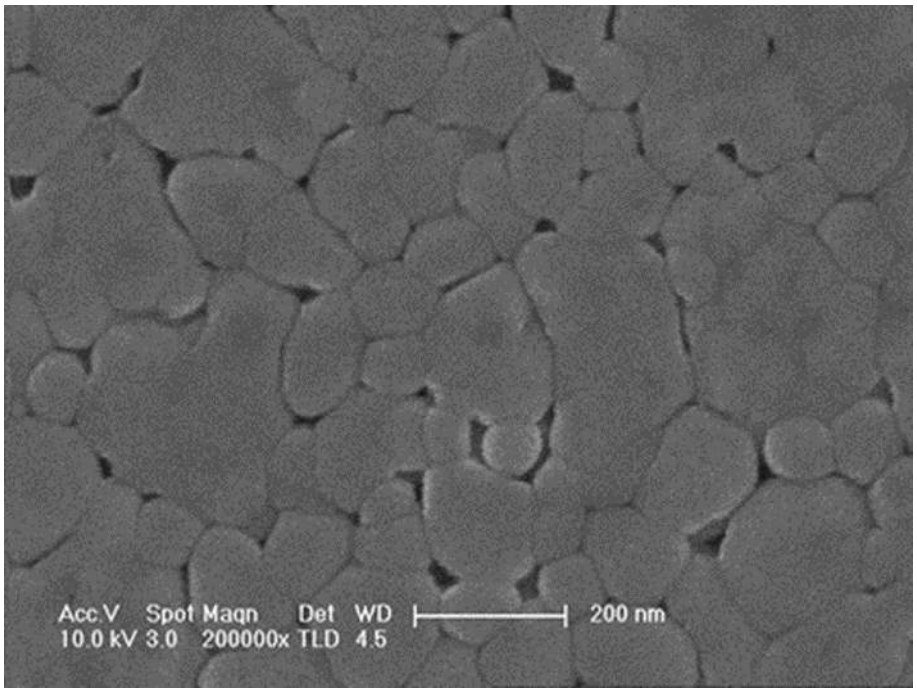


Fig. IV.6. Micrographie de nanoparticules de l'échantillon S1

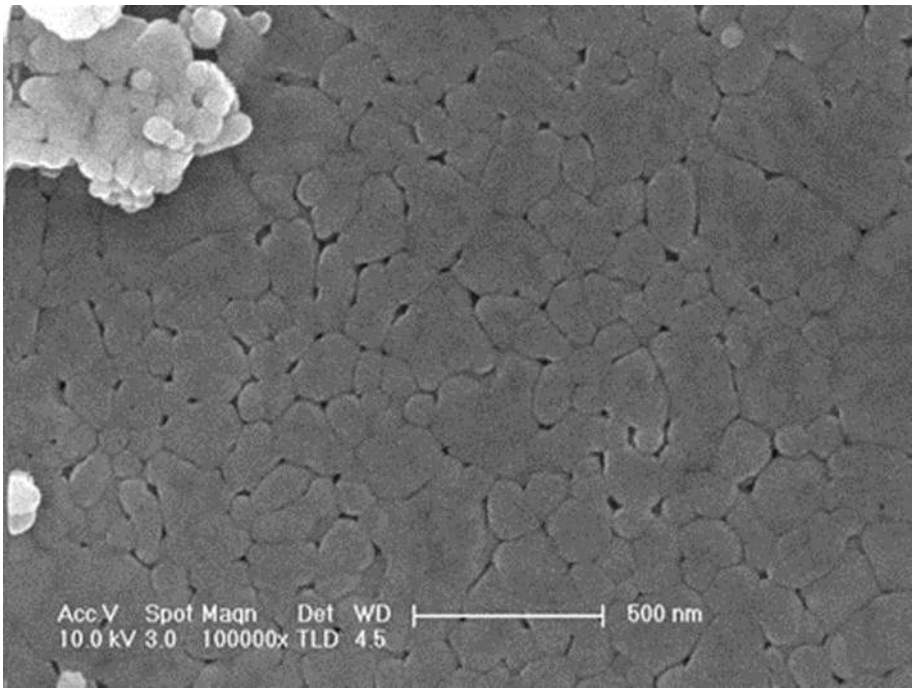


Fig. IV .7. Micrographie de nanoparticules de l'échantillon S1

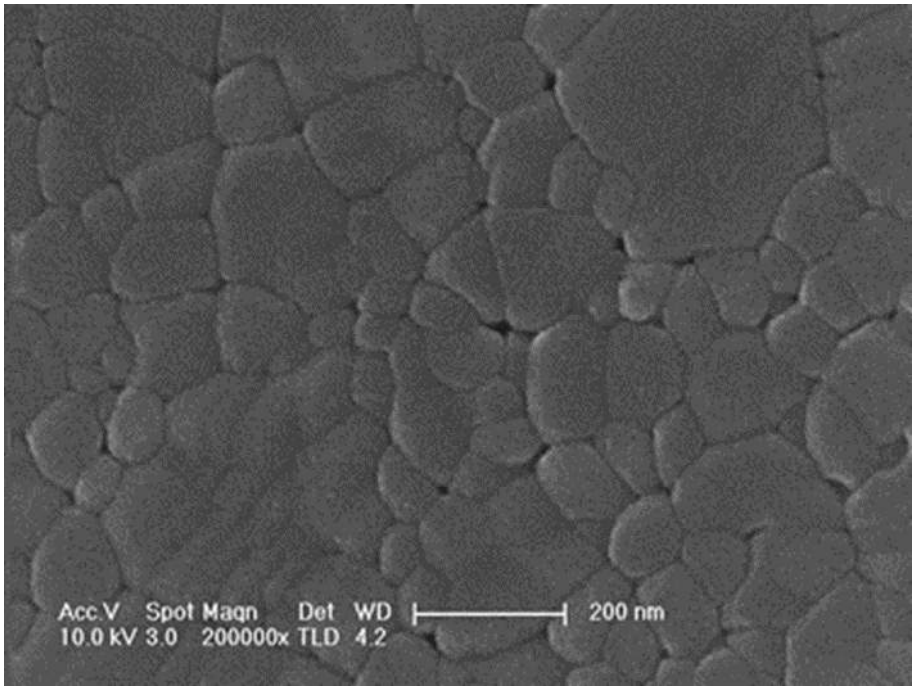


Fig. IV.8. Micrographie de nanoparticules de l'échantillon S2

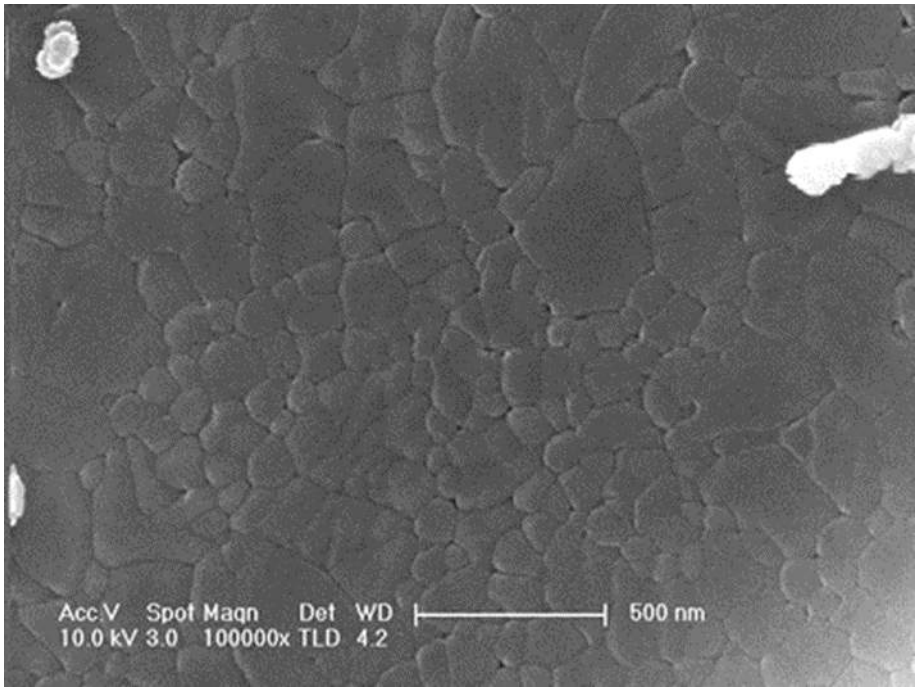


Fig. IV. 9. Micrographie de nanoparticules de l'échantillon S2

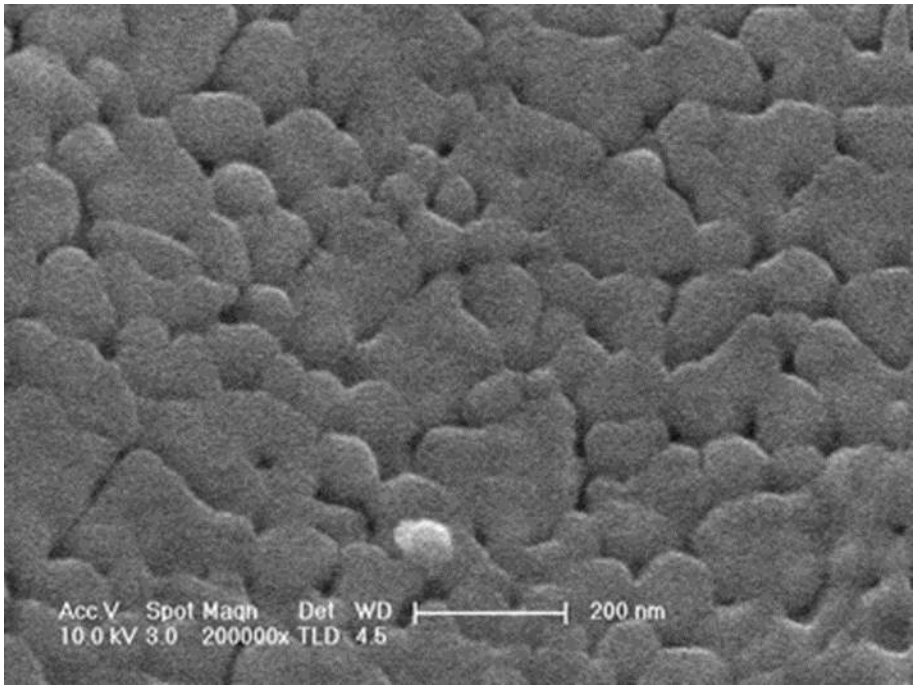


Fig. IV .10. Micrographie de nanoparticules de l'échantillon S3

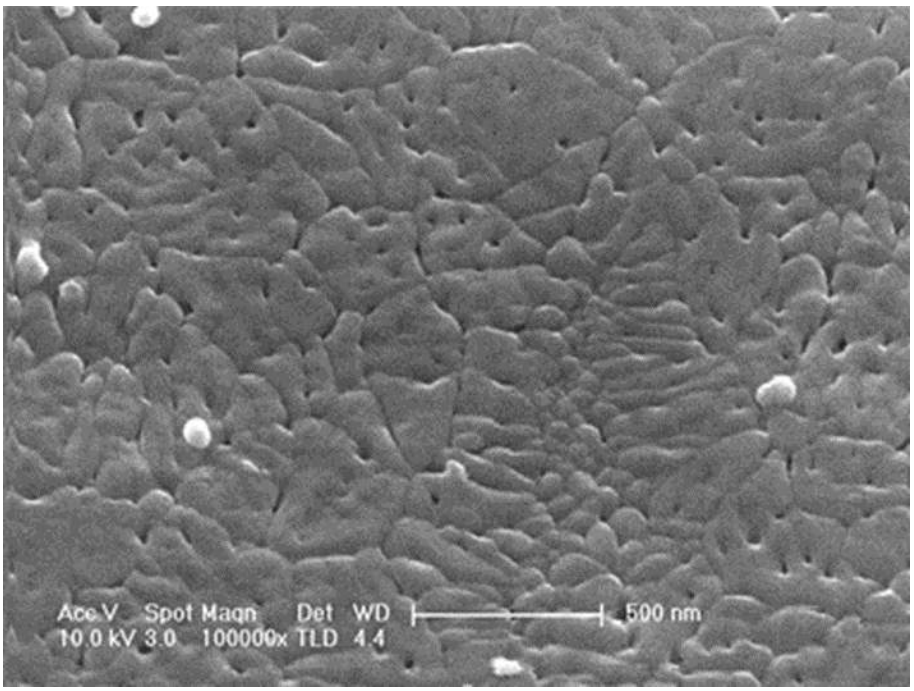


Fig. IV.11. Micrographie de nanoparticules de l'échantillon S3

IV.2.3. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La figure IV.12 représente l'EDX de $ZnAl_2O_4$ pur. On constate que la poudre de $ZnAl_2O_4$ contient seulement les éléments Zn, Al et O. Tandis que sur les figures (IV.13 - IV.15), qui représentent respectivement l'EDX des échantillons S1, S3 et S5, on note, en plus des éléments matriciels (Zn, Al et O), la présence d'éléments dopants (La^{3+} et Pb^{2+}). On observe aussi sur ces spectres que l'intensité du pic du plomb augmente avec sa concentration. Notons que, la présence de carbone provient de la préparation des échantillons (pour évacuer les charges de la surface de l'échantillon).

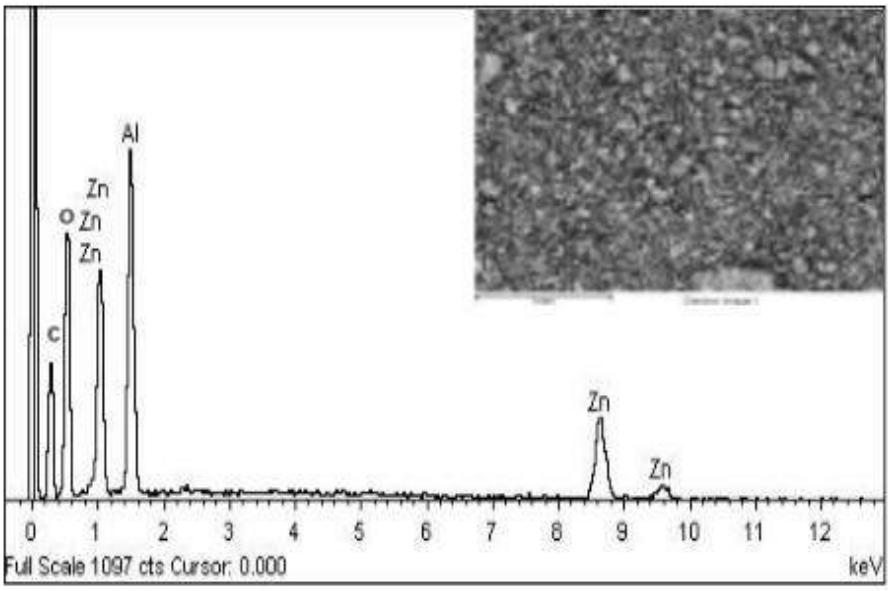


Fig. IV.12. Spectre EDX de $ZnAl_2O_4$ pur.

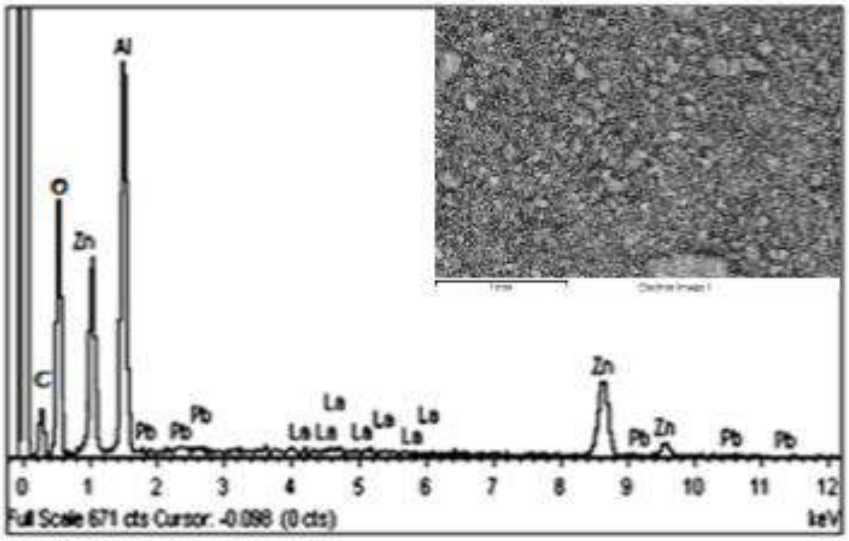


Fig. IV.13. Spectre EDX de l'échantillon S1.

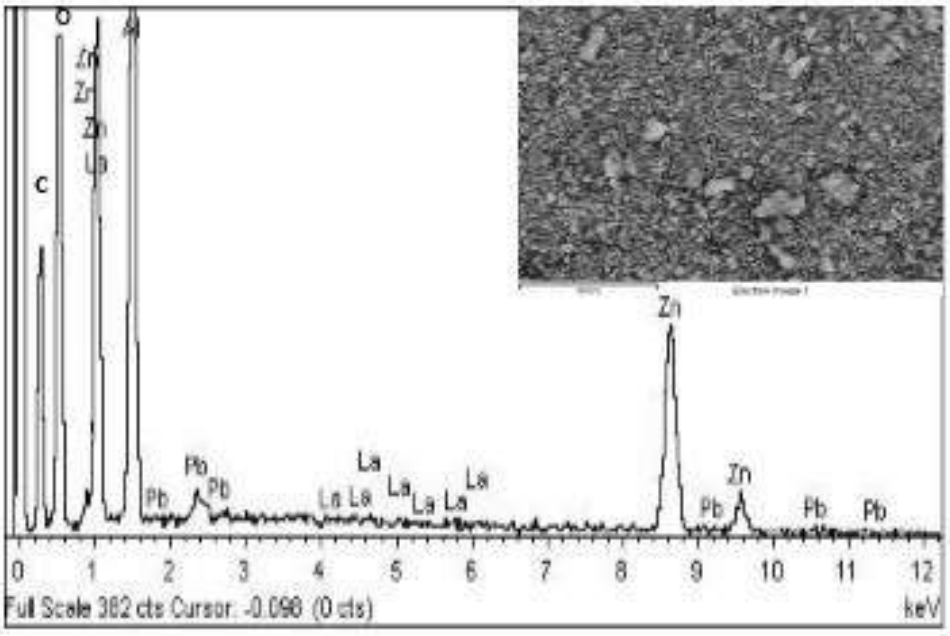


Fig. IV.14. Spectre EDX de l'échantillon S3.

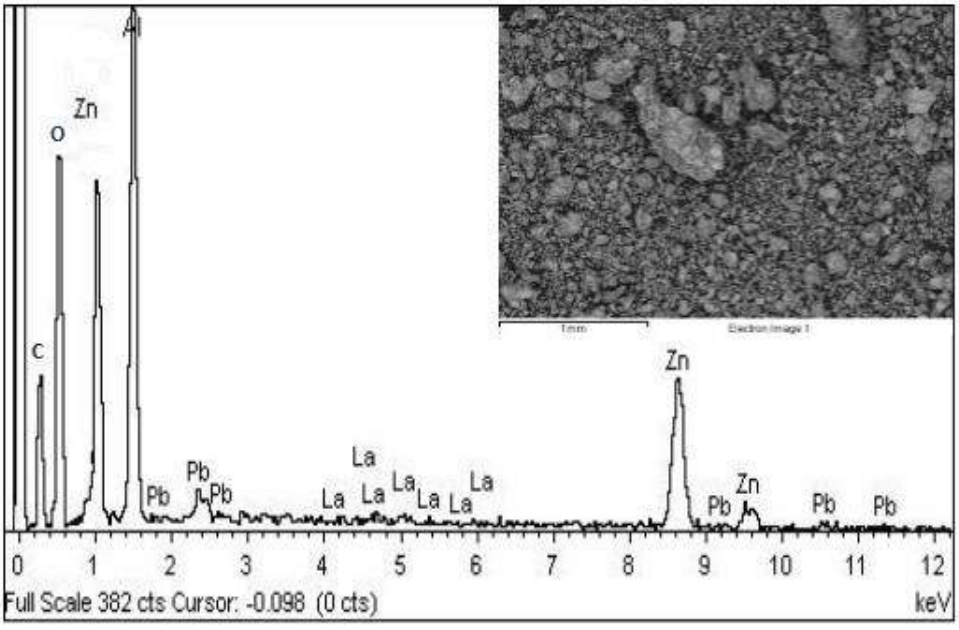


Fig. IV.15. Spectre EDX de l'échantillon S5.

IV.3. Caractérisations spectroscopiques

IV.3.1. Spectroscopie FTIR

La figure IV.16 représente les spectres FTIR de $ZnAl_2O_4$ pur et dopés (S0, S1, S2, S3, S4 et S5) enregistrés dans la plage 400-4000 cm^{-1}. On observe les mêmes bandes d'absorption dans tous les spectres, comme la bande large centrée à 3400 cm^{-1} et la bande à 1615 cm^{-1}. Celles-ci correspondent respectivement aux vibrations d'étirement de la liaison O-H et à la vibration de déformation de la liaison H-O-H, Ces deux vibrations peuvent être attribuées à celles des molécules d'eau présentes à la surface des échantillons [12].

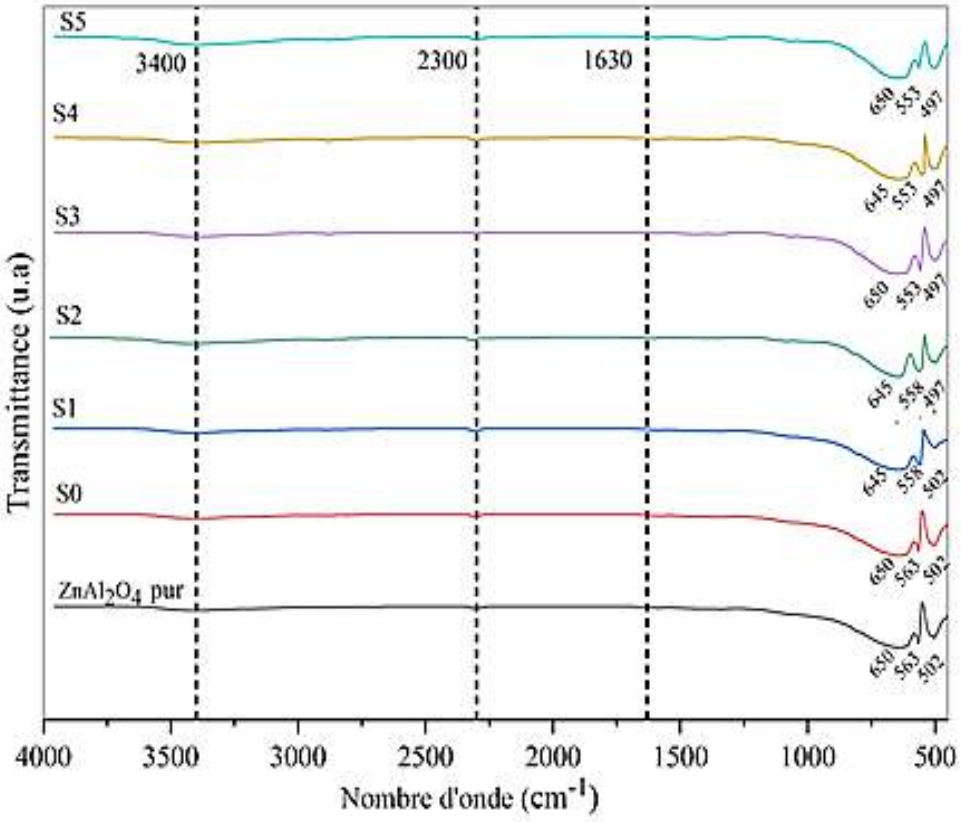


Fig. IV.16**.** Spectres FTIR de tous les échantillons.

La structure de type spinelle peut être confirmée par les bandes à basse énergie (inférieures à 1000 cm^{-1}), qui sont liées aux modes d'étirement et de flexion des liaisons Al-O. Si les ions Al^{3+} sont dans les sites octaédriques du groupe AlO_6 à six coordonnées, la structure est par la suite un spinelle normal et les vibrations d'étirement et de flexion sont attendues à 500-700

cm^{-1} [13, 14]. On peut observer que les trois bandes d'absorption situées à 501, (550-565) et 643cm^{-1} proviennent des modes de vibration d'étirement et de flexion des liaisons Al-O et Zn-O (situés dans les sites octaédriques et sites tétraédriques) [15-17], ces pics sont caractéristiques de la structure spinelle $ZnAl_2O_4$. Pour conclure, le pic à 553 cm^{-1} correspond au mode de vibration de flexion symétrique de la liaison Zn-O en position A du tétraèdre, le pic à 643 cm^{-1} est attribué au mode de vibration d'étirement symétrique de l'Al- O liaison en position B de l'octaèdre, tandis que la bande faible à 501 cm^{-1} est due au mode d'étirement asymétrique de l'octaèdre AlO_6 [18, 19]. La bande d'absorption à 2300 cm^{-1} est due au mode de vibration d'étirement du CO_2. L'adsorption d'eau et de dioxyde de carbone de l'atmosphère peut être due à la surface spécifique très élevée de ces matériaux [20]. Aucune autre phase d'impureté n'est détectée par les spectres FTIR. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par analyse DRX.

IV.3.2. Analyse Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive pour caractériser les échantillons. Donc, elle est rapide et pratique pour détecter les petits changements structurels dans les réseaux des matériaux. Selon la théorie des groupes, $ZnAl_2O_4$ devrait présenter cinq modes actifs Raman : un mode A_{1g}, un mode E_g et 3 modes T_{2g} [21]. La figure IV.17 présente les spectres Raman de tous les échantillons traités à 900°C pendant 2h.

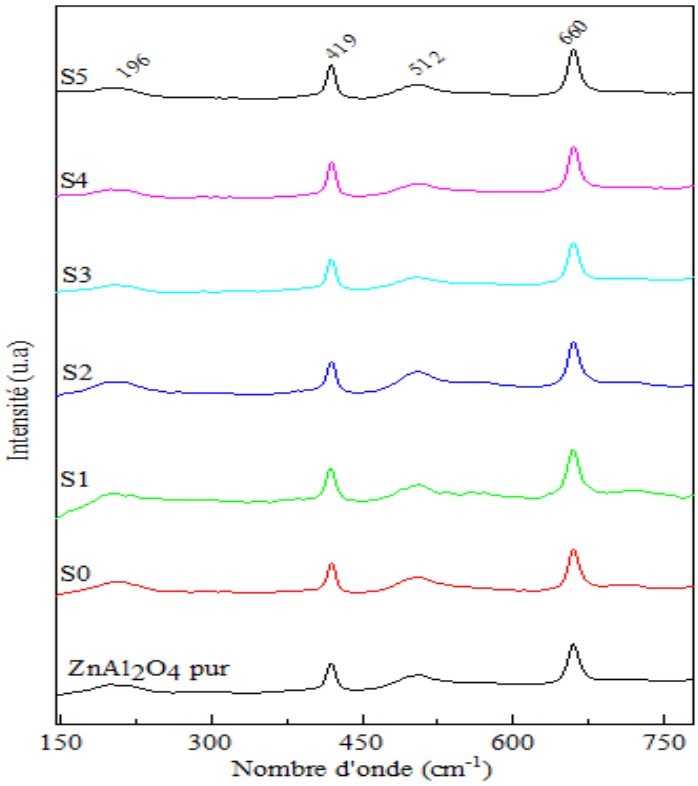


Fig. IV.17. Spectres Raman de tous les échantillons.

Ces spectres sont similaires et révèlent la présence de quatre pics situés à 196, 419, 512 et 660 cm^{-1} correspondant respectivement aux fréquences de phonons T_{2g} (1), E_g , T_{2g} (2) et T_{2g} (3) de la structure spinelle $ZnAl_2O_4$ [22-24]. De plus, le pic T_{2g} (3) à 660 cm^{-1} est le plus intense et représente l'empreinte du spinelle $ZnAl_2O_4$ [25]. Le pic situé à 727 cm^{-1} correspondant au mode actif A_{1g}n'est pas observé sur nos spectres. Ce pic est attribué à la vibration d'étirement symétrique Al-O des groupes AlO_4 créée par la redistribution de certains ions aluminium des sites octaédriques vers les sites tétraédriques [26]. Aussi, J. Wang et al. [27] ont montré un décalage des pics Raman situé dans la gamme 395- 410 cm^{-1} et 630-650 cm^{-1}. Ce décalage est attribué à l'apparition d'une structure spinelle inverse mineure. De plus, une inversion dans les aluminates de zinc pourrait être indiquée via un épaulement supplémentaire sur le mode Raman Eg (420 cm^{-1}) [28]. Cependant, dans nos spectres Raman, aucune autre bande n'est observée au voisinage de ce pic (voir Figure IV.18.), indiquant l'absence d'inversion appréciable dans le spinelle. Par conséquent, le spinelle $ZnAl_2O_4$ formé dans nos échantillons a cristallisé dans la configuration normale. On peut conclure que les résultats obtenus par spectroscopie Raman confirment ceux trouvés par diffraction des rayons X.

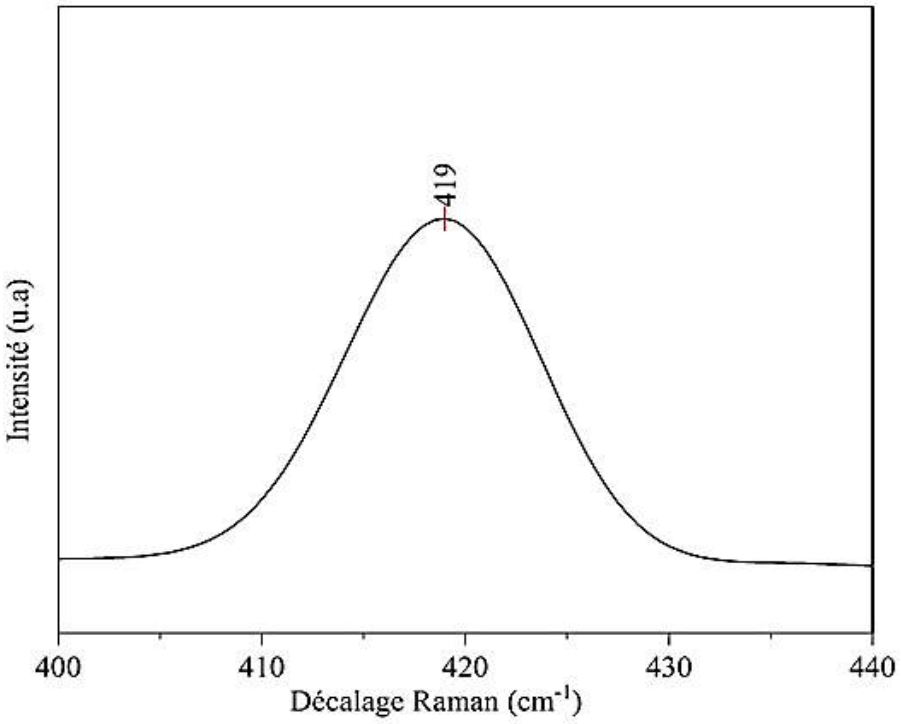


Fig. IV.18. Courbe gaussienne symétrique du pic (419 cm^{-1}).

IV.3.3. UV-Visible

Les spectres de réflectance diffuse de tous les échantillons enregistrés dans la plage de 240 à 800 nm sont présentés dans la figure IV.19. Pour tous les échantillons, nous observons une bande d'absorption dans la région UV (240-350 nm), qui peut être attribuée à la bande transition -à-bande de l'AlO_6 dans le spinelle $ZnAl_2O_4$ [29,30]. De plus, les échantillons dopés présentent des bandes d'absorption plus fortes dans les régions UV et visible (450-720 nm), et le bord d'absorption atteint 450 nm, indiquant que les échantillons dopés absorbent partiellement dans la région visible. De plus, l'intensité d'absorption des échantillons dopés dans la région ultraviolette a augmenté de manière significative et le bord d'absorption se déplace vers les grandes longueurs avec l'augmentation de la concentration en Pb^{2+}. Cela pourrait être dû à l'interaction entre les ions La^{3+} et Pb^{2+} avec la matrice $ZnAl_2O_4$, qui a contribué à l'excitation des porteurs générés [31].

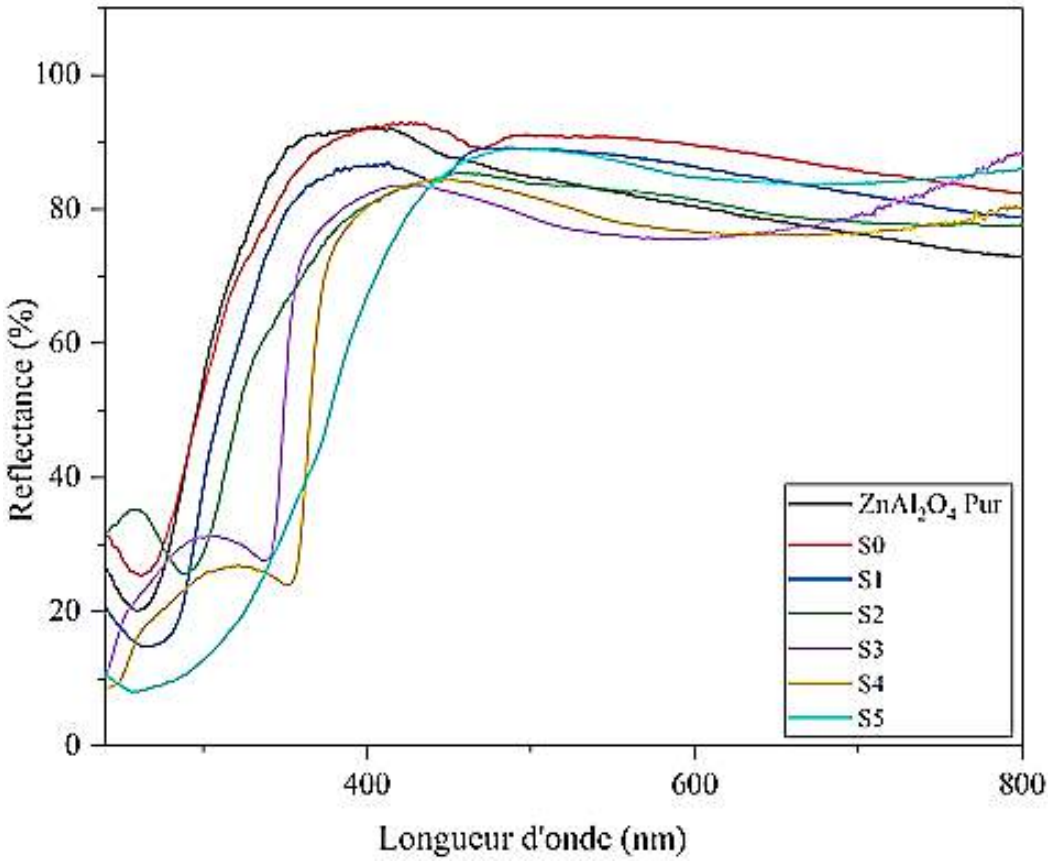


Fig. IV.19. Réflectance de tous les échantillons

L'énergie de la bande interdite (Eg) des échantillons de $ZnAl_2O_4$ peut être déterminée à partir des courbes de $(Kh\upsilon)^n$ en fonction de $(h\upsilon)$comme illustré à la figure IV.20.(avec n = 2, ce qui est approprié pour un matériau à bande interdite directe tel que $ZnAl_2O_4$) en utilisant la relation Tauc donnée dans l'équation (3)

$$(K.h\upsilon)^2 = C(h\upsilon - Eg) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Où K est la fonction de Kubelka-Munk [32] donnée dans l'équation (4) :

$$K = (1-R)^2/(2R) = F(R) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

R est la réflectance (%), hν est l'énergie du photon, C'est une constante de proportionnalité et Eg est l'énergie de la bande interdite. La détermination de l'intersection sur l'axe hν en extrapolant la partie linéaire du tracé à $(K \times h\nu)^2 = 0$ comme le montre la figure IV.20, donne l'énergie de la bande interdite (Eg). On constate que les valeurs de bande interdite optique sont : 3,95 ; 3,85 ; 3,70 ; 3,60 ; 3,48 ; 3,34 et 3,05 eV pour les échantillons de $ZnAl_2O_4$ pur, S0, S1, S2, S3, S4 et S5 respectivement. Pour le $ZnAl_2O_4$ pur, Eg est de 3,95 eV. Il est connu que les impuretés et la concentration de porteurs peuvent influencer la bande interdite optique des matériaux. Par conséquent, la diminution observée de Eg avec l'augmentation des ions Pb^{2+}suggère l'insertion de nouveaux niveaux d'énergie entre les structures de bandes [33].

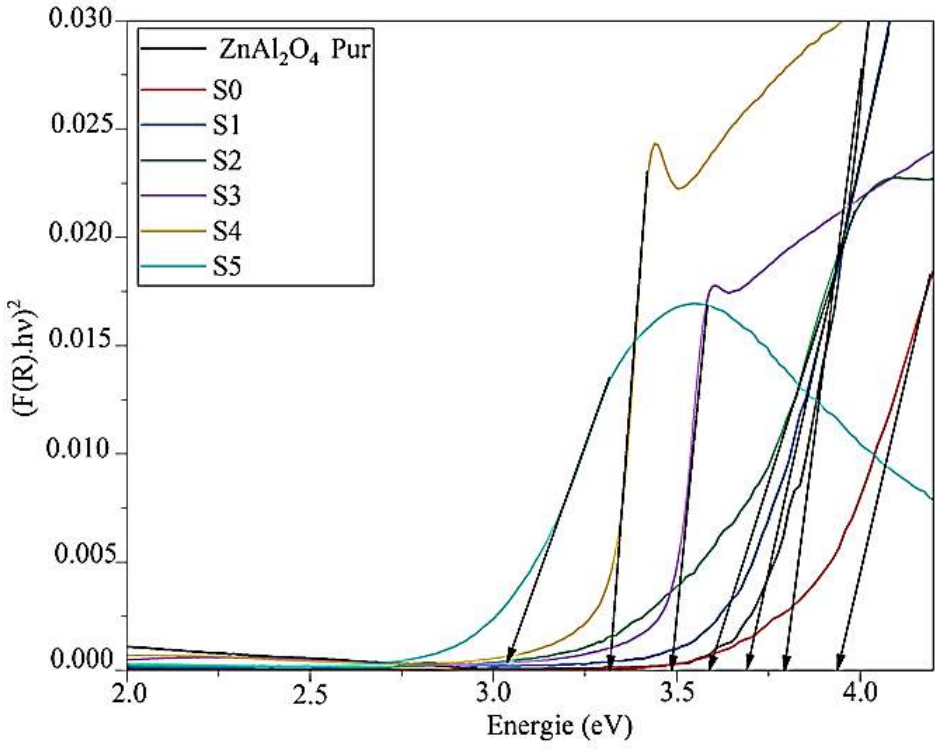


Fig. IV.20. Graphiques $[F(R).h\upsilon]^2$ en fonction de hυ pour tous les échantillons.

IV.3.4. Photoluminescence (PL)

- **Introduction**

Les nanoparticules semi-conductrices dopées et non dopées ont reçu un intérêt majeur dans la communauté scientifique en raison de leurs propriétés uniques et supérieures, telles que la dépendance des propriétés optiques de la taille [34]. $ZnAl_2O_4$ est l'un des semi-conducteurs à large bande interdite (~3,8 eV). $ZnAl_2O_4$ a la formule chimique AB_2O_4, où A est l'ion Zn^{2+} qui occupe un tétraédrique et B représentent l'ion Al^{3+} qui occupe les sites octaédriques d'un cristal cubique. Les oxydes spinelles sont connus pour être des réseaux hôtes appropriés pour divers dopants ou atomes activateurs [35]. Par exemple, le dopage de $ZnAl_2O_4$ par les terres rares et les ions de métaux de transition (dopants luminescents) ont été largement étudiés, et la plupart de ces études se concentrent davantage sur le Mn^{2+}, Eu^{2+}, Tb^{3+}, etc. [36]. A part les terres rares et métaux de transition, un groupe d'ions métalliques lourds (type ns) tels que le T^{l+}, Pb^{2+} et le Bi^{3+} ont été étudiés dans un nombre considérable de matrices hôtes [37].

- **Photoluminescence**

Les figures IV.21 a et b montrent les spectres d'excitation et d'émission PL de $ZnAl_2O_4$ non dopée ($ZnAl_2O_4$ pur), dopée au La (S0) et co-dopées au Pb (S1, S2, S3, S4 et S5). Les spectres d'émission révèlent, après déconvolution, qu'à la fois les poudres de $ZnAl_2O_4$ non dopée, dopée au La et Co-dopées au Pb présentent des bandes d'émission bleue (autour de 430 nm) et deux vertes (autour de 525 et 579 nm) tableau IV.2 (figures. IV.22-25). On note que dans la plage étudiée de 0 à 2.5 % mol. L'échantillon S3 ($ZnAl_2O_4$ dopé 1.5% Pb) avait l'intensité d'émission la plus élevée. L'intensité des émissions en fonction du pourcentage de Pb (introduit dans $ZnAl_2O_4$) est présentée dans la figure IV.26. Le fit gaussien suggère que le dopant optimal doit être S3 (1.5% Pb). Au-dessus de cet optimum (concentration optimale), l'effet de la concentration sur l''extinction de l'intensité d'émission est observé. Une extinction similaire de l'intensité de luminescence a été observée dans le TiO_2 dopé aux Ce, In et Pb [38, 39]. Ainsi, l'excitation croit avec le dopage jusqu'à atteindre une valeur maximale à un pourcentage de 1.5% de Pb (figure IV.26). Le plomb introduit donc de nouveaux sites de défauts qui améliorent la recombinaison non radiative des électrons excités. De plus, le petit décalage du pic indique que l'émission bleue peut provenir soit de la matrice hôte $ZnAl_2O_4$, soit des ions Pb^{2+}.

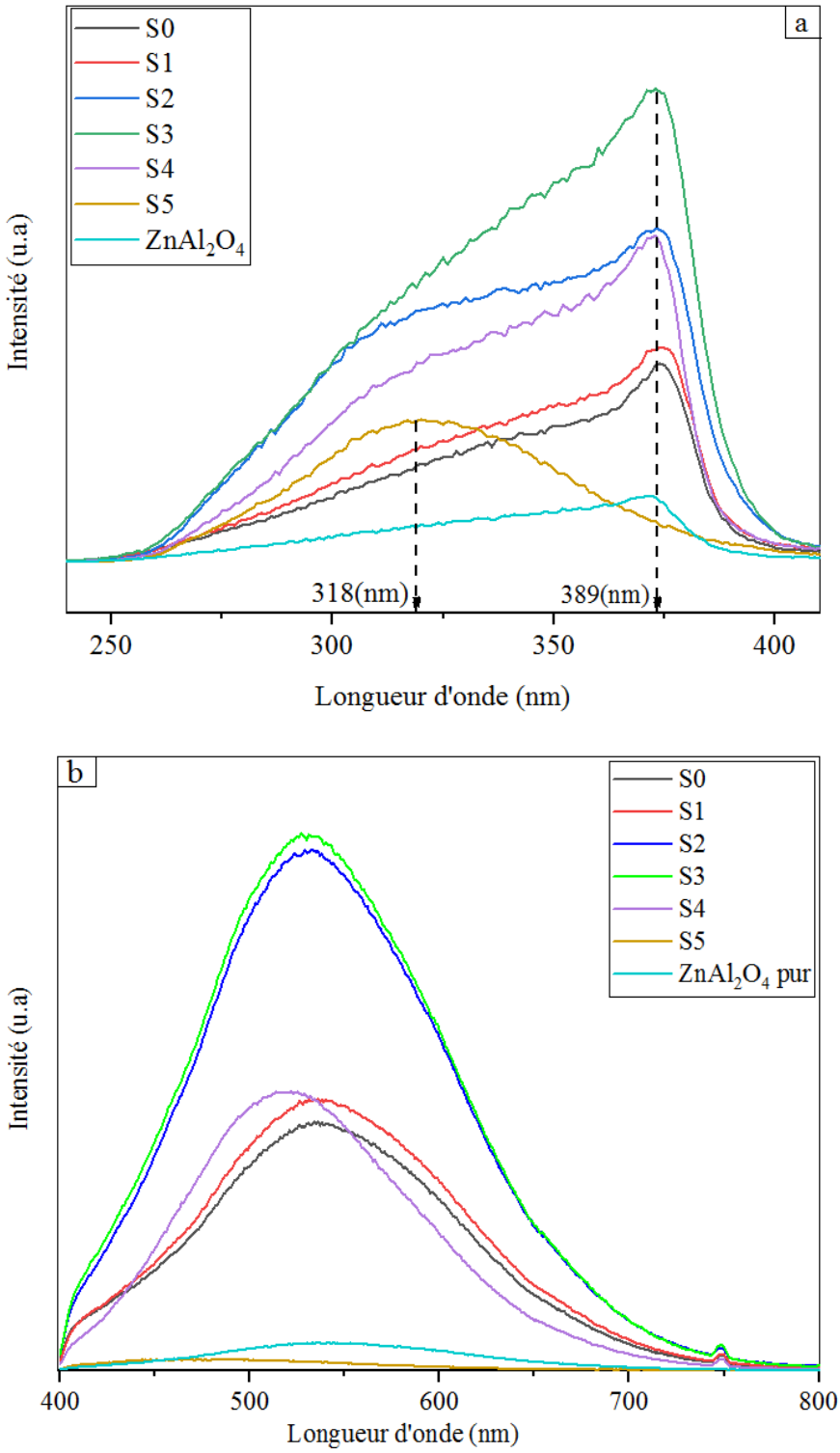


Fig. IV. 21. Les spectres (a) d'excitation et (b) d'émission, de tous les échantillons.

Echantillons	**Bande 1(nm)**	**(eV)**	**Bande2 (nm)**	**(eV)**	**Bande3 (nm)**	**(eV)**
$ZnAl_2O_4$ pur	430	2.33	525	2.36	579	2.14
S0	425	2.91	520	2.38	577	2.15
S1	425	2.91	518	2.39	572	2.16
S2	428	2.89	516	2.40	570	2.17
S3	428	2.89	516	2.40	570	2.17
S4	433	2.86	511	2.42	565	2.19
S5	432	2.87	510	2.43	566	2.19

Tab. IV. 2 : Position énergétique des bandes d'émission de tous les échantillons

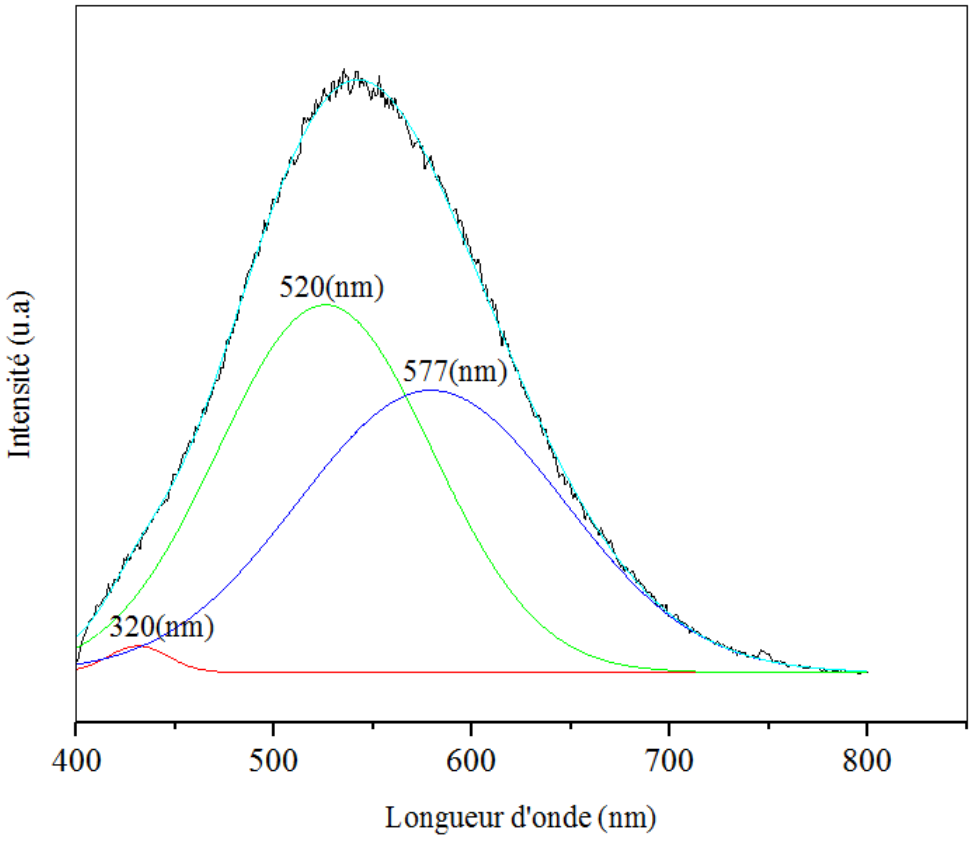


Fig. IV. 22. Déconvolution de l'émission de $ZnAl_2O_4$ pur.

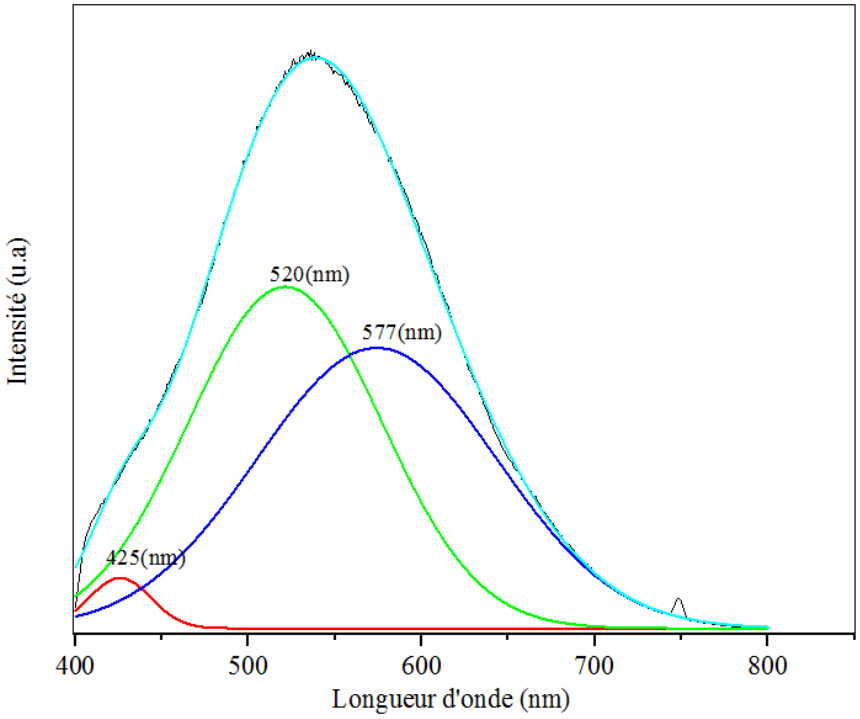


Fig. IV. 23. Déconvolution de l'émission de l'échantillon S0.

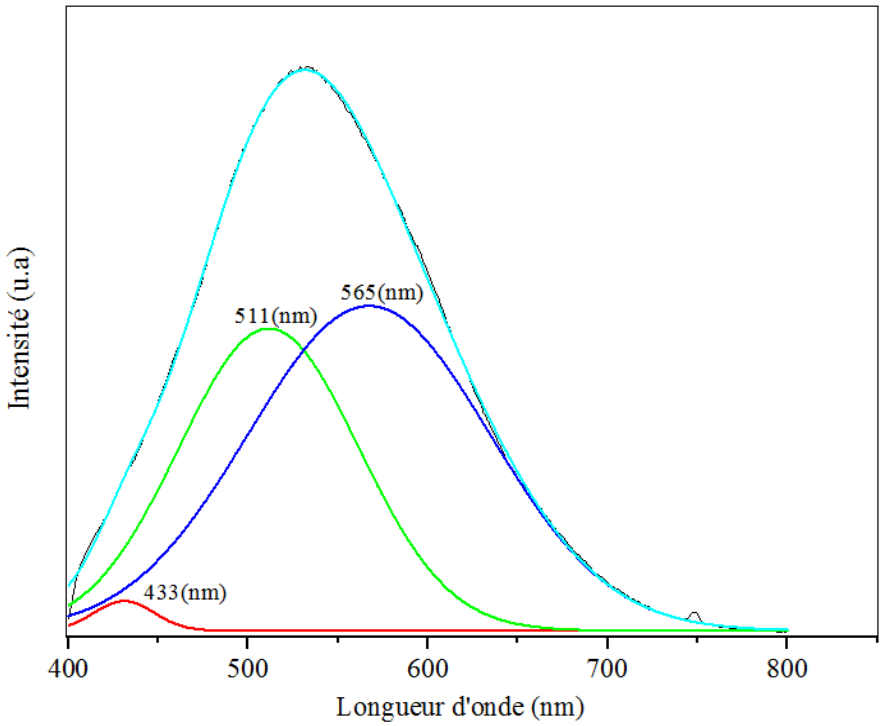


Fig. IV. 24. Déconvolution de l'émission de l'échantillon S3.

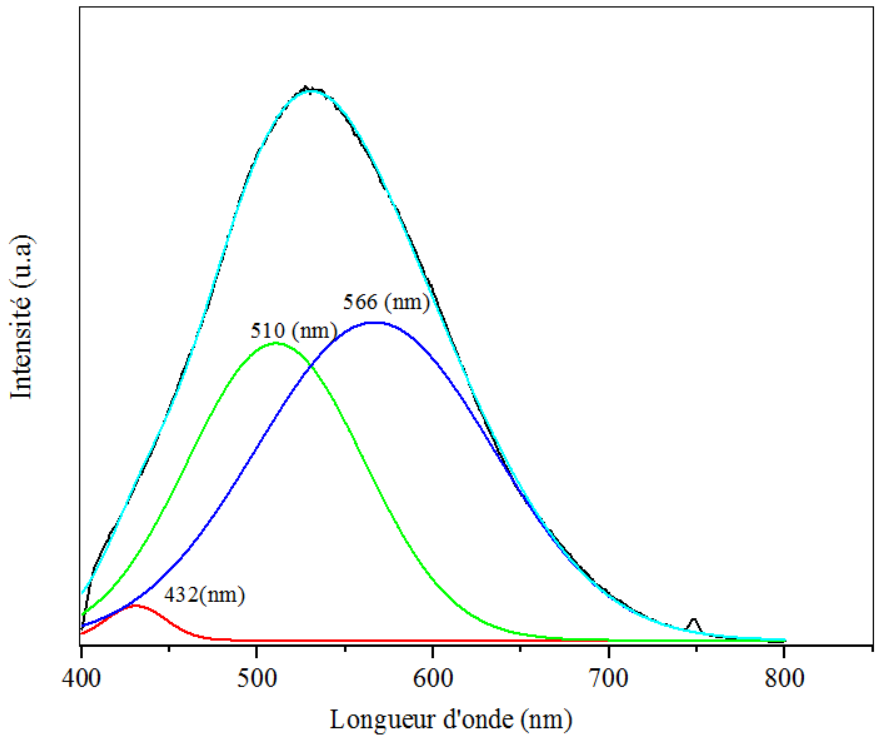


Fig. IV. 25. Déconvolution de l'émission de l'échantillon S5.

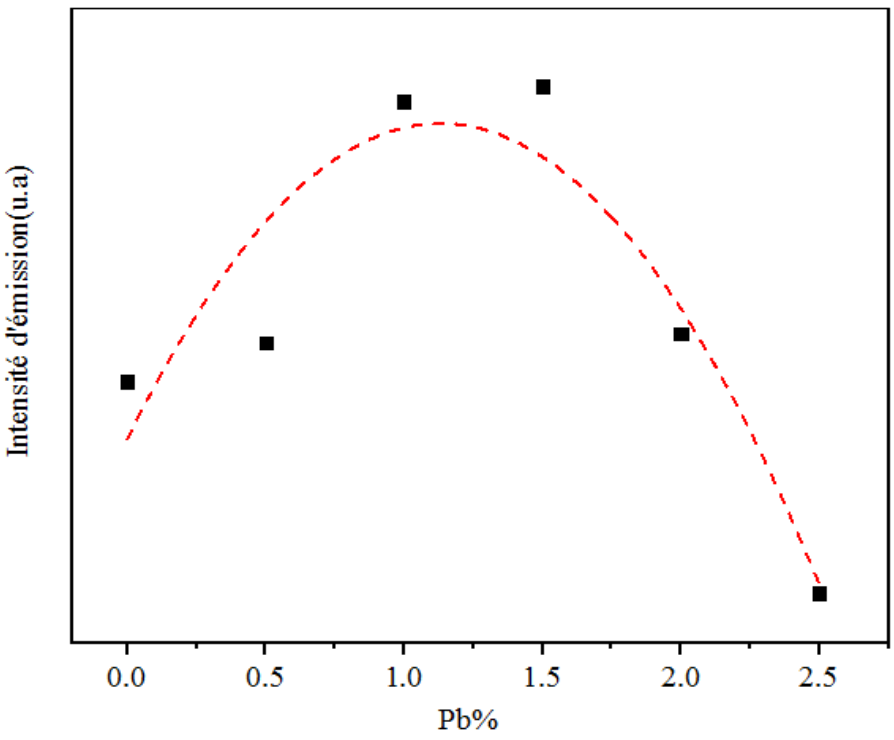


Fig. IV. 26**.** Variation de l'intensité d'émission en fonction de Pb^{2+} mol%

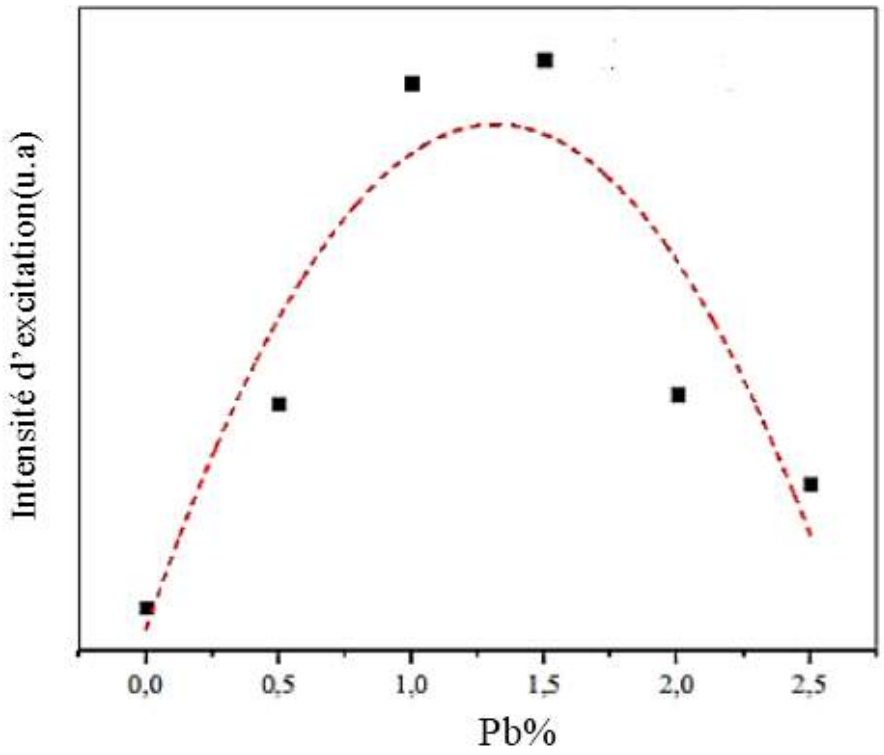


Fig. IV. 27. Variation de l'intensité d'excitation en fonction de Pb^{2+} (mol%)

L'émission de l'hôte à 525 nm est attribuée aux défauts intrinsèques intra-bandgap, tels que lacunes en oxygène (V0) [40]. Da Silva et al. [41] ont suggéré que ces défauts fournissent des niveaux donneurs près du bord de la bande de conduction de l'oxyde.

Le mécanisme de luminescence qui se produit pour toute émission provenant de $ZnAl_2O_4$ non dopé et dopé au La co-dopé au Pb sont illustrés à la figure IV.28. Les électrons de l'état fondamental sont excités à la bande de conduction après l'excitation de 300 nm. Dans la mesure où l'émission de $ZnAl_2O_4$ pur est concernée, les électrons excités sont désexcités par relaxation non radiative et piégé sur les états de défaut (V0), puis désexcité vers la bande de valence par désintégration radiative. L'incorporation de La et Pb dans la matrice $ZnAl_2O_4$ pur peut être interprétée comme un développement de plus de nouveaux centres de piégeage [34]. Pour l'émission de La et Pb, il est proposé ici que le mécanisme est exactement similaire à celui de l'émission de $ZnAl_2O_4$ pur, mais la différence est l'existence de centres de piégeage. Les émissions du $ZnAl_2O_4$ dopé au La co-dopé au Pb sont légèrement à des positions différentes, qui sont à 525, 528, 533 et 532 nm. Ces déplacements des émissions des bandes

vers les longueurs d'onde plus élevées suggèrent que l'émission doit provenir de différentes transitions dans les ions La et Pb.

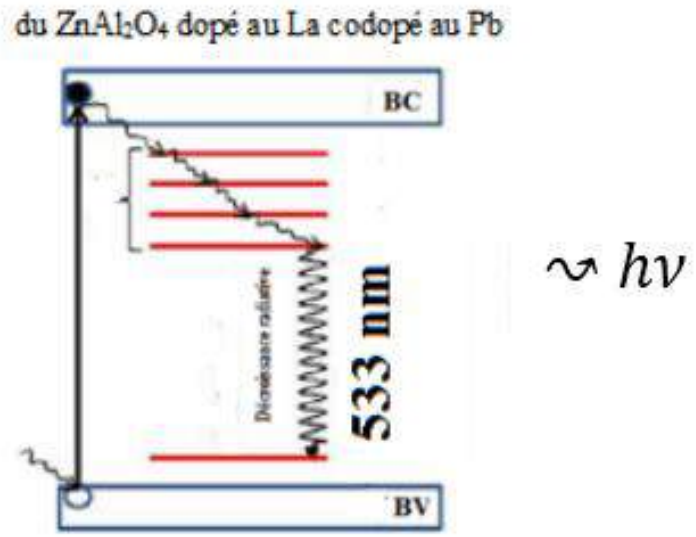


Fig. IV. 28 : Mécanisme de luminescence d'émission de $ZnAl_2O_4$ non dopé et dopé

IV.4. Caractérisation thermogravimétrique

Le comportement du gel en fonction de la température a été étudié par chauffage continu en utilisant simultanément une analyse thermogravimétrique (TG) et une calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Le cycle thermique appliqué sous atmosphère d'azote neutre consiste en un chauffage de la température ambiante à 1000 °C à une vitesse de 10 °C/min, suivi d'un maintien à cette température pendant 10 minutes, et d'un refroidissement à température ambiante. Les modèles TG, DTG et DSC de $ZnAl_2O_4$ pur sont enregistrés et représentés sur la figure IV.29. Les courbes TG et DSC de tous les échantillons sont presque similaires. L'analyse thermogravimétrique révèle que la décomposition thermique des précurseurs se déroule en quatre étapes : La première perte de masse (4 %) est observée entre la température ambiante et 178 °C. Elle correspond probablement à la déshydratation du gel (eau adsorbée), à l'évaporation de l'eau de structure, et à la décomposition de l'acide citrique. Une seconde perte de masse (6 %), démarre à 178°C et se termine à 317°C. Elle ne peut être attribuée qu'à la décomposition des nitrates [20]. La troisième étape (317-548°C) révèle une perte de masse significative (~ 43 %) qui est principalement due à la combustion des acétates

et à l'élimination des fragments organiques résiduels formés lors du chauffage. Enfin, la dernière perte de masse (~ 11%), débute à 548°C et se termine à 826°C, correspondant à la élimination des groupes hydroxyle. A partir de 826°C, aucune perte de masse n'est observée, ce qui montre que la cristallisation de $ZnAl_2O_4$ est bien complète. Ceci valide notre choix de 900°C pour la température de calcination. La perte de poids totale est d'environ 65% de la masse initiale à 1000 °C. De plus, selon ce qui est rapporté dans la littérature, la température de cristallisation de $ZnAl_2O_4$ dépend fortement de la nature des précurseurs et des produits utilisés pour la synthèse. Par exemple, F. Ercan et al. [42] ont montré que les nanopoudres de $ZnAl_2O_4$ dopées Ni synthétisées par voie chimique humide cristallisent à 840°C.

Sur les courbes DSC pendant le chauffage, les changements de phase provoquent une absorption ou un dégagement de chaleur, qui se manifeste par un pic endothermique (exothermique) pendant la réaction. La courbe d'analyse DSC montre l'existence de plusieurs pics :

- Un grand pic endothermique à 110 °C correspondant à l'évaporation de l'eau

- Deux pics exothermiques ; le premier à 430°C peut être attribué à la formation de phases d'oxyde d'aluminium et de zinc, et le second pic large (548-826°C) est dû à la formation de spinelle $ZnAl_2O_4$. Nous avons également remarqué que l'augmentation des quantités de Pb^{2+} conduit à un petit déplacement des pics vers des températures plus basses (voir figure IV.30).

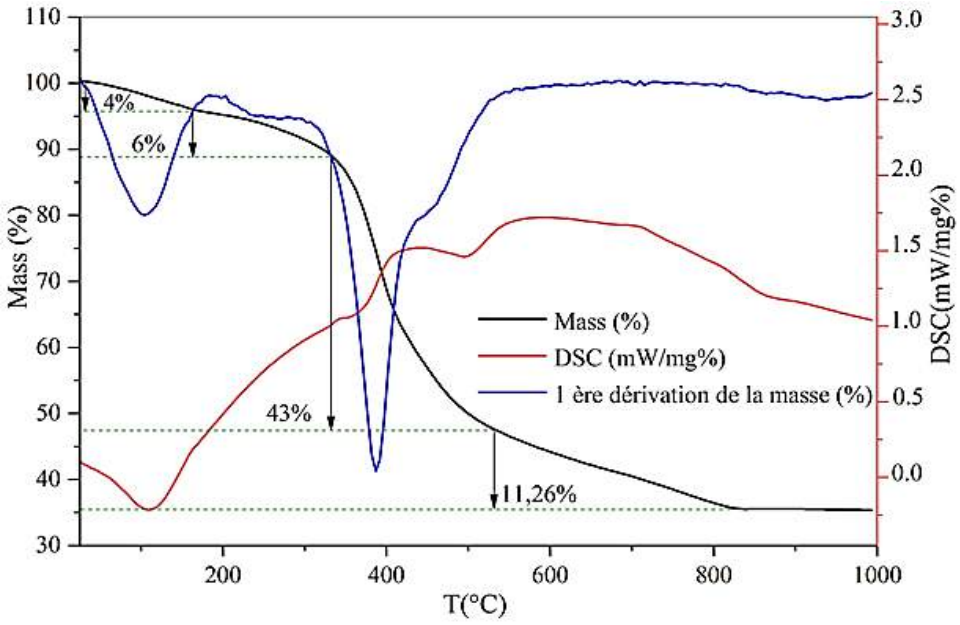


Fig. IV 29. TG, DSC et DTG de $ZnAl_2O_4$ pur.

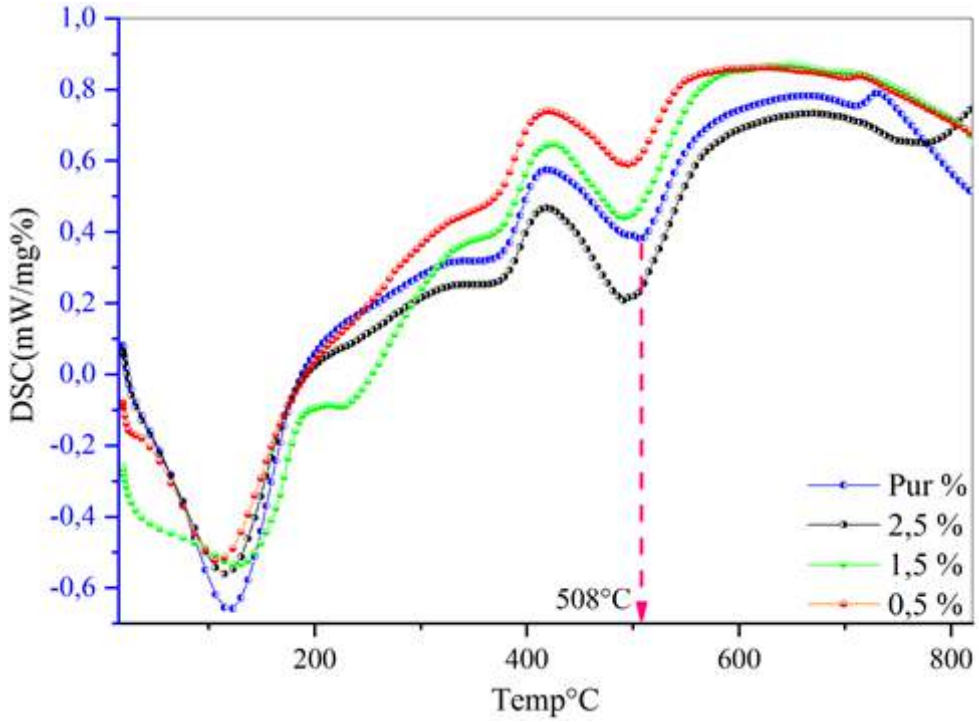


Fig. IV.30. DSC de $ZnAl_2O_4$ pur et dopé**.**

IV.5. Applications : Adsorption et Photocatalyse

IV.5.1. Introduction

Dans cette partie, Nous présentons les résultats de l'activité d'adsorption et de photocatalyse des semi-conductrices de $ZnAl_2O_4$ pur et dopé. Il est à noter que l'efficacité du matériau obtenu a été vérifiée par rapport à la dégradation d'une molécule organique modèle, cristal violet hexaméthyle. Il s'agit des étapes successives suivantes :

- L'étude spectrale du colorant à pH libre.
- La photolyse directe sous irradiation artificielle (365 nm).
- L'Etude de l'évolution de la capacité d'adsorption des adsorbants.
- La photocatalyse par Ultraviolet à 365 nm.

IV.5.2. Photolyse directe

Lorsqu'une solution de CVH (5 mg/l) a été irradiée à 365nm, on observe la décoloration progressive de cette solution. Ceci se traduit par la diminution des intensités d'absorption. L'absorbance à 590 nm a été mesurée à différents temps d'irradiation et la concentration en a été déduite par la relation de Beer-Lambert. Les résultats de la cinétique de dispersion de CVH (C/C_0) en fonction de temps sont rapportés dans la figure IV. 31.

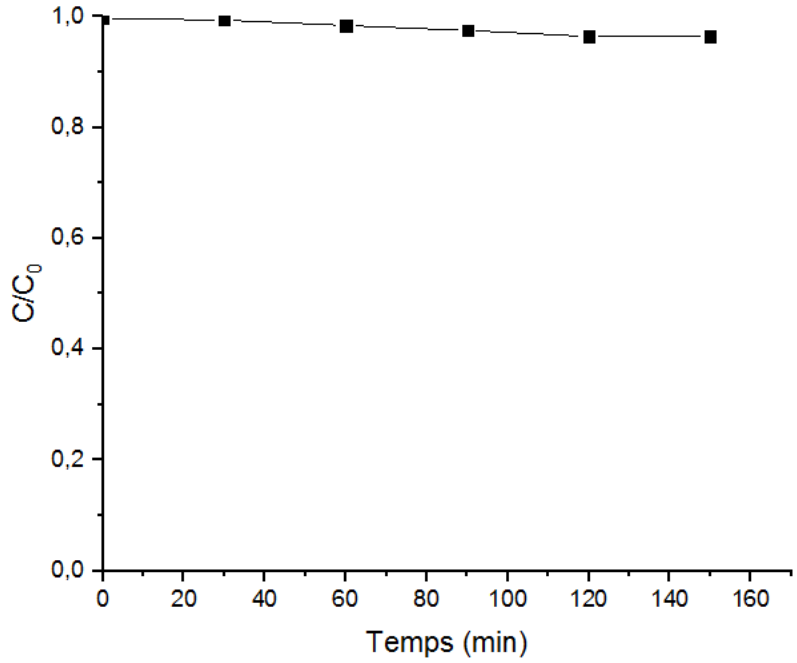


Fig. IV.31. Photolyse directe de CVH à 365 nm (5 ppm)

Il apparait sur la figure IV.31 que la décroissance de la concentration présente une allure exponentielle. La dégradation du CVH par photolyse directe nécessite en pratique un temps trop long ; il se dégrade à 4 % au bout de 150 minutes d'irradiation.

Ce processus de décoloration pourrait être expliqué par la disparition progressive de la bande la plus intense située dans le visible (590 nm) et des autres situés dans l'UV qui sont caractéristiques des transitions des cycles aromatiques π- π* et n- π*. Par ailleurs, ce processus pourrait être lié également à la destruction progressive du système conjugué, responsable de la couleur.

La figure IV.32 montre les variations linaires de ln (C/C_0) en fonction du temps (R^2 = 0,875)

Les résultats indiquent que la photo-transformation suit une cinétique d'ordre apparent 1 ($C=C_0.e^{-kt}$). La constante de vitesse k, qui correspond à la pente de droite est égale à $1,87\times10^{-4}$ mn^{-1}.

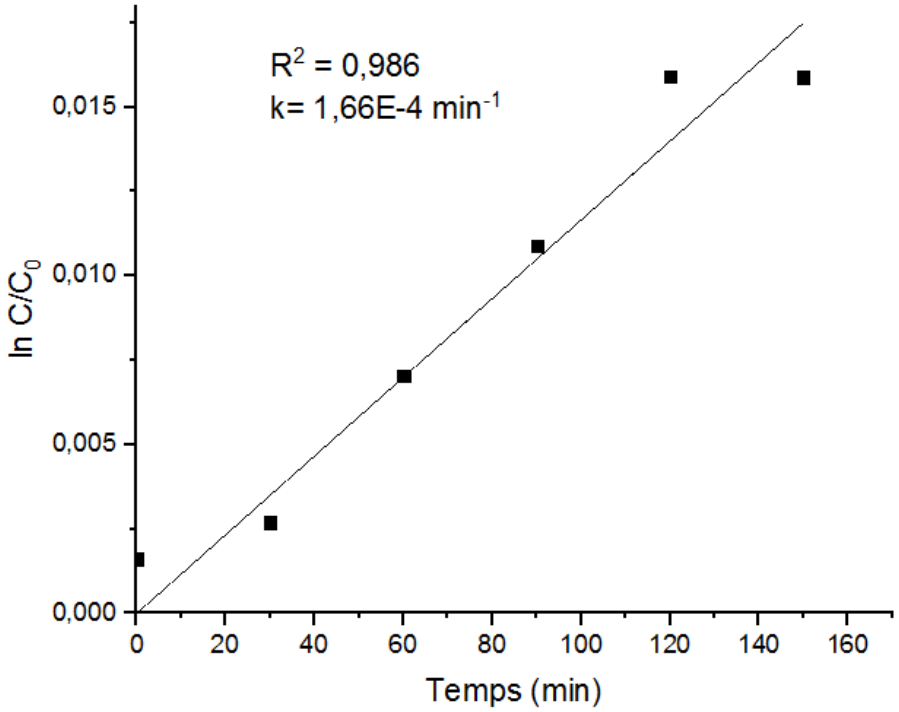


Fig. IV.32 : Vitesse de dégradation de CVH (5 ppm).

IV.5.3 Activité photcatalytique

La dégradation du CVH par photolyse directe nécessite un temps très long, cela rend le processus peu avantageux pour les applications environnementales par rapport à d'autres méthodes. Notre objectif initial pour cette étude était d'appliquer le processus de photocatalyse, mais les résultats obtenus dans l'obscurité indiquent que le processus d'adsorption est également important. Pour cette raison, nous avons examiné :

(i) l'adsorption

(ii) la photocatalyse. Expérimentalement, la seule différence entre les deux procédés est respectivement l'absence et la présence de rayonnement ultraviolet dans l'adsorption et la photocatalyse

Après l'addition de la poudre de $ZnAl_2O_4$, la décroissance de la bande d'absorption maximale est remarquable en fonction de temps d'irradiation (Figure IV.33)

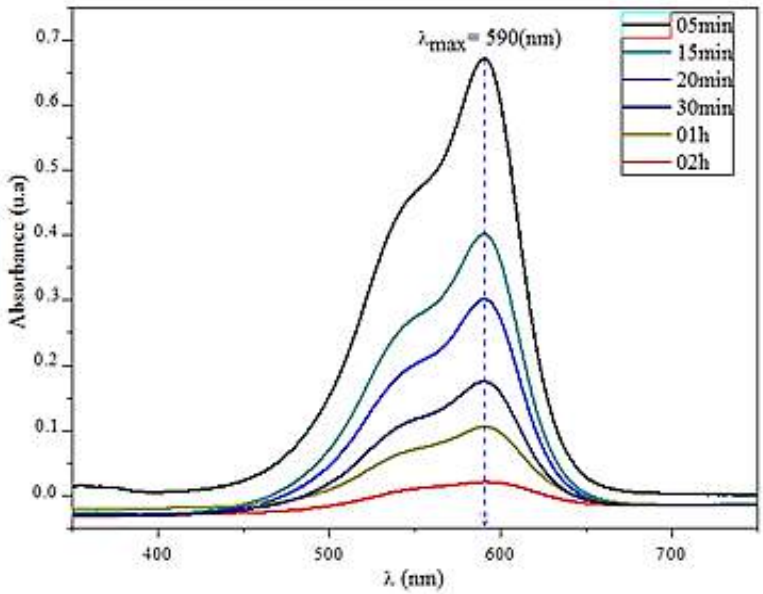


Fig. IV.33. L'absorbance du CVH en présence de $ZnAl_2O_4$.

Les figures 34 - 36 représentent respectivement l'activité photocatalytique de $ZnAl_2O_4$ pur, de l'échantillon S5 et du composé $ZnAl_2O_4$ / ZnO. En comparant les résultats obtenus avec ceux de la photolyse directe, il est clair que l'ajout de poudre de $ZnAl_2O_4$ de différents types dans le milieu réactionnel accélère considérablement la dégradation du colorant.

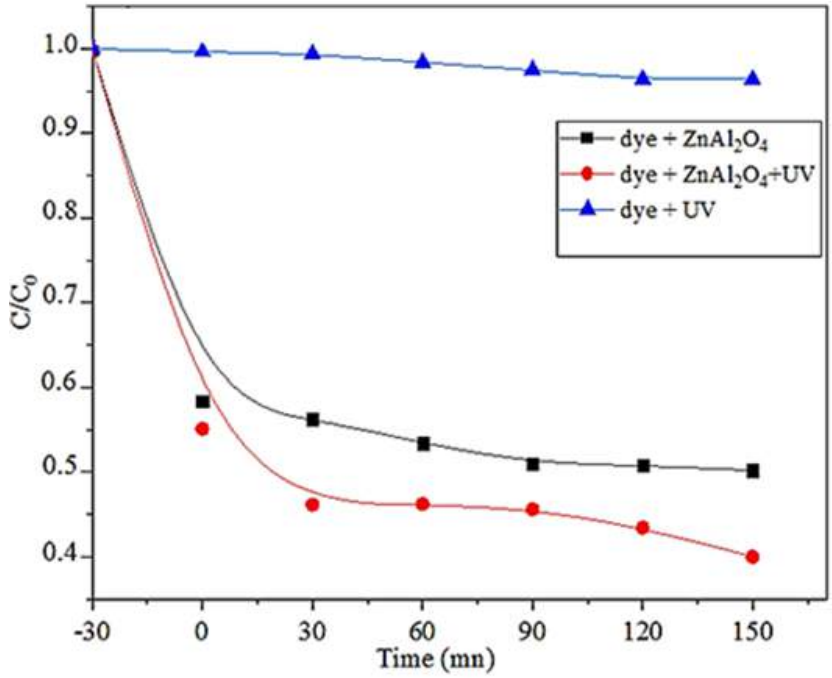


Fig.IV. 34. Activité photocatalytique du $ZnAl_2O_4$ pur.

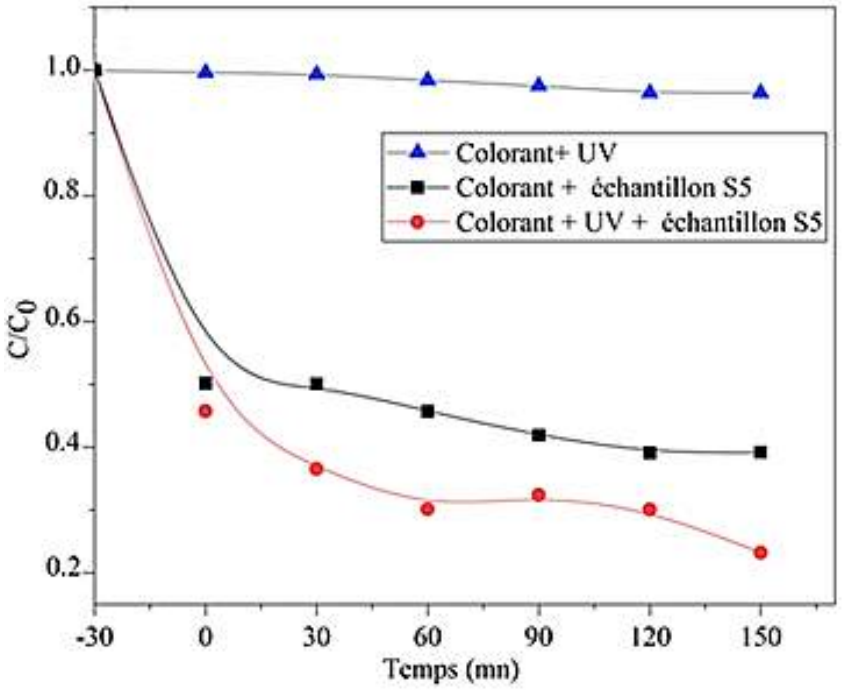


Fig.IV. 35. Activité photocatalytique de l'échantillon S5.

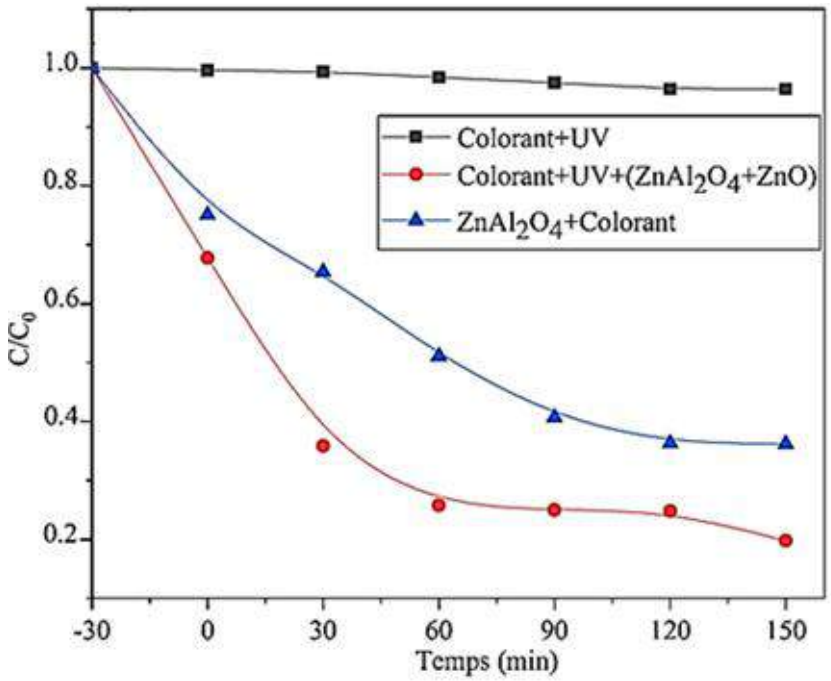


Fig. IV. 36. Activité photocatalytique du composé $ZnAl_2O_4$/ZnO.

La figure IV.37 représente le taux de dégradation du colorant en fonction du temps. Nous constatons qu'après 120 min d'irradiation, 75 %, 70 % et 57 % du colorant sont dégradés respectivement par ($ZnAl_2O_4$/ZnO), S5 et $ZnAl_2O_4$ pur. L'échantillon de $ZnAl_2O_4$ pur est le

catalyseur le moins efficace. Cependant, la présence de Pb^{2+} et de ZnO, respectivement, dans les deux autres échantillons S5 et ($ZnAl_2O_4$ / ZnO), les rend plus puissants.

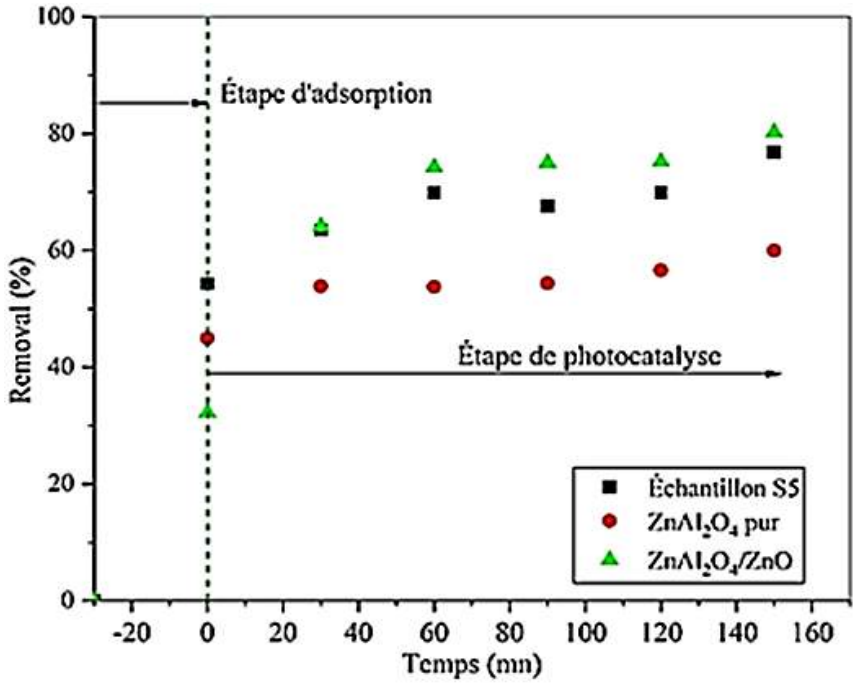


Fig. IV. 37. Taux d'élimination des colorants en fonction du temps.

En effet, les atomes de plomb remplacent les atomes de Zn, ce qui crée des échanges de surface et une augmentation du paramètre de maille ainsi qu'une diminution de l'énergie de gap. (~ 3eV), rendant l'échantillon S5 plus puissant et efficace que le $ZnAl_2O_4$ pur (Eg = 3,8eV). En effet, T. Tangcharoen et al. [43] ont montré que l'énergie de la bande interdite influence significativement l'activité photocatalytique des spinelles d'aluminate ; plus l'énergie de la bande interdite est faible, meilleure est l'activité photocatalytique.

Quant au $ZnAl_2O_4$/ZnO, il est le plus efficace grâce à son énergie de bande interdite (3eV), et son énergie excitonique de 60 meV [44] ; la valeur la plus élevée de tous les semi-conducteurs, et peut également être due à l'intervention d'autres facteurs tels que la taille des particules, la surface spécifique et la morphologie des particules, qui pourraient être introduits par l'ajout de ZnO au spinelle $ZnAl_2O_4$, et dont le comportement photocatalytique en dépend considérablement.

Discussion sur l'activité photocatalytique

L'excitation photonique du $ZnAl_2O_4$ revient à créer des paires électron-trou, c'est-à-dire un système redox, contournant les électrons (e^-) de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) créant un trou (h^+) dans le BV.

Les trous créés se déplacent vers la surface du matériau où leur fort pouvoir oxydant se manifeste vers les espèces oxydables adsorbées. Tandis que les électrons produits agissent sur les espèces adsorbées réductibles. Il est admis qu'en milieu aéré, les électrons, qui ont acquis l'énergie de la bande de conduction, sont capturés par l'oxygène adsorbé pour donner des ions radicaux superoxydes et un nouvel état d'équilibre s'établit à la surface du spinelle [45]. Cela empêche la recombinaison électron-trou et permet ainsi aux radicaux hydroxyles et superoxydes de réagir avec le CVH, (figure IV. 38).Il faut souligner que :

- Les radicaux OH•, entités principales responsables de l'oxydation des composés organiques, sont générés dans le milieu suite à plusieurs processus. Ce sont des oxydants très puissants (E° = 2.7 V/ESH). Ils attaquent les liaisons $\pi \rightarrow \pi^*$ et couper la conjugaison des doubles liaisons.
- Les espèces générées ($O2^{\bullet -}$, R•) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés sur la surface du semi-conducteur jusqu'à la minéralisation.

Le mécanisme de la photocatalyse comprend les réactions suivantes :

$$(\text{Poudre utilisée}) + h\nu \rightarrow (\text{Poudre utilisée}) + h^+ + e^-$$

$$H_2O + h^+ \rightarrow .OH + H^+$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow .OH$$

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\cdot -}$$

$$HCV(P) + {}^{\cdot}OH\ (O_2^{\cdot -}) \rightarrow H_2O + CO_2 + \text{produits de dégradation}$$

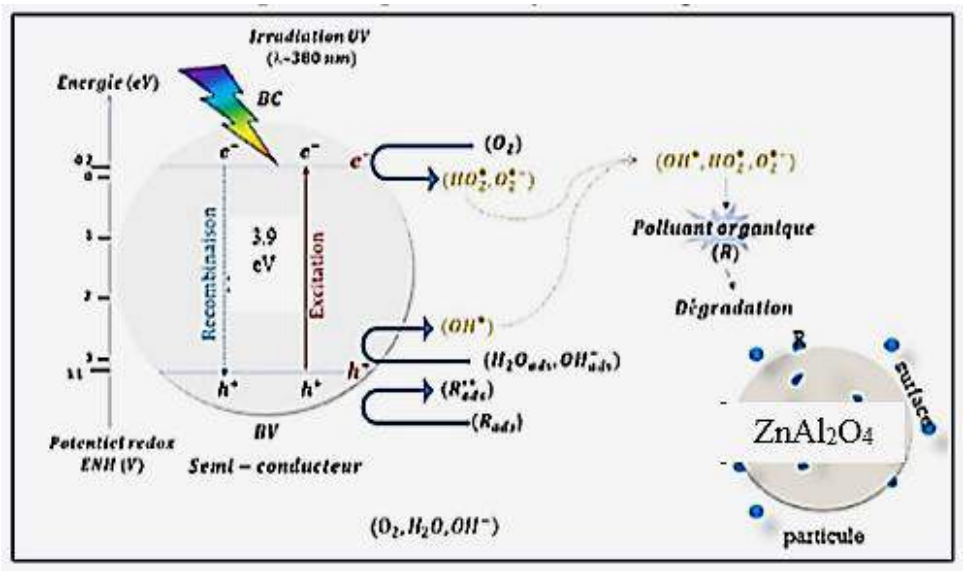


Fig. IV. 38. Schéma du principe de la photocatalyse hétérogène.

IV.5.4. Activité d'adsorption

La figure IV.39 indique le suivi de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact (dans les mêmes conditions que pour la photocatalyse). La quantité d'adsorption a été calculée selon L'équation ci-dessous :

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_{adsorbent}} \qquad (5)$$

où C_0 est la concentration initial de CVH, C_e est. La concentration à l'équilibre de la solution, V est le volume de solution et $m_{adsorbant}$ est la masse d'adsorbant ($ZnAl_2O_4$pur, S5 et $ZnAl_2O_4$ /ZnO). L'examen des courbes permet de conclure que l'adsorption est remarquable pour les trois échantillons, et la quantité d'adsorption, après 30 minutes, est respectivement de 1,63, 1,35 et 0,96 mg/g pour l'échantillon S5, $ZnAl_2O_4$ pur et $ZnAl_2O_4$/ZnO. À 150 minutes de contact, la quantité restante de CVH diminue et la quantité adsorbée est respectivement de 2,25, 2,09 et 1,69 mg/g en présence de $ZnAl_2O_4$/ZnO, S5 et $ZnAl_2O_4$ pur. Dans le cas du $ZnAl_2O_4$ pur et dopé, les courbes ont deux parties importantes : entre 0 et 30 minutes, la courbe est linéaire, il y a une adsorption rapide avec une vitesse élevée, et est plus importante pour S5. Après 30 minutes de contact, l'adsorption diminue avec une vitesse plus faible.

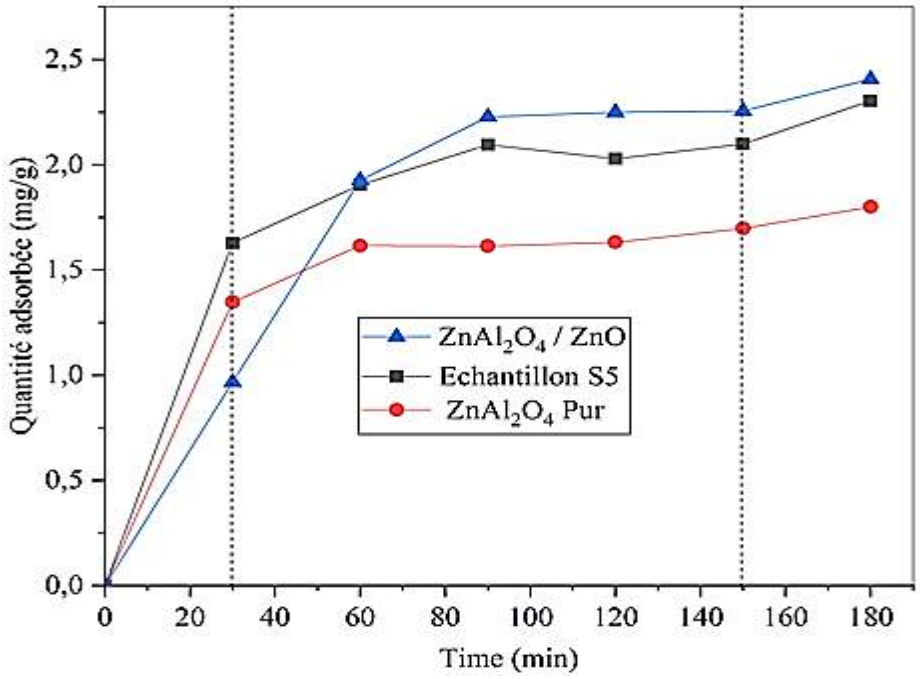


Fig. IV. 39. Activité d'adsorption des échantillons étudiés

Ceci s'explique par la fixation rapide des molécules dans les premiers instants car, en plus de la présence de pores en surface, il existe une grande affinité entre les molécules du colorant et de l'adsorbant. La formation du plateau cinétique ($m_{HCV}/m_{Adsorbant}$) nous informe que tous les pores sont occupés par des molécules de CVH.

Concernant le composé $ZnAl_2O_4$/ZnO, l'adsorption est lente car, dès les premiers instants de contact jusqu'à 150 minutes, les molécules du CVH se fixent lentement à la surface car il y a un manque d'affinité entre le ZnO et les molécules du CVH.

Nous avons constaté que la quantité d'adsorption des molécules de CVH est plus élevée pour les échantillons de S5 et de $ZnAl_2O_4$ pur que pour l'échantillon $ZnAl_2O_4$ / ZnO. L'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant et les surfaces des adsorbants influencent fortement les performances de liaison, c'est-à-dire la vitesse de fixation des molécules du CVH. On observe qu'après 150 minutes les courbes des trois échantillons ont un niveau plat. Par conséquent, nous pouvons conclure que l'adsorption des trois échantillons suit le modèle isotherme de Langmuir.

Discussion sur l'activité d'adsorption

• L'allure générale de l'adsorption est de type H (Haute affinité). On remarque que la pente initiale est très forte, ce qui signifie qu'il y a fixation d'une grande quantité de CVH dès les faibles concentrations de ce composé en solution. Ceci donne à penser que les sites actifs (groupements fonctionnels présents à la surface) ont une très bonne affinité pour les molécules de CVH.

• Dans l'intervalle [30 – 180] min, l'adsorption croît lentement et globalement d'une faible valeur. L'inflexion progressive de la pente à partir les 30 minutes, s'expliquer par la fixation sur des sites thermodynamiquement moins avantageux : répulsion par les molécules de CVH déjà adsorbées ; fonctions chimiques moins favorables à la fixation de CVH ; pores d'accès difficiles. Elle peut également être la simple conséquence de l'équilibre thermodynamique qui existe entre l'adsorption et la désorption.

• Si on a augmenté le temps de contact plus de 180 minutes, on peut être voir un plateau significatif par la finition d'adsorption. Le palier représente l'occupation de tous les sites actifs du support par les molécules de CVH et donc la formation d'une couche mono moléculaire saturée.

•Le taux d'adsorption est lié à plusieurs facteurs. L'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, la surface spécifique et la porosité des supports utilisés sont des facteurs influençant la quantité adsorbée.

•Les ions Pb^{2+} et La^{3+} ont occupés avec succès les sites du réseau dans la matrice $ZnAl_2O_4$. Par conséquent, il y a des changements dans la maille et la structure du support et peut être la surface spécifique.

•Le dopage a une grande efficacité sur l'adsorption des polluants

Références bibliographiques

[1] S. Huang, Z. Wei, X. Wu, J. Shi, (2020). Optical properties and theoretical study of Mn doped $ZnAl_2O_4$ nanoparticles with spinel structure, Journal of Alloys and Compounds 825, 154004.

[2] M.T. Tran, D.Q. Trung, Nguyen Tu, D.D. Anh, L.T.H. Thu, N.V. Du, N.V. Quang, N.T. Huyen, N.D.T. Kien, D.X. Viet, N.D. Hung, P.T. Huy, (2021). Single-phase far-red-emitting $ZnAl_2O_4$: Cr^{3+} phosphor for application in plant growth LEDs,Journal of Alloys and Compounds 884, 161077.

[3] S. Siragam, R.S. Dubey, L. Pappula, (2021). Investigation of structural, chemical, morphological and dielectric properties of sol–gel derived $ZnAl_2O_4$ nanoparticles, Materials Today: Proceedings 45, 2091–2095.

[4] Martin, G.A, (1981). Détermination des tailles de particules métalliques et de leur distribution en catalyse hétérogène. Revue de Physique Appliquée, 16(5), 181–191.

[5] J. Liu, W. Zhou, D. Jiang, D. Wang, W. Wu, Y. Wang, X. Ma, (2021). Insights into the doping effect of rare-earth metal on $ZnAl_2O_4$ supported PtSn catalyzed isobutane dehydrogenation. Catalysis Today, Volume 368, 58-65

[6] Elakkiya, V.; Sumathi, Shanmugam (2019). Ce and Fe doped gahnite: Cost effective solar reflective pigment for cool coating applications. Journal of Alloys and Compounds, 820, 153174

[7] V. Singh, M.K. Tiwari, (2020). UV emitting Pb^{2+} doped $Ca_2La_8(SiO_4)6O_2$ phosphors prepared by sol-gel procedure, Optik 206 163600.

[8] G. Fournet, (1953). Etude de la loi de Vegard, J. Phys. Radium, 14 (6).

[9] V.A Lubarda, (2003). On the effective lattice parameter of binary alloys. , 35(1-2), 53–68.

[10] S.V. Motloung, F.B. Dejene, H.C. Swart, O.M. Ntwaeaborwa, (2014). Effects of Pb^{2+} ions concentration on the structure and PL intensity of Pb-doped $ZnAl_2O_4$nanocrystals synthesized using sol–gel process, Journal of Sol-Gel Science and Technology 70 422–427.

[11] S.V. Motloung, F.B. Dejene, H.C. Swart, O.M. Ntwaeaborwa, (2015). Effects of Zn/citric acid mole fraction on the structure and luminescence properties of the un-doped and 1.5% Pb^{2+} doped $ZnAl_2O_4$ powders synthesized by citrate sol–gel

method, Journal of luminescence 163, 8-16.

[12] M. Ding, Z. Wei, K. Li, X. Wu, J. Shi, S. Huang, (2020). Influence of Cr and Mn co-doping on the microstructure and optical properties of spinel structured $Zn_{0.95-x}Cr_{0.05}Mn_xAl_2O_4$ nanoparticles, Journal of the Ceramic Society of Japan 128 [11], 927-935.

[13] M. Jain, Manju, A. Gundimeda, A. Kumar, S. Kumar, G. Gupta, S. O. Won, K. H. Chae, A. Vij, A. Thakur, (2019). Enhanced near-infrared luminescence in zinc aluminate bestowed by fuel-blended combustion approach, Journal of Alloys and Compounds 797, 148-158

[14] R. Yuvasravana, P.P. George, N. Devanna, (2017). Synthesis and characterization of spinel metal aluminate by a simple microwave assisted green synthesis, Materials Today: Proceedings 4, 10664-10671.

[15] W. Staszak, M. Zawadzki, J. Okal, (2010). Solvothermal synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel used in iso-butane combustion, J. Alloys Compd. 492, 500-507.

[16] X. Wu, Z. Wei, X. Chen, X. Wang, H. Yang, J. Jiang, L. Yuan, (2017). Effects of Cobalt Doping on the Microstructure and Optical Properties of $ZnAl_2O_4$ Nanoparticles, Russian Journal of Physical Chemistry A 91, 2651–2656.

[17] A. Saffar,H. A. Ahangar, S. Salehi,M. H. Fekri, A. Rabbani, (2021). Effects of Cobalt Doping on the Microstructure and Optical Properties of $ZnAl_2O_4$ Nanoparticles, Journal of Sol-Gel Science and Technology 99, 158–168

[18] S. G. Menon, K.S. Choudhari, S.A. Shivashankar, C. Santhosh, S.D. Kulkarni, (2017). Rapid annealing: A novel processing technique for Cr: $ZnAl_2O_4$ nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds 728, 484-489.

[19] Z. Chen, X. Zhao, S. Wei, (2021). Comparative study on sol-gel combined with a hydrothermal synthesis of $ZnAl_2O_4$ and $ZnO/ZnAl_2O_4$ nanocomposites and its photoluminescence properties and antibacterial activity, Optik - International Journal for Light and Electron Optics 242, 167151.

[20] Robert Ianoş; Radu Lazău; Ioan Lazău; Cornelia Păcurariu, (2012). Chemical oxidation of residual carbon from $ZnAl_2O_4$ powders prepared by combustion synthesis. , Journal of the European Ceramic Society 32(8), 1605–1611.

[21] V. D'Ippolito, G.B. Andreozzi, F. Bosi, U. Halenius, L. Mantovani, D.Bersani, R.A. Fregola, (2013). Crystallographic and spectroscopic characterization of a

natural Zn-rich spinel approaching the end member gahnite ($ZnAl_2O_4$) composition, Mineralogical Magazine 77, 2941–2953.

[22] R. E. Rojas-Hernandez, F. Rubio-Marcos, G. Gorni, C. Marini, M. Danilson, L. Pascual, R. U. Ichikawa, I. Hussainova, (2021). Enhancing NIR emission in $ZnAl_2O_4$: Nd, Ce nanofibers by co-doping with Ce and Nd: a promising biomarker material with low cytotoxicity, J. F. Fernandez, Mater. Chem.C**,** 9, 657- 670.

[23] A. Chopelas, A.M. Hofrmeister, (1991). Vibrational spectroscopy of aluminate spinels at 1 atm and of $MgAl_2O_4$ to over 200 kbar, PhysChem Minerals 18(5), 279-293.

[24] C. M. Fang, C. K. Loong, G. A. de Wijs, G. de With, (2002). Phonon spectrum of $ZnAl_2O_4$ spinel from inelastic neutron scattering and first-principles calculations, Physical Review B 66, 144301.

[25] V. D'Ippolito, G.B. Andreozzi, F. Bosi, U. Halenius, L. Mantovani, D.Bersani, R.A. Fregola, (2013). Crystallographic and spectroscopic characterization of a natural Zn-rich spinel approaching the end member gahnite ($ZnAl_2O_4$) composition, Mineralogical Magazine 77, 2941–2953.

[26] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, T. Rattana, C. Randorn, (2020). Investigation of g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ and ZnO/$ZnAl_2O_4$nanocomposites: From synthesis to photocatalytic activity of pollutant dye model, Ceramics International 46, 21958–21977.

[27] J. Wang, A. Wang, D. Hu, X. Wu, Y. Liu, T. Chen, (2020).Synthesis, characterization and properties of Ni^{2+}-doped $ZnAl_2O_4$-based spinel-type solid acid catalysts: SO_4^{2-}/$Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, Mat. Chem. Physi. 239, 122319

[28] D. Dwibedi,C. Murugesan,M. Leskes,P. Barpanda, (2018). Role of annealing temperature on cation ordering in hydrothermally prepared zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$) spinel, Materials Research Bulletin 98, 219-224.

[29] S.V. Motloung, F.B. Dejene, H.C. Swart, O.M. Ntwaeaborwa, (2015). Effects of Cr^{3+}mol% on the structure and optical properties of the $ZnAl_2O_4$: Cr^{3+}nanocrystals synthesized using sol–gel process, Ceramics International 41, 6776–6783.

[30] S.V. Motloung, F.B. Dejene, L.F. Koao, O.M. Ntwaeaborwa, (2017).Structural and optical studies of $ZnAl_2O_4$: x% Cu^{2+} ($0< x\leq 1.25$) nanophosphors synthesized via citrate sol-gel route, Optical Materials 64, 26-32.

[31] S. Yuvaraj, N. Manikandan, G. Vinitha, (2017). Investigation on the behavioral

difference in third order non linearity and optical limiting of $Mn_{0.55}Cu_{0.45}Fe_2O_4$ nanoparticles annealed at different temperatures, Mater. Res. Express 4, 115027.

[32] Tian, Qingwen; Ran, Miao; Fang, Guigan; Ding, Laibao; Pan, Aixiang; Shen, Kuizhong; Deng, Yongjun, (2020). $ZnAl_2O_4/BiPO_4$ composites as a heterogeneous catalyst for photo-Fenton treatment of textile and pulping wastewater. Separation and Purification Technology, 239, 116574.

[33] S.V. Motloung, M. Tsega, F.B. Dejene, H.C. Swart, O.M. Ntwaeaborwa, L.F. Koao, T.E. Motaung, M.J. Hato, (2016). Effect of annealing temperature on structural and optical properties of $ZnAl_2O_4$: 1.5% Pb^{2+}nanocrystals synthesized via sol-gel reaction, Journal of Alloys and Compounds 677, 72–79.

[34] P. Borse, W. Vogel, S. Kulkarni, (2006). Effect of pH on photoluminescence enhancement in Pb-doped ZnS nanoparticles, J. Colloid Interface Sci. 293, 437.

[35] G. Lakshminarayana, L. Wondraczek, (2011). Photoluminescence and energy transfer in Tb^{3+}/Mn^{2+} co-doped $ZnAl_2O_4$ glass ceramics J. Solid State Chem. 184, 1931.

[36] D. Zhang, C. Wang, Y. Liu, Q. Shi, W. Wang, Y. Zhai, (2012). Synthesis and optical properties of $ZnAl_2O_4$: Cr^{3+}, Tb^{3+} powders J. Lumin. 132, 1529.

[37] . A. A. Seltur, A. M. Srivastava, (2006). The Nature of Bi^{3+} Luminescence in Garnet Hosts Opt. Mater 29, 410.

[38] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy, G. Burri, (1993). Photoluminescence in TiO_2 anatase single crystals Solid State Commun. 87, 847.

[39] M. M. Rahman, K. M. Krishna, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, (1999). Optical properties and X-ray photoelectron spectroscopic study of pure and Pb-doped TiO_2 thin films J. Phys. Chem. Solid 60, 201

[40] A. A. Da Silva, A. Goncalves, M. R. Davolos, S. H. Santagneli, (2008). Coordination mechanism, characterization, and photoluminescence properties of spinel $ZnAl_2O_4$ nanoparticles prepared by a modified polyacrylamide gel route J. Nanosci. Nanotechnol. 8, 5690

[41] A. A. Da Silva, A. Goncalves, M. R. Davolos, (2009). Characterization of nanosized $ZnAl_2O_4$ spinel synthesized by the sol–gel method J. Sol-Gel Sci. Technol. 49, 101.

[42] F. Ercan, T. Ates, O. Kaygili, N. Bulut, S. Koytepe, F. Alahmari, I.Ercan, A. H. Hssain, (2021). Investigation of the effects of Ni-doping on the structural and

thermal properties of $ZnAl_2O_4$ spinels prepared by wet chemical method, Journal of the Australian Ceramic Society 57, 1155–1162.

[43] T. Tangcharoen, J. T-Thienprasert, C. Kongmark,(2018). Optical properties and versatile photocatalytic degradationability of MAl_2O_4 (M= Ni, Cu, Zn) aluminate spinel nanoparticles, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 29, 8995–9006.

[44] N. Kamarulzaman, M. F. Kasim, R. Rusdi, (2015). Band gap narrowing and widening of ZnO nanostructures and doped materials, Nanoscale Research Letters 10, 346.

[45] A. Chaudhary, A. Mohammad, S. M. Mobin, (2018). Facile synthesis of phase pure $ZnAl_2O_4$ nanoparticles for effective photocatalytic degradation of organic dyes, Materials Science & Engineering B, 227, 136–144.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

$ZnAl_2O_4$: (1 % La^{3+}, x % Pb^{2+} x = 0 − 2,5) des poudres ont été préparées avec succès par la technique sol-gel au citrate. Les résultats de la diffraction des rayons X, de la spectroscopie Raman et du FTIR ont confirmé que tous les échantillons préparés étaient constitués d'une structure de spinelle cubique monophasée sans autres phases d'impuretés. De plus, l'analyse combinée TG/DSC montre que la cristallisation complète du spinelle a lieu autour de 820◦C, ce qui valide notre choix de la température de calcination (900◦C). La taille moyenne des cristallites et le paramètre de réseau diminuent avec l'augmentation de la concentration de dopage Pb^{2+} jusqu'à 1,5 % en moles.

Au-delà de cette valeur considérée comme optimale, la loi de Vegard est vérifiée, c'est-à-dire que le paramètre de maille des échantillons augmente avec l'augmentation de la concentration de dopage.La morphologie des grains est irrégulière. Elle varie d'une forme sphéroïde pour les petites particules à une forme allongée pour les grosses particules, avec une taille moyenne d'environ 100 nm. Ceci conduit à conclure que les cristallites ont tendance à s'agglomérer en petits amas, donnant des nanoparticules ayant des tailles bien supérieures à celles des cristallites (19-25 nm) calculées à partir de la formule de Scherrer. De plus, l'analyse des spectres UV-Vis indique qu'avec l'augmentation de la concentration des ions Pb^{2+}, la bande interdite del'échantillon dopé diminue et présente un décalage vers le rouge. Ceci montre clairement que les ions dopants Pb2+ sont incorporés dans la matrice $ZnAl_2O_4$, introduisant de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite.

Le processus d'adsorption est n'est pas négligeable en raison du taux d'adsorption variant d'un support à l'autre. L'affinité et la surface spécifique sont des facteurs influençant sur la capacité d'adsorption. De plus, le dopage avec les métaux rend les supports plus efficaces. A titre illustratif, la quantité adsorbée sur 2,09 et 1,69 mg/g sur S5 et $ZnAl_2O_4$ pur respectivement.

Le processus de dégradation du HCV est plus efficace avec S5. Ceci l'activité photocatalytique peut être expliquée par les propriétés différentes par rapport les autres. Il est à rappeler que le support S5, ayant les performances les plus élevées, a été dopé à une grande concentration du métal Plomb (2.5%).

La photocatalyse est plus efficace pour les supports dopés que $ZnAl_2O_4$ pur. L'augmentation de la concentration en ions Pb^{2+}, la bande interdite de l'échantillon dopé diminue ; cela montre

clairement que les ions dopants Pb^{2+} sont incorporés dans la matrice $ZnAl_2O_4$, introduisant de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite.

Enfin, l'étude photocatalytique de différents échantillons de $ZnAl_2O_4$ montre que les échantillons dopés peuvent être utilisés comme de bons adsorbants pour la dégradation du colorant violet d'hexaméthyle cristallisé en solution aqueuse.

Abstract

Elaboration and characterization of nanocrystalline zinc aluminates (pure and doped) produced by the Sol-gel method

Samples of pure zinc aluminates ($ZnAl_2O_4$) and doped $ZnAl_2O_4$ with both lead (Pb^{2+}) at different ratios (0, 0.5, 1, 1.5, 2, and 2.5% mol) and a constant amount of lanthanum (La^{3+}: 1% mol), were prepared by the citrate sol-gel technique, and then annealed at 900°C for 2h. To study the structural, optical, and thermal properties; different characterization methods were used, such as powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), differential scanning calorimetry (DSC-TG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. Analysis by XRD revealed the presence, for all samples, of the cubic, single-phase $ZnAl_2O_4$, without any impurity phases, with a crystallites size between 19 and 25 nm. These results were confirmed using FTIR and Raman spectroscopy. Also UV–VIS spectra indicated that the band-gap of the doped samples decreases and exhibits a red shift with the increase of Pb^{2+} ion concentration. In addition, a photocatalytic study for different samples of $ZnAl_2O_4$ showed that they could be used as photocatalysts and good adsorbents for the degradation of a Hexamethyl Crystallized Violet (HCV) dye in an aqueous solution. Photoluminescence spectra of pure, doped, and co-doped $ZnAl_2O_4$ show emission peaks located at 432, 510, and 566 nm

Keywords: $ZnAl_2O_4$ nanoparticles, Sol-gel, photocatalysis, Adsorption,

ملخص

تحضير و توصيف ألومينات الزنك البلورية النانوية (النقية والمطعمة) التي تنتج بطريقة صول- جال

تم تحضير عينات من ألومينات الزنك النقي ($ZnAl_2O_4$) و$ZnAl_2O_4$ المطعم بالرصاص (Pb^{2+}) بنسب مختلفة (0، 0.5، 1، 1.5، 2، 2.5 مول٪) وكمية ثابتة من اللانثان (1مول٪:La^{3+}). بواسطة تقنية محلول السترات، ثم التكلس عند 900 درجة مئوية لمدة ساعتين. لدراسة الخصائص التركيبية والضوئية والحرارية، تم استخدام طرق توصيف مختلفة مثل حيود مسحوق الأشعة السينية، المسح المجهري الإلكتروني، مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة، قياس المسعرات التفاضلية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فوريه، مطيافية رامان. أظهر تحليل حيود الأشعة السينية وجود، في جميع العينات، مكعب أحادي الطور $ZnAl_2O_4$ بدون أطوار شوائب، بحجم بلوري بين 19 و25 نانومتر. تم تأكيد هذه النتائج باستخدام تحليل فوريه للأشعة تحت الحمراء ومطياف رامان. أشارت أطياف الأشعة فوق البنفسجية أيضًا إلى أن فجوة النطاق للعينات المخدرة تتناقص وتظهر انزياحًا أحمر مع زيادة تركيز أيونPb^{2+}. علاوة على ذلك ، أظهرت دراسة التحفيز الضوئي لعينات مختلفة من $ZnAl_2O_4$ أنه يمكن استخدامها كمحفزات ضوئية ومضمصات جيدة لتحلل صبغة سداسي ميثيل البنفسجي في محلول مائي. تُظهر أطياف التلألؤ الضوئي لـ $ZnAl_2O_4$ النقي والمخدر والمشترك قمم انبعاث تقع عند 432 ، 510 و 566 نانومتر.

كلمات مفتاحية :الجسيمات النانوية من $ZnAl_2O_4$،صول- جال ،التحفيزالضوئي، الاضمصا ص.

Résumé

Des échantillons d'aluminate de zinc pur ($ZnAl_2O_4$) et de $ZnAl_2O_4$ dopé avec du plomb (Pb^{2+}) à différents rapports (0, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 mol %) et une quantité constante de lanthane (La^{3+} : 1 mol%), ont été préparés par la technique sol-gel au citrate, puis recuit à 900°C pendant 2 h. Pour étudier les propriétés structurales, optiques et thermiques, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées telles que la diffraction des rayons X sur poudre, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie, la calorimétrie différentielle à balayage, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie Raman. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé la présence, dans tous les échantillons, du $ZnAl_2O_4$ monophasé cubique sans phases d'impuretés, avec une taille de cristallite comprise entre 19 et 25 nm. Ces résultats ont été confirmés en utilisant l'infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie Raman. Les spectres ultraviolets ont également indiqué que la bande interdite du dopé échantillons diminue et présente un décalage vers le rouge avec l'augmentation de la concentration d'ions Pb^{2+}. De plus, l'étude photocatalytique de différents échantillons de $ZnAl_2O_4$ a montré qu'ils pouvaient être utilisés comme photocatalyseurs et bons adsorbants pour la dégradation d'un colorant violet cristallisé hexaméthyle en solution aqueuse. Les spectres de photoluminescence de $ZnAl_2O_4$pur, dopé et co-dopés montrent des pics d'émission situés à 432, 510 et 566 nm.

Mots clés : Nanoparticules de $ZnAl_2O_4$, Sol-gel, photocatalyse, Adsorption,