

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



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

Karrouche Naoual

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique
Spécialité : Nano physique

Thème :

Synthèse et Caractérisation des Couches Minces du
Matériau ZnO/CuMn₂O₄ par Voie Sol-gel

Soutenu le : 11/07/2019

Devant le jury :

M^r BOUAZA Amar	Grade : Professeur	Président
M^r KADARI Ahmed	Grade : Professeur	Examineur
M^r BENRABAH Bedhiaf	Grade : Professeur	Encadrant
M^r BENHEBAL Hadj	Grade : MCA	Co-encadrant

ANNEE UNIVERSITAIRE 2018/2019

Remerciements

Premièrement, je remercie Allah le tout puissant de m'avoir accordé la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Génie Physique, Faculté des Sciences de la Matière - Université Ibn khaldoun-Tiaret.

Je remercie

Le Professeur BENRABAH.B et Le Docteur BENHEBAL.H qui m'ont donné des conseils pour réaliser ce mémoire convenablement.

Je remercie

Le Professeur BOUAZA.A d'avoir accepté la présidence du jury de ce travail.

Je remercie, également

Le Docteur KADARIA.A d'examiner cette thèse de Master.

Je remercie

Le Professeur BOUAZA.A, Directeur du Laboratoire de Génie Physique pour son soutien moral.

Je tiens également à remercier l'ingénieur du laboratoire de Génie Physique M^{me} BENZERROUK.K pour ses conseils et sa grande gentillesse

Je remercie

Le Professeur BELARBI.H Directeur du Laboratoire de Synthèse et Catalyse de m'avoir autorisé à faire des mesures de DRX et d'Impédance complexe au sein de son Laboratoire.

Je remercie

Le Docteur MOUMENE.T qui m'a fait les mesures d'impédance complexe.

Je remercie

Mme BABOU .F Technicienne du Laboratoire de Synthèse et Catalyse pour son aide et sa patience.

Je remercie

Docteur BENHOUA. C, Chef de Département de Physique.

Je remercie l'équipe de graduation

Je remercie

Mon familial, à nos amis et à tous ceux qui nous sont chers, pour nous avoir toujours encouragés et s'être inquiétés du bon déroulement de nos études.

J'exprime mes profonds remerciements à mes parents

J'adresse mes remerciements

A tous les enseignants de FSM l'université Ibn khaldoun

A tous les ingénieurs de l'université Ibn khaldoun –Tiaret (F.SM et SA).

A tout le groupe pédagogique du Département de Physique

A tout le groupe pédagogique de la Faculté des Sciences de la Matière

A tous un grand merci

Karrouche Naoual

Dédicace :

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur encouragement

À mes frères Hocine ; oussama et Mohamed Amine et mes sœur mimouna

Et surtout à Ma grande- Mère fatma, Saadâ

À tous ma famille Karrouche, douisse et Jouati Pour leur soutien et leur encouragement

À tous mes amis partout et mes camarades

À tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science et tous ceux qui utilisent la science pour le bien et la Prospérité de l'humanité

Chapitre I : Etude Bibliographique

I : Généralité sur les matériaux spinelles.....	3
I.1. Description générale.....	3
I.2. Propriétés de structure de spinelle.....	6
a) Propriétés optiques.....	6
b) Propriétés chimiques.....	6
c) Propriétés physiques.....	6
d) propriétés électroniques.....	6
e) propriétés magnétiques.....	7
I.3.les différents types de spinelles.....	7
I.3.1 Spinelle normal.....	8
I.3.2 Spinelle mixte.....	8
I.3.3 Spinelle inverse.....	8
I.4. Le spinelle $CdRe_2S_4$	8
I.5. Application AB_2O_4	9
I.6. Cas particulier $CuMn_2O_4$	11
I.6.1. Propriétés de $CuMn_2O_4$	11
I.6.1.1. Propriétés structurales.....	11
I.6.1.2. Propriétés physicochimies.....	12
I.6.2. Applications.....	13

Chapitre II : Procède sol-gel

II : Généralités sur le procédé sol – gel.....	15
II .1. Généralités sur les méthodes de synthèse.....	15
II.1.1. Méthode sol gel.....	15
II.1.2. La co-précipitation.....	16
II.2. Synthèse par réaction à l'état solide	17
II .3. Le procédé sol – gel.....	17
II.3.1. Méthode de préparation.....	17
II.3.2. La voie sol-gel.....	18
II.3.3. Définitions.....	18
II.3.4. Principe.....	20
II.3.5. Mécanisme réactionnel.....	20
II.3.6. Avantages et inconvénients.....	21
II.3.6. 1.Avantages et inconvénients du procédé sol gel.....	21
II.4. Applications.....	23
II.4.1. Couches minces.....	23
II.4.2. Les limites du procédé sol-gel.....	24

Chapitre III : Techniques de caractérisation

III. Elaboration des Couches Minces De ZnO/CuMn ₂ O ₄ Et Technique De Caractérisation...	25
III-1-préparation de la solution de trempage : Sol Gel.....	25
III-1-1 Le protocole 1.....	26
III.1.2 Le protocole 2	27
III.1.3 Choix et préparation des substrats	27
III.1.3.1-Les substrats de verre	28
III.1.3.2 Les substrats de silicium	28
III-1-3-3 Nettoyage des substrats	28
III.2. Dépôt des couches minces par la méthode « Dip-Coating ».....	29
III.3. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées.....	32
III.3.1 Diffraction des rayons X	32
III.3.2 Spectroscopie UV Visible.....	34
III.3.3 Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR)	36
III.3.4 Spectroscopie d'impédance complexe (SI)	36
III.3.4.1 Principe de la spectroscopie d'impédance complexe (SI)	36
III. 3.4.2 Représentation graphique de l'impédance	38
III.3.4.3 technique de deux points	39

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1. Diffraction des Rayons X	41
a- Calcul de la taille des grains.....	45
IV. 2. Résultats de la caractérisation par IR	49
IV.3 Propriétés Optiques	53
IV.3.1Détermination du gap optique des films de ZnO.....	56
IV.3.2 Détermination de l'indice de réfraction et la porosité.....	58
IV.4. Spectroscopie d'impédance complexe	59
IV.4. Les mesures électriques	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Distances interatomiques dans les spinelles AB_2O_4	7
Tableau I.2: Composition élémentaire de $CuMn_2O_4$	11
Tableau I.3: l'information basique de $CuMn_2O_4$	12
Tableau III.1 : les quantités d'Acétates de zinc, Ethanol et Acide Oxaliques.....	27
Tableaux IV.1: Propriétés structurales du $CuMn_2O_4$ non dopé et dopés ZnO.....	48
Tableau IV.2: Valeurs du gap optique du $CuMn_2O_4$ pour différents dopages en ZnO.....	57
Tableau IV.3: Valeurs de l'indice de réfraction n et de la porosité P en fonction du taux de dopage en oxyde d'étain.....	59
Tableau IV.4: Variation de la résistance et la capacité des couches minces de $CuMn_2O_4$ non dopée et dopées ZnO.....	61
Tableau. IV. 5 : Variation de la conductivité des couches minces $CuMn_2O_4$ en fonction de taux de dopage en ZnO à $T= 500^\circ C$	66

LISTE DES FIGURE

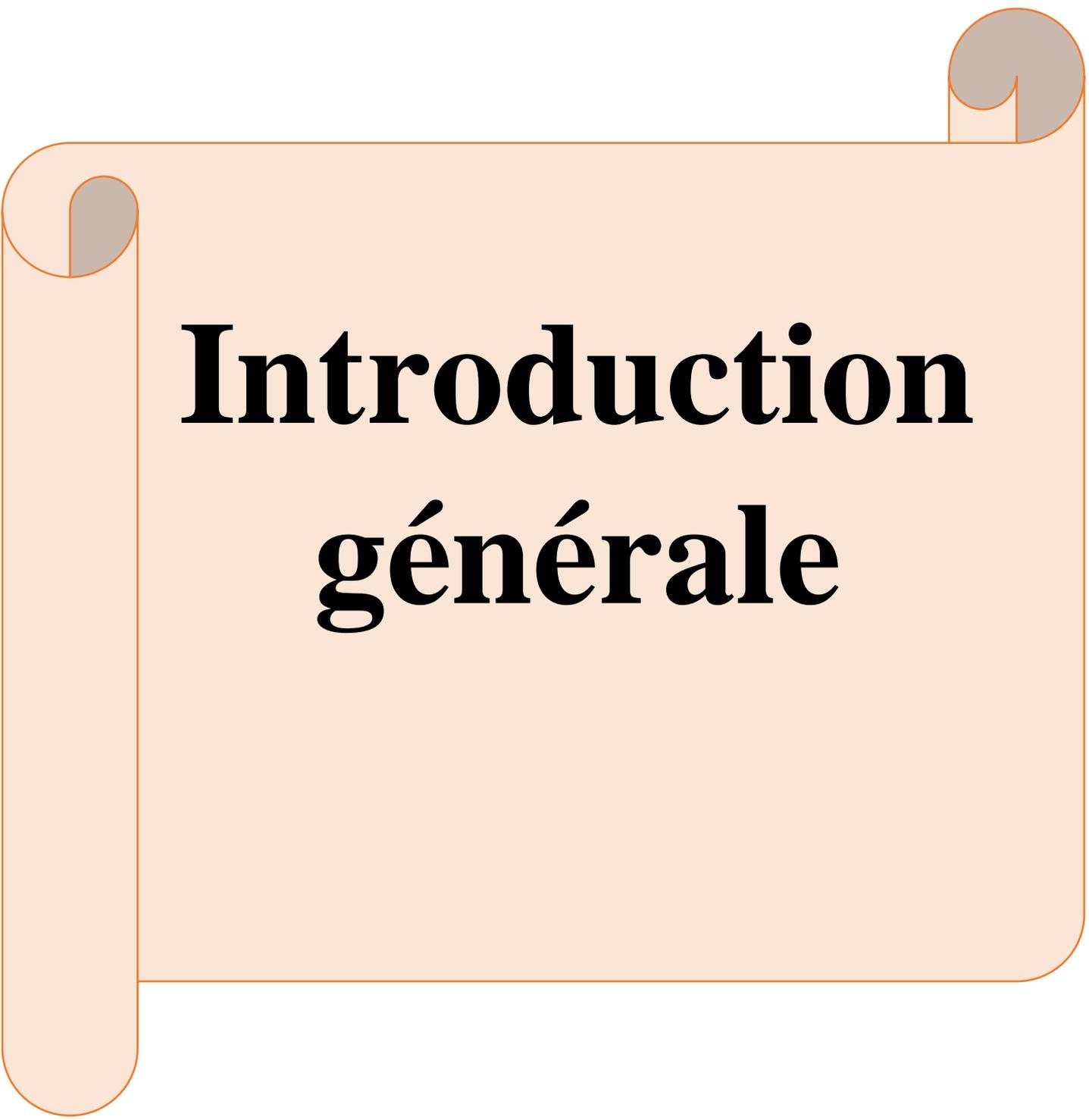
Figure I.1: Cristaux de spinelle dans leur emballage de calcite blanche.....	3
Figure I.2: structure de spinelle de forme minéral $MgAl_2O_4$	4
Figure I.3: Sites tétraédriques (bleu), sites octaédriques (vert) et les atomes d'oxygène (Rouge).....	5
Figure I.4: (a) Maille primitive d'arête a divisée en huit cubes et (b) Zoom sur deux cubes Adjacents.....	5
Figure I.5: La structure spinelle de $CdRe_2S_4$ (Re =Ho, Er).....	9
Figure I.6 : vue schématique de la structure du spinelle $CuMn_2O_4$	12
Figure II. 1 Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel.....	16
Figure II.2: principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel.....	19
Figure II.3: procédé sol gel.....	20
Figure II. 4. Verre de vitre avec un revêtement sol-gel poreux anti-réflexion en bas et sans revêtement en haut.....	24
Figure III.1 : Protocole d'élaboration des couches minces de $CuMn_2O_4$ non dopés.....	26
Figure III.2 : Protocole d'élaboration des couches minces de $CuMn_2O_4$ dopés au ZnO.....	27
Figure III.3 : Le bain à ultrason utilise.....	29
Figure III.4: Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating).....	30
Figure III.5 : Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la technique Trempage-Tirage.....	32
Figure III.6: Diffractomètre Philips PW1830 X-ray.....	34
Figure III.7: Schéma de spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC).....	35
Figure III.8: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.....	35
Figure III. 9 : Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400.....	36

LISTE DES FIGURE

Figure III.10: Spectroscopie d'impédance complexe AGILENT 4285A LCRMETER.....	37
Figure III. 11 : Schéma d'une fonction de transfert.....	37
Figure III.12: Représentation de Nyquist.....	39
Figure IV. 1 : Structure cristalline de CuMn_2O_4	41
Figure IV.2 : Spectres de diffractogrammes des poudres de CuMn_2O_4 non dopées et dopées ZnO.....	45
Figure. IV. 3 : Spectre IR de ZnO (0%)/ CuMn_2O_4 élaborés par sol-gel.....	49
Figure. IV. 4 : Spectre IR de ZnO (5%)/ CuMn_2O_4 élaborés par sol-gel.....	49
Figure. IV. 5 : Spectre IR de ZnO (10%)/ CuMn_2O_4 élaborés par sol-gel.....	50
Figure. IV. 6 : Spectre IR de ZnO (15%)/ CuMn_2O_4 élaborés par sol-gel.....	50
Figure IV.7: Spectre IR de ZnO (20%)/ CuMn_2O_4 élaborés par sol-gel.....	51
Figure IV.8 : Spectres infrarouge de films des poudres de CuMn_2O_4 non dopées et dopées ZnO pour différents taux de dopage.....	52
Figures IV.9: Spectres de transmission des films de CuMn_2O_4 pour différents taux de dopage en ZnO.....	55
Figure IV. 10 : Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de CuMn_2O_4 pour différents dopages en ZnO.....	57
Figure IV.11: Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage en ZnO.....	58
Figure IV.12: Variation de l'indice de réfraction n et de la porosité P en fonction Du taux de dopage en ZnO.....	59
Figure IV.13 : Tracés de Nyquist des films minces de CuMn_2O_4 Puret dopées ZnO pour différents taux de dopage.....	60
Figure IV.14: Variation de la résistance et la capacité des couches minces de CuMn_2O_4 en fonction de taux de dopage.....	61

LISTE DES FIGURE

Figure IV.15: Courbes I(V) des couches minces CuMn_2O_4 non dopé en fonction de la tension.....	63
Figure.IV.16 : Courbes I(V) des couches minces CuMn_2O_4 dopé 5% ZnO en fonction de la tension.....	64
Figure. IV.17 : Courbes I(V) des couches minces CuMn_2O_4 dopé 10% ZnO en fonction de la tension.....	64
Figure. IV.18: Courbes I(V) des couches minces CuMn_2O_4 dopé 15% ZnO en fonction de la tension.....	65
Figure .IV.19: Variation de la conductivité σ en fonction du taux de dopage en ZnO.....	66



Introduction générale

Introduction général

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

On classe ces matériaux, selon leur résistivité.

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

Ces dernières années la science des nanomatériaux et les nanotechnologies est apparue comme l'un des domaines les plus attractifs sur le plan fondamental que technologique en raison de la large gamme d'applications possible. En particulier, les oxydes conducteurs transparents (TCO) ont suscité un intérêt considérable dans la communauté de la recherche en raison de leurs propriétés intrigantes, ils combinent la conductivité électrique et la transparence optique dans la gamme visible. Les TCO présentent un très grand intérêt pour de nombreuses applications potentielles touchant des domaines très variés.

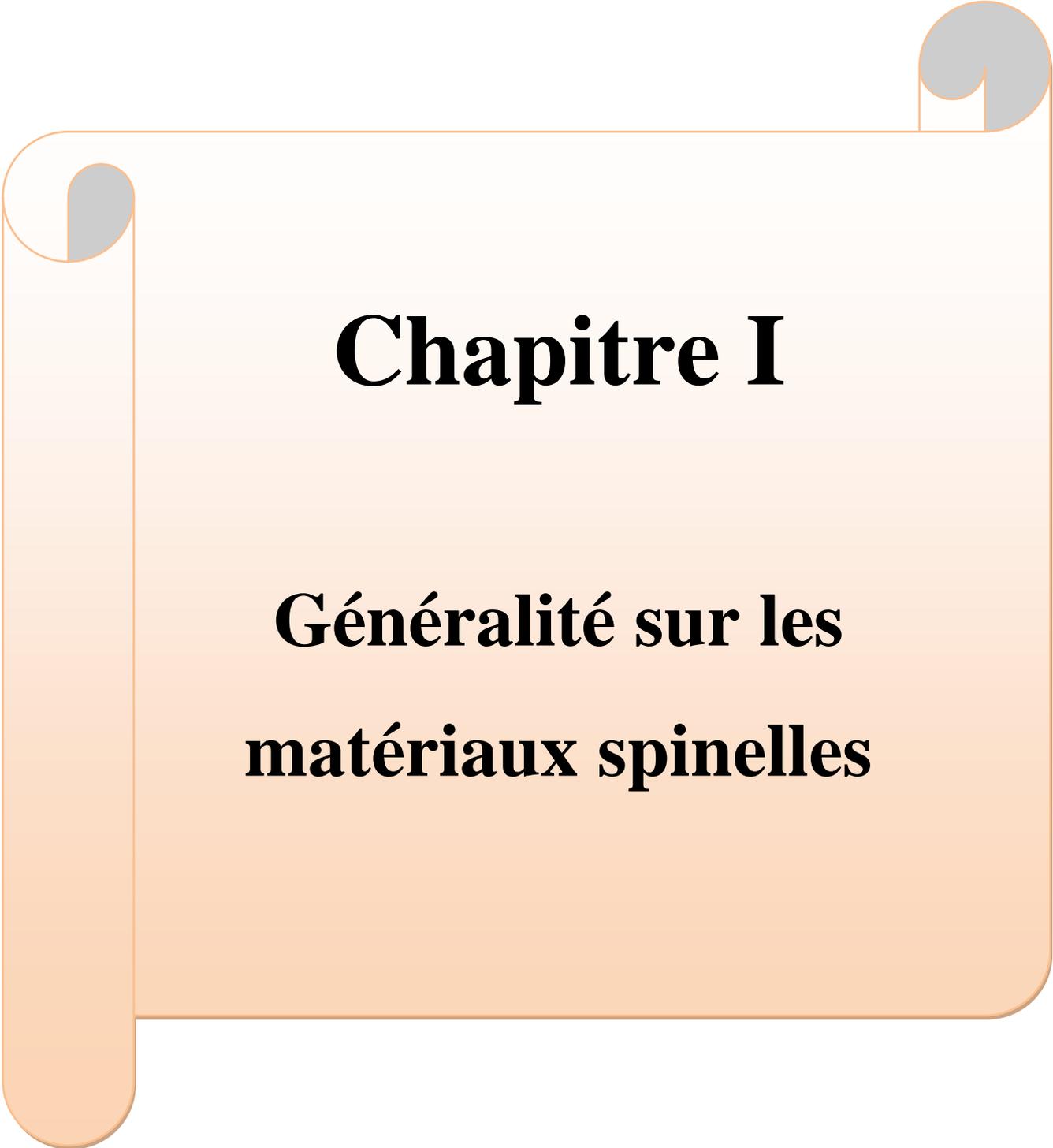
La méthode Sol-gel est l'une des voies de synthèse chimique de ces matériaux. Par rapport aux techniques conventionnelles, cette méthode se réalise à basse température, en phase liquide (assurant une bonne homogénéité) et conduit à des matériaux très purs. L'idée de base consiste à créer progressivement un réseau d'oxyde par simple polymérisation de précurseurs moléculaire en solution. On obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment des « Sols » ou des « Gels ».

La communauté scientifique définit un film mince comme une couche ayant une épaisseur allant de quelques fractions de nanomètres à quelques micromètres. La technologie des couches minces constitue un élément clé dans le développement des nouveaux matériaux caractérisés par des propriétés inaccessibles et différentes de celles du matériau massif.

Notre choix s'est porté sur les oxydes de cobaltite de nickel et ferrite de Zinc déjà utilisés dans plusieurs secteurs : l'environnement, l'énergie, le textile, la chimie, le cosmétique, la santé, l'automobile, l'électronique, l'agronomie, les peintures et la production de papier. Pour le faible coût de cette matière première, sa relative innocuité vis-à-vis de l'environnement et enfin pour les perspectives offertes par les nombreuses variétés polymorphes de ces composés.

Dans notre travail expérimental, on va utiliser une méthode de dépôt appelée "Dip-coating", qui permet de déposer un film mince du sol sur substrat de pyrex et de silicium, avant que la gélification n'ait lieu. Après un ou plusieurs traitements thermiques, le film densifié constitue un guide d'onde optique. On peut, en adoptant le traitement thermique, déposer de nombreuses couches et d'obtenir des guides d'épaisseurs importantes. Ce mémoire est composé de quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique de l'oxyde de manganèse et de cuivre non dopé et dopé ZnO, dont on développe ce chapitre par une étude détaillée sur le CuMn_2O_4 ; ses caractéristiques et ses applications dans la vie quotidienne.
- ✓ Dans le deuxième chapitre, nous présentons le principe des procédés sol-gel et les étapes suivies pour obtenir les couches minces.
- ✓ Nous décrivons dans le troisième chapitre comment on procède pour élaborer les couches minces et on décrit les différentes techniques qu'on doit utiliser.
- ✓ Enfin, le dernier chapitre sera consacré à une discussion portant sur les résultats obtenus lors de cette étude.



Chapitre I

Généralité sur les matériaux spinelles

I : Généralité sur les matériaux spinelles

Historique :

Le spinelle est un minéral répandu se formant à haute température dans le système cristallin cubique. Il se trouve dans des roches magmatiques basiques (gabbros, basaltes, péridotites...), dans des roches métamorphiques pauvres en silice, et quelques fois dans des roches du faciès granulite. Les pays producteurs de spinelles sont principalement Myanmar, Sri Lanka, Afghanistan, Brésil, Tanzanie, les premiers spinelles cobaltifères répertoriés provenaient principalement du Sri Lanka.

I.1. Description générale :

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa en (1915). Une description détaillée de cette structure a été donnée par d'autres auteurs.



Figure I.1: Cristaux de spinelle dans leur emballage de calcite blanche.

Le spinelle est une espèce minérale de la famille des oxydes de formule minérale $MgAl_2O_4$ (oxyde de magnésium et d'aluminium) [1].

Motif $MgAl_2O_4$

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

Z = 4 (Motif périodique $Mg_2Al_4O_8$)

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

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

* Compacité : T = 0.67

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

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

Coordinnence :

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

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

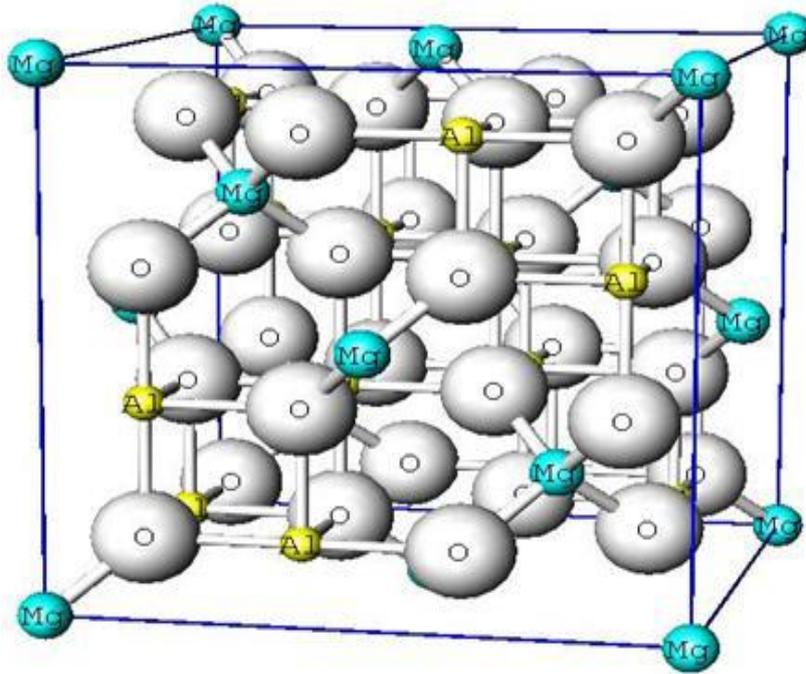


Figure I.2: Structure de spinelle de forme minéral MgAl_2O_4 .

Les spinelles ont pour formule chimique générale AB_2O_4 dans laquelle A et B représentent les cations et O les anions [2].

Dans les oxydes de structure spinelle, les anions sont des ions de plus grande dimension ($r=0.14 \text{ nm}$ ou 1.4 \AA). Ils forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques (A) et octaédriques (B) :

* Dans les sites tétraédriques A : le cation est entouré de quatre ions oxygènes,

* Dans les sites octaédriques B : le cation est entouré de six ions oxygènes [3].

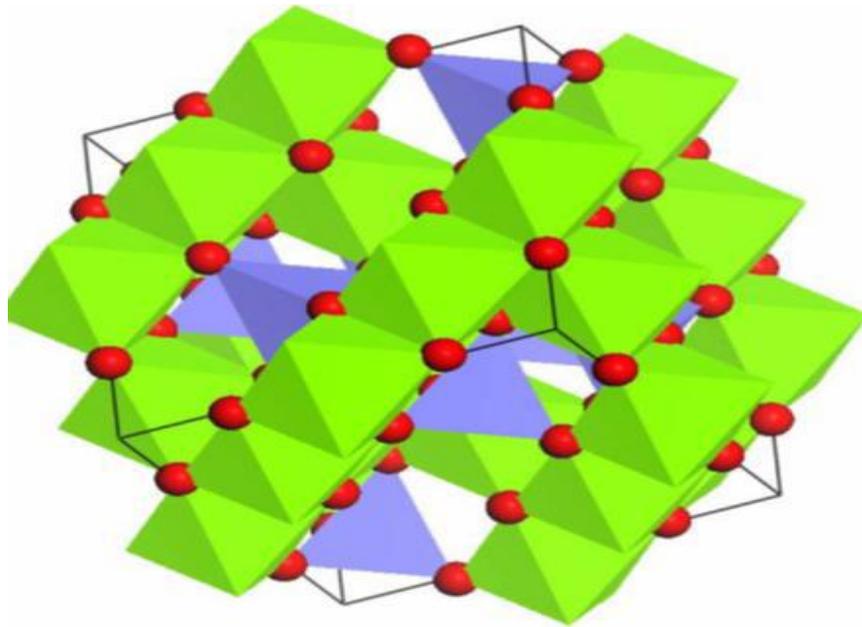


Figure I.3: Sites tétraédriques (bleu), sites octaédriques (vert) et les atomes d'oxygène (rouge).

La maille spinelle peut être divisée en huit cubes d'arrêts $a/2$. Dans deux cubes ayant en commun une face ou un sommet, les positions ioniques sont différentes, mais elles sont identiques dans deux cubes ne partageant qu'une arête. Il est suffisant de représenter les positions ioniques dans deux cubes adjacents pour décrire la structure totale. Cet arrangement produit la formation de 64 sites tétraédriques, dont 8 sont occupés par les cations A et 32 sites octaédriques dont 24 sont occupés par les cations B.

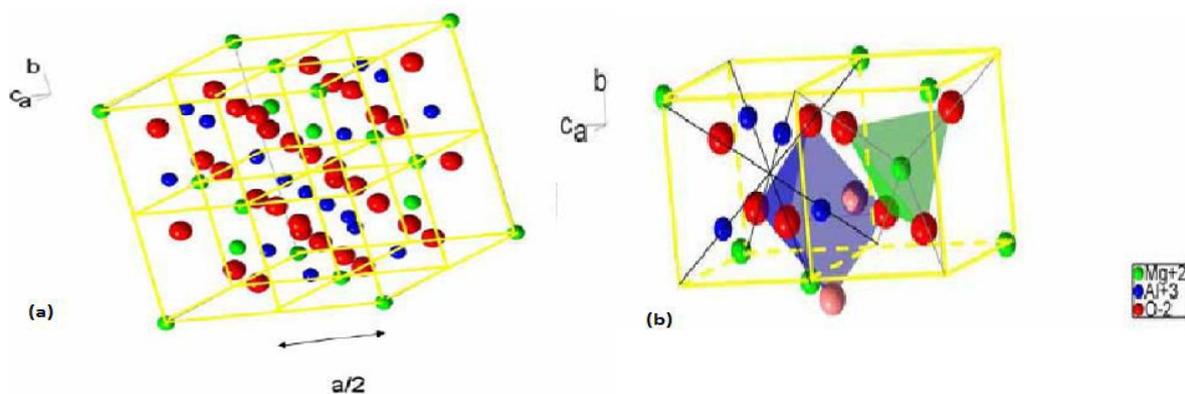


Figure I.4: (a) Maille primitive d'arête a divisée en huit cubes et (b) Zoom sur deux cubes Adjacents.

Ces ions sont un ion A et trois ions B qui constituent avec l'ion oxygène une unité qui peut être considérée comme l'unité de base du réseau spinelle. Chaque ion A et B est entouré par quatre et six ions oxygène respectivement. La direction O-A est celle de l'une des diagonales du cube et la direction O-B coïncide avec ses arêtes. Les paramètres de maille des spinelles déterminés expérimentalement sont, généralement, compris entre 8 et 8.11 Å [4].

Chacun de ces huit cubes partiels contient 4 atomes d'oxygène, qui décrivent un tétraèdre. L'arête d'une maille cubique à faces centrées du réseau constitué par les atomes d'oxygène est de longueur $a/2$ (Figure I.4 (b)) [5].

I.2. Propriétés de structure de spinelle

a) Propriétés optiques

- * Fluorescence : luminescent, fluorescent
- * Ultraviolet : (rouge)
- * Transparence : translucide, transparent à opaque

b) Propriétés chimiques

- * Densité : 3,58 g/cm³
- * Température de fusion : 2135 °C

c) Propriétés physiques

- * Magnétisme
- * Radioactivité : aucune

Les différents facteurs qui contribuent à l'énergie totale de la maille dans les spinelles sont :

- 1- L'énergie élastique ;
- 2- L'énergie électrostatique (Madelung) ;
- 3- Effets de polarisation.

Dans le cas général, les deux premières énergies sont suffisantes pour déterminer l'énergie ionique totale des oxydes métalliques. L'énergie élastique se rapporte au degré de distorsion dans la structure cristalline due à la différence des rayons ioniques supposant que les ions adoptent la forme sphérique. Des cations avec les rayons ioniques entre 0.225 - 0.4 Å, devraient occuper les sites tétraédriques, alors que les cations ayant des rayons entre 0.4 - 0.73 Å devraient entrer dans les sites octaédriques. Puisque les cations trivalents sont plus petits que les divalents, une tendance vers l'arrangement inverse serait prévue [1].

d) propriétés électroniques

La conduction électronique des spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents. Ainsi du point

de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques. En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente. Les distances intersites dans les spinelles sont données dans le Tableau 1 [6].

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

Tableau I.1 : Distances interatomiques dans les spinelles AB_2O_4 .

e) propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des spinelles ont été largement étudiées durant les trois dernières décennies. La facilité de ce genre de structure à accepter les substitutions a conduit à la préparation d'une floraison de composés. Beaucoup de spinelles possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. La mesure de la saturation au zéro absolu (par une double extrapolation vers $(T \rightarrow 0, H \rightarrow \infty)$) permet de préciser le degré d'inversion du spinelle. En effet, selon la théorie du ferrimagnétisme de Néel (1948), à condition qu'une quantité suffisante d'ions magnétiques occupent les sites A et B sont couplés antiparallèlement de sorte que leur moment magnétique résultant est par maille

$$m=[m_A - m_B]$$

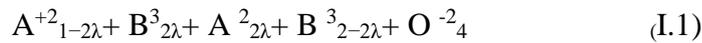
m_A : moment magnétique en valeur absolue des 8 sites A.

m_B : moment magnétique en valeur absolue des 16 sites B.

I.3.les différents types de spinelles.

L'existence au sein du réseau cubique à faces centrées des ions O^{2-} , de sites tétraédriques et octaédriques permet d'envisager des distributions ioniques variables entre ces sites non équivalents. Ces arrangements cationiques peuvent être décrits par un terme appelé degré d'inversion λ . Ce dernier correspond, dans le cas d'un spinelle 2-3 ($A_{II}B_2 III O_4$), au pourcentage d'ions divalents A_{II} placés en sites octaédriques.

La formule d'un tel oxyde s'écrit de la façon suivante (par convention d'écriture, les sites octaédriques sont représentés entre crochets) :



Où λ représente le taux d'inversion ou degré d'inversion ($0 \leq \lambda \leq 0.5$)

I.3.1 Spinelle normal : $\lambda = 0$, A [B2] O4 dans ce cas tous les cations A occupent uniquement les sites tétraédriques.

I.3.2 Spinelle mixte : $0 < \lambda < 0.5$, le spinelle est statistiquement désordonné, ou les cations A et B occupent à la fois les sites tétraédriques et octaédriques tels que la distribution statistiquement aléatoire des cations sur les deux sites cristallographiques.

I.3.3 Spinelle inverse : $\lambda = 0.5$, B [AB] O4, dans ce cas la moitié des cations B occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des cations B ainsi que les cations A occupent les sites octaédriques.

I.4. Le spinelle CdRe2S4

Ces derniers temps, les composés ternaires avec la formule chimique CdRe2S4 ou (Re= Ho, Er) appelés terre rares halogénures spinelle ont créé beaucoup d'intérêt dans la recherche en raison de leurs propriétés optoélectroniques et magnétiques qui s'avère intéressantes.

Cette famille de composés a été préparée et reconnue pour la première fois par Suc how et Semple. Dans certaines études, en ce qui concerne les propriétés électroniques, ces halogénures spinelles ont été signalés comme matériaux isolants avec des valeurs de la largeur de bande égales et supérieure de 2 eV, mettant en évidence leur potentiel pour des dispositifs d'application comme les

LED, photoconducteurs, les cellules solaires photo-électrochimiques et photo catalyse.

Parmi cette famille, le composé CdHo2S4 a été caractérisé d'abord par Fuji et al. Et ils postulaient que c'est une structure spinelle intermédiaire. A l'inverse en utilisant le model diagramme de poudre aux rayons X, le CdHo2S4 est rapporté à cristalliser dans la structure spinelle normale. Figure I.3. Et cette méthode, montre que seulement les composés avec L (lanthanides) = Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y et Sc, donc de plus petit rayon ionique, sont de type spinelle.

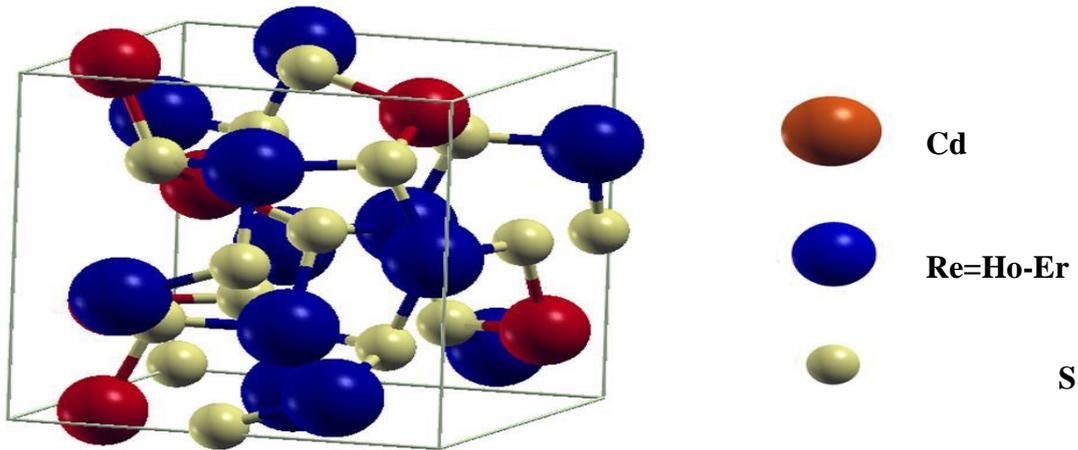


Figure I.5: La structure spinelle de CdRe₂S₄ (Re =Ho, Er).

Quelques années plus tard, B. Dor et al. ont étudié les propriétés structurales et magnétiques du composé CdRe₂S₄ et soulignent la structure vertébrale pour ce matériau et les états du sol ferromagnétiques.

D'autre part, en utilisant la microscopie électronique et de diffraction, Baker et al. ont confirmé la structure spinelle normale CdHo₂S₄ et ont observé une transition de cette structure à la structure Rocksalt à haute température.

De plus, O. Schevciw et al. mesuraient l'absorption optique et suggéraient un gap optique autour de 2,32 eV pour le composé CdHo₂S₄.

Très récemment, les halogénures spinelle CdHo₂S₄ ont été expérimentalement préparés, par l'intermédiaire d'une voie à deux étapes, a montré la signature de la commande magnétique à une température de transition $T_c \approx 0.87$ K

on ce qui concerne le Cadmium-Erbium-Sulfuré CdEr₂S₄ a été obtenu par l'interaction de quantités stœchiométriques de Cd S et Er₂S₃ dans Cs₂+He à 1250°C [7].

I.5. Application AB₂O₄ :

Aujourd'hui, les domaines d'applications visés pour ces matériaux sont beaucoup plus vastes et ne concerne plus uniquement l'industrie de l'éclairage. Ces applications peuvent se classer en plusieurs parties distinctes.

- L'application première des céramiques poly cristallines transparentes concerne le domaine du militaire. Les applications sont nombreuses : dômes de missiles, blindage transparent, fenêtres de caméras, fenêtres de visée « etc. ». Des propriétés mécaniques particulières sont recherchées (résistance à l'abrasion, résistance à l'impact). En effet, si on prend l'exemple

d'un dôme, il constitue la pièce la plus importante d'un missile. Il sert à protéger les détecteurs traquant les cibles à traiter. Outre la transparence aux radiations électromagnétiques dans le domaine désiré (majoritairement infrarouge moyen et lointain). Un dôme de missile doit pouvoir résister aux conditions les plus extrêmes : environnements particuliers (impacts de sable, eau ou glace), chocs thermiques échauffement du dôme du fait du frottement dans l'air.

- **la joaillerie et l'horlogerie de luxe** Les spinelles transparents peuvent également être utilisés pour la joaillerie et l'horlogerie de luxe, dans ce cas seule la transparence dans le domaine de longueurs d'ondes du visible est requise

-**les dispositifs à micro-ondes** Les ferrites sont intensément employées dans les dispositifs à micro-ondes, les têtes d'enregistrement magnétique « etc. ».

-**couches minces** On a maintenant découvert que certains oxydes spinelles de métaux de transition à base de fer sont utilisables sous forme de couches minces comme matériau sensible pour des dispositifs de détection de l'infrarouge et de le convertir en chaleur avec un bon rendement.

-**catalyse** La famille AB_2O_4 est l'une des familles les plus intéressants de composés cristallins qui peuvent trouver des applications en tant que catalyseur, Les caractéristiques physico-chimiques des spinelles telles que leurs compositions, structures, morphologies, défauts, et les substrats ont été rationnellement réglementés par diverses approches. Cette régulation peut produire des spinelles aux activités catalytiques ORR / OER améliorées, qui peuvent accélérer davantage la vitesse, prolonger la durée de vie et réduire la polarisation des piles à combustible, des batteries métal-air et des dispositifs de séparation de l'eau. [6]. Les futures applications des spinelles sont considérées comme étroitement liées aux problèmes environnementaux et énergétiques, qui seront facilitées par le développement de nouvelles espèces avec des préparations précises et des caractérisations avancées. Piles métal-air et séparateurs d'eau. Enfin, les applications magnétiques, optiques, électriques et catalytiques au-delà des REL / ORR sont également abordées. Les futures applications des spinelles sont considérées comme étroitement liées aux problèmes environnementaux et énergétiques, qui seront facilitées par le développement de nouvelles espèces avec des préparations précises et des caractérisations avancées. Piles métal – air et séparateurs d'eau. Enfin, les applications magnétiques, optiques, électriques et catalytiques au-delà des REL / ORR sont également abordées. Les futures applications des spinelles sont considérées

comme étroitement liées aux problèmes environnementaux et énergétiques, qui seront facilitées par le développement de nouvelles espèces avec des préparations précises et des caractérisations avancées.

I.6. Cas particulier CuMn_2O_4 :

Hopcalite a été développé à l'origine sous la forme d'un mélange de 50% de MnO_2 , 30% de CuO , 15% de Co_2O_3 et 5% d' Ag_2O_{13} . Les composants individuels de ce composite sont chacun actifs pour l'oxydation du CO, bien que l'oxyde de cuivre ne soit pas actif à la température ambiante. Le spinelle de CuMn_2O_4 n'a pas produit de changements morphologiques, les ions Cu^{2+} est situé dans les sites tétraédriques et Mn^{3+} dans les sites octaédriques.

Symbole	Élément	Poids atomique	Les atomes	Masse pour cent
Cu	Cuivre	63.546	1	26.7653%
Mn	Manganèse	54.938045	2	46.2793%
O	Oxygène	15.9994	4	26.9555%

Tableau I.2: Composition élémentaire de CuMn_2O_4

I.6.1. Propriétés de CuMn_2O_4

I.6.1.1. Propriétés structurales

La structure spinelle a été mise en évidence pour la première fois par Bragg pour le système CuMn_2O_4 . Elle peut être décrite comme un arrangement cubique à faces centrées d'anions O^{2-} . Le groupe d'espace du réseau cristallin est Fd-m. Il avait une structure cubique tétragonale et une taille cristalline de CuMn_2O_4 était d'environ 85nm. Du point de vue structural, la maille élémentaire de formule générale « $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ », contient 32 anions O^{2-} qui délimitent 64 sites tétraédriques (notés A) et 32 sites octaédriques (notés B) occupés respectivement au huitième et à moitié par les cations métalliques et qui correspond à 8 unités formulaires AB_2O_4 par maille élémentaire (**Fig. 05**)

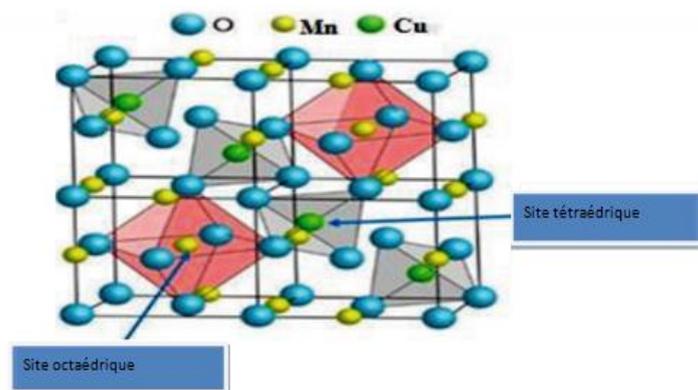


Figure I.6 : Vue schématique de la structure du spinelle CuMn_2O_4

I.6.1.2. Propriétés physicochimies :

La facilité de fabrication et des propriétés catalytiques et thermistives intéressantes, ayant une valence flexible dans $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$ et $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$, donnant lieu à ses propriétés particulières [8]. La mandanite de cuivre spinelle, CuMn_2O_4 , est largement utilisée comme matériau pour les thermistances à coefficient de température négatif (NTC) La température de fusion de CuMn_2O_4 était à $1000\text{C}^\circ < T < 1200\text{C}^\circ$. Le tableau suivant représente l'information basique de CuMn_2O_4

Formule	CuMn_2O_4
Nom	Copper di manganèse(III) tetraoxide Oxyde de Cuivre-Manganèse (Hopcalite)
Nombres de l'élément	3
Nombres des sites	14
Volume	154.31816 \AA^3
Densité	5.10950 g/cm^3
Origine	Matériau fabriqué
Couleur	Vert foncé
Moment magnétique final	$7.000 \mu_B$
Energie de formation / Atome	$-1,682 \text{ eV}$

Groupe de points	m 3 m
Groupe spatial	Fd3m

Tableau I.3: L'information basique de CuMn_2O_4

I.6.2. Applications

CuMn_2O_4 ont été utilisés pour l'oxydation ambiante du CO, en particulier dans les industries minières [8,9]. Sont utilisés pour la purification de l'air respirable, la purification de l'air émis et la purification de l'air de procédé. Cette société a indiqué que :

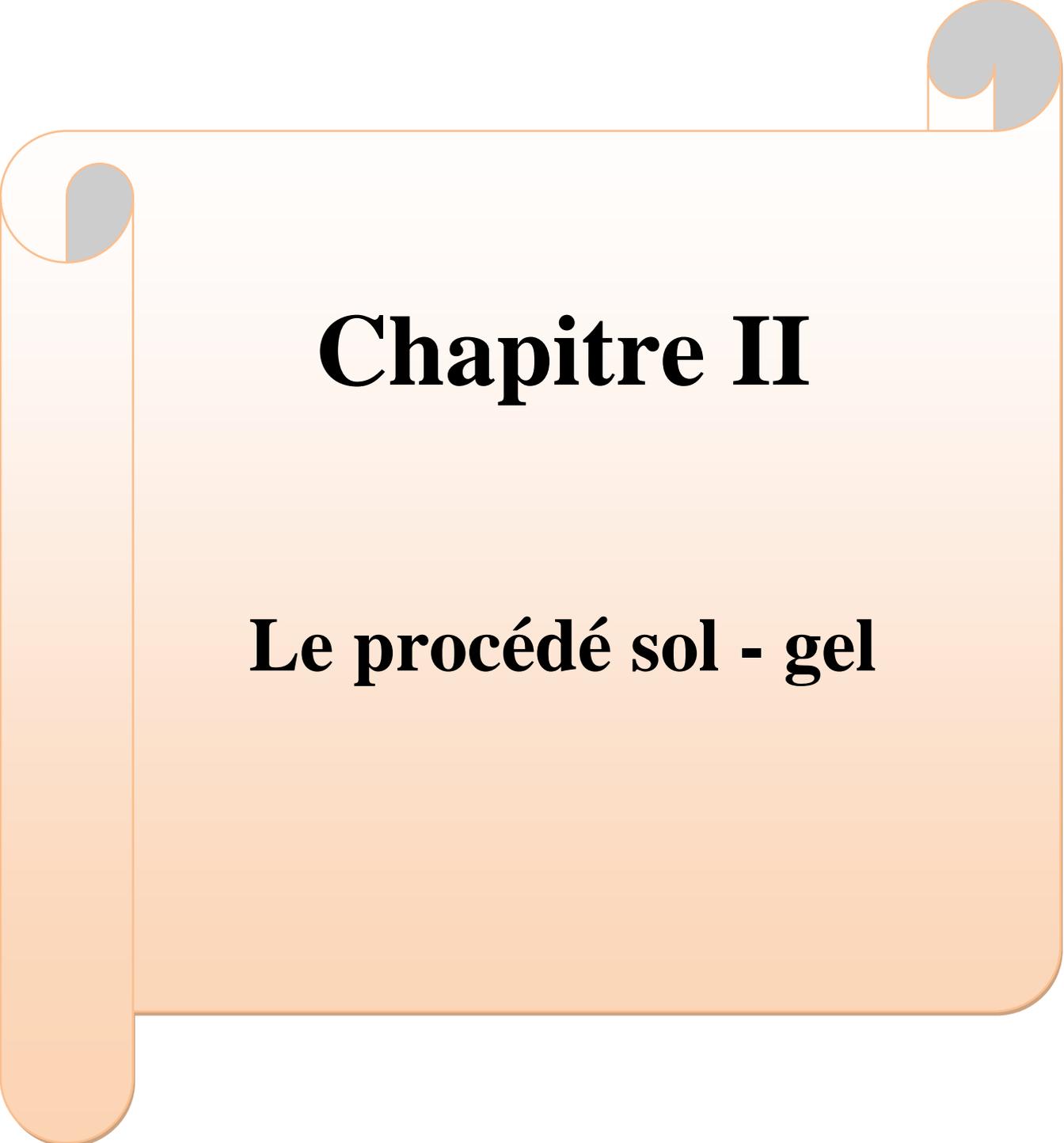
- Les catalyseurs mentionnés peuvent être utilisés en tant que matériaux pour éliminer le monoxyde de carbone mortel de sources d'air comprimé respirable. Il prévoit également l'élimination du monoxyde de carbone dans les respirateurs / masques anti-effraction, ainsi que dans la production de certains gaz de grande pureté tels que l'azote, l'oxygène et l'argon.
- L'utilisation de matériaux à base de hopcalite a permis de détruire efficacement l'ozone émis par diverses émissions de gaz d'échappement, en convertissant l'ozone toxique en oxygène.
- Ces matériaux ont entraîné une destruction efficace des composés organiques volatils (COV) tels que les solvants de flexographie et de rotogravure, à des températures considérablement inférieures à celles requises pour les catalyseurs à base de métaux précieux. Le système Cu- Mn-O est utilisé pour détruire efficacement les émissions d'oxyde d'éthylène résultant de la stérilisation du matériel et des fournitures médicales. De plus, le catalyseur convertit l'oxyde d'éthylène toxique à basses températures en dioxyde de carbone et en eau.
- Dans les nouvelles sources d'énergie L'approvisionnement illimité en énergie basée sur les combustibles fossiles non renouvelables et les dommages environnementaux causés par l'utilisation excessive de sources d'énergies combustibles sont parmi les problèmes auxquels le monde fait face aujourd'hui. En particulier, les centrales électriques au charbon et au gaz naturel produisant respectivement, 25% et 6% du total des États- Unis. Contrairement aux systèmes d'alimentation traditionnels, les technologies utilisant des sources d'énergie renouvelables produisent très peu d'émissions nocives.

Énergie solaire Parmi les différentes formes d'énergie renouvelable, l'énergie solaire représente une vaste ressource pour la génération d'énergie propre et durable. Alors que le

gaz naturel émet de 0,6 à 2 litres de carbone équivalents de dioxyde par kilowatt- heure (CO₂E / kWh), l'énergie solaire émet seulement 0,02 à 0,04 livres de CO₂E / kWh [10].

Bibliographie du chapitre I:

- [1] Karima Belakroum "Magnétisme et structure dans le système spinelle $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ ($1.003y31.30$) : frustration et comportement verre de spin " thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, année 2009.
- [2] Toufic Jean Daou" Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques" thèse de doctorat, l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I, année 2007.
- [3] Ouramdane" Propriétés structurales et magnétique de nanoparticules et nanostructures de ferrites de zinc : ZnFe_2O_4 ", thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, année 2013.
- [4] Sylvain Hallynck" Elaboration et caractérisations de composites chargés en ferrite spinelle à morphologie contrôlée pour utilisations micro-ondes" thèse de doctorat, Université Strasbourg I – louis pasteur, année 2005.
- [5] Anne Le Nestour " Corrélation structure –propriétés d'absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes a base de zinc type spinelle et wurtzite " thèse de doctorat, L'universite Bordeaux 1, année 2006.
- [6] P. G.Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, H.Ishibashi, C. H. Chen, R. M. Ibberson, Y.Koyama, Y-S. Hor, V . Kiryukhin & S-W. Cheong, Nature (London) 416, 155 (2002).
- [7] Suhnoune Derradj , etude de l influence des condition des synthèse sur les proprietes de oxydes de la structure spinelle NiFe_3O_4 , (2014-2015) , (24-25).
- [8] Y.C. Liao, C.H. Du, F. Xu, M.J. Wang, C. Wu, Y.Y. Hsu & M.K. Wu, Physica C 369–371 (2004)
- [9] N. Buttgen et al, New J. Phys.61, 191 (2004).
- [10] R. W. Cahn & P. Haasen, E. J. Kramer –Materials Science and Technology- Vol.3B, Ed. VCH (1994).



Chapitre II

Le procédé sol - gel

II : Généralités sur le procédé sol – gel :

II .1. Généralités sur les méthodes de synthèse :

L'essor de la chimie douce peut être expliqué comme un phénomène découlant de la crise de l'énergie de 1974 durant laquelle les scientifiques ont cherché à diminuer les coûts énergétiques d'élaboration des matériaux. Le développement de cette technique plus sophistiquée que la voie céramique traditionnelle, n'a été possible que grâce au développement d'outils analytiques performants permettant des investigations locales telles que : la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à haute résolution (HRTEM).

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électro catalytiques des oxydes mixtes (spinelles, pérovskites, pyrochlores...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse.

II.1.1. Méthode sol gel :

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». 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 l'aggravation.

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable.

Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals.

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel). La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. Il existe deux voies de synthèse sol-gel :

***Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates...) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.

***Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'al oxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-O-H puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-OM.

Les matériaux préparés par cette méthode présentent une grande pureté chimique, une très bonne homogénéité, une haute densité, de grande surface spécifique. La taille de grain peut être inférieure à 10 nm [1] et des températures d'élaboration faibles.

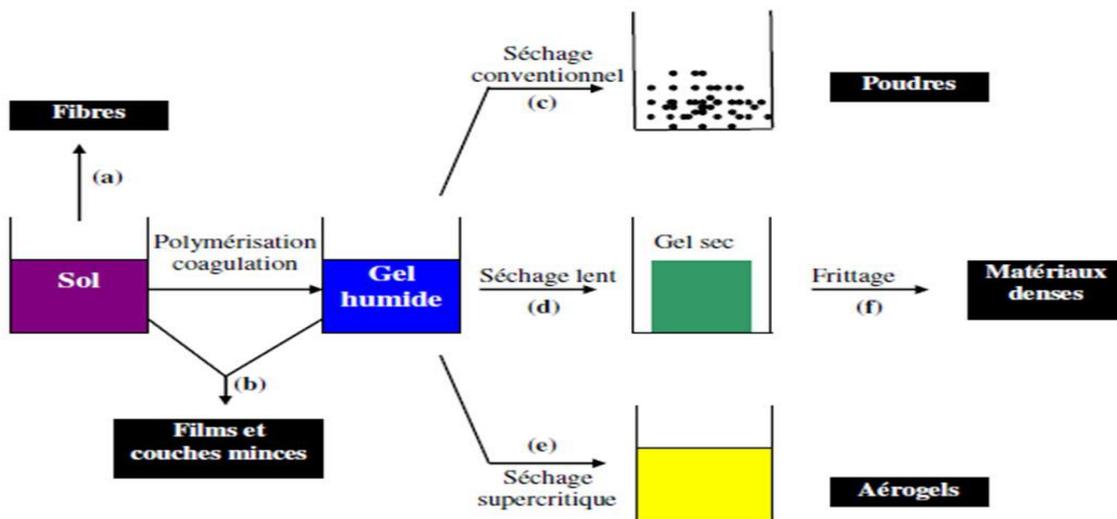


Figure II. 1 Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel [2].

II.1.2. La Co-précipitation :

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition de précurseurs, micro émulsion, sol-gel...), la Co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [6]. Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, 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 mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés de ses oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte 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.

II.2. Synthèse par réaction à l'état solide :

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide.

Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [7-8] :

- 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
- inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée

II .3. Le procédé sol - gel

II.3.1. Méthode de préparation

La réduction du volume de petites particules par rapport au matériau massif confère aux nanoparticules des propriétés singulières, notamment magnétiques, optiques ou catalytiques. Le but recherché est d'obtenir des électrodes de grande surface spécifique, présentant une bonne conductivité électrique et une stabilité importante. Deux procédés généraux de préparation d'oxydes à valences mixtes se distinguent :

- ✓ Synthèse directe par inter-diffusion : cela se fait généralement à haute température, dans un mélange stœchiométrique d'oxydes à valences mixtes stables à ces températures.
- ✓ Décomposition de sels métalliques, ou les complexes mixtes obtenus peuvent montrer des structures non stœchiométriques.

Dans ce travail, nous avons préparés les deux échantillons par le deuxième processus mentionné ci-dessous [9].

II.3.2. La voie sol-gel

Le procédé sol-gel est apparu un peu avant le 20^{ème} siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique des verres. Il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température [10].

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrivit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel ôtait né 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 le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 [11].

La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (i.e. le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (i.e. le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial. On peut distinguer deux types principaux de précurseurs chimiques : des sels métalliques ou des al oxydés.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts encoches minces qu'il trouve sa principale application [12].

II.3.3. Définitions

Le procédé sol-gel est une voie de synthèse des poudres dans laquelle un ou plusieurs éléments sont utilisés sous forme de sol et/ou gel dans le but d'obtenir un solide homogène, généralement amorphe.

L'état « sol » Le sol est défini comme étant une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Afin que les particules solides plus denses restent dispersées dans le liquide, il est nécessaire que leur taille soit suffisamment petite pour quelles forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Les particules colloïdales sont décrites

comme étant des particules solides ayant un diamètre compris entre 10 et 100 Å contenant chacune 103 à 109 atomes.

L'état « gel » Le gel est un réseau amorphe, rigide interconnecté contenant des pores submicroniques. Il existe deux types de gel :

✓ **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. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques. Les gels colloïdaux, qui sont obtenus par déstabilisation de PH de sol.

✓ **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'oxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [13]. Les gels polymériques obtenus par gélification d'un sol. Ce dernier type de gel, utilise, des alcoolats métalliques de formules générales $M(OR)_n$ ou M est l'élément métallique et R est le groupement alkyl. Ce procédé met en jeu des réactions de polymérisation inorganiques. Suivant leur mode de préparation et séchage, les gels prennent différents noms :

-**Xérogel**: gel obtenu par évaporation du solvant par un traitement thermique à pression atmosphérique ; il est nommé aussi hydrogel.

-**Aérogel** : gel dont le solvant a été évacué dans des conditions hypercritiques dans un autoclave.

Les deux voies, suivies pour arriver aux gels sont données dans la (figure I.9) :

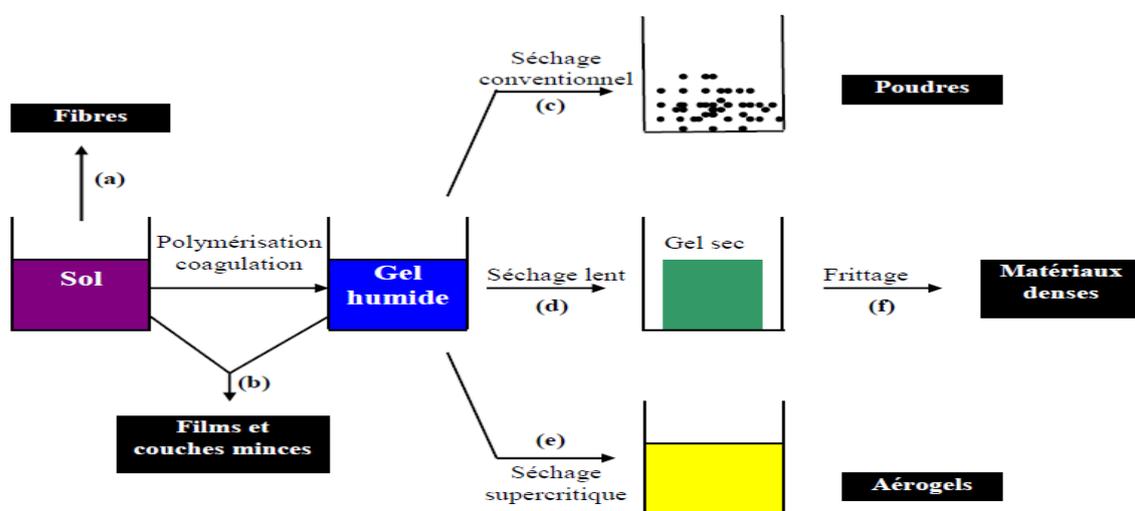


Figure II.2: Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel.

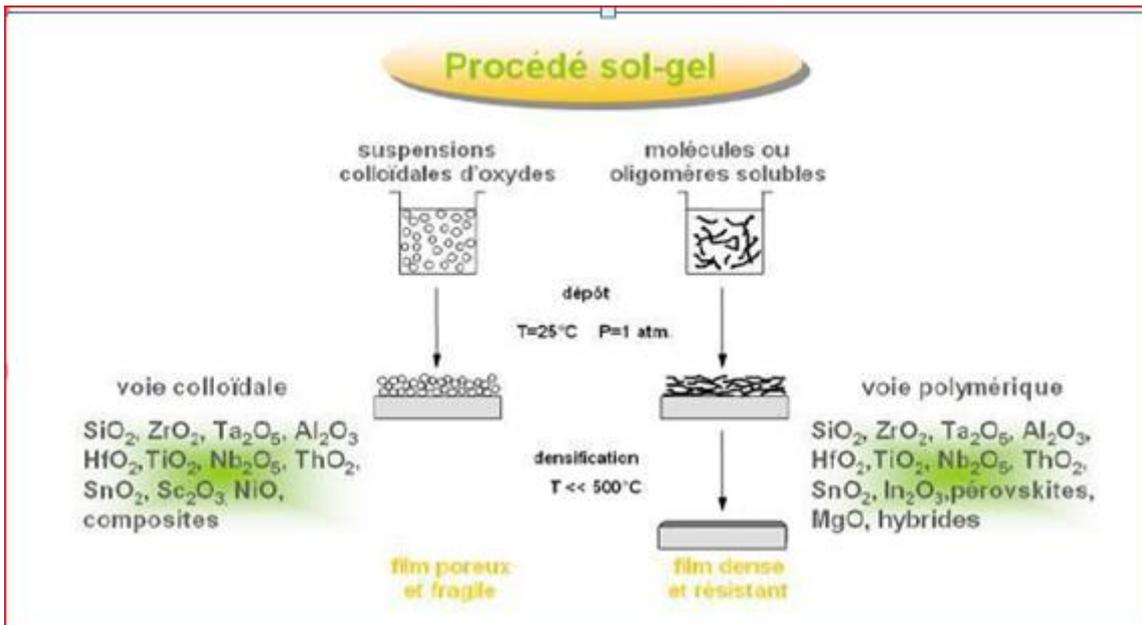


Figure II.3: Procédé sol gel

- La gélification

La gélification est la transformation du sol en un gel colloïdal (ou polymérique) en passant par le point de gélification. A ce point, le mouvement des particules est empêché par les interactions du champ électrique et le système se fige. Pratiquement, ce point correspond à une transformation brutale d'un sol visqueux en un solide : le gel.

II.3.4. Principe

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'oxydes métalliques, tels que les oxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ...etc. L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

II.3.5. Mécanisme réactionnel

Le procédé sol-gel met en jeu des réactions de polymérisation inorganiques. Un réseau macromoléculaire d'oxyde peut être obtenu via l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires. On prendra comme exemple des oxydes qui sont les précurseurs les plus souvent utilisés :

a) **L'hydrolyse** : L'hydrolyse de l'alcoxyde est réalisable en présence de l'eau ou un mélange eau/alcool, entraînant ainsi la formation d'un groupement hydroxyle M-OH :

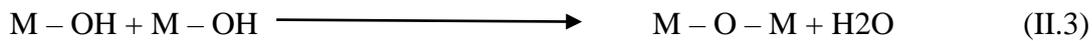


b) **Condensation** : Elle donne lieu à trois mécanismes compétitifs :

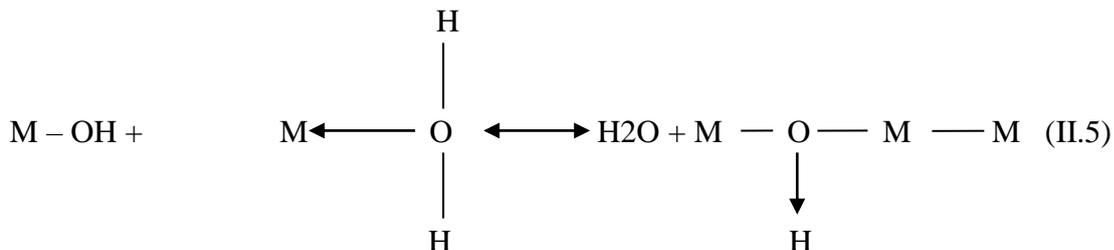
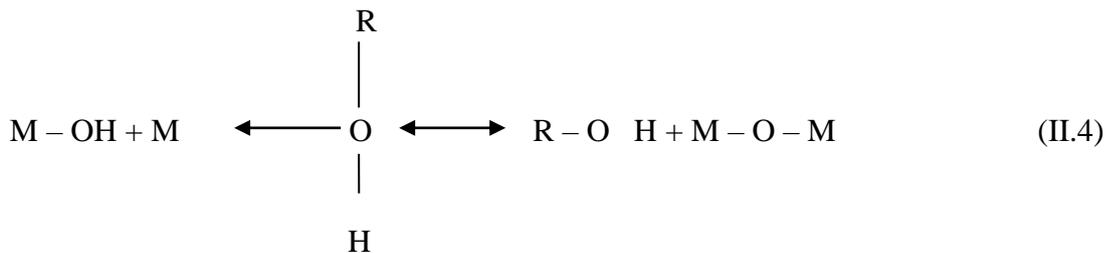
- **Alcoxolation**: Formation d'un groupe oxo pontant avec l'élimination d'une molécule d'alcool.



- **Oxolation**: Formation de ponts d'oxygène et élimination d'une molécule d'eau (H₂O)



- **Olation**: formation de pont hydroxo. Elimination soit d'une molécule de solvant (Alcool R-OH) ou de l'eau (H₂O).



La structure et la morphologie de l'oxyde résultant dépendent fortement de la contribution de charge réaction. Elles interviennent simultanément et leurs cinétiques sont influencées par de nombreux facteurs, notamment la nature du précurseur, solvant, concentration en alcoolat et quantité d'eau utilisée [14].

II.3.6. Avantages et inconvénients

II.3.6.1. Avantages et inconvénients du procédé sol gel

- ✓ Obtention des poudres fines.
- ✓ Une meilleure homogénéité chimique du système.

- ✓ Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- ✓ Les pertes par évaporation sont minimisées, ainsi que la pollution de l'air.
- ✓ Formation des films de verre et de céramiques utilisables en microélectronique.
- ✓ La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basse en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- ✓ Facile à mettre en œuvre et les équipements nécessaires pour la synthèse sont disponibles.
- ✓ Obtention des couches de grandes surfaces et possibilité d'effectuer des dépôts sur des substrats de géométrie complexe et permet de contrôler l'épaisseur et l'homogénéité d'épaisseur.
- ✓ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- ✓ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organe-minéraux (véritables nano composites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération
- ✓ Réalisation de dépôt multi-composant en une seule opération

Malgré ces avantages, la technique sol gel a les inconvénients suivants :

- ✓ Maitrise délicate du procédé.
- ✓ La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours voire des mois).
- ✓ Un très grand retrait du gel lors du traitement thermique
- ✓ La présence de fissures durant le séchage des gels dans le cas des dépôts de couches minces, et pour cette raison, un séchage hypercritique est recommandée.
- ✓ Cout des précurseurs des précurseurs relativement élevé [15].

La méthode sol gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les capteurs, les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [9].

II.4. Applications

Les rétroviseurs commercialisés en 1959 par la firme allemande Schott Glaswerke [16] furent suivis de beaucoup d'autres produits, en particulier des revêtements antireflets qui améliorent les propriétés optiques des vitrages pour le bâtiment. Des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques sont maintenant produits par plusieurs fabricants de téléviseurs. Les applications des matériaux sols-gels sont nombreuses.

Comme la chimie sol-gel constitue une méthode « douce » d'élaboration des verres, la principale utilisation concerne la production de fines couches de verre de composition variée.

Dans la synthèse classique des verres, les précurseurs doivent être fondus, et afin d'obtenir une bonne homogénéité des mélanges, des températures jusqu'à 1400 °C sont fréquemment requises. Grâce au procédé sol-gel, du fait que le mélange est déjà réalisé à l'échelle moléculaire, des températures de l'ordre de 600 à 900 °C sont suffisantes, ce qui permet d'économiser de l'énergie. De plus, on peut obtenir des dépôts uniformes sans fusion. On peut ainsi préparer des verres à haut indice de réfraction à partir de mélanges

D'al oxydes de silicium et d'al oxydes de titane ou zirconium, avec la capacité d'atteindre l'indice désiré par un ajustement précis de la composition du mélange. Des fenêtres semi-transparentes de diverses couleurs (vert, or, ...) sont par exemple fabriquées de cette manière.

II.4.1. Couches minces

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ces principaux avantages sont la simplicité, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multicouches.

Les principales applications des revêtements sol-gel ont pour objet la modification des propriétés optiques : coloration, antireflet, absorption des UV, pouvoir réfléchissant, contraste

des écrans cathodiques< La tendance actuelle pour créer de nouveaux produits verriers, avec de nouvelles fonctionnalités, et de modifier la surface du verre par un dépôt plutôt que de changer sa composition. Le procédé sol-gel permet de réaliser des films colorés transparents ou opaques qui trouvent des applications dans les lampes halogènes, les verres automobiles ou encore les bouteilles [17] [18].



Figure II. 4. Verre de vitre avec un revêtement sol-gel poreux anti-réflexion en bas et sans revêtement en haut

II.4.2. Les limites du procédé sol-gel

- ✓ Coût des précurseurs al oxydes élevé,
- ✓ Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

Les procédés sol-gel ne sont évidemment pas compétitifs pour la production de forts tonnages de verre. Cependant, ils peuvent trouver des créneaux intéressants pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée. En particulier, l'élaboration de couches minces à propriétés mécanique ou climatique, électrique ou électronique, magnétique ou optique, est sûrement la voie la plus prometteuse pour l'émancipation d'un tel procédé dans la mesure où les inconvénients cités sont alors minimisés. La plupart des développements industriels concernent aujourd'hui le dépôt de revêtements et l'élaboration de verres Organe-minéraux [19].

Bibliographie du chapitre II:

- [1] M. Yoshimura, J. Livage, J. Material Research Society Bulletin, 25 (2000) 12.
- [2] Sébastien Sallard, PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan (2004)
- [3] J. D. Mackenzie. (Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites), edited by L. L. HENCH and ULRICH (Wiley, New York, 1984).
- [4] C. R. CHO, M. S. JANG, S. Y. JEONG, Y. B. KIM. Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 1085-1092,
- [5] F. SOARES-CARVALHO, Thèse de doctorat, université de Limoges, n° 23, 1996.
- [6] M. Muhammed, Y. Zhang, S. Andersson, Applied Catalysis B: Environmental 6 (1995) 325-337.
- [7] L. Smart et E. Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997)
- [8] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002)
- [9] IDIRI Naima "Elaboration d'électrodes modifiées à base des nanoparticules Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄ dans une matrice de polypyrrole" Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, année 2011.
- [10] Romain Bachelet "Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt", thèse de doctorat, Université de Limoges, année 2006.
- [11] Dossier Technique "Le Procédé Sol-Gel", Rescoll centre de technologie année 2006.
- [12] J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, 1990.
- [13] W-S. Yoon, C.P. Grey, M. Balasubramanian, X.-Q. Yang, and J. McBreen, Chemistry of Materials, vol. 15, n° 16, (2003) pp. 3161–3169
- [14] J. Cho and G. Kim, Electrochemical Solid-State Letters, 2 (1999) 253.

Bibliographie du chapitre II:

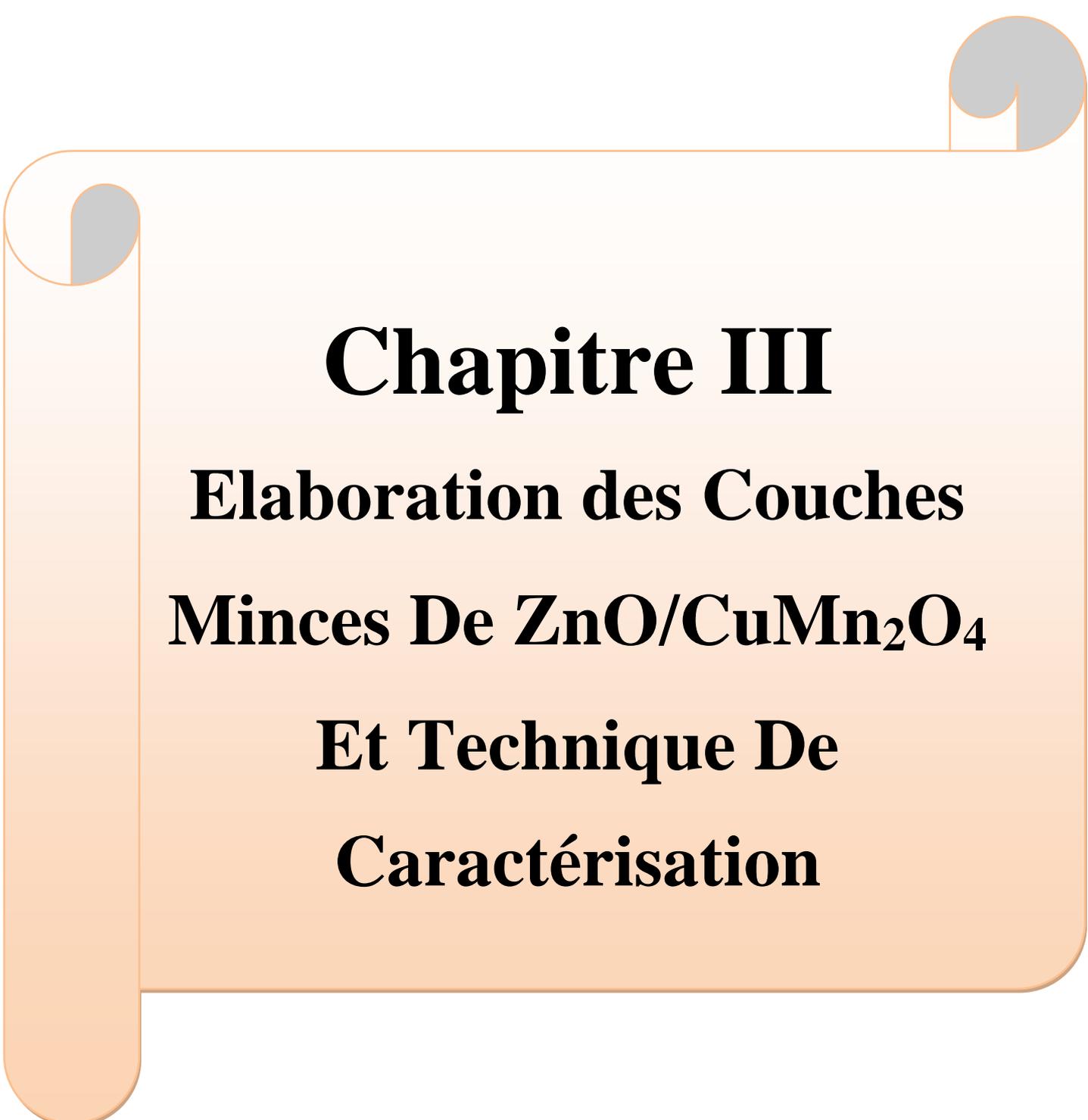
[15] F.SOARES-CARVALMO, Thèse de doctorat, Université de Limoges, n°.23, 1996.

[16] Benyahia Sabrina et Aoumer khaldia , Synthèse et caractérisation des couches minces d'oxydes d'étain SnO₂ dopé fluor (F) par procédé Sol-Gel.

[17] RESCOLL Centre Technologique.

[18] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides – Brasov (2003).

[19] H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapour Deposition (Norwich, NY NoyesPublications,1999).



Chapitre III
Elaboration des Couches
Minces De ZnO/CuMn₂O₄
Et Technique De
Caractérisation

Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons élaborée des couches minces de ZnO/CuMn₂O₄ par voie sol-gel et nous avons choisi le procédé Dip-coating ou trempage-retrait nous décrivons aussi les diverses méthodes adoptes pour les caractérisations de leurs propriétés optiques et électriques.

III-1-Préparation de la solution de trempage par la méthode sol-gel :

- Des catalyseurs à base d'oxydes mixtes ont été préparés par un procédé sol-gel d'acide citrique avec des quantités appropriées de nitrates de Cu et Mn en tant que précurseurs.
- Du nitrate de cuivre et du nitrate de manganèse ont été mélangés dans des rapports molaires appropriés dans un volume approprié d'eau distillée pour obtenir une solution transparente (concentration de 1,0 mol / L en ions métalliques).
- Ensuite, de l'acide citrique équimolaire aux nitrates métalliques a été ajouté à la solution de nitrate.
- La solution résultante a été agitée et séchée à 110°C pendant une nuit pour former un gel solide.
- Ce gel a ensuite été calciné à 500°C pendant 3 heures.

III-1-1 Protocole 1 :

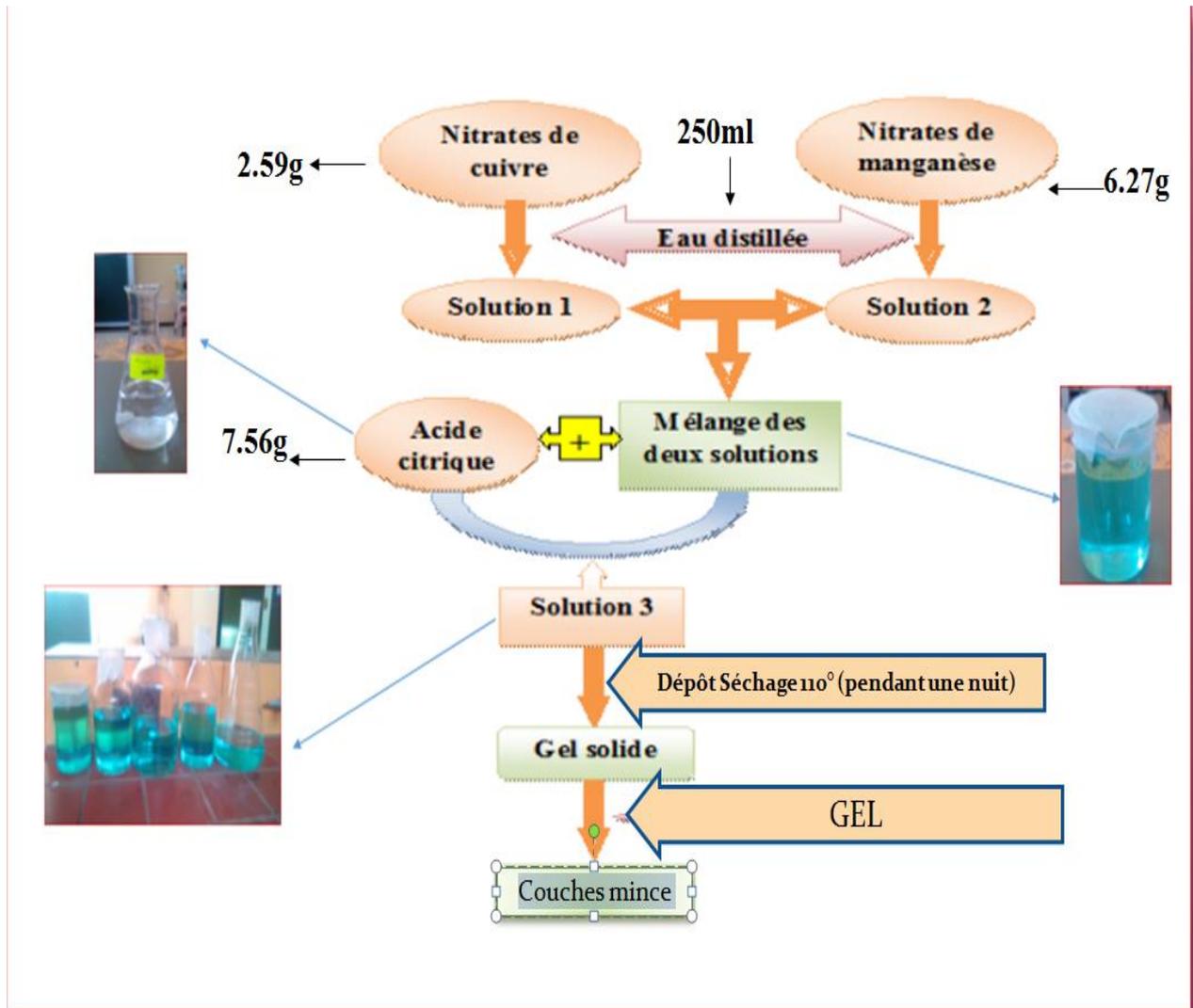


Figure III.1 : Protocole d'élaboration des couches minces de CuMn₂O₄ non dopées

Les quantités du protocole 1 : La solution est préparée 5 fois :

- Nitrate de cuivre : 2.59 g
- Nitrate de manganèse : 6.27 g
- Eau distillée : 250 ml
- Acide citrique : 7.56 g

III.1.2 Protocole 2 :

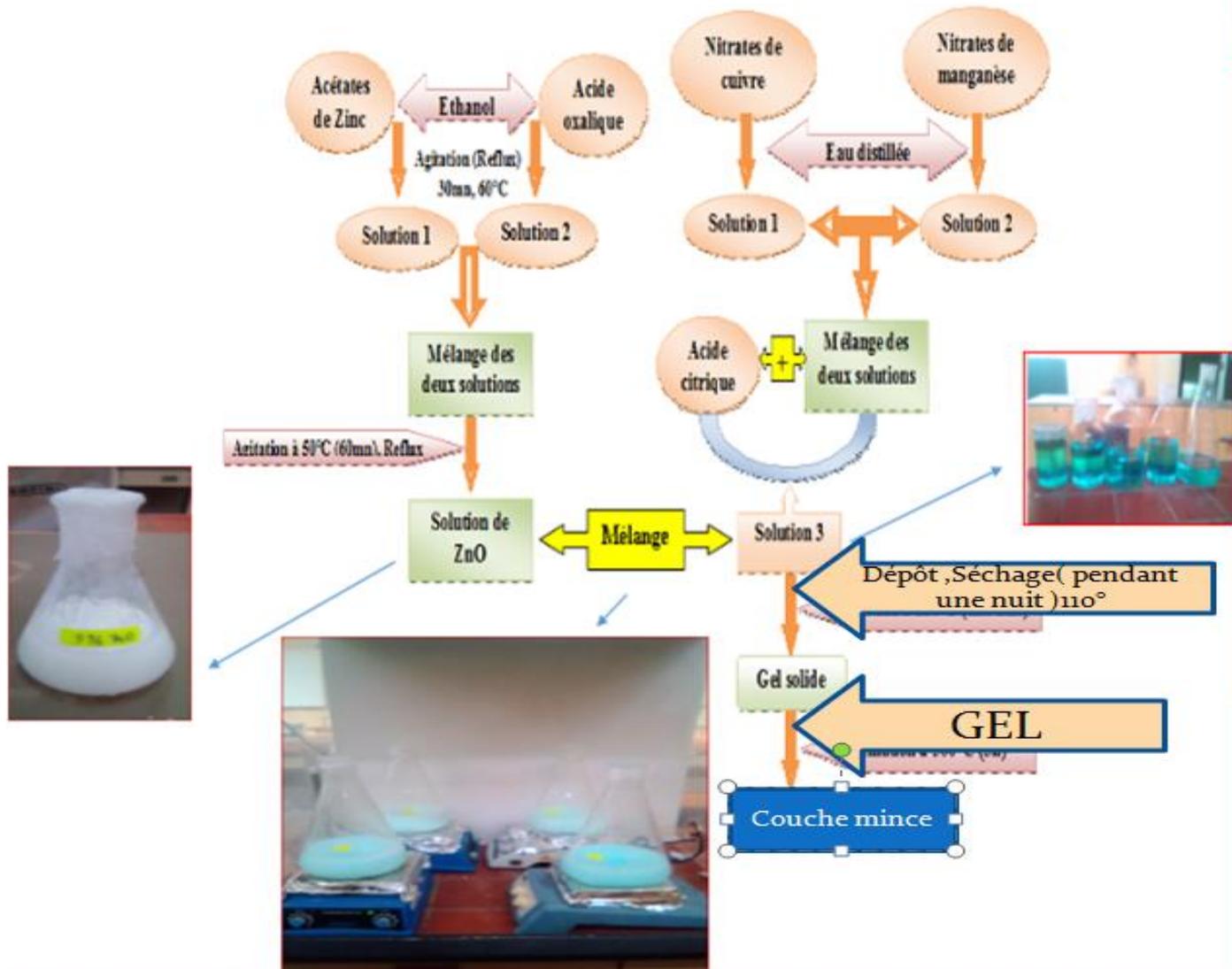


Figure III.2 : Protocole d'élaboration des couches minces de CuMn₂O₄ dopés au ZnO

Les quantités du protocole 2 :

Dopages (%)	Acétates de zinc (g)	Ethanol (ml)	Acide oxaliques (g)	Ethanol
5	1.51g	42ml	1.73g	28ml
10	3.02g	84ml	3.46g	56ml
15	4.53g	126ml	5.19g	84ml

Tableau III.1 : Les quantités d'acétates de zinc, d'éthanol et d'acide oxalique.

III.1.3 Choix et préparation des substrats :

Le choix des substrats est dicté par les points suivants :

- L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits.
- Les propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués.

III.1.3.1-Les substrats de verre :

Le verre c'est un matériau amorphe très utilisé dans le domaine optique mais aussi dans le domaine de la haute technologie. Ses emplois sont variés donnant lieu à une production très importante. Des lames de verre, dont l'indice de réfraction est de 1.513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm, ont été utilisées comme substrats qui sont mieux adaptés à la caractérisation optique des couches élaborées. Leur température de ramollissement est de 500°C.

III.1.3.2 Les substrats de silicium :

Les substrats de silicium sont adaptés pour la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, ou une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'adsorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures plus élevées.

III-1-3-3 Nettoyage des substrats :

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Leurs nettoyages sont donc une étape très importante car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées. Pour effectuer l'étude des couches minces, nous avons utilisé des substrats en verre et en silicium. Pour cela, les substrats avant leur trempage dans la solution il est indispensable de passer ces derniers au

nettoyage car leurs caractérisations sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le nettoyage de la surface des substrats se fait comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Immersion dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 20 minutes à la température ambiante.
- Rinçage à trichloréthylène pendant 20 min.
- Rinçage à l'acétone pendant 20 min.
- Lavage dans méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'ultrason (figure III.3)
- Nettoyage et séchage à l'aide d'un séchoir et au papier Josephson .



Figure III.3 : Le bain à ultrason utilisé.

III.2. Dépôt des couches minces par la méthode « Dip-Coating »

Pour notre travail expérimental, le dépôt des films obtenus à partir des protocoles 1 et 2 ont on été effectués à l'aide du dispositif trempage - retrait (Dip-coating) représenté sur

La figure III.4:



Figure

III.4: Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating).

Les substrats (plaquettes de verre en Pyrex) étaient lavés, séchés et plongés dans la solution, puis retirés lentement du récipient à une vitesse de 50 mm/min.

Le processus de traction est l'un des facteurs les plus importants dictant les caractéristiques de la couche, autant d'échange se produisent entre la phase liquide et l'atmosphère. Par conséquent, la commande énergétique de l'atmosphère entourant l'échantillon semble être nécessaire ; le travail a été effectué dans une salle propre et les paramètres environnants étaient fixés, à l'exception du rapport du taux d'humidité relatif qui joue un rôle important dans la réaction d'hydrolyse.

Pour concrétiser ces conditions, on a installé une chambre hermétique en plexiglas pour contrôler l'atmosphère et pour empêcher n'importe quel effet indésirable de convection d'air autour du film pendant la phase de retrait de l'échantillon de la solution. L'échantillon suspendu par une pince est retiré de la solution à l'aide d'un moteur à courant continu.

Le pourcentage d'humidité a été mesuré dans la chambre avec un hygromètre qui varié entre

0 et 100% selon le climat. L'opération « Dip-coating » est effectuée sur des plaques en pyrex (1 mm d'épaisseur, 3.5 cm de longueur et 2.5 cm de largeur) avec un taux d'humidité de 35%.

Les plaques de pyrex sont plongées puis tirées une seule fois de la solution préparée afin d'obtenir un dépôt monocouche. Une fois le substrat est immergé, on le laisse pendant deux minutes se stabiliser à la surface du liquide et on le remonte à une vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon, ces dernières sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile pendant 3 minutes hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en verre (pyrex), ce qui évite la contamination des couches par les poussières extérieures et ce qui permet éventuellement l'injection de gaz lors du tirage, notamment de l'air sec, pour favoriser l'évaporation des solvants les plus volatils et pour contrôler l'humidité. Pour chaque échantillon, les films de gel d'oxyde, étaient séchés à 100°C pendant 15 min et soumis ensuite à un recuit à 500°C pendant 15 min.

Les différentes étapes de la formation d'une couche mince sont illustrées sur la Figure III.5. Le substrat est situé au-dessus du récipient contenant la solution (1). Puis il est immergé dans le liquide (1). On suspend l'échantillon pendant 2 minutes pour la stabilisation, après on remonte le substrat, le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (3). Le film mince de CuMn₂O₄ est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (4).

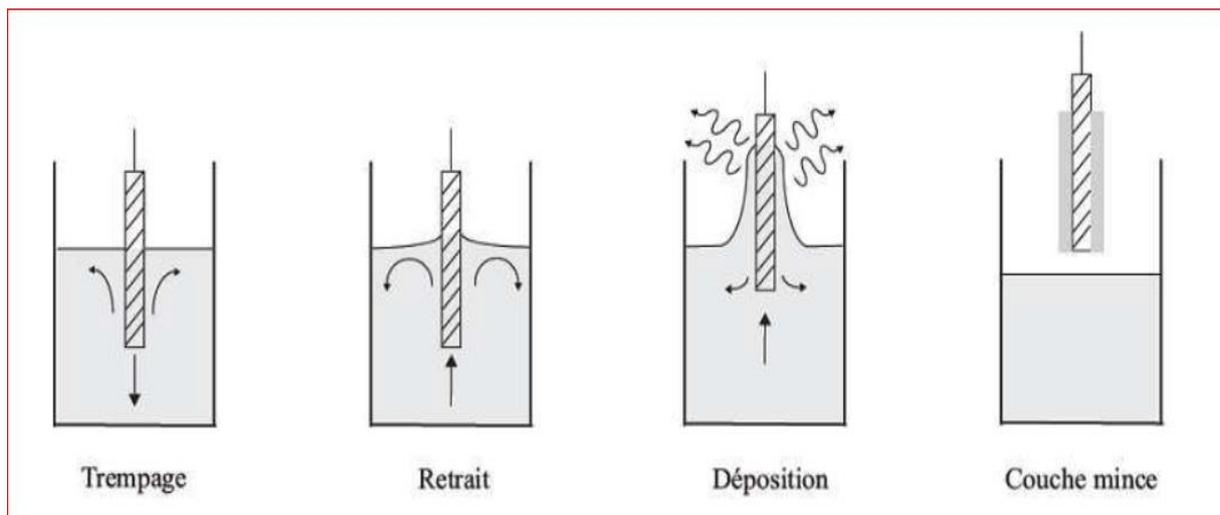


Figure III.5 : Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la technique trempage-Tirage.

III.3. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées :

Nous présenterons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces de CuMn₂O₄ non dopée et dopées oxyde de zinc. Nous étudions en particulier les caractérisations structurales, optiques et électriques de ces échantillons.

III.3.1 Diffraction des rayons X :

L'analyse non destructive d'échantillons cristallisés par la diffraction des rayons X est une méthode puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques. Elle est surtout utilisée pour déterminer, à partir d'échantillons mono ou poly cristallins, les structures des cristaux. L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite, diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Le principe sur lequel repose la diffraction des rayons X est la loi de Bragg [1] :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{III. 1})$$

Où :

d : est la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l).

λ: la longueur d'onde du rayonnement diffracté.

n : nombre entier.

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin. Les intensités des raies diffractées apparaissent sur les diagrammes de diffraction. Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique, car les positions des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée par son "empreinte" caractéristique, sauf exception très rare, deux phases distinctes ont des diffractogrammes différents. L'identification des phases est relativement simple dans le cas d'une seule phase à déterminer. Celle-ci se complique en présence de plusieurs phases et, de surcroît, si des superpositions de raies apparaissent [2].

Puisque les échantillons ont un volume suffisant, il est préférable pour l'obtention d'un diagramme significatif d'utiliser la méthode à focalisation de Bragg Brentano. Cette méthode en faisant intervenir un monochromateur avant l'échantillon et une plus grande surface de grains, produit plus facilement des raies de diffraction fines et continues. La surface plane d'un échantillon pulvérulent étant généralement obtenue par pressage, il existe toujours un risque d'orientation privilégiée des grains. On peut améliorer la continuité des raies en faisant tourner les

échantillons, de façon à présenter successivement en position de réflexion les divers cristaux composant la poudre [3].

Le diffractomètre utilisé est de type Philips PW1830 X-ray du laboratoire de Chimie des Polymères à l'Université de Tairret Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

La source de rayons X est produite par une anticathode de cuivre et alimentée par un générateur fonctionnant sous 40 KV et 20 mA. Le faisceau à la sortie du tube diverge sous un angle de 6°.

La radiation CuK α est séparée au moyen d'un monochromateur de germanium ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Les spectres de diffractions des échantillons sont enregistrés sur un domaine angulaire de 15 à 65° avec un pas de 0.008 à 0.02° pendant un temps de comptage de 0.03 à 1 seconde. L'identification des phases existantes (dépouillement des spectres) est effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à ceux de la banque de donnée ICDD (International Center for Diffraction Data).



Figure III.6: Diffractomètre Philips PW1830 X-ray

III.3.2 Spectroscopie UV Visible :

La qualité optique des couches minces de CuMn₂O₄dopées et non dopée, déposées sur des substrats transparents, ainsi que l'épaisseur de ces couches, ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission. La spectrométrie UV-Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique de la matière dans une gamme d'excitation

lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm). Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure.

Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchi par le matériau, lesquelles sont notamment responsables de la couleur des objets. Dans le cas de matériaux déposés en couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise être fléchi sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air.

La position et l'amplitude des franges d'interférences résultantes étant caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces analysées, elles permettent la détermination de ces grandeurs en exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'indice de réfraction et la porosité.

Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC) présenté sur le schéma de la figure (III.7), dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure III.8.



Figure III.7: Schéma de spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV1650 PC).

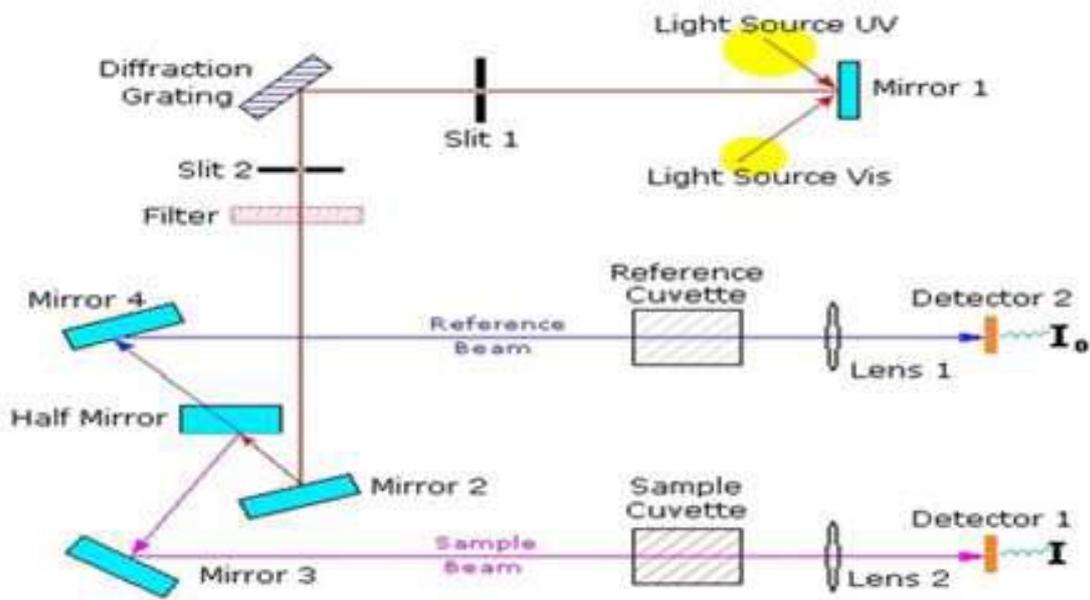


Figure III.8: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

III.3.3 Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules.

En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400 disponible au Laboratoire de Génie Physique - Université Ibn-Khaldoun -Tiaret, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}]$.



Figure III. 9: Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400.

III.3.4 Spectroscopie d'impédance complexe (SI) :

III.3.4.1 Principe de la spectroscopie d'impédance complexe (SI) :

La Spectroscopie d'Impédance (SI) est une technique puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques. Elle permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global (résistance de transfert de charge, capacité de double couche...etc.).

Le spectroscope d'impédance complexe utilisé dans notre travail est de type Agilent 4285A LCRMETER présenté sur le schéma de la figure (III.10)



Figure III.10: Spectroscopie d'impédance complexe AGILENT 4285A LCR-METER.

La spectroscopie d'impédance repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié [4]. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure III.11). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega) \cdot X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$

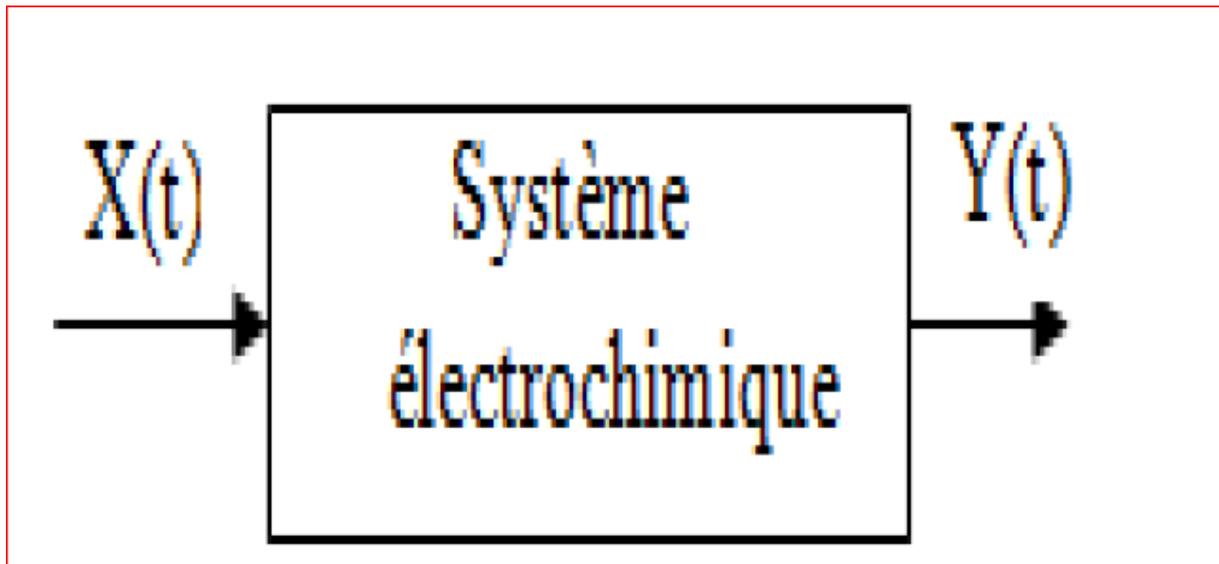


Figure III. 11: Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \theta)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage (θ) . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{(III.2)}$$

$\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux forme équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{-i\theta\omega} \quad \text{(III. 3)}$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) = |Z| \cos\theta + j |Z| \sin\theta \quad \text{(III. 4)}$$

Avec $j=\sqrt{-1}$, $|z|$ étant le module de l'impédance, θ le déphasage, Z_r la partie réelle, Z_j la partie imaginaire.

Le module de l'impédance, peut être exprimé comme suit :

$$|Z| = \sqrt{z_r^2 + z_j^2} \quad (\text{III.5})$$

La phase de l'impédance $\phi(\omega)$ est définie par :

$$\phi = \tan^{-1} Z_j / Z_r \quad (\text{III.6})$$

L'admittance Y est définie comme l'inverse de l'impédance ($Y = \frac{1}{Z}$).

III. 3.4.2 Représentation graphique de l'impédance :

Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique [5]:

1. La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z''(\omega)$ en fonction de la partie réelle de l'impédance $Z'(\omega)$ pour les différentes fréquences. Elle permet d'obtenir :

La résistance de l'électrolyte R_e ou chute ohmique (domaine haute fréquence).

La résistance de transfert de charge R_t (domaines bas fréquence).

La capacité :

$$C = 1/2\pi f \max \quad (\text{III.7})$$

2. La représentation de Bode comprend deux graphiques où le module de l'impédance $|Z|$ et la phase (θ) sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différents mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist [6].

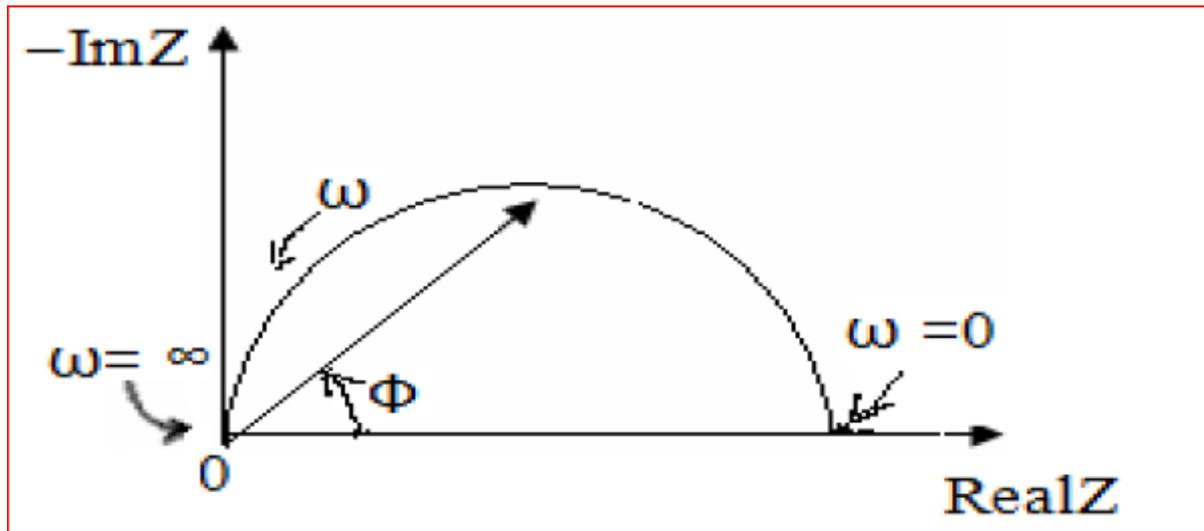


Figure III.12: Représentation de Nyquist.

III.3.4.3 Technique de deux pointes :

La mesure par la technique de deux pointes s'effectue comme suit :

Deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couche, la structure résultante est appelée sandwich. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat verre, nous avons déposé par métalliques en or séparées par une distance inter électrodes valant 2mm. La différence de potentiel entre deux électrodes V est donnée par : $V=R.I$. Cette relation représente une chute de tension entre deux pointes .

I : Le courant qui passe entre les pointes.

R : La résistance de la couche.

Mesure de la conductivité :

Les mesures courantes-tension sont effectuées dans l'obscurité à des différentes températures de l'ambiante. La mesure de la pente de la caractérisation courant-tension conduit à la valeur de la résistance, à partir de la loi d'ohm :

$$V=R.I \quad (III.8)$$

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique). On variât la tension de polarisation de 0-40 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesure à l'aide d'un micro-ampèremètre qui peut mesurer des courants 10^{-12} A. Donc à partir de la caractérisation ohmique $I=f(V)$, On peut déduire la résistance. La conductivité est donnée par l'expression suivant [7]:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S} = \frac{1}{R} \frac{L}{Wd} \quad (III.9)$$

σ : La conductivité du film ($\Omega.cm$)⁻¹

R :La résistance (Ohm).

L : La hauteur de l'électrode (cm).

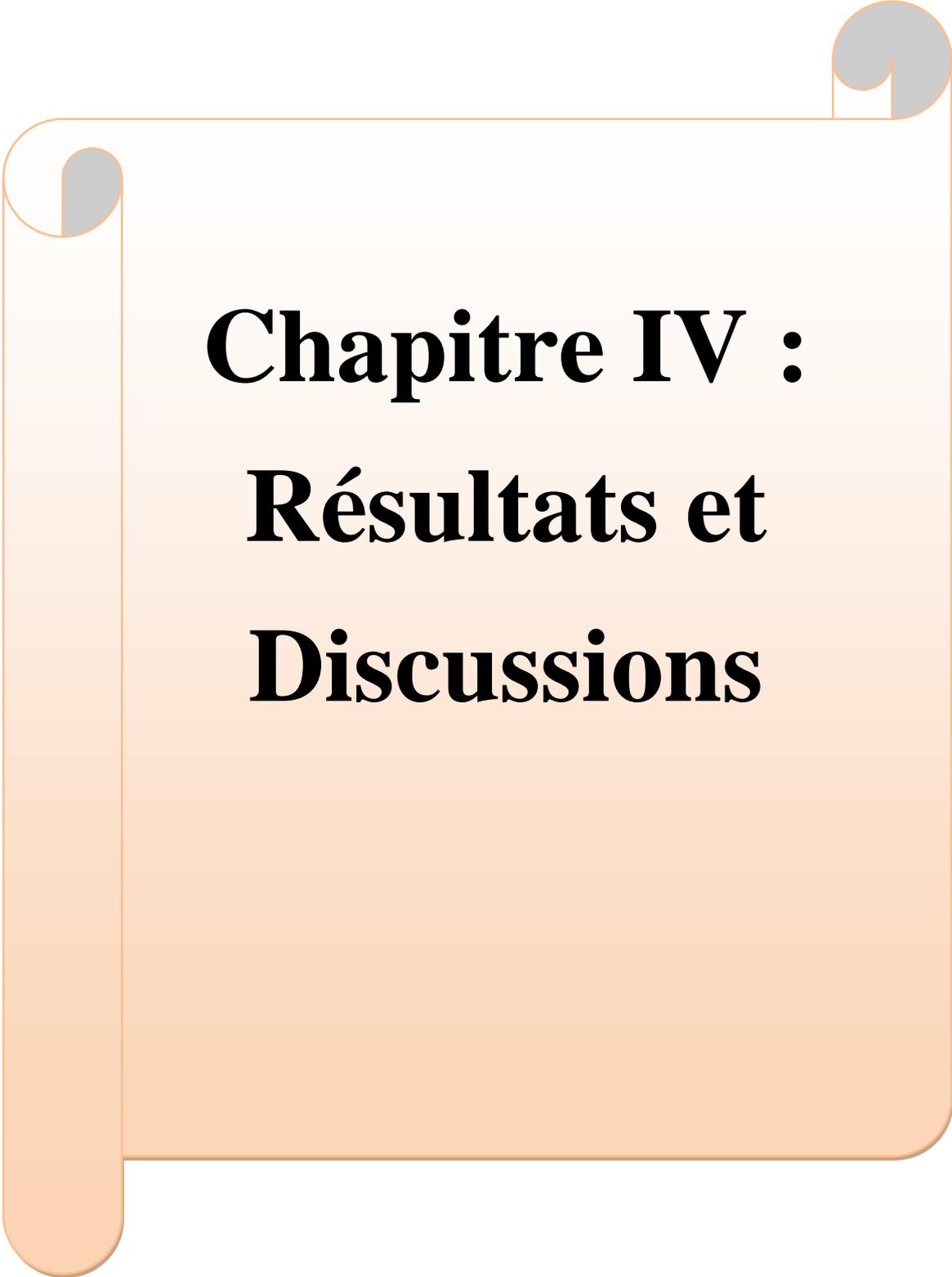
d : L'épaisseur du film à caractériser (cm).

w : La distance les deux électrodes (cm) (dans notre cas égal à 2 mm).

S : La section du conducteur (cm²).

Bibliographie du chapitre III

- [1] G. W. Scherer, « Theory of Drying », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, n° 1, p. 3-14, janv. 1990.
- [2] N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Ed. Techniques Ingénieur, 1996.
- [3] P. Gravereau, « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres », lecture, Sciences Chimiques, 2011.
- [4] I. Sadli, « Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance », *Natl. Polytech. Inst. Lorraine INPL*, 2006.
- [5] J. R. Meyer-Arendt, *Introduction to classical and modern optics*. 1989.
- [6] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, et J. H. Sluyters, « The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 176, n° 1-2, p. 275-295, sept. 1984.
- [7] N. BROLL, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », *Tech. Ing. Anal. Caractér.*, vol. 2, n° P1080, p. p1080–1, 1996.

A decorative graphic of a scroll with a light orange-to-white gradient. The scroll is partially unrolled, with the top corners curled up. The text is centered on the main body of the scroll.

Chapitre IV :

Résultats et

Discussions

IV.1. Diffraction des Rayons X :

Généralement, les oxydes de cuivre et de manganèse cristallisent selon les deux structures cristallines typiques : CuMn_2O_4 cubique avec une structure en spinelle. Leurs performances physicochimiques dépendent fortement des conditions de synthèse, qui sont très sensibles à la composition, aux paramètres structuraux et à l'état d'oxydation des cations (Cu, Mn) [1]. Bien que quelques équipes de chercheurs aient déjà décrit quelques propriétés de ces composés, la difficulté de préparation en phase unique de certains d'entre eux, et la grande sensibilité des propriétés aux traitements thermiques ont rendu nécessaire une définition précise de ces différents manganites.

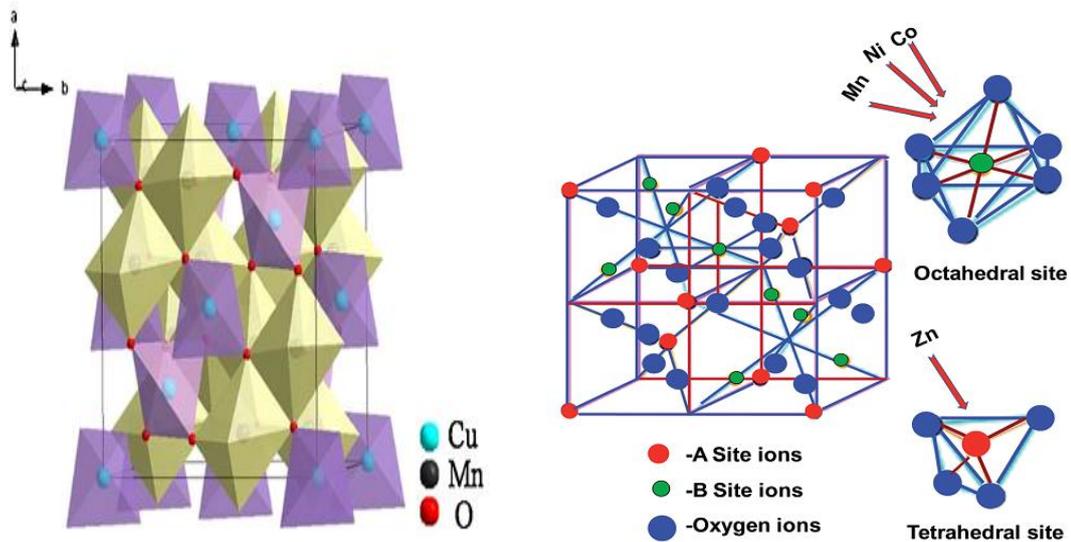
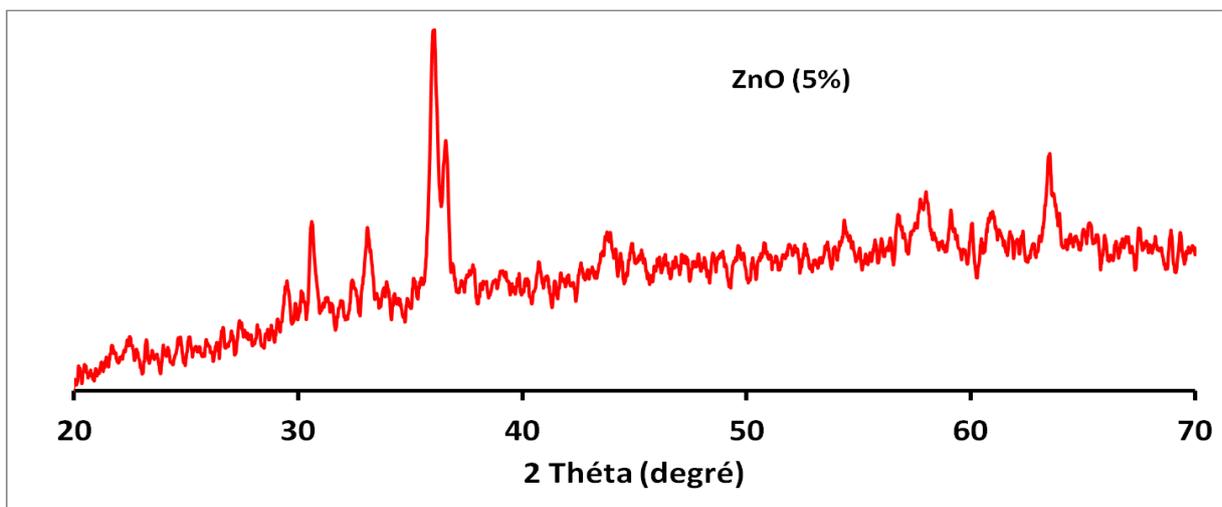
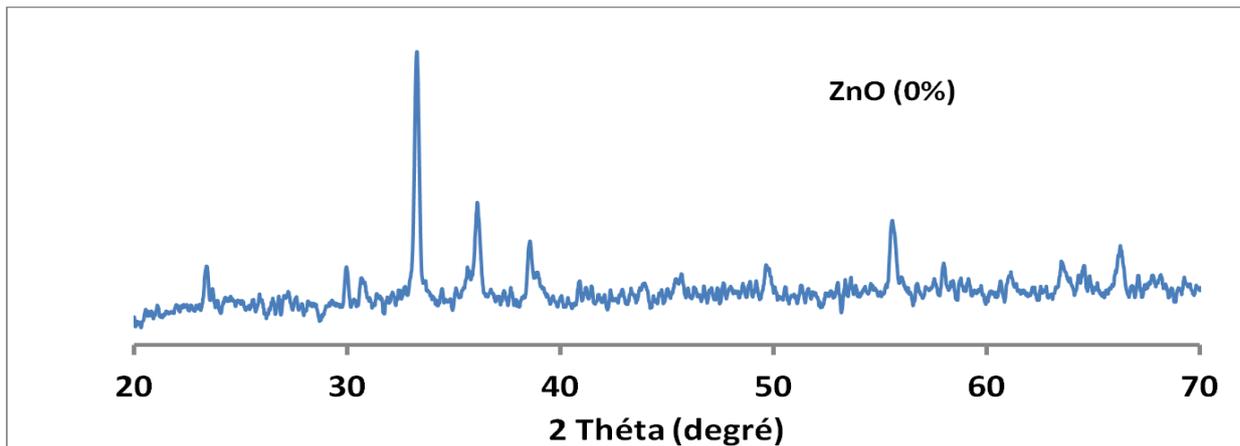


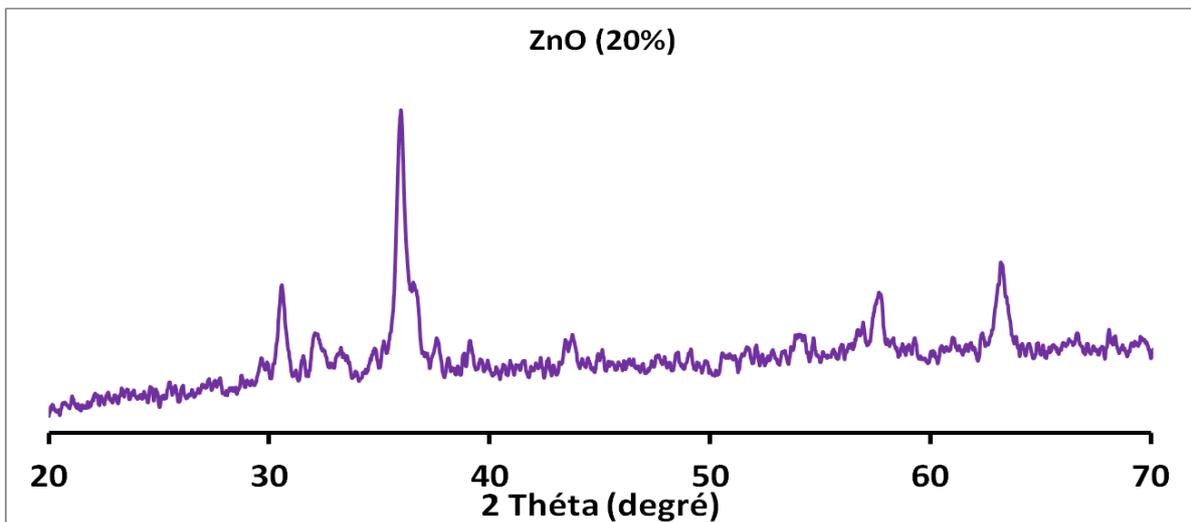
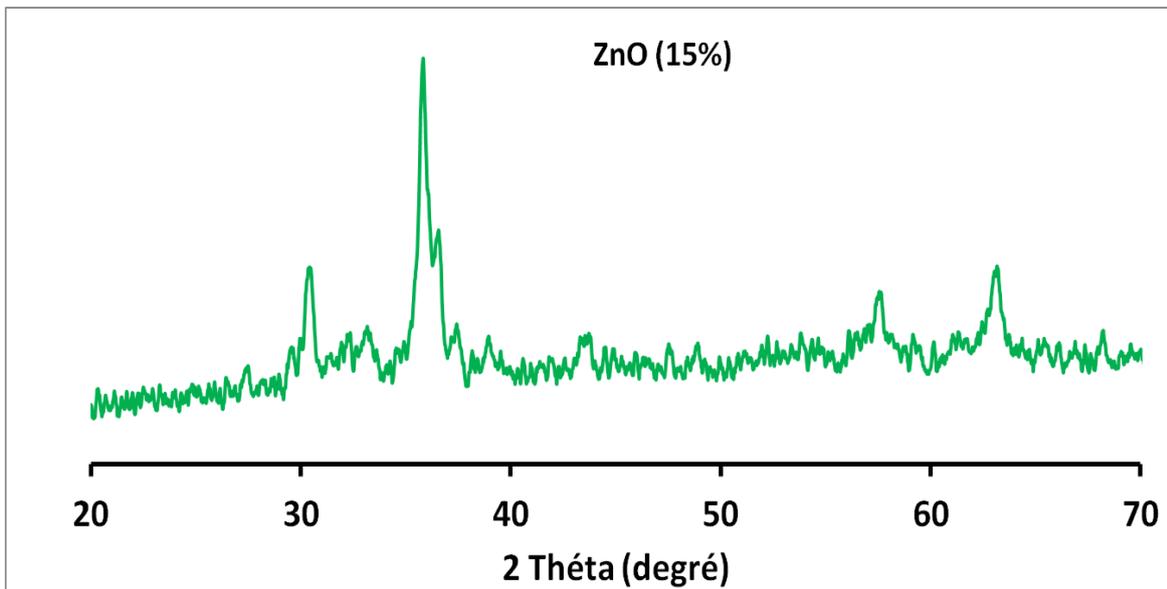
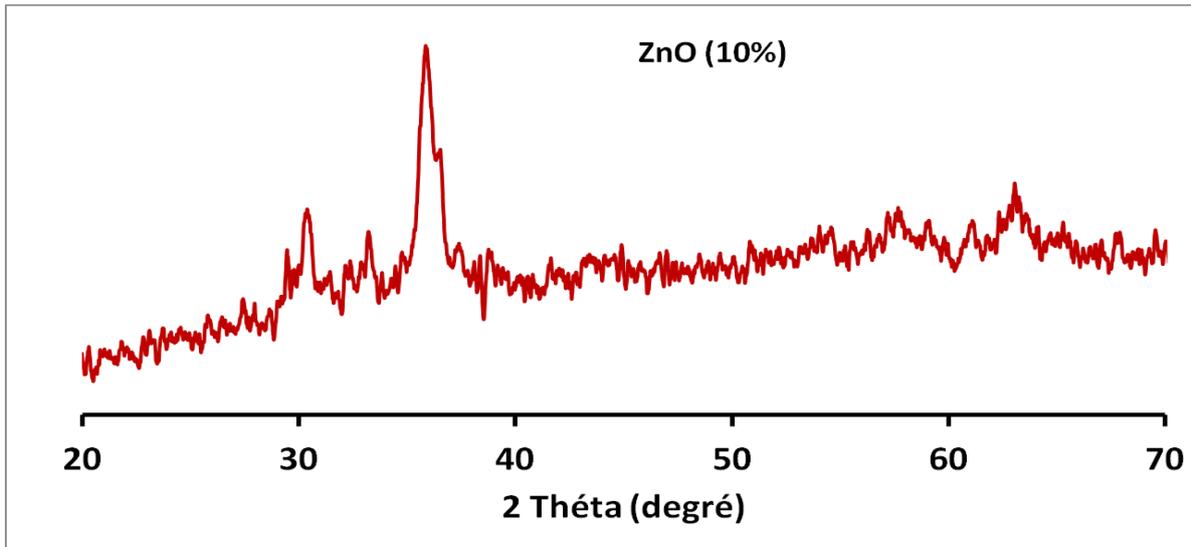
Figure IV. 1 : Structure cristalline de CuMn_2O_4

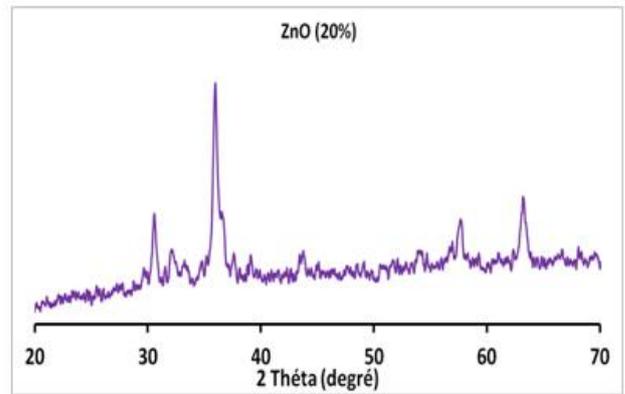
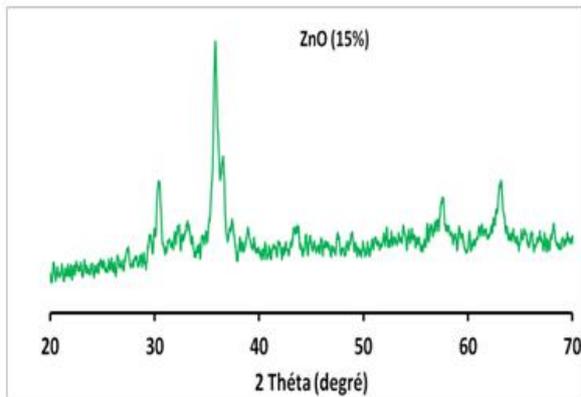
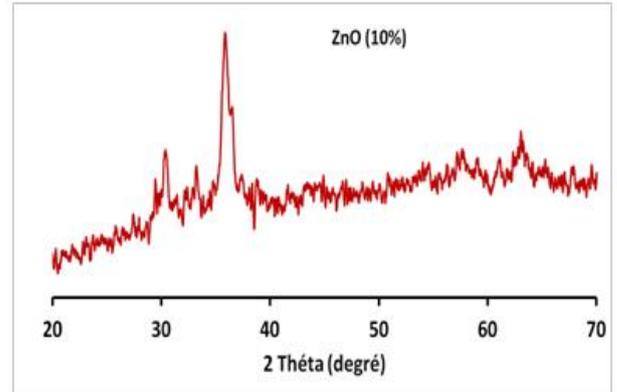
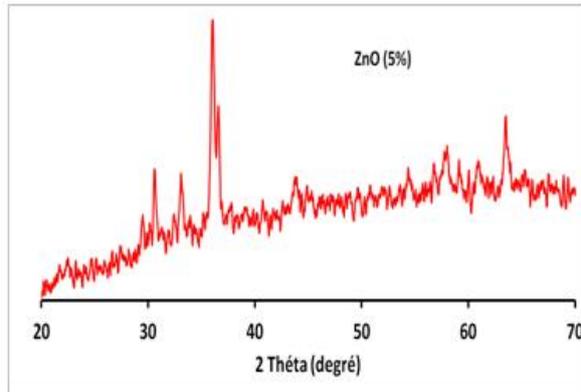
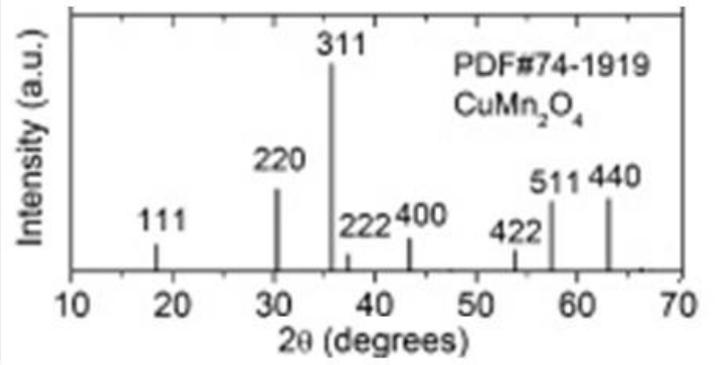
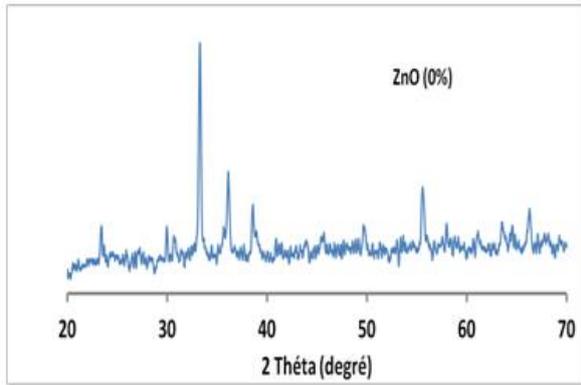
L'identification des phases cristallines des différents échantillons constituant les poudres des oxydes CuMn_2O_4 et $\text{ZnO}/\text{CuMn}_2\text{O}_4$ à 5, 10, 15 et 20% élaborées par la méthode sol-gel par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée au niveau du Laboratoire Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600 avec une radiation $\text{Cu.K}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) à une vitesse de balayage de 5°min^{-1} , alors que les spectres obtenus ont été identifiés par comparaison à la fiche JCPD correspondantes. La figure (IV.1) montre les spectres de diffraction de rayon X des poudres de CuMn_2O_4 non dopé et dopées 5% ; 10%, 15% et 20% en ZnO cristallisées à 500°C pendant 1 heure.

Toutes les raies observées sur les diffractogrammes présentés par les figures (IV.1) et qui correspondent aux plans (220), (311), (400), (422), (511) et (440) peuvent être attribuées à

la structure cubique spinelle de CuMn_2O_4 , caractéristique du groupe d'espace $Fd3m$ et ayant un paramètre de maille $a = 8,10440 \text{ \AA}$, avec une orientation préférentielle selon (311). L'intensité des pics et leur bon positionnement indiquent la bonne cristallinité et l'excellente pureté des échantillons. Cette intensité commence à diminuer avec l'incorporation de ZnO dans le mélange laissant la place à l'apparition de nouvelles structures avec la formation de nouveaux oxydes.







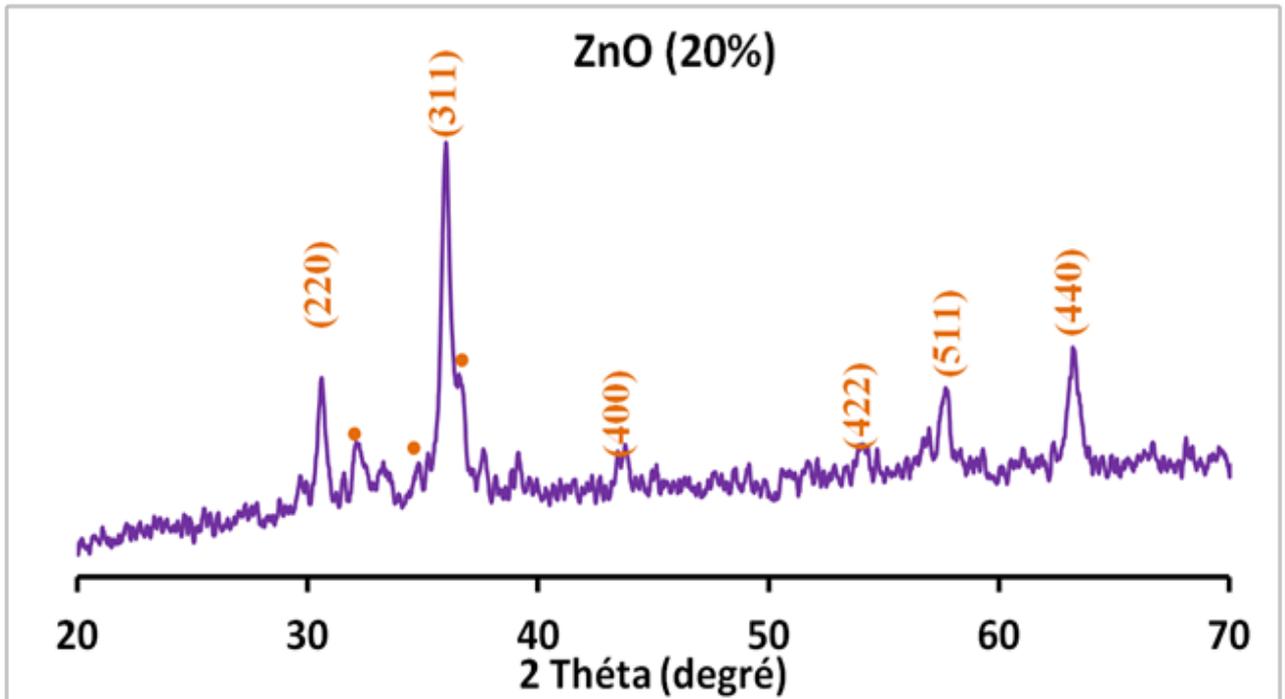


Figure IV.2 : Spectres de diffractogrammes des poudres de CuMn_2O_4 non dopées et dopées ZnO.

La taille des grains D peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM-full width at half maximum) du pic le plus intense de diffraction en utilisant la formule de Scherer [2]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (\text{IV.1})$$

Où :

D : Taille des grains

λ : Longueur d'onde ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5408 \text{ \AA}$)

θ : Angle de Bragg

B : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction FWHM

a/ Calcul de la taille des grains :

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherer [IV.1].

Résultats et Discussions

Non dopé : $2\theta = 33 \longrightarrow \theta = 16.5^\circ$

$$\left\{ \begin{array}{l} 50^\circ \longrightarrow 6.5 \\ \\ x \longrightarrow 0.05 \end{array} \right. \longrightarrow x = \frac{50 \cdot 0.05}{6.5}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \longrightarrow 3.14 \\ \\ 0.384^\circ \longrightarrow Y \end{array} \right. \longrightarrow Y = B = \frac{0.384 \cdot 3.14}{180} \longrightarrow B = \boxed{0.0067 \text{ rd}}$$

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)} = \frac{0.9 \cdot 1.5408 \cdot 10^{-10}}{0.0067 \cdot \cos 16.5} = \frac{1.386 \cdot 10^{-10}}{0.0064}$$

$$\boxed{D = 216.56 \text{ \AA}}$$

dopé 5% : $2\theta = 36.5 \longrightarrow \theta = 18.25^\circ$

$$\left\{ \begin{array}{l} 50^\circ \longrightarrow 6.9 \\ \\ x \longrightarrow 0.1 \end{array} \right. \longrightarrow x = \frac{50 \cdot 0.1}{6.9}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \longrightarrow 3.14 \text{ rd} \\ \\ 0.724^\circ \longrightarrow Y \end{array} \right. \longrightarrow Y = B = \frac{0.724 \cdot 3.14}{180} \longrightarrow B = \boxed{0.0126 \text{ rd}}$$

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)} = \frac{0.9 \cdot 1.5408 \cdot 10^{-10}}{0.0126 \cdot \cos 18.25} = \frac{1.386 \cdot 10^{-10}}{0.0119}$$

$$\boxed{D = 116.47 \text{ rd}}$$

Résultats et Discussions

dopé 10 % : $2\theta = 36.5 \longrightarrow \theta = 18.25^\circ$

$$\left\{ \begin{array}{l} 50^\circ \longrightarrow 7.1 \\ \\ x \longrightarrow 0.15 \end{array} \right. \longrightarrow x = \frac{50 \cdot 0.15}{7.1}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \longrightarrow 3.14 \text{ rd} \\ \\ 1.056^\circ \longrightarrow Y \end{array} \right. \longrightarrow Y=B = \frac{1.056 \cdot 3.14}{180} \longrightarrow B = \boxed{0.018 \text{ rd}}$$

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)} = \frac{0.9 \cdot 1.5408 \cdot 10^{-10}}{0.018 \cdot \cos 18.25} = \frac{1.386 \cdot 10^{-10}}{0.018 \cdot 0.948} = \frac{1.386}{0.017} \cdot 10^{-10}$$

$$\boxed{D = 81.52 \text{ \AA}}$$

Dopé 15% : $2\theta = 36.5 \longrightarrow \theta = 18.25^\circ$

$$\left\{ \begin{array}{l} 50^\circ \longrightarrow 6.8 \\ \\ x \longrightarrow 0.1 \end{array} \right. \longrightarrow x = \frac{50 \cdot 0.1}{6.8}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \longrightarrow 3.14 \text{ rd} \\ \\ 0.735^\circ \longrightarrow Y \end{array} \right. \longrightarrow Y=B = \frac{0.735 \cdot 3.14}{180} \longrightarrow B = \boxed{0.0128 \text{ rd}}$$

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)} = \frac{0.9 \cdot 1.5408 \cdot 10^{-10}}{0.0128 \cdot \cos 18.25} = \frac{1.386 \cdot 10^{-10}}{0.0121}$$

$$\boxed{D = 114.5 \text{ rd}}$$

Dopé 20% : $2\theta = 36 \longrightarrow \theta = 18^\circ$

$$\left\{ \begin{array}{l} 50^\circ \longrightarrow 7.35 \\ \\ x \longrightarrow 0.1 \end{array} \right. \longrightarrow x = \frac{50 \cdot 0.1}{7.35}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \longrightarrow 3.14 \\ \\ 0.68^\circ \longrightarrow Y \end{array} \right. \longrightarrow Y=B = \frac{0.68 \cdot 3.14}{180} \longrightarrow B = \boxed{0.0118 \text{rd}}$$

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)} = \frac{0.9 \cdot 1.5408 \cdot 10^{-10}}{0.0118 \cdot \cos 18^\circ} = \frac{1.386 \cdot 10^{-10}}{0.0112}$$

$$\boxed{D = 123.75 \text{ \AA}}$$

Le tableau IV. 1. ci-dessous récapitule les paramètres de maille et la taille des grains moyens pour différents dopages en ZnO du pic d'indice de Miller (311) correspondant à $2\theta = 16.5^\circ, 18.25^\circ$ et 18°

Taux de dopage (%)	(hkl)	2θ (°)	Taille des grains D (Å)
CuMn ₂ O ₄ non dopé	(311)	16.5	216.5
CuMn ₂ O ₄ : ZnO 5%	(311)	18.25	116.5
CuMn ₂ O ₄ :ZnO 10%	(311)	18.25	81.5
CuMn ₂ O ₄ :ZnO 15%	(311)	18.25	114.5
CuMn ₂ O ₄ :ZnO 20%	(311)	18	123.75

Tableaux IV.1: Propriétés structurales du CuMn₂O₄ non dopé et dopés ZnO.

IV. 2. Résultats de la caractérisation par IR :

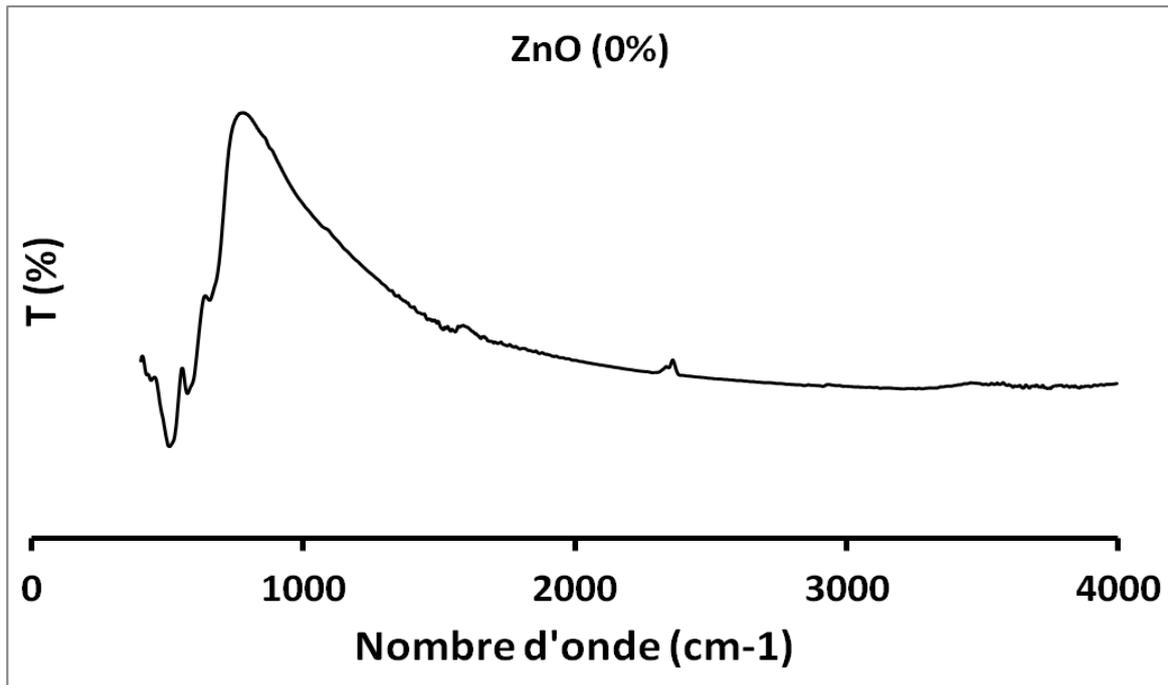


Figure. IV. 3: Spectre IR de ZnO (0%)/CuMn₂O₄ élaborés par sol-gel

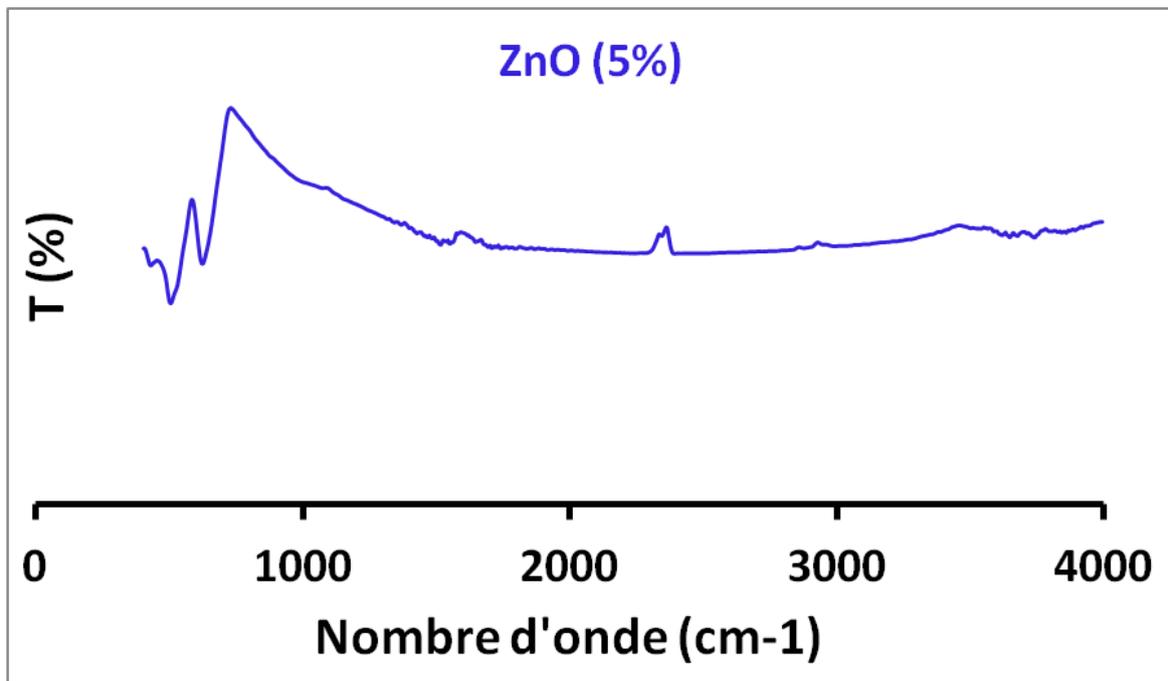


Figure .IV. 4 : Spectre IR de ZnO (5%)/CuMn₂O₄ élaborés par sol-gel

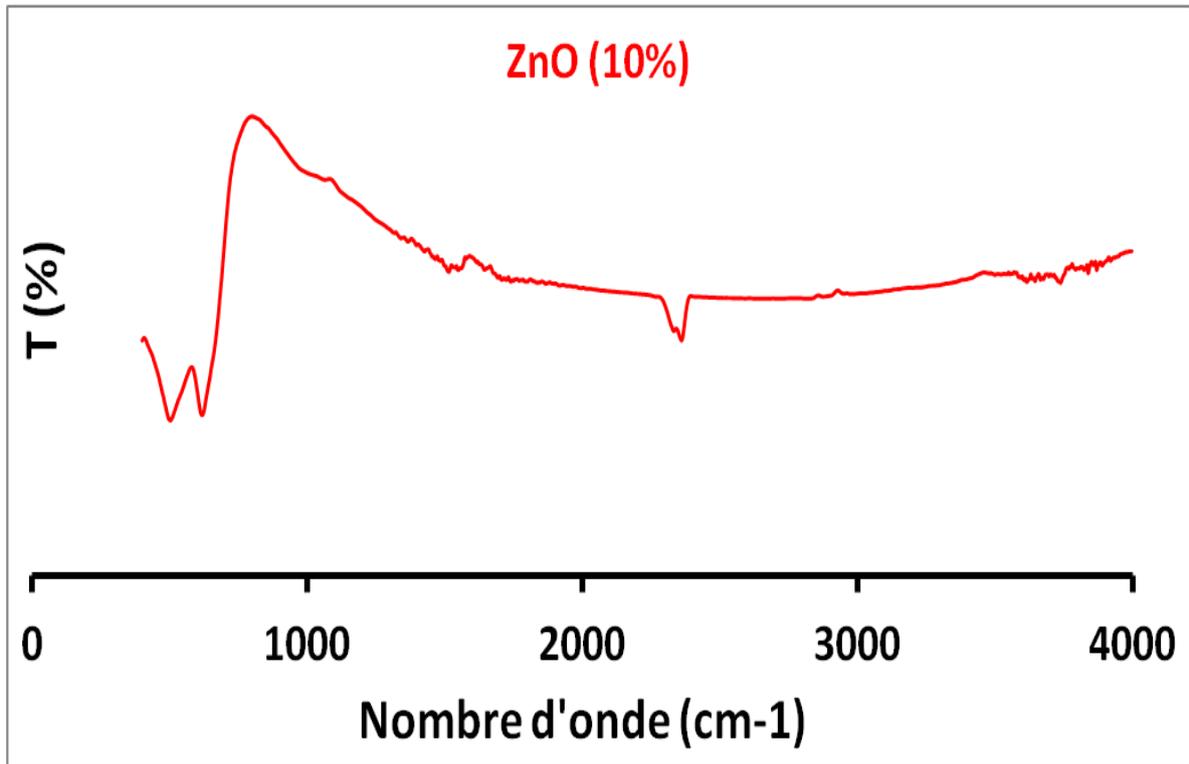


Figure. IV. 5: Spectre IR de ZnO (10%)/CuMn₂O₄ élaborés par sol-gel

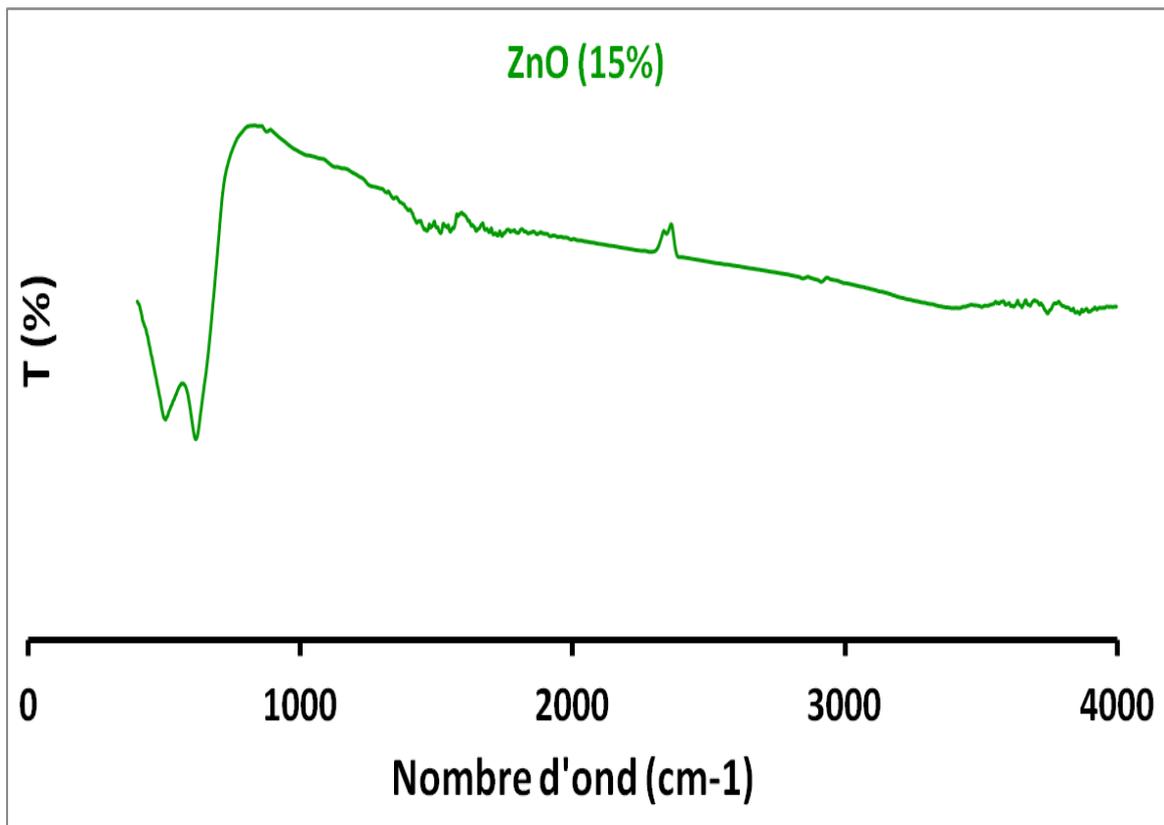


Figure. IV. 6: Spectre IR de ZnO (15%)/CuMn₂O₄ élaborés par sol-gel

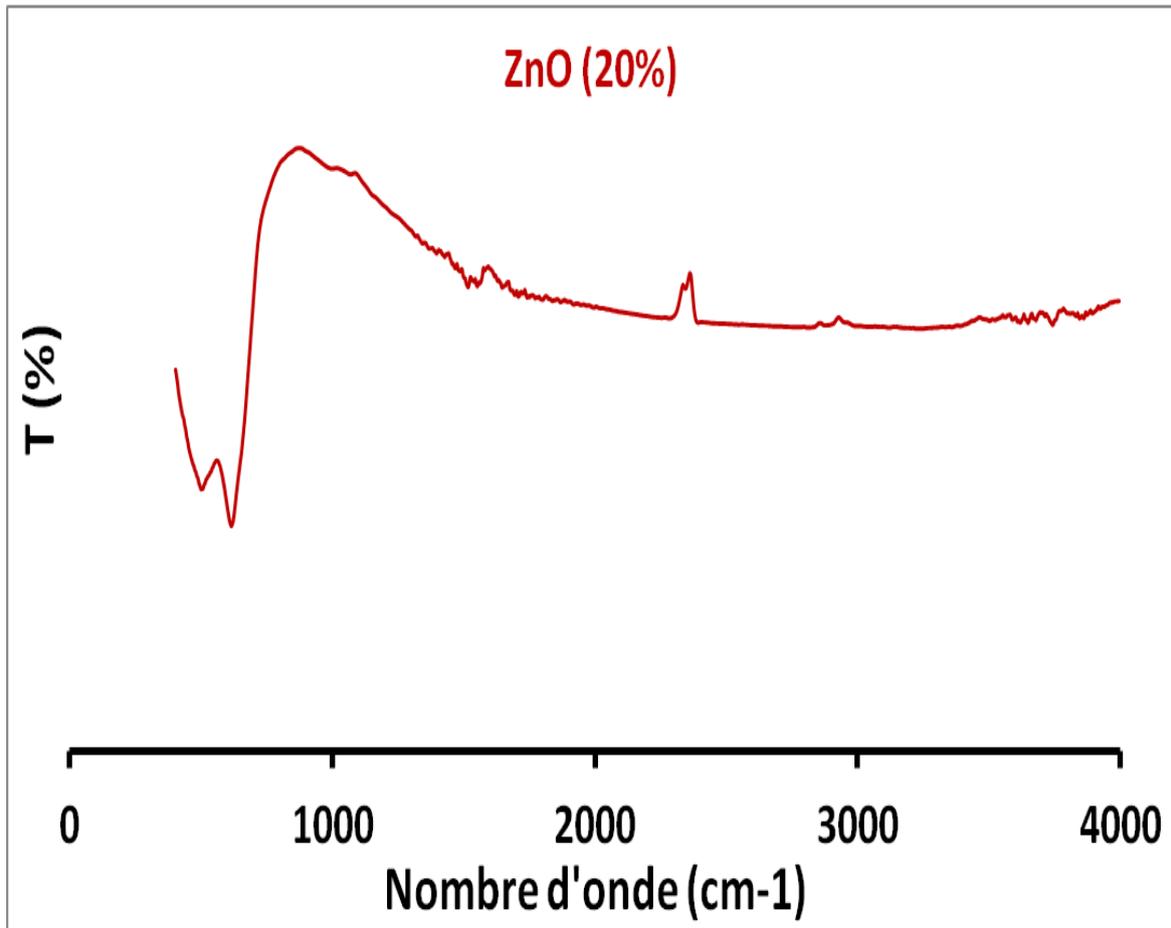


Figure IV.7: Spectre IR de ZnO (20%)/CuMn₂O₄ élaborés par sol-gel

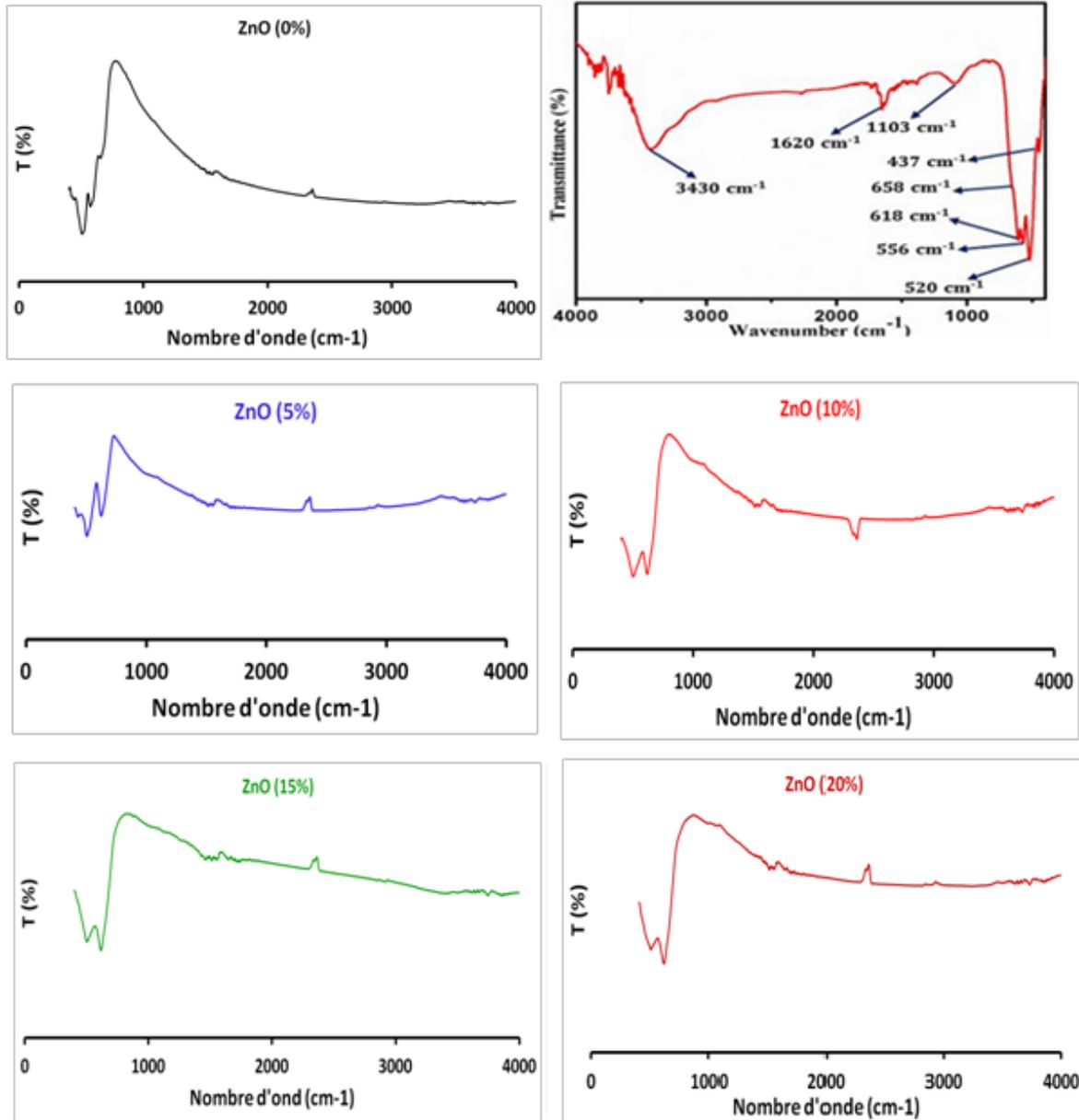


Figure IV.8 : Spectres infrarouge de films des poudres de CuMn_2O_4 non dopées et dopées ZnO pour différents taux de dopage.

La spectroscopie IR a été réalisée pour identifier les groupes fonctionnels des échantillons préparés. La spectroscopie infrarouge (IR) pourrait fournir de nombreuses informations sur la structure moléculaire et la liaison chimique, ce qui permet la caractérisation et l'identification des espèces chimiques. Dans notre travail nous avons utilisé un spectrophotomètre Infrarouge de type ZnO/ CuMn_2O_4 , installé au niveau du Laboratoire de Génie Physique.

Les figures. IV.3. Montrent les spectres FT-IR des échantillons après calcination. Tous les échantillons présentent une bande bien définie vers 437 et 520 cm^{-1} qui sont attribuées

aux vibrations d'étirement de Mn-O et des bandes à **556** et **618** cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement de Cu-O, associées au spinelle CuMn_2O_4 . [3] Tandis que quelques pics intenses d'une semaine à 1103 cm^{-1} et 658 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'étirement Mn^{3+} en site octaédrique, et à des unités linéaires de CuO_2^{3-} , en conséquence. [4]

Une autre vers 3500 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration d'étirement de l'hydroxyle, indiquant qu'il existe une précipitation d'hydroxyde dans les différents échantillons. [5]

Les bandes montrées par les échantillons de CuMn_2O_4 synthétisés avec du Na_2CO_3 comme agent précipitant sont similaires à l'exception du non dopé par ZnO sur lequel on observe la présence de deux bandes supplémentaires à 1460 et 862 cm^{-1} caractérisant la formation des carbonates. Les bandes à 1080 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} sont associées à la présence d'humidité absorbée sur les échantillons de CuMn_2O_4 [6]

La bande d'intensité un peu faible est présente dans certains échantillons et non pas dans la totalité à 2340 cm^{-1} correspond au CO_2 présents dans l'atmosphère.

En conséquence, les résultats FT-IR confirmant davantage la formation de Mn_2CuO_4

IV.3 Propriétés Optiques :

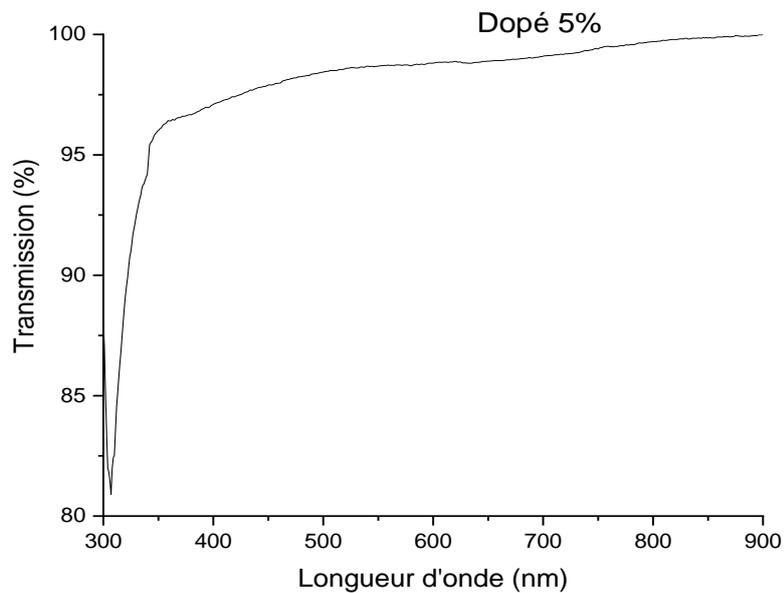
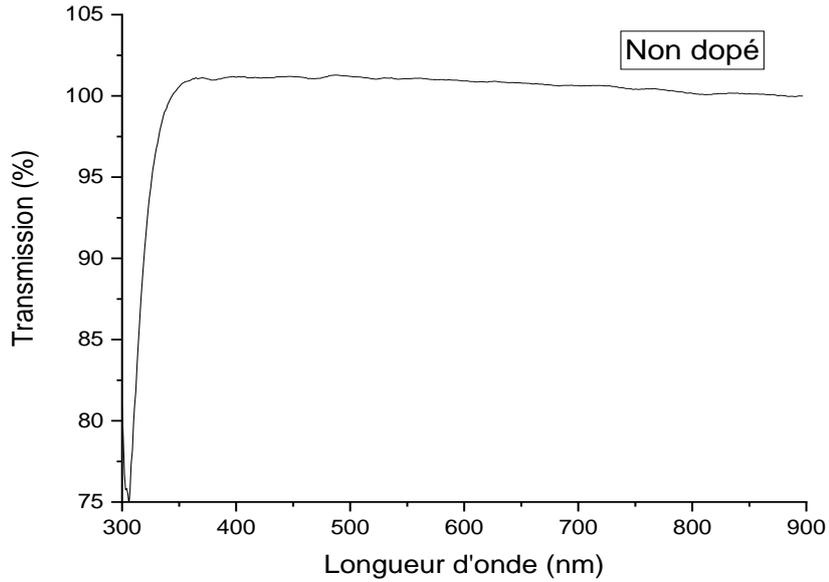
Les mesures optiques consistent à tracer les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de CuMn_2O_4 pur et dopés ZnO obtenues. Rappelons seulement que la transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes $T(\lambda)$ ainsi obtenues sont appelées spectres de transmittance. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

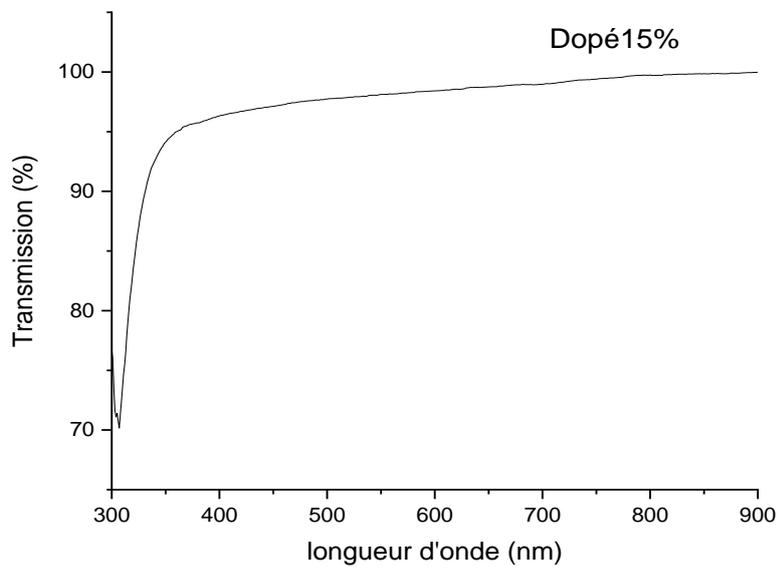
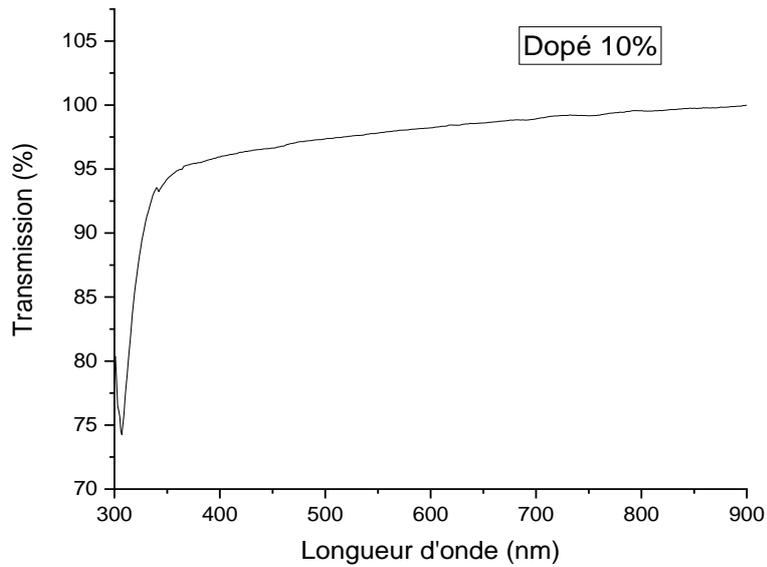
Une région de forte transmittance située entre 400 et 800 nm , dans le domaine de la lumière visible avec une transmission moyenne qui peut atteindre 95% . Une région de faible transmission (fortes absorptions) située entre 300 et 400 nm (Ultra-violet) qui est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique.

La position et l'amplitude des franges d'interférences résultantes étant caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces analysées, elles permettent la détermination de ces grandeurs en exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'indice de réfraction et la porosité.

Résultats et Discussions

Les mesures de transmission en fonction de la longueur d'onde (λ) ont été effectuées au sein de Laboratoire de recherche de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun - Tiaret. L'appareil qu'on a utilisé dans ce travail est un spectromètre UV-Visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm.





Figures IV.9: Spectres de transmission des films de CuMn_2O_4 pour différents taux de dopage en ZnO

Les figures IV.9 représentent les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de quatre échantillons à différent taux de dopage (0%, 5%, 10% et 15%).

Le taux de transmission dans le visible varie de 95% pour un taux de dopage 15% à 98% pour un film de $\text{ZnO/CuMn}_2\text{O}_4$ non dopé. Tous les spectres indiquent une bonne transmittance (transparence) dans le domaine du visible.

IV.3.1 Détermination du gap optique des films de ZnO

Le gap optique (E_g) de ces échantillons peut être obtenu à partir du spectre de transmission et en se basant sur la relation de tauc.

La transition d'un électron excité de la bande de valence à la bande de conduction qui correspond à l'absorption peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande d'un semi-conducteur.

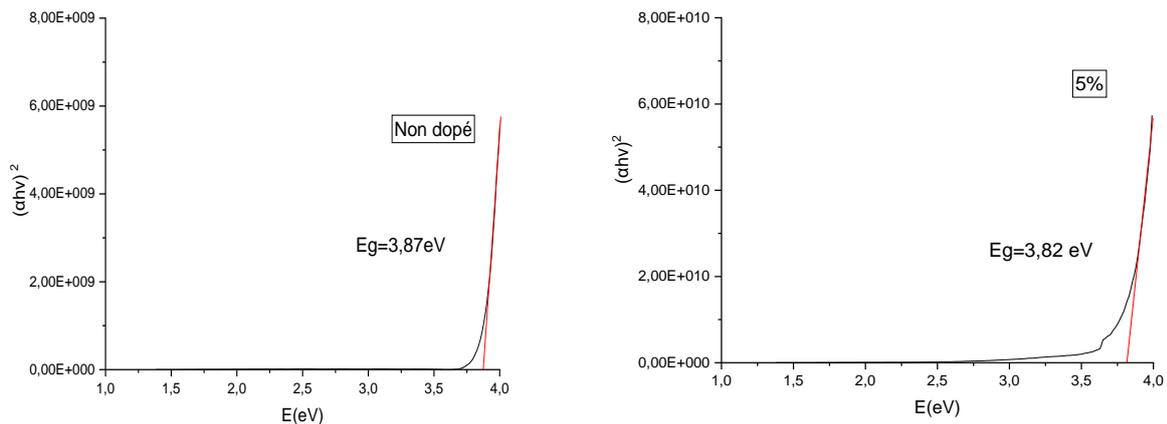
Pour des matériaux cristallins, le coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$), dans le cas d'une transition directe, s'exprime de la manière suivante [7] :

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{IV.2}$$

Où : A^* est une constante dépendant du matériau considéré.

L'intensité optique $(\alpha h\nu)^2$ est définie comme étant le $\log(100/T)$ ou T est le taux de transmission et elle est proportionnelle au coefficient d'absorption. Si on porte alors sur un graphe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite ou le gap optique du semi-conducteur.

Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en traçant $(OD)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (figures IV.10) et en extrapolant jusqu'à $(OD)^2 = 0$ [8-9].



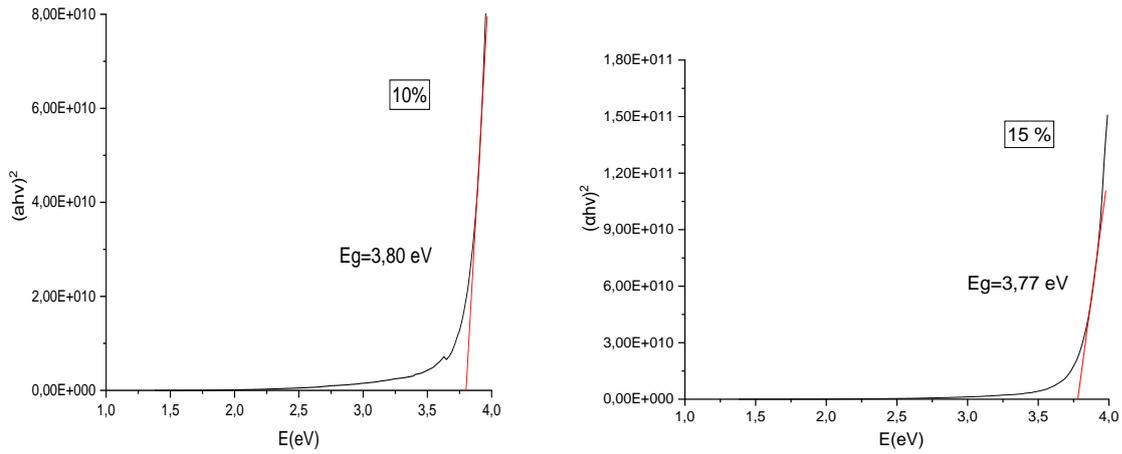


Figure IV. 10: Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de CuMn_2O_4 pour différents dopages en ZnO.

- Le tableau IV.2 représente les valeurs du gap optique du CuMn_2O_4 pour différents dopages en oxyde de zinc.

Echantillon	Gap (e.V)
CuMn_2O_4	3.87
CuMn_2O_4 : ZnO 5%	3.82
CuMn_2O_4 : ZnO 10%	3.80
CuMn_2O_4 : ZnO 15%	3.77

Tableau IV.2: Valeurs du gap optique du CuMn_2O_4 pour différents dopages en ZnO

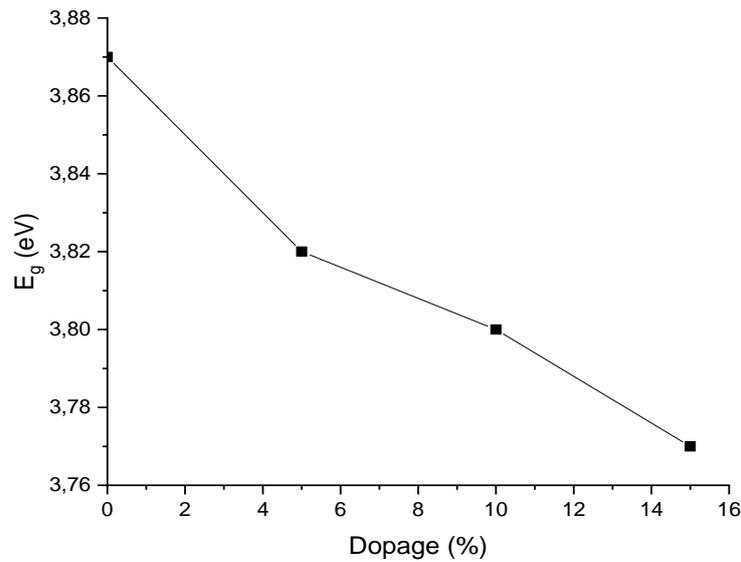


Figure IV.11: Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage en ZnO.

La figure IV.11 représente la variation du gap optique E_g en fonction du taux de dopage en oxyde d'étain. D'après l'allure de ces spectres, on constate que le gap optique des couches de CuMn_2O_4 diminue avec l'augmentation du taux de dopage de 3.87 eV pour le non dopé jusqu'à 3.77 eV pour l'échantillons dopé à 15%, cela est dû eprobablement aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté et à l'augmentation de la concentration des électrons libres .

IV.3.2 Détermination de l'indice de réfraction et la porosité

La région de faible absorption permet de déterminer l'indice de réfraction (n) de la couche par la formule suivante [10] :

$$n = 4.084 - 0.68 * E_g \quad (IV.3)$$

La porosité (P) des films est déterminée à partir de la valeur de l'indice de réfraction calculé. Elle est calculée à partir de l'expression suivante [11] :

$$P = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right) \times 100(\%) \quad (IV.4)$$

Où :

n_d : est l'indice de réfraction sans pores ($n_d = 2.52$)[12].

n : est l'indice de réfraction des couches minces poreuses.

* Le tableau IV.3. Représente les valeurs de l'indice de réfraction n et de la porosité P .

Dopage (%)	Indice de réfraction(n)	Porosité P(%)
0	1.45	79.26
5	1.48	77.40
10	1.50	76.64
15	1.52	75.49

Tableau IV.3: Valeurs de l'indice de réfraction n et de la porosité P en fonction du taux de dopage en oxyde d'étain.

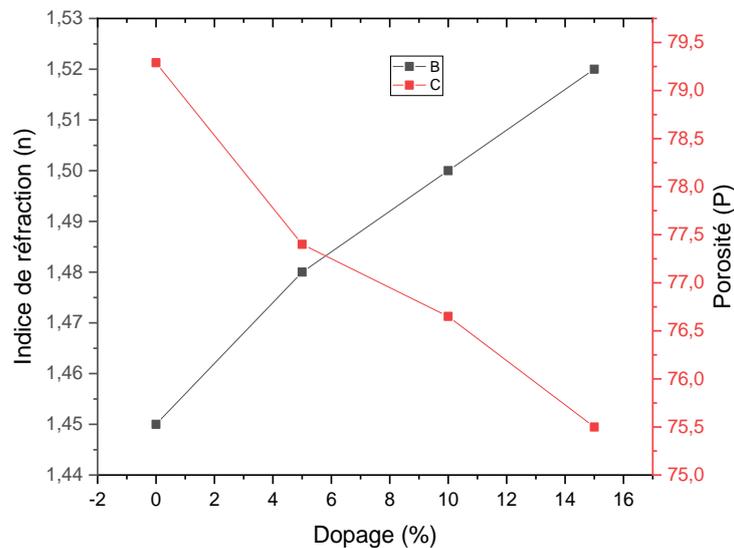


Figure IV.12: Variation de l'indice de réfraction n et de la porosité P en fonction du taux de dopage en ZnO.

La figure (IV.12.), montrent les résultats obtenus pour l'indice de réfraction (n) et de la porosité (P). On constate que l'indice de réfraction et la porosité des couches minces de CuMn_2O_4 pur et dopées en ZnO augmentent tout augmentant le taux du dopage, ceci est probablement liés aux valeurs du gap optique obtenues, à la cristallisation du matériau, à la densification du film associé ainsi qu'à l'élimination des composés organiques.

IV.4. Spectroscopie d'impédance complexe :

La Figure ci-dessous est une représentation de Nyquist des films minces de CuMn_2O_4 pur et dopés ZnO, dont la fréquence varie de 75 kHz à 970 kHz à température ambiante.

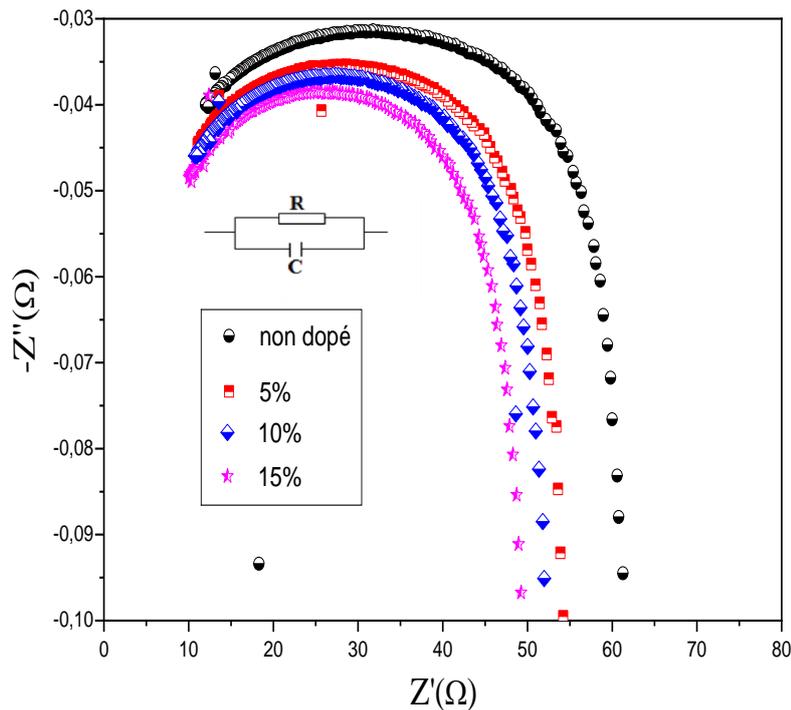


Figure IV.13 : Tracés de Nyquist des films minces de CuMn_2O_4 Puret dopées ZnO pour différents taux de dopage.

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent R_pC_p . La logique physique du système indique que les processus simultanés sont branchés en parallèle

Dans les films poly cristallins, les porteurs de charge se déplacent à travers les grains et les interfaces des grains, ce qui apparaît dans le graphe de Nyquist sous forme de demi-cercle à hautes fréquences correspondant à la résistance R_p , des limites des grains et à la capacité C_p en raison de l'accumulation de charge à leurs interfaces.

L'équation ci-dessous nous permet de déduire la valeur de la capacité de la couche du CuMn_2O_4 pour différents dopages en ZnO.

$$C_p = \frac{1}{2\pi f_{max} R_p} \quad (\text{IV.5})$$

Où

f_{max} : Fréquence maximale (HZ), R_p : Résistance parallèle (Ω)

Exemple de Calcul Cp :

Non dopé : $R_p = 62\Omega$, $F_{max} = 135000\text{Hz}$

$$C_p = \frac{1}{2\pi * R_p * F_{max}} = \frac{1}{2 * 3.14 * 62 * 135000}$$

$$C_p = \frac{1}{52563600} = \boxed{19 \text{ nf}}$$

Echantillon	Fréquence de réponse (Hz)	R_p (Ω)	C_p (nF)
CuMn ₂ O ₄ non dopé	135000	62.0	19
CuMn ₂ O ₄ : 5% ZnO	115000	54.5	25
CuMn ₂ O ₄ : 10% ZnO	105000	52.0	29
CuMn ₂ O ₄ : 15% ZnO	85000	49.3	37

Tableau IV.4: Variation de la résistance et la capacité des couches minces de CuMn₂O₄ non dopée et dopées ZnO.

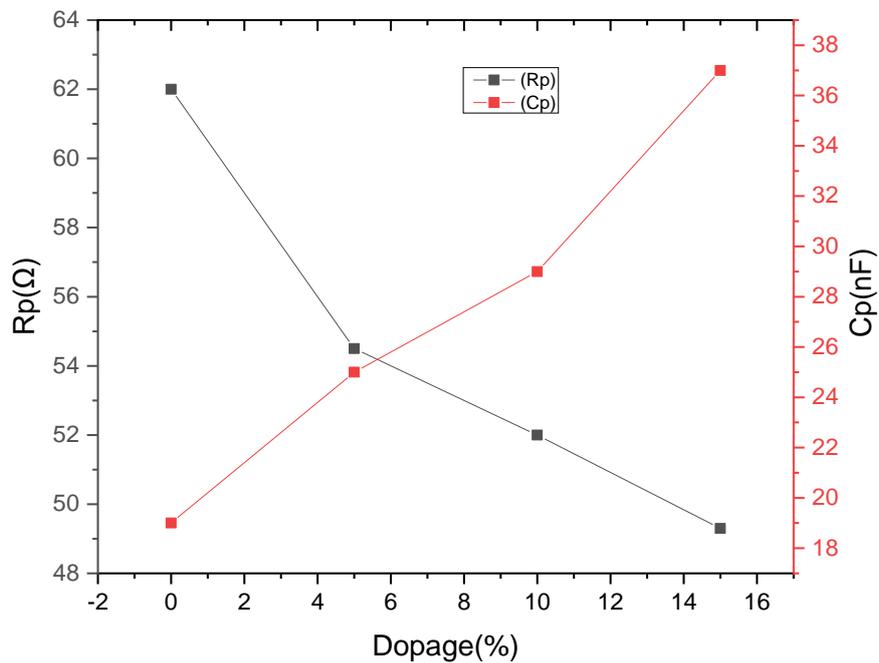


Figure IV.14: Variation de la résistance et la capacité des couches minces de CuMn₂O₄ en fonction de taux de dopage.

A partir du tableau. (IV.2) et la figure. (IV.5), on constate que la résistance R_p diminue tout en augmentant le taux de dopage en ZnO et atteint une valeur de 49.3Ω pour un taux de dopage de 15% par contre la capacité augmente de 19 nF à 37 nF pour le même dopage de 15% en

ZnO. La variation de cette capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène, cela est dû à la substitution de (Cu^{2+}) par les ions (Zn^{3+}) ou (Zn^+) à la surface des grains [13].

IV.4. Les mesures électriques :

Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu : on parle alors de conductivité (σ) alternatif ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue V (ou potentiel) et un ampèremètre afin de mesurer le courant I . La résistivité ρ a pour expression :

$$\rho = d.R/K$$

Avec d : Epaisseur du film, $K = D/2\pi r$

Dans notre cas, nous avons : $\rho = 2\pi d.r.R / D$

Et nous avons : $U = R.I$ $R = U/I$, d'ou on a : $\rho = 0.3.d.R/K$ (d en cm).

Avec : $r = 1.675$ mm, $D = 1.18$ mm, $d = 250$ nm (Epaisseur du film).

- La conductivité σ est l'inverse de la résistivité ρ : $\sigma = 1/0.3.d.U.I$

* Calcul de la conductivité σ pour différents taux de dopage en ZnO.

CuMn₂O₄ non dopé :

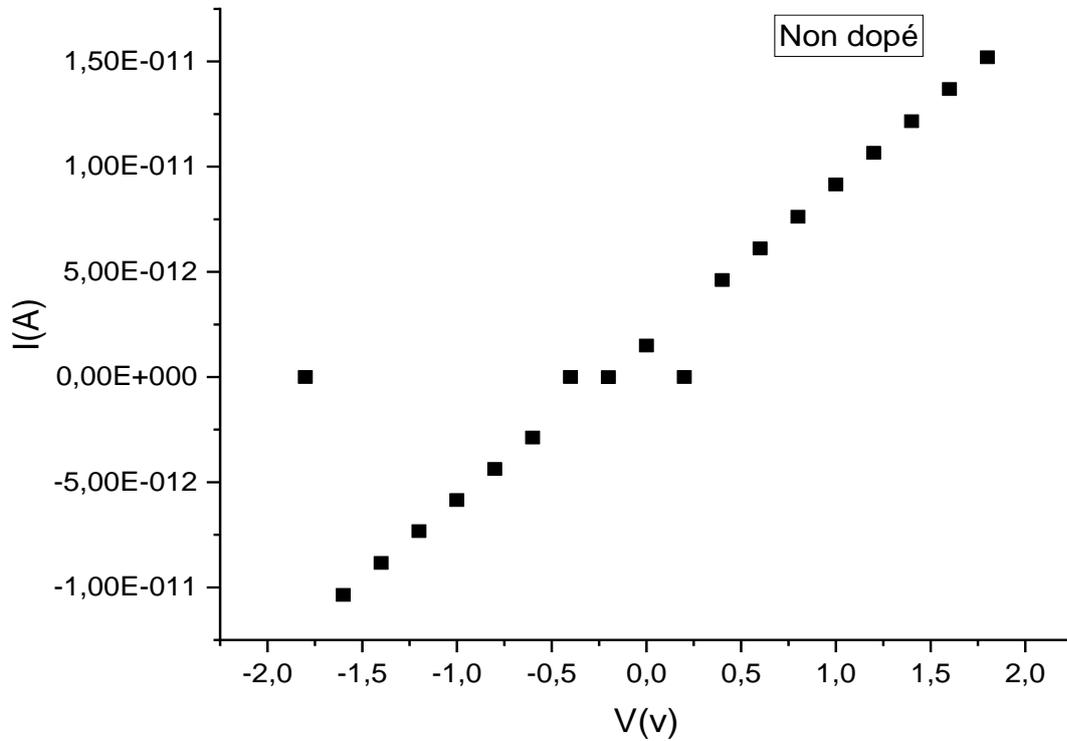


Figure IV.15: Courbes I(V) des couches minces CuMn₂O₄ non dopé en fonction de la tension.

$$I = 1.52 \cdot 10^{-11} \text{ A}$$

$$U = 1.8 \text{ V}$$

$$\rho = 0.3 \cdot d \cdot U / I = 0.3 \times 250 \times 10^{-9} \times 1.8 / 1.52 \times 10^{-11}$$

$$\rho = 88.8 \times 10^2 \Omega \cdot \text{m} = 88.8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}.$$

- La conductivité $\sigma = 1 / \rho = 1 / 88.8 \times 10^4 = 0.0011 \times 10^{-4} = 11 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

CuMn₂O₄ : 5 % ZnO :

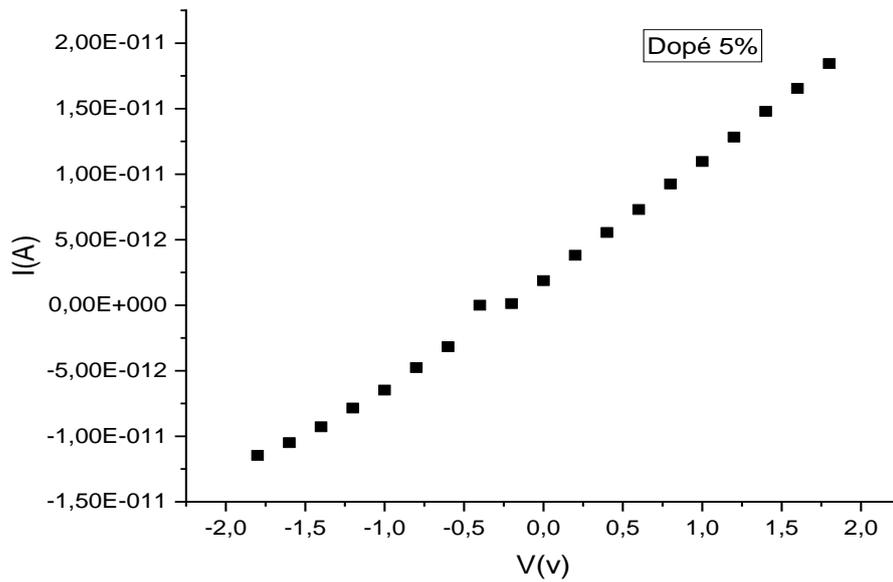


Figure.IV.16 : Courbes I(V) des couches minces CuMn₂O₄ dopé 5% ZnO en fonction de la tension.

CuMn₂O₄ : 10 % ZnO :

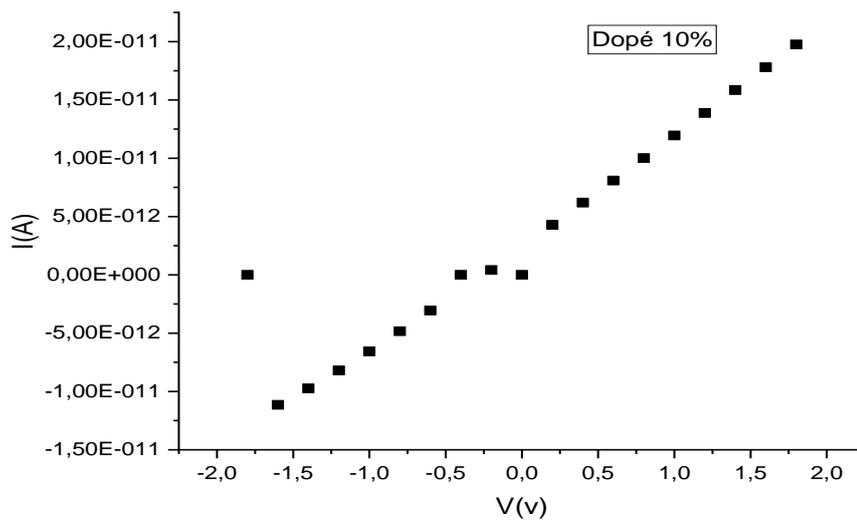


Figure. IV.17 : Courbes I(V) des couches minces CuMn₂O₄ dopé 10% ZnO en fonction de la tension

CuMn₂O₄ : 15 % ZnO :

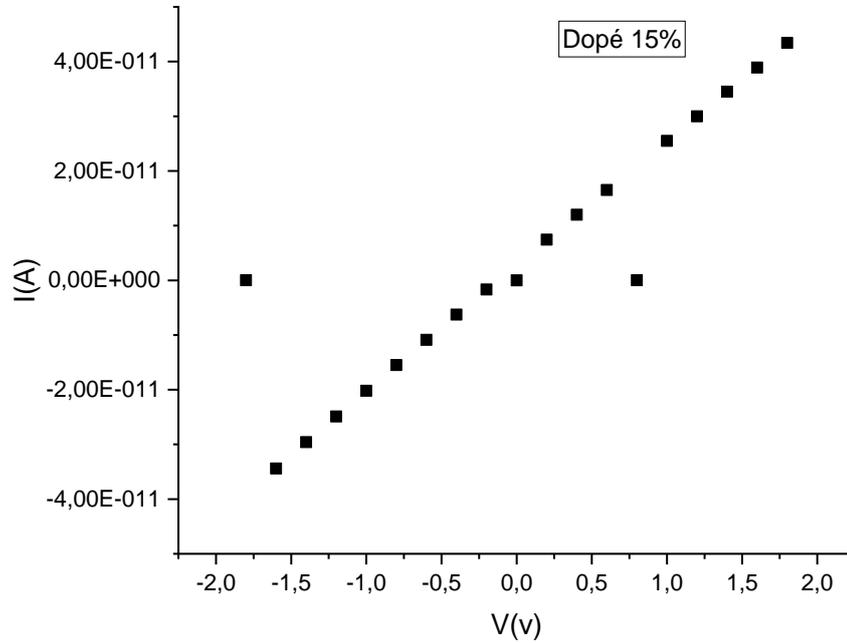


Figure. IV.18: Courbes I(V) des couches minces CuMn₂O₄ dopé 15% ZnO en fonction de la tension

- Les figures IV. (15.16.17et18) représente les caractéristiques courant-tension (I(V)).

- Ce tableau nous indique les valeurs de la conductivité σ pour différents taux de dopage en ZnO. On remarque que les valeurs de la conductivité sont trop faibles, donc le matériau qu'on a utilisé est très résistifs.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Non dopé : } \left\{ \begin{array}{l} I=1.52 \cdot 10^{-11} \text{ A} \\ V=1.8 \end{array} \right\} \end{array} \right\} \rho = 0.3d \cdot \frac{U}{I}$$

$$\rho = 0.3 \cdot 250 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1.8}{1.52 \cdot 10^{-11}}$$

$$\rho = 88.8 \cdot 10^2 \Omega \cdot m$$

Résultats et Discussions

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{88.8 \cdot 10^{-2}} = 11 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot m)^{-1}$$

$$\sigma = 11 \cdot 10^{-5} (\Omega \cdot m)^{-1} =$$

$$11 \cdot 10^{-7} (\Omega \cdot m)^{-1}$$

Dopage (%)	Conductivité électrique ($\Omega \cdot cm$) ⁻¹
Non dopé	11×10^{-7}
CuMn ₂ O ₄ : 5% ZnO	13.66×10^{-7}
CuMn ₂ O ₄ : 10% ZnO	14.3×10^{-7}
CuMn ₂ O ₄ : 15% ZnO	31.7×10^{-7}

Tableau. IV. 5 : Variation de la conductivité des couches minces CuMn₂O₄ en fonction de taux de dopage en ZnO à T= 500°C.

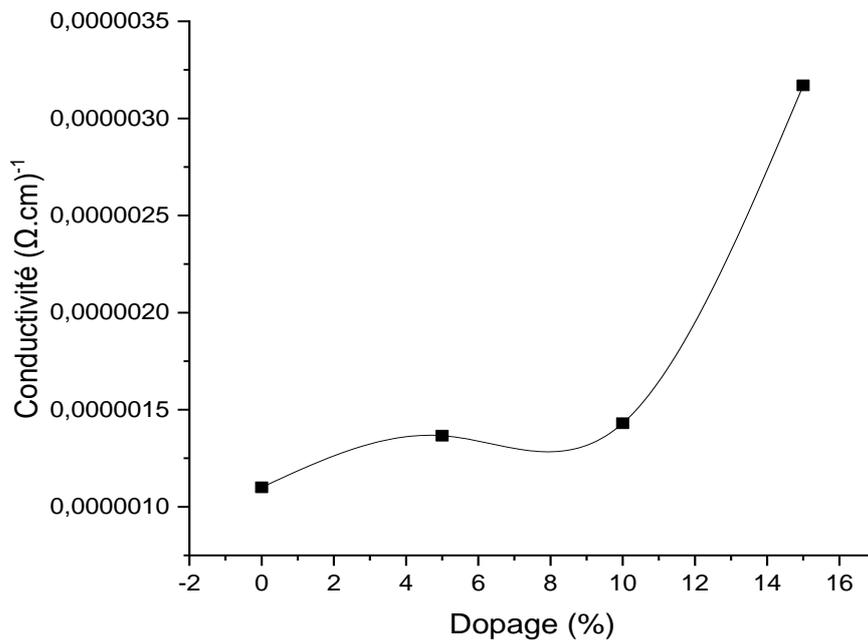


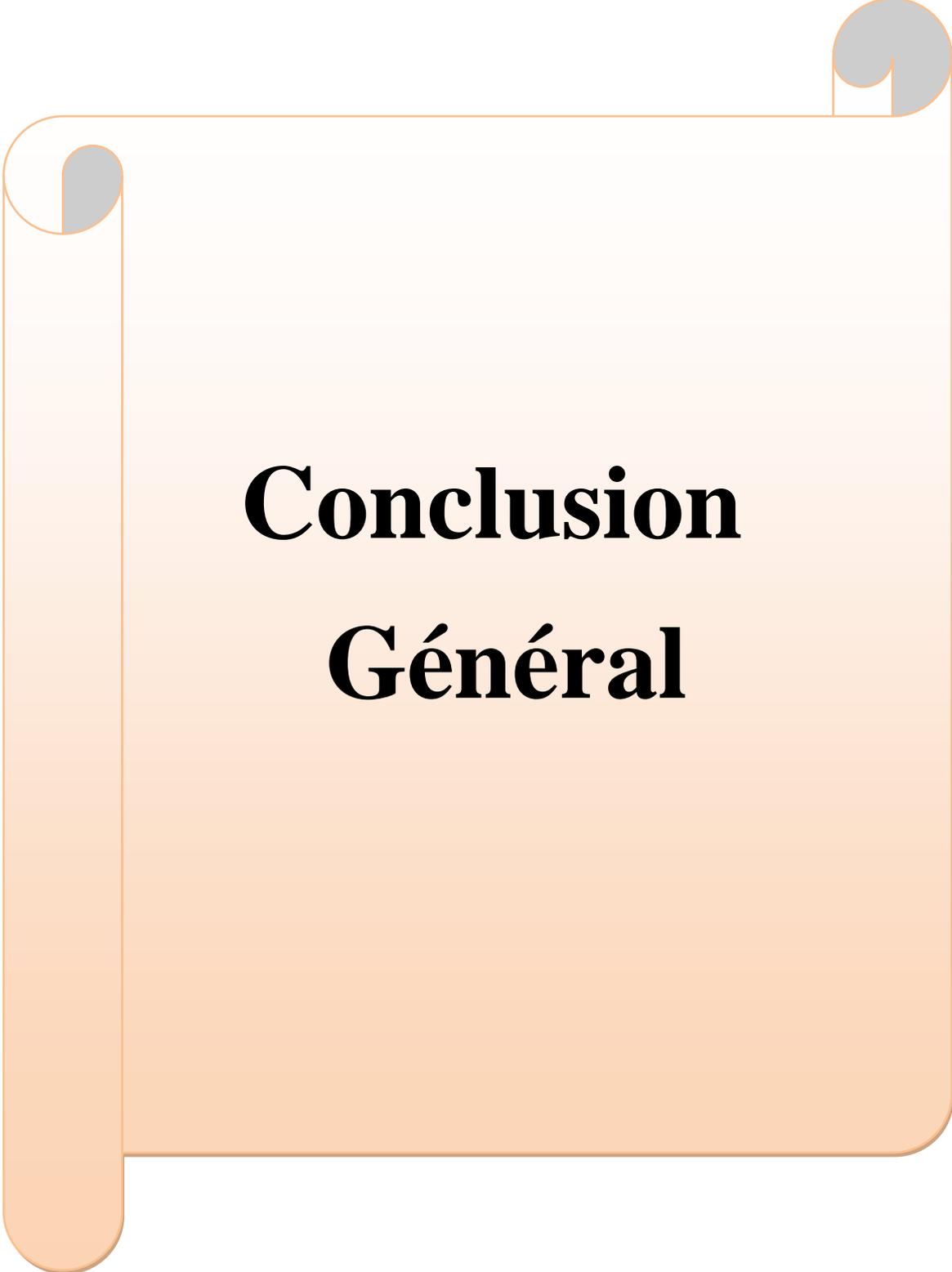
Figure .IV.19: Variation de la conductivité σ en fonction du taux de dopage en ZnO

- La mesure de la pente de la caractéristique courant - tension conduit à la valeur de la résistance à partir de la loi d'ohm [14], $U = RI$.
- Les résultats obtenus, mettent en évidence une augmentation régulière de la conductivité électrique des films de CuMn_2O_4 en fonction du dopage d'oxyde de zinc ZnO . Celle-ci atteint sa valeur maximale de $31.7 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour un dopage de 15% en ZnO . Cette augmentation de la conductivité avec l'augmentation du taux de dopage, peut être interprétée comme due à l'augmentation du nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs Zn^{2+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Cu^{4+} [15].

- [1] Li Li, Gaoxue Jianga, Jianmin Ma ; *Materials Research Bulletin* 104 (2018) 53–59.
- [2] J.Kong et al., *Materials Chemistry and Physics*; 114, p 854-859 (2009).
- [3] Poienar, M., Banica, R., Sfirloaga, P., Ianasi, C., Mihali, C. V., Vlazan, P. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and catalytic activity study of crednerite-type CuMnO_2 materials. *Ceram. Int.* 2018, 44, 6157–6161.
- [4] Wang, L., Arif, M., Duan, G., Chen, S., Liu, X. A high performance quasi-solid-state supercapacitor based on CuMnO_2 nanoparticles. *J. Power Sources* 2017, 355, 53-61.[42]
- Benreguia, N., Barnabé, A., Trari, M. Preparation and characterization of the semiconductor CuMnO_2 by sol-gel route. *Mater SciSemicond Process.* 2016, 56, 14–19.
- [5] Benreguia, N., Barnabé, A., Trari, M. Preparation and characterization of the semiconductor CuMnO_2 by sol-gel route. *Mater SciSemicond Process.* 2016, 56, 14-19.
- [6]Pan Zhang, Xinyong Li, Qidong Zhao and Shaomin Liu, Synthesis and optical property of one-dimensional spinel ZnMn_2O_4 nanorods, *Nanoscale Research Letters* 2011, 6:323.
- [7] A. A. El-Amin, A. M. Badr, et F. Abdel-Wahaab, « Optical Properties and Determination of Thermal Transformation Parameters for $\text{Se}_0.65\text{Te}_0.35$ High Reflectance Thin Films », *Turk. J. Phys.*, vol. 31, n° 6, p. 331–340, 2007.
- [8] J. Tian, H. Gao, H. Deng, L. Sun, H. Kong, P. Yang, et J. Chu, « Structural, magnetic and optical properties of Ni-doped TiO_2 thin films deposited on silicon(1 0 0) substrates by sol–gel process », *J. Alloys Compd.*, vol. 581, p. 318-323, déc. 2013.
- [9] B. E. Yoldas et D. P. Partlow, « Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications », *Thin Solid Films*, vol. 129, n° 1, p. 1-14, juill. 1985.
- [10] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, et M. Haruta, « Au/ TiO_2 Nanosized Samples: A Catalytic, TEM, and FTIR Study of the Effect of Calcination Temperature on the CO Oxidation », *J. Catal.*, vol. 202, n° 2, p. 256-267, sept. 2001.
- [11] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, et M. Haruta, « Au/ TiO_2 Nanosized Samples: A Catalytic, TEM, and FTIR Study of the Effect of Calcination Temperature on the CO Oxidation », *J. Catal.*, vol. 202, n° 2, p. 256-267, sept. 2001.

Bibliographie du chapitre IV

- [12] N. T. McDevitt et W. L. Baun, « Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm^{-1}) », *Spectrochim. Acta*, vol. 20, n° 5, p. 799-808, mai 1964
- [13] B. Chen, J. Sha, X. Ye, Z. Jiao, et L. Zhang, « Dielectrical behavior of nanostructured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with different annealed temperatures », *Sci. China Ser. Math.*, vol. 42, n° 5, p. 510, mai 1999.
- [14] P. GASTALDO, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (1999).
- [15] M.A.MALATI and W.K.WONG, " Doping for solar energy applications", *Surface Technology*, 22 (1984) 305-322.

A decorative graphic of a scroll with a light orange-to-white gradient. The scroll is partially unrolled, with the top corners and the left edge showing a greyish-brown inner layer. The text is centered on the white surface of the scroll.

Conclusion Général

Conclusion générale :

La première partie de ce travail a été consacrée à une synthèse bibliographique concernant le matériau obtenu par combinaison d'oxydes, à savoir le **CuMn₂O₄ : ZnO**.

Le matériau en question est de nature cristallographique spinelle avec substitution d'atomes de manganèse par des atomes de cuivre dans le réseau cristallin.

Le présent travail a permis tout d'abord d'ajuster les paramètres par voie sol-gel de trempage tirage (Dip-coating) d'oxyde de manganèse et de cuivre non dopé et dopé ZnO afin d'obtenir des couches de **CuMn₂O₄ : ZnO** homogènes.

Le taux d'humidité dans l'enceinte de trempage - tirage des substrats, est apparu comme un paramètre très important pour l'état des films. Dans notre travail, il a été estimé à **35%**.

Les spectres de diffraction des rayons X ont révélé que les échantillons de CuMn₂O₄ non dopé et dopé au ZnO étaient cristallisés dans une structure cubique spinelle, sachant que la taille des cristallites se situait entre **123.75** et **216.5 Å**.

Pour la spectroscopie UV-Visible, Le taux de transmission dans le visible varie de **95%** pour un taux de dopage de **15%** à **98%** pour un film de CuMn₂O₄ non dopé. Tous les spectres indiquent une bonne transmittance (transparence) dans le domaine du visible et le gap optique des couches de CuMn₂O₄ diminue avec l'augmentation du taux de dopage de **3.87 eV** pour le non dopé jusqu'à **3.77 eV** pour l'échantillons dopé à **15%**.

Les spectres infrarouges des échantillons présentent une bande bien définie vers **437** et **520** cm⁻¹ qui sont attribuées aux vibrations d'étirement de Mn-O et des bandes à **556** et **618** cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'étirement de Cu-O.

La spectroscopie d'impédance complexe indique que l'effet des joints de grains est dominant dans le mécanisme de conduction, on constate aussi, que le schéma équivalent des films de CuMn₂O₄ de chaque dopage est un circuit RC en parallèle.

Les résultats obtenus pour Les mesures électriques I-V, mettent en évidence une augmentation régulière de la conductivité électrique des films de CuMn₂O₄ en fonction du taux de dopage en oxyde de zinc. Celle ci atteint sa valeur maximale de **31.7 x 10⁻⁷ (Ω. cm)⁻¹** pour un dopage de 15% en ZnO.

Conclusion générale :

En conclusion, nous avons synthétisé avec succès des couches minces optimisée de CuMn_2O_4 non dopé et dopé ZnO sur des substrats en verre (pyrex) et en silicium en utilisant une technique sol-gel afin d'étudier leurs propriétés optiques, structurales, vibrationnel et électriques.

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de spectroscopie Raman, de MEB, d'AFM, d'ellipsométrie et de DSC sont en visagées dans un prochain travail de le cadre de la recherche au sein du laboratoire de Génie Physique.

Résumé :

Les oxydes transparents conducteurs en couches minces d'une manière générale et les films d'oxyde de manganèse et de cuivre en particulier ont des applications potentielles dans de nombreux domaines, essentiellement lorsque l'on a besoin simultanément d'une bonne transparence dans le visible et d'une bonne conductivité électrique. La méthode de tirage sol-gel à été choisie pour élaborer les films de CuMn_2O_4 . Les propriétés structurales et optiques des échantillons monocouches et en poudres et en couches minces non dopés et dopés 5%, 10% et 15% en oxyde de zinc ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-Visible, spectroscopie infrarouge, spectroscopie d'impédance complexe et I-V. Les diffractogrammes de diffraction des rayons X montrent une structure spinelle avec une orientation préférentielle selon la direction (311). L'analyse des spectres de transmission indique que le CuMn_2O_4 est un matériau semi-conducteur de gap optique égale à 3.74 eV. Pour les spectres de transmission infrarouge tous les échantillons présentent une bande bien définie vers 437 et 520 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'étirement de Mn-O et des bandes à 556 et 618 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement de Cu-O. La spectroscopie d'impédance complexe indique que l'effet des joints de grains est dominant dans le mécanisme de conduction et le circuit obtenu est un circuit RC en parallèle. Pour Les mesures électriques I-V, la valeur la conductivité augmente tout en augmentant le taux de dopage.

Mots clés : Semi-conducteurs, CuMn_2O_4 , Dip-coating, Gap optique, DRX.

Abstract:

Conductive thin-film transparent oxides in general and manganese oxide and copper-oxide films in particular have potential applications in many fields, essentially when a good transparency in the visible is needed simultaneously. and good electrical conductivity. The sol-gel draw method was chosen to develop the CuMn_2O_4 films. The structural and optical properties of the 5%, 10% and 15% zinc doped monolayer and powder and thin film samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), UV-Visible spectroscopy, infrared spectroscopy, complex impedance spectroscopy and IV. X-ray diffraction diffractograms show a structure of preferential orientation in the direction (311). Analysis of the transmission spectra indicates that CuMn_2O_4 is a semiconductor material with an optical gap of 3.74 eV. For the infrared transmission spectra all samples have a well-defined band at 437 and 520 cm^{-1} which are attributed to Mn-O stretching vibrations and 556 and 618 cm^{-1} bands correspond to the stretching vibrations of Mn-O. Cu-O. Complex impedance spectroscopy indicates that the effect of grain boundaries is dominant in the conduction mechanism and the resulting circuit is a parallel RC circuit. For I-V electrical measurements, the conductivity value increases while the doping rate.

Key words: Semiconductors, CuMn_2O_4 , Dip-coating, Optical Gap, XRD..

ملخص

تستعمل الاكاسيد الشفافة والناقلة على شكل صفائح رقيقة وخاصة صفائح اكاسيد المنغنيز والنحاس في عدة مجالات وخاصة لما يتعلق الأمر بتزاوج خاصيتي الشفافية والناقلية الكهربائية.

تم اختيار طريقة (سحب-سائل-هلام) لتحضير شرائح رقيقة من CuMn_2O_4 . تمت دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للعينات باستعمال عدة تقنيات منها (DRX-IV-FTIR-IC) بينت نتائج جيوب الاشعة X ان العينات ذات بنية spinelle يتوجه تفضيلي وفق الانعكاس (311) يشير تحليل أطيف الإرسال (UV-Vis) إلى ان CuMn_2O_4 عبارة عن مادة شبه موصلة ذات فجوة بصريية تبلغ 3.74eV بالنسبة لأطيف الإرسال للأشعة تحت الحمراء IR لوحظ وجود قطاع محدد عند 437 و 520 cm^{-1} يعود الي اهتزازات تمديد الرابطة Mn-o وكذلك اخر عند 556 و 618 cm^{-1} يوافق اهتزازات تمديد الرابطة O-CU, يوضح التحليل الطيفي للمقاومة المعقدة الي ان تأثير حدود الجيوب هو السائد في اليه التوصيل وان الدائرة الناتجة هي دائرة RC موازية

فيما يخص القياسات الكهربائية (I-V) نسجل تزايد قيمة الناقلية مع زيادة نسبة المادة المنشطة المضافة