

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
GUENFOUD Fatima Zahra

Pour obtenir le diplôme de
Master

Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux

Thème :

**Synthèse et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde Spinelles $MgCr_2O_4$
Dopé Sn par Procédé Sol-gel**

Soutenu le : 20/10/2020

Devant le jury :

Pr. YANALLAH Khelifa
Dr. KHAROUBI Abdelmalek
Pr. BENRABAH Bedhiaf
Pr. BENHEBAL Hadj

Président
Examineur
Encadrant
Co- Encadrant

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2019/2020

Remerciements

« Je remercie Dieu le tout puissant qui ma donné la santé, le courage, et les moyens pour atteindre ce stade de réussir mes études »

Mes sincères sentiments de reconnaissances et de gratitudes iront d'abord aux :

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

Je dois également exprimer ma gratitude aux membres de jury :

Monsieur le Professeur YANALLAH.K pour avoir accepté de présider ce jury et le Docteur KHAROUBI A pour avoir d'examiner ce travail.

Mes vifs remerciements vont également à Messieurs le Professeur Belarbi Elhabib, Directeur du Laboratoire Synthèse et Catalyse et, Professeur Baghdad Rachid, le Docteur Moumene Taqiyeddine, Madame Benzerrouk Khadidja et tout le personnel du Laboratoire.

A tous mes enseignants du Département des Sciences de la Matière - Université Ibn Khaldoun -Tiaret.

En fin, je remercie très cordialement mes chers parents pour leur grand soutien moral et matériel qu'ils m'ont apporté tout au long de mes études, depuis mon plus jeune âge jusqu' aujourd'hui.

Mes remerciements vont également a mes collègues et a tous mes amis et les proches, qui m'ont toujours soutenu.

A tous un grand merci.

Dédicace

Merci Allah de m'avoir donné la capacité décrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu' au bout du rêve.

Je dédie se modeste travail à celle qui m'a donné la vie, ma chère mère.

A mon cher père qui m'a encouragé et ma donnée de l'aide.

A ma sœur « **Asmaa** » et mon frère « **Mohamed** » et tantes, sans oublier ma chère cousine.

A tous mes amies proches surtout : Naima, Imene, Khalida.

A tous ceux qui m'ont aidé et encouragé pendant ce travail.

A tous ceux que j'aime.

Fatima Zahra

Sommaire

Introduction générale :	1
--------------------------------------	---

CHAPITRE I: Propriétés physico-chimiques d'oxyde spinelle MgCr₂O₄

I.1.Introduction :.....	3
I.2.Les propriétés d'oxyde spinelle :.....	3
I.2.1.La structure spinelle :.....	3
I.2.2.Structure d'oxyde spinelle MgCr ₂ O ₄ :.....	4
I.2.3.Les caractéristiques d'oxyde spinelle :.....	6
I.2.4.Paramètres du réseau :.....	7
I.2.5.Composition :.....	8
I.2.6.Détails du matériau :.....	8
I.3.Structure de bande :.....	8
I.4. Etain (Sn) :.....	10
I.4.1.Définition :.....	10
I.4.2.Caractéristique de l'étain :.....	10
I.4.3.Utilisation d'étain :.....	11
Références :.....	12

CHAPITRE II : Procédé Sol-gel

II.1.Introduction :.....	13
II.2.Généralités sur les couches minces :.....	13
II.3.Techniques de dépôt des couches minces :.....	14
II.4.Procédé Sol-gel :.....	15
II.4.1.Principes physico-chimiques :.....	16
II.4.2.Les paramètres qui influencent la cinétique des réactions :.....	19
II.4.3.Influence de séchage :.....	19
II.4.4.Les différentes méthodes de dépôt du Sol-gel en couches minces :.....	22

Sommaire

II.4.4.1.Méthode de la tournette ou Spin-coating :.....	22
II.4.4.2.Trempage Tirage (Dip-coating):.....	24
II.4.4.3.Etalement à l'aide d'une barre (Barre-coating) :.....	30
II.4.5.Densification des couches minces :	30
II.4.5.1.Le séchage des couches minces :.....	31
II.4.5.2.Le recuit des couches minces :	31
II.5.Avantages et inconvénients de la synthèse sol-gel :.....	31
Références :.....	34

CHAPITRE III : Elaboration des Couches minces et Techniques de caractérisation

III.1.Introduction :.....	36
III.2.Procédure expérimentale :.....	36
III.3.Réalisation des couches minces par voie sol-gel :.....	36
III.4.Choix et préparation du substrat :.....	37
III.4.a.Choix du substrat :	37
III.4.b.Préparation des substrats :.....	37
III.4.c.Procédure du lavage des substrats :.....	37
III.5.Méthodes d'analyse des couches mince d'élaborées :.....	38
III.5.1.Diffraction des rayons X :.....	38
III.5.2.Spectroscopie UV–Visible :.....	40
III.5.3.Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR) :.....	42
III.5.4.Technique de deux pointes (I-V) :.....	43
III.5.4.a.Mesure de la conductivité :.....	44
Références :.....	45

Sommaire

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1.Préparation de la solution de trempage :.....	46
IV.1.a.Détermination de la quantité Sn :.....	47
IV.2.Dépot des couches minces de MgCr_2O_4 non dopée et dopées Sn :.....	52
IV.3.Caractérisation des films de MgCr_2O_4 :.....	54
IV.3.a.Analyse par diffraction des rayons X des films MgCr_2O_4 dopé étain:.....	54
IV.3.b.Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR :.....	59
IV.3.c.Propriétés Optiques :.....	60
IV.3.c.1.Détermination du gap optique des films MgCr_2O_4 : Sn :.....	62
IV.3.d.Technique de deux pointes (I-V) :.....	67
IV.3.d.1. Les mesures électriques :.....	67
Références :.....	71
Conclusion :.....	74

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I: Propriétés physico-chimique d'oxyde spinelle $MgCr_2O_4$

Figure I.1 : Magnésiochromite.....	3
Figure I.2 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes ; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.....	4
Figure I.3 : (a) Structure du spinelle $MgCr_2O_4$ entièrement magnétisé cellule conventionnelle, avec Mg en tétraédrique (orange) et Cr en coordination octaédrique (bleue). Tous les sommets des polyèdres sont occupés par O (non illustré). (b) structure spinelle en $MgCr_2O_4$ démontrant un tunnel à moitié pleins et vides, selon la direction along 110.....	5
Figure I.4 : Structure cristallin du $MgCr_2O_4$	7
Figure I.5 : Le diagramme de bande interdite du $MgCr_2O_4$	9
Figure I.8 : Etain.....	10

CHAPITRE II : Procédé Sol-gel

Figure II.1 : Notion de système couche substrat interface.....	14
Figure II.2 : Différentes techniques des dépôts : dépôt physique et dépôt chimique.....	15
Figure II.3 : Techniques de (a) Spin-coating et (b) Dip-coating.....	16
Figure II.4 : Principe de sol-gel.....	19
Figure II.5 : Résultat de séchage ou condition douces.....	20
Figure II.6 : Résultat de séchage aux conditions supercritiques.....	21
Figure II.7 : Influence de séchage.....	21
Figure II.8 : Dépôt de couches minces par spin coating : les quatre étapes du dépôt.....	24
Figure II.9 : Les étapes principales de la méthode du dip coating.....	25
Figure II.10 : Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément.....	26
Figure II.11 : Aspect physique du dépôt de la couche par “dip-coating”.....	27
Figure II.12 : Montage Dip-coating.....	29
Figure II.13 : Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire....	30
Figure II.14 : Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.....	31

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE III : Elaboration des Couches minces et Technique de caractérisation

Figure III.1 : Bain Ultra-sonique.....	38
Figure III.2 : Diffractomètre Philips PW1830 X-ray.....	40
Figure III.3 : Schéma de spectre photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC).....	41
Figure III.4 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.....	42
Figure III. 5 : Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR – 8400.....	43

CHAPITRE IV :Résultats et discussion.

Figure IV.1 : Les précurseurs pour obtenir le $MgCr_2O_4$	46
Figure IV.2 : Solution de $MgCr_2O_4$ et l'étain (Sn).....	47
Figure IV.3 : Les solutions d'étain pour différents dopages en Sn.....	49
Figure IV.4 : La solution de $MgCr_2O_4$ non dopées.....	50
Figure IV.5 : Les solutions de $MgCr_2O_4$ dopées Sn.....	51
Figure IV.6 : Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating).....	52
Figure IV.7 : Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la technique trempage-tirage.....	53
Figure IV.8 : Diffractogramme (DRX) de $MgCr_2O_4$ non dopé.....	54
Figure IV.9 : Diffractogramme (DRX) de $MgCr_2O_4$: Sn 3%.....	55
Figure IV.10 : Diffractogramme (DRX) de $MgCr_2O_4$: Sn 6%.....	55
Figure IV.11 : Diffractogramme (DRX) de $MgCr_2O_4$: Sn 9%.....	55
Figure IV.12 : Variation de taille moyenne des cristallites en fonction du taux de dopage...58	
Figure IV.13 : Spectre IR des films de $MgCr_2O_4$ dopé en étain 3%.....	59
Figure IV.14 : Spectre IR des films de $MgCr_2O_4$ dopé en étain 6%.....	60
Figure IV.15 : Spectre IR des films de $MgCr_2O_4$ dopé en étain 9%.....	60
Figure IV.16 : Spectres de transmittance des films $MgCr_2O_4$ pur et dopés Sn (3%, 6% et 9%).....	61
Figure IV.17 : Spectres de transmittance des films $MgCr_2O_4$ pur et dopés Sn.....	61

LISTE DES FIGURES

Figure IV.18 : Evolution de $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ du film de $MgCr_2O_4$ non dopé et dopés en étain.....	63
Figure IV.19 : Courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction à $h\nu$ des films $MgCr_2O_4$ pur et dopés Sn pour différents taux de dopage.....	64
Figure IV.20 : Variation de l'énergie du gap des films $MgCr_2O_4$ non dopé et dopés Sn...	65
Figure IV. 21 : Variation de l'indice de réfraction n et de la porosité P en fonction du taux de dopage.....	66
Figure IV.22 : Courbe I-V des couches minces $MgCr_2O_4$ non dopé.....	68
Figure IV.23: Courbe I-V des couches minces $MgCr_2O_4$ dopé 3% Sn.....	68
Figure IV.24 : Courbe I-V des couches minces $MgCr_2O_4$ dopé 6% Sn.....	69
Figure IV.25 : Variation de la conductivité en fonction du taux de dopage en étain.....	70

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I: Propriétés physico-chimique d'oxyde spinelle $MgCr_2O_4$

Tableau I.1 : Les caractéristiques d'oxyde spinelle $MgCr_2O_4$	6
Tableau I.2 : Les paramètres du réseau.....	7

CHAPITRE II : Procédé Sol-gel

Tableau II.1 : Paramètres qui affectent l'épaisseur des couches par "dip-coating".....	28
---	----

CHAPITRE IV :Résultats et discussion

Tableau IV.1 : Les quantités d'étain pour différents taux de dopages.....	49
Tableau IV.2 : Les données des pics de diffraction.....	54
Tableau IV.3 : Taille moyenne des cristallites	58
Tableau IV.4 : Valeurs des gaps optiques en fonction du taux de dopage en étain.....	64
Tableau IV.5 : Paramètres optiques des films de $MgCr_2O_4$: Sn.....	65
Tableau IV.6 : Variation de la conductivité électrique des couches minces $MgCr_2O_4$ en fonction de taux de dopage en Sn.....	70



Introduction générale

Introduction Générale

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, les types de matériaux produits en couches minces ne font qu'augmenter : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs, ..., leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédicale. ... En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant lors du dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux.

Le procédé sol gel est apparu comme une technique de choix pour la préparation des céramiques et depuis une dizaine d'années, on assiste à un développement très important de cette technique. Cette méthode est une technique de synthèse chimique de matériaux par voie douce. 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. Elle fait appel à des précurseurs moléculaires de type alcoxyde ou à des sels métalliques. Ce procédé permet aussi de faire varier la porosité des matrices et de les obtenir sous formes de films minces. En effet depuis plusieurs années, le procédé sol gel est de plus en plus appliqué à la réalisation de capteurs à fibres optiques et donne des résultats satisfaisants.

Le dépôt des films d'oxyde spinelle peut être réalisé en utilisant une grande variété de technologies. Sachant que certaines propriétés d'utilisation et caractéristiques des films tels que l'homogénéité du dépôt, l'adhérence du dépôt au substrat, la vitesse élevée de dépôt ne sont pas forcément toutes accessibles pour un certain nombre des technologies de dépôts.

Dans ce travail, nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration des couches minces d'oxyde spinelle $MgCr_2O_4$ dopé Sn en utilisant la technique de trempage-tirage (Dip-coating). Les couches minces obtenues ont été caractérisées par DRX, UV-Visible, Infra-rouge, Impédance complexe et I-V.

Introduction Générale

Le manuscrit comprend quatre chapitres, en plus de l'introduction et de la conclusion générale.

- Le premier chapitre est consacré aux propriétés physico chimiques d'oxyde de spinelle (MgCr_2O_4).
- Dans le deuxième chapitre, on présente le procédé sol gel.
- Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration des couches minces et les différentes techniques de caractérisation.
- Enfin dans le dernier chapitre on présente les résultats et leurs discussions.

CHAPITRE I

Propriétés physico-chimiques
d'oxyde spinelle (MgCr_2O_4)

CHAPITRE I Propriétés Physico-chimiques d'oxyde Spinelle $MgCr_2O_4$

I.1.Introduction :

La Magnésiochromite appartient au groupe des spinelles et forme deux séries avec la chromite et le spinelle. La Magnésiochromite a le même type de gisement que la chromite, et ses caractéristiques physiques en sont proches. Les cristaux idiomorphes de ce minéral ne sont pas connus à l'état naturel.



Figure I.1 : Magnésiochromite.

I.2.Les propriétés d'oxyde spinelle :

I.2.1.La structure spinelle :

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) 1-2 ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [3-4]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 .

On note a le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes $a/2$. La Figure I.2 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont

CHAPITRE I Propriétés Physico-chimiques d'oxyde Spinelle

$MgCr_2O_4$

positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$. Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées tradlatés l'un par rapport à l'autre de $a/4$ le long de la direction $[111]$. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$.

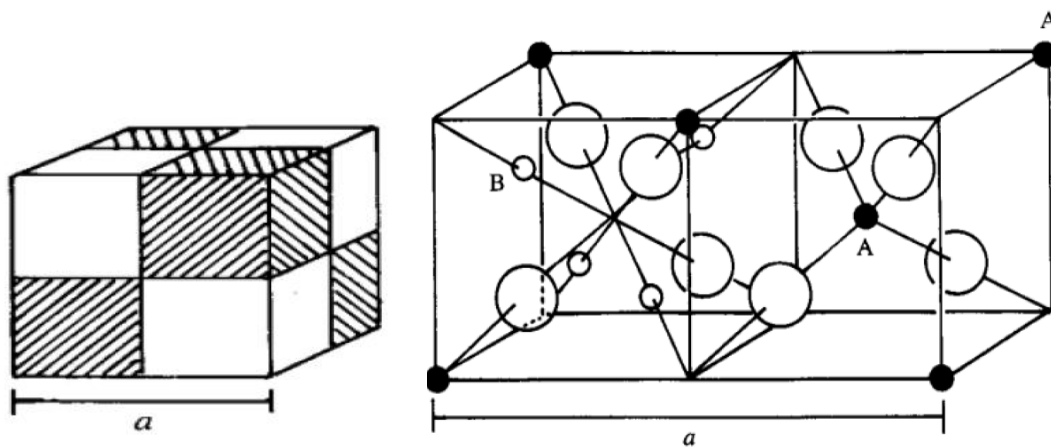


Figure I.2 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes ; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

I.2.2. Structure d'oxyde spinelle $MgCr_2O_4$:

La structure spinelle $MgCr_2O_4$, comme le montre la figure I.3 a, est composé de Mg^{2+} occupant des sites tétraédriques $8a$ (orange polyèdres de la figure I.3 a) et Cr^{3+}/Cr^{4+} occupant les sites octaédriques $16d$ (polyèdres bleus) à l'intérieur d'un réseau O^{2-} tassé (32e, sommets des polyèdres orange et bleu). Dans une représentation polyédrique, la structure se compose de Cr-octaèdres qui partagent les bords avec d'autres octaèdres Cr et partage de vertex avec Mg-tétraèdres. Dans un $\langle 110 \rangle$ donné direction, la structure spinelle peut être visualisée comme des tunnels, qui se croisent à intervalles réguliers permettant une diffusion 3D de Mg des atomes à travers la structure. Faible énergie $MgCr_2O_4$ config- Les formations consistent souvent en une combinaison de tunnels occupés et vides (Figure I.3 b).

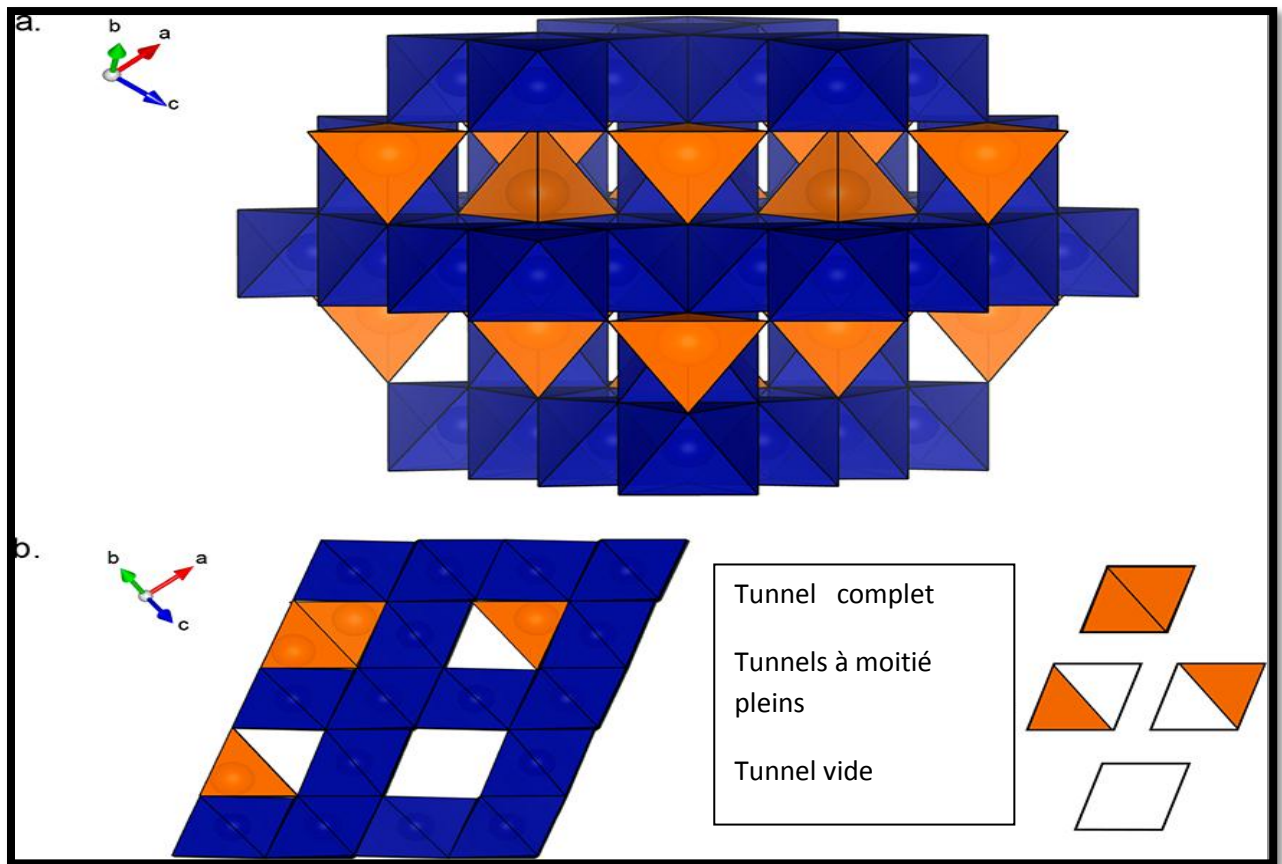


Figure I.3 : (a) Structure du spinelle MgCr_2O_4 entièrement magnétisé cellule conventionnelle, avec **Mg** en tétraédrique (orange) et **Cr** en coordination octaédrique (bleue). Tous les sommets des polyèdres sont occupés par **O** (non illustré). (b) structure spinelle en MgCr_2O_4 démontrant un tunnel à moitié pleins et vides, selon la direction along 110).

CHAPITRE I Propriétés Physico-chimiques d'oxyde Spinelle MgCr₂O₄

I.2.3. Les caractéristiques d'oxyde spinelle :

Nom	Magnésiochromite
Classe	Oxydes
Système cristallin	Cubique
Formule	MgCr ₂ O ₄
Synonyme	Chrompicotite
Couleur	Noir
Éclat	Métallique
Transparence	Transparente, opaque
Morphologie	Octaédrique, massive, grenue, compacte
Trait	Gris foncé
Autres propriétés	Fragile, cassante / magnétique ou paramagnétique
Dureté	5.5
Densité mesurée	4.20 Mg.m ⁻³
Photoélectrique	PE _{Magnésiochromite} =12.54 barns/électrons
Radioactivité	GRapi = 0 Magnésiochromite n'est pas radioactif

Tableau I.1 : Les caractéristiques d'oxyde spinelle MgCr₂O₄.

I.2.4. Paramètres du réseau :

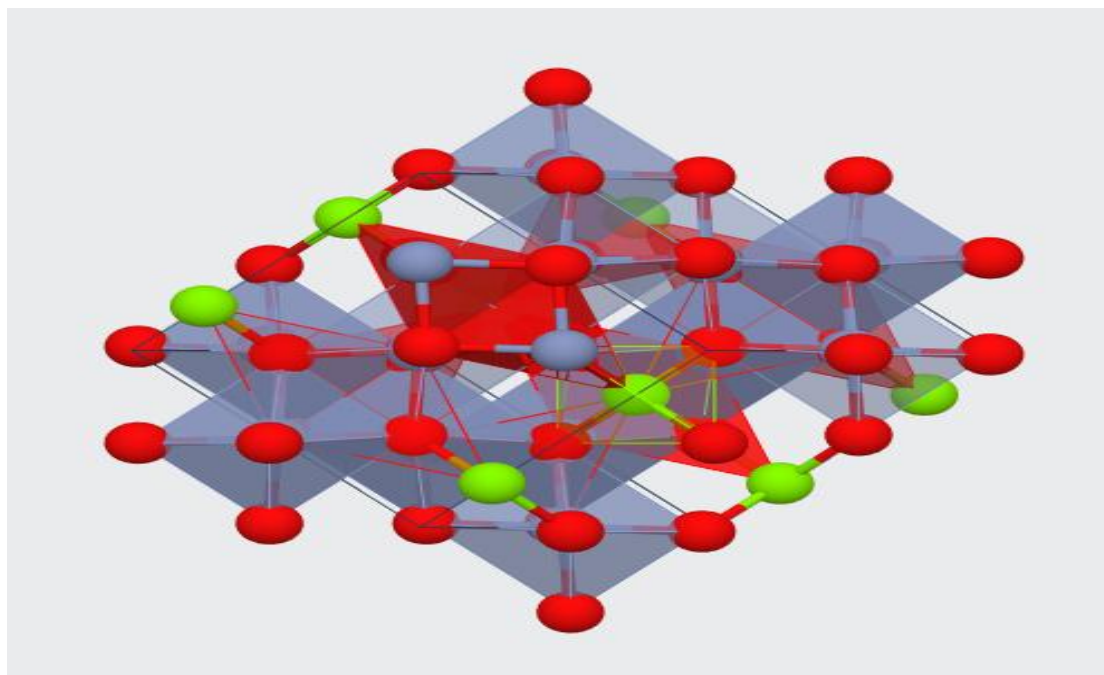


Figure I.4 : Structure cristallin du $MgCr_2O_4$.

Système cristallin	Cubique
a	5,977 Å
b	5,977 Å
c	5,992 Å
alpha	119,91°
beta	119,91°
gamma	90°
Volume	151,799 Å

Tableau I.2 : Les paramètres du réseau.

CHAPITRE I Propriétés Physico-chimiques d'oxyde Spinnelle MgCr_2O_4

I.2.5.Composition :

Poids moléculaire = 192.29 gm.

Magnésium	12.64 %	Mg	20.96 %	MgO
Chrome	54.08 %	Cr	79.04 %	Cr_2O_3
Oxygène	33.28 %	O		

$$\overline{100.00} \% \quad \overline{100.00} \% = \text{TOTAL OXIDE}$$

I.2.6.Détails du matériau :

- Moment magnétique final : $6.000\mu\beta$.
- Ecart de bande : 2.885 ev.
- La décomposition : Stable.
- Energie/atome de formation : 2.629 ev.

I.3.Structure de bande :

Pour la détermination directe de la bande interdite, un graphique de α versus λ est présenté à la figure I.5. La valeur de la bande interdite était obtenu en extrapolant la partie droite du graphique sur l'axe des $x = 0$, comme indiqué par la ligne continue sur la figure I.5. Habituellement, la bande interdite des nanomatériaux est plus grande que celle des nanocristallins ou des non-nanomatériaux. Avec une augmentation de la bande interdite, la taille des particules du matériau semi-conducteur diminue. Le manque d'énergie est une caractéristique importante des matériaux semi-conducteurs, qui détermine leurs capacités d'application en optoélectronique [5]. Les mesures de bande interdite sont obtenues grâce à la courbe d'absorption, dans laquelle α est un coefficient d'absorption linéaire de la matière. Un semi-conducteur à large bande interdite ne peut pas absorber beaucoup de lumière dans les cellules solaires. Ainsi, l'utilisation de sels synthétisés sur les panneaux solaires a été introduite. Les cellules solaires sont des matériaux à large bande interdite. Les sels synthétisés sont des molécules organiques qui peuvent absorber la lumière à la surface d'électrodes poreuses et qui commencent la conversion de la lumière en courant électrique

CHAPITRE I Propriétés Physico-chimiques d'oxyde Spinelle MgCr_2O_4

[6-7]. Cependant, l'utilisation d'un matériau à large bande interdite n'est pas suffisamment efficace pour les cellules solaires ; deux grands matériaux à bande interdite sont nécessaires, car ce courant doit arriver à un nano fil. La figure I.5 montre le diagramme de bande interdite du MgCr_2O_4 nanoparticules à un taux d'environ 1,8 eV, tandis que la valeur dans le volume du MgCr_2O_4 est de 1,3 eV. Cette l'augmentation de la valeur de la bande interdite indique que le matériau a acquis des propriétés semi-conductrices [8].

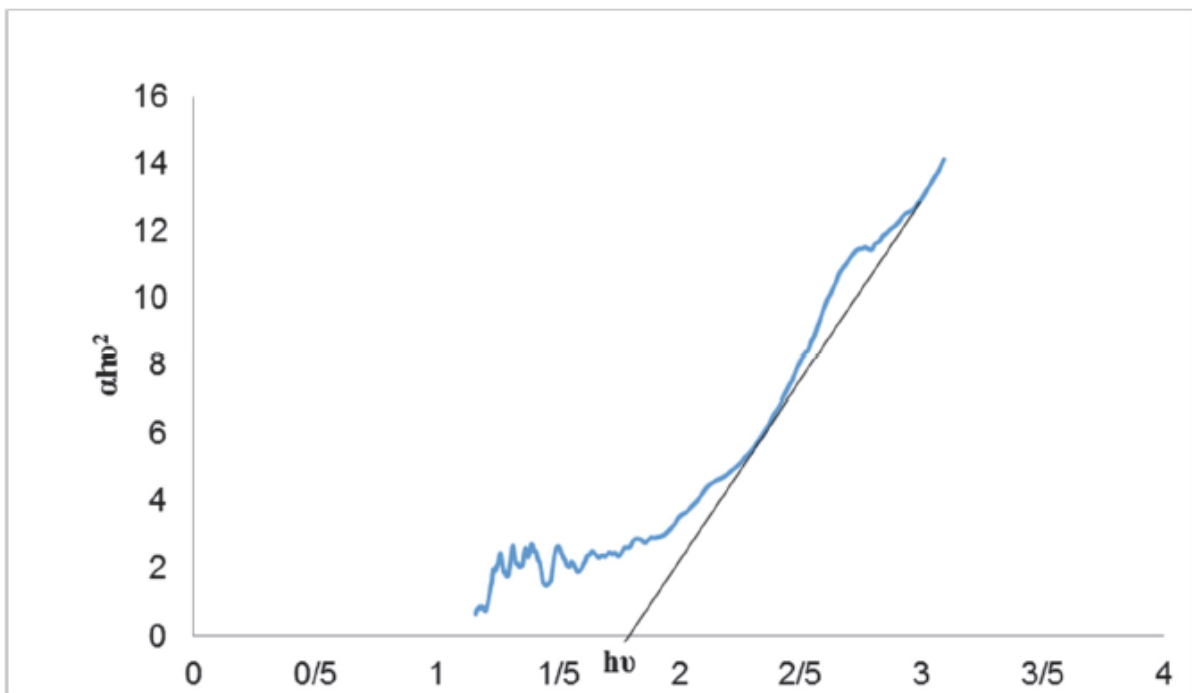


Figure I.5 : Le diagramme de bande interdite du MgCr_2O_4 .

I.4. Etain (Sn) :

I.4.1.Définition :

L'**étain** est l'élément chimique de numéro atomique 50, de symbole **Sn** (du latin *stannum*). C'est un métal pauvre du groupe 14 du tableau périodique. Il existe dix isotopes stables de l'étain, principalement ceux de masses 120, 118 et 116.



Figure I.6 : Etain.

I.4.2.Caractéristique de l'étain :

C'est un métal gris-argent, malléable, moyennement ductile à température ambiante. Il est hautement cristallisé et la déformation d'une lame d'étain produit du bruit ; on dit que l'étain « crie » ou « pleure » (phénomène de maclage).

Il résiste à la corrosion par l'eau de mer et l'eau douce, mais peut être attaqué par les acides forts. Cette résistance est de nature cinétique puisque le potentiel normal du couple $Sn^{2+}/Sn = -0,136$ V. Il est donc thermodynamiquement attaqué par l'eau, et bien sûr par l'oxygène.

I.4.3. Utilisation d'étain :

L'étain peut s'utiliser au contact des aliments.

L'étain intervient sous forme pure ou alliée dans la fabrication de nombreux objets, notamment :

- Les feuilles d'étain ont été utilisées pour la conservation de la viande et du Roquefort.
- Les tubes souples pour l'emballage de produits pâteux à l'abri de l'air ont été d'abord produits en étain. En 1841, un fabricant de couleurs à l'huile propose le tube de peinture souple en étain. Il servira ensuite pour des cosmétiques et le dentifrice ou des produits alimentaires au début du ^{XXe} siècle. L'étain sera ensuite remplacé par de l'aluminium, moins coûteux, puis souvent par de la matière plastique.
- La boîte de conserve.
- La vaisselle et les objets décoratifs sont généralement en « métal anglais », de composition variable.

L'étain sert encore comme auxiliaire de fabrication. Le procédé le plus répandu pour celle du verre plat est le flottage sur lit d'étain en fusion (verre « float » ou verre flotté).

CHAPITRE I Propriétés Physico-chimiques d'oxyde Spinelle MgCr_2O_4

Références Bibliographiques :

- [1]. R. Valenzuela–Magnetic Ceramics–Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, (1993).
- [2]. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, *Materials. Science. Technology.* **3** (B), Ed. VCH (1994).
- [3]. H. D. Megaw–Crystal Structures: A Working Approach–Ed. Saunders Company (1973).
- [4]. S. BRICE-PROFETA, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2004)
- [5]. Enhessari M., Parviz A., Ozaee K., Karamali E. (2010) Magnetic properties and heat capacity of CoTiO_3 nanopowders prepared by stearic acid gel method. *J. Exp. Nanosci.*, 1 (5) 61–68.
- [6]. Nagata K., Nishiwaki R., Nakamura Y., Maruyama T. (1991) Kinetic mechanisms of the formations of MgCr_2O_4 and FeCr_2O_4 spinels from their metal oxides. *Solid State Ionics*, 4 (9) 1-61.
- [7]. Hesse, D. (1997) Control of phase formation and film orientation by molar volume stress during MgO-GeO_2 thin-film solid-solid reactions. *Solid State Ionics*, 9 (5) 11-51.
- [8]. Zhang N. M., Teraoka Y., Yamazoe N. (1987) Oxidation catalysis of perovskites relationships to bulk structure and composition. *Chem. Lett.*, 16 (6) 41-65.

CHAPITRE II

Procédé Sol-gel

II.1.Introduction :

Plusieurs équipes ont manifesté leurs intérêts ces dernières années aux recherches sur la préparation de couches minces des oxydes métalliques par des méthodes simples de fabrication (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique,.....). Ces méthodes ont l'avantage d'être moins coûteuses, faciles à manier et permettant de déposer des films minces de grande surface ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt. Ce chapitre est un aperçu général sur le procédé sol gel qui utilisées pour la synthèse ou l'élaboration de couches minces de spinelle $MgCr_2O_4$.

II.2.Généralités sur les couches minces :

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm à quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1], très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

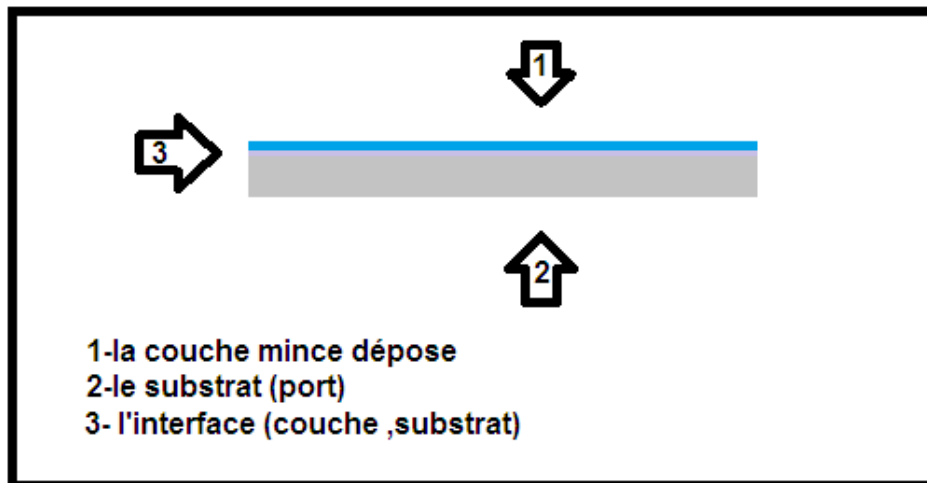


Figure II.1 : Notion de système couche substrat interface.

II.3. Techniques de dépôt des couches minces :

Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères : la nature du matériau à déposer, la vitesse du dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées, les contraintes imposées par le substrat, la qualité cristalline et la densité des dépôts. Les dépôts utilisés pour le dépôt des couches minces peuvent être divisés en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique.

- Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation cathodique "sputtering" [2-3].

- Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse comme le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [4-5] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [6], tandis que les méthodes de Spray pyrolyse [7], Sol-gel [8], Spin-coating et Dip-coating emploient des solutions comme précurseurs.

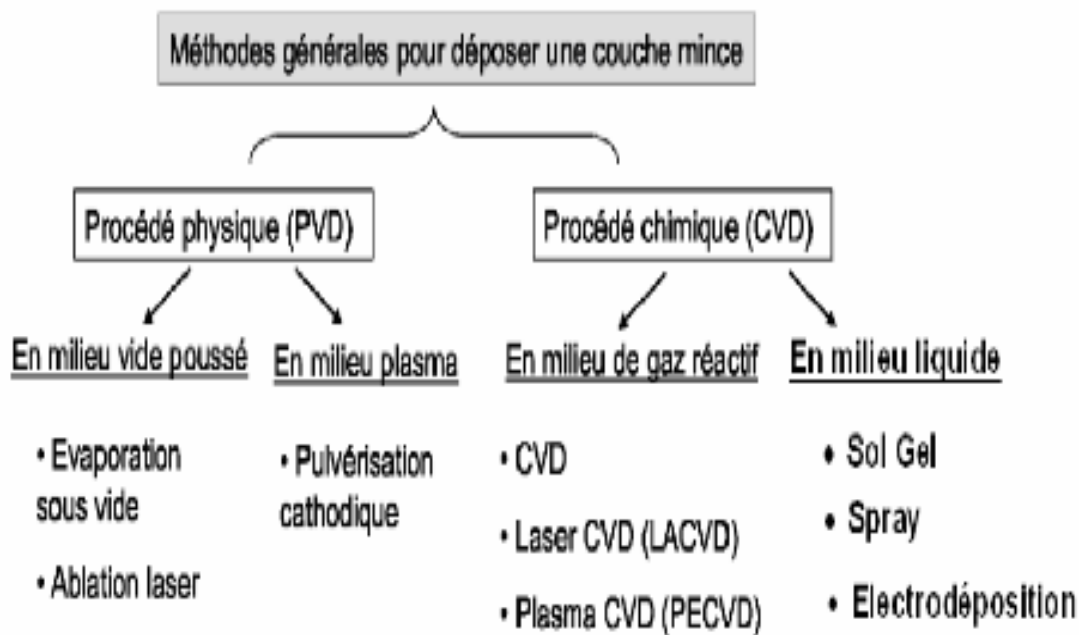


Figure II.2 : Différentes techniques des dépôts : dépôt physique et dépôt chimique.

II.4.Procédé Sol-gel :

Les bases du procédé sol-gel ont été découvertes en 1845 par J. J. Ebelmen mais ce procédé n'a pas été exploité avant le milieu du XX^{ème} siècle [9]. La première utilisation industrielle date des années 1930 par la firme allemande Schott, avec un brevet sur la fabrication de rétroviseur en 1939.

Le sol-gel compte parmi les voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique. Il est aujourd'hui de plus en plus utilisé pour la synthèse de poudres nanométriques. Cette méthode de chimie douce est employée depuis la deuxième moitié du vingtième siècle. Elle se fait par réaction hydrolyse et de condensation de Précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées: les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures,...) et les métal-organiques (alcoxyde, acétates,...) .

C'est la polymérisation du précurseur qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors à l'état Gel, une étape de séchage est ensuite nécessaire pour

obtenir des couches minces de Xérogel. Enfin un traitement thermique conduit à la densification des couches donnant ainsi un matériau de bonne qualité.

Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont Le "spin-coating" et le "dip-coating".

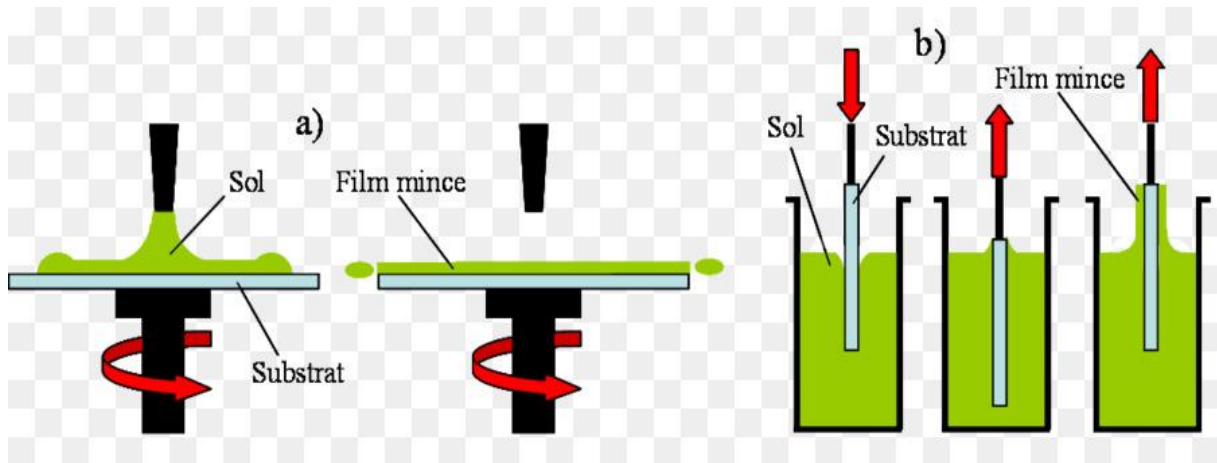


Figure II.3 : Techniques de (a) Spin-coating et (b) Dip-coating.

Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, nous pouvons citer : le taux humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt.

II.4.1. Principes physico-chimiques :

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution gélification », s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors d'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires.

Dans le processus solution-gélification en utilisant un précurseur chimique constitué des atomes métalliques du matériau souhaité en solution pour former un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique suivant divers mécanismes par une succession de réactions hydrolyse condensation, de précurseurs qui peut être à son tour traité thermiquement, une étape de séchage suivie d'un traitement thermique permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique est utilisée à température et pression ordinaires.

L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel transite donc, par quatre étapes importantes:

- (1) mise en solution des précurseurs de base.
- (2) gélification.
- (3) séchage.
- (4) éventuellement, un traitement thermique-recuit.

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 (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) ne soient pas surpassées par la gravitation (restent supérieures aux forces de gravitation). L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel [10].

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau: aquagel ou hydrogel, alcool: alcogel) sont emprisonnées dans le réseau solide [11]. La phase « Gel » donc est un réseau solide, amorphe, tridimensionnel interconnecté, 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 (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). 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). Selon les conditions de préparation, du type de précurseur et la nature de la cohésion entre les particules constituant le matériau varie ; on définit alors deux types de gels :

➤ *Gel physique :*

Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales (particules de l'ordre d'une centaine d'Å) [11-12], le gel est dit *colloïdal* ou gel physique.

Les liaisons inter particulières peuvent être rompues pour retrouver l'état sol sous l'effet d'une agitation. Ceci favorise la formation de gels à propriétés thixotropes (passage réversible du gel au sol).

Lorsque l'état d'équilibre est rompu (déstabilisation), les particules voisines peuvent s'assembler, augmentant la viscosité du sol jusqu'à figer le système à l'état gel. Ce gel peut être obtenu en diminuant l'espace inter particulaire soit par évaporation du solvant soit par augmentation des sphères de coordinance qui rapproche les particules [13].

➤ *Gel chimique :*

Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques supcolloïdales (macromolécules), le gel est appelé *polymérique* ou gel chimique.

Les particules sont liées par des liaisons chimiques, l'état sol est irréversible. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté.

La transition du « Sol » au « Gel » se produit lorsque les espèces présentes en solution s'associent pour former une matrice poreuse imbibée de solvant [11-14]. Dans les conditions où ils ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein d'un solvant, le résultat est la formation d'agglomérats séparés et denses, on les appelle des précipités. L'association des espèces dépend fortement de la nature du solvant d'où la nécessité de les choisir judicieusement. La cohésion de la matrice est assurée par des liaisons de nature électrostatique (Répulsion Coulombienne et Van Der Waals) ou par des liaisons chimiques entre les précurseurs de départ [13].

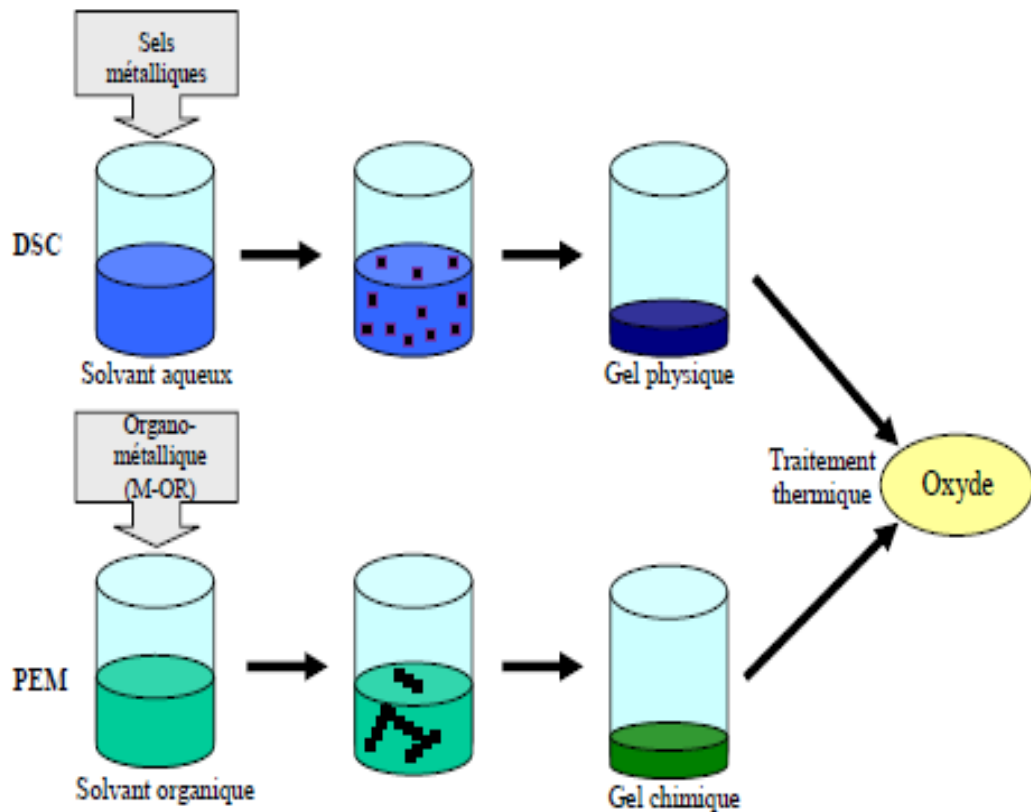


Figure II.4: Principe de sol-gel [15].

II.4.2. Les paramètres qui influencent la cinétique des réactions :

Les cinétiques relatives aux réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs inorganiques conditionnent la morphologie finale du matériau hybride. Ces cinétiques sont influencées par plusieurs paramètres de synthèse comme le caractère acide ou basique du catalyseur [16-17] la teneur molaire en eau par rapport à celle de alcoxyde métallique hydrolysable, [18-19] la nature du milieu de réaction, [17-19] la température de réaction [17, 20-21], pH et la structure du précurseur (nature du métal et des ligands). Cependant, les plus significatifs sont le pH et le rapport $[H_2O]/[M]$.

On va présenter le rôle de chacun de ces paramètres sur les réactions d'hydrolyse et de condensation du précurseur inorganique.

II.4.3. Influence de séchage :

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- Xérogel : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.

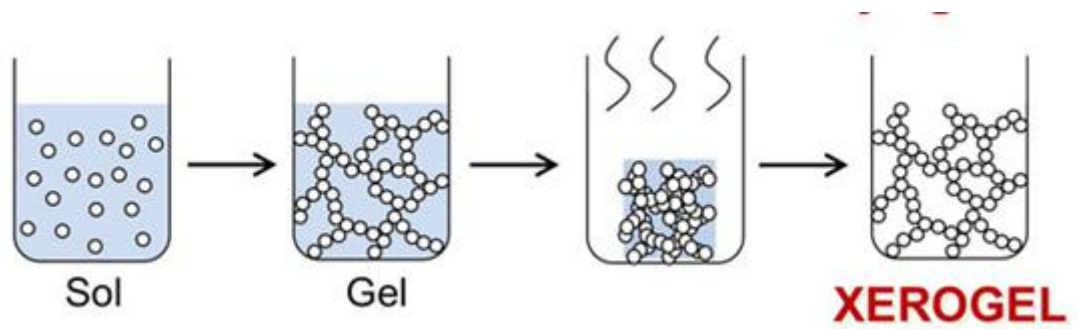


Figure II.5: Résultat de séchage ou condition douces.

L'évaporation du solvant permet la formation d'un Xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du Xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces.

- Dans le cas d'un séchage supercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité.

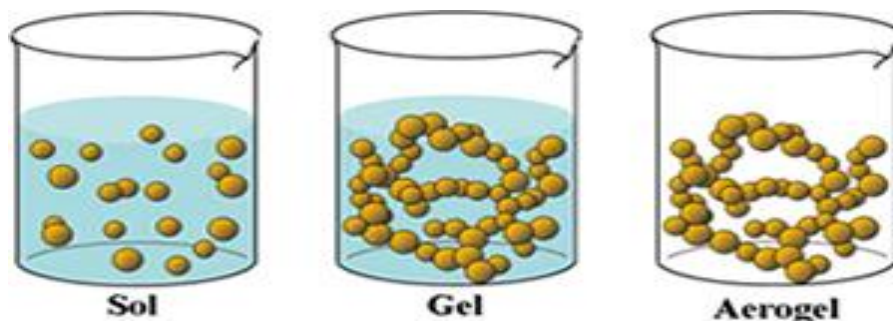


Figure II.6: Résultat de séchage aux conditions supercritiques.

- Dans le cas d'un séchage classique, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité très importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent, finalement, à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « Xérogel ».

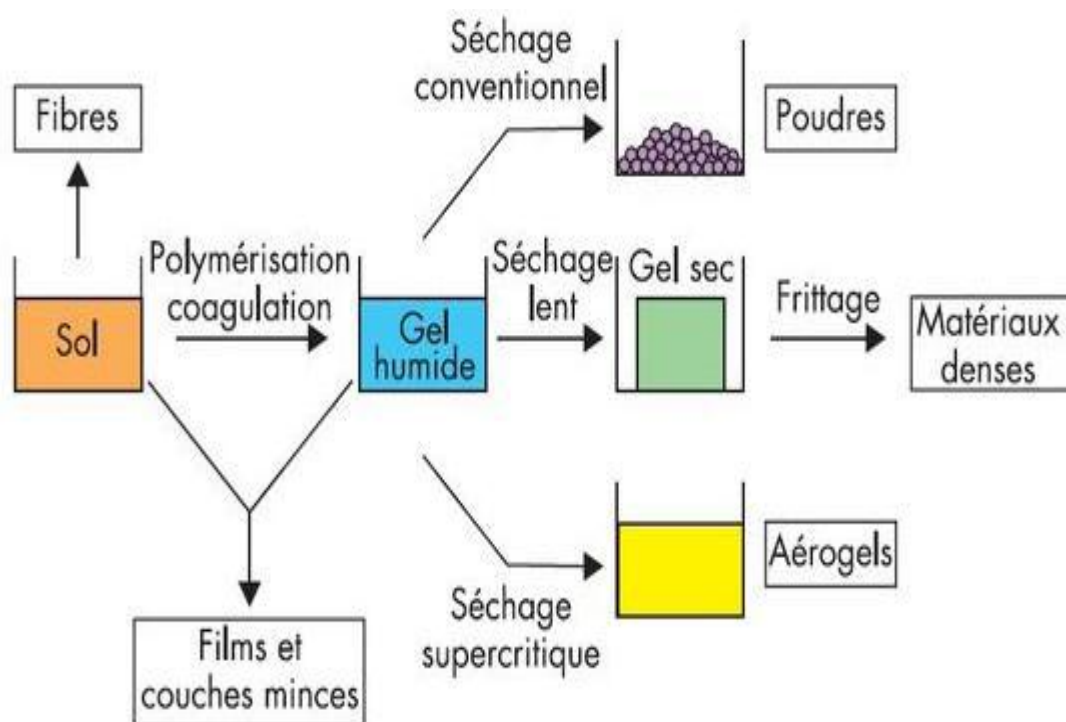


Figure II.7: Influence de séchage.

II.4.4. Les différentes méthodes de dépôt du Sol-gel en couches minces :

Parmi les méthodes de dépôt de couches par voie sol-gel, trois permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée, il s'agit du "spin-coating", du Meniscus-Coating" et du "dip coating". Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Elles sont utilisées à température et pression ordinaires et permettent des films homogènes (dont l'épaisseur est contrôlée).

II.4.4.1. Méthode de la tournette ou Spin-coating :

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du quelques cm². L'épaisseur déposée dépend de différents paramètres comme le montre la relation empirique [22] :

$$\mathbf{d} = \mathbf{A} \cdot \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.1}$$

Avec :

A : une constante sans unité.

η : la viscosité de la solution en Kg.m⁻¹.s⁻¹

ω : la vitesse de rotation du substrat en rad.s⁻¹

ρ : la densité du sol en Kg.m⁻³

e : le taux d'évaporation. Dans la plupart des applications, e est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation.

Cette relation montre qu'il est possible, pour une viscosité donnée, d'ajuster l'épaisseur de la couche en fixant la vitesse de rotation.

Le procédé spin-coating consiste à déposer une goutte d'une solution (gélifiée) au centre d'un substrat tournant. Cette technique repose sur l'équilibre entre les forces centrifuges

contrôlées par la vitesse de rotation du substrat et les forces de viscosité déterminées par la viscosité de la solution.

La méthode de spin coating est utilisée pour la fabrication de couches minces inférieures à 1 μm [23]. Cette technique est réalisée en quatre étapes principales :

- 1^{ère} étape : dépôt de la solution sur le substrat :

Cette étape consiste à verser la solution au centre du substrat ; ce dernier peut être immobile ou entraîné dans une rotation adéquate dans le but d'étaler le produit sur la surface du substrat. La quantité de solution versée sur le substrat est de quelques gouttes, l'utilisation d'un micro – filtre s'avère parfois nécessaire afin d'éliminer les particules qui sont précipitées dans la solution, et qui pourraient entraîner des défauts dans la couche déposée. Il est important dans cette étape de s'assurer que la quantité de sol versé est suffisante pour recouvrir toute la surface du substrat, et par la suite éviter la présence des zones non recouvertes en matière.

- 2^{ème} étape : rotation accélérée du substrat (Spin –up) :

La seconde étape consiste à accélérer le substrat dans son mouvement de rotation (typiquement entre 300 et 4000 tr/min). Cette étape est caractérisée par l'expulsion de la solution de la surface vers l'extérieur par le mouvement de rotation. Au début la solution s'étale lentement puis la force centrifuge générée par la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat.

Lorsque le substrat atteint sa vitesse finale désirée, la couche devient très mince et les forces de viscosité équilibrent parfaitement les forces centrifuges.

- 3^{ème} étape : rotation à vitesse constante (Spin- Off) :

Dans la troisième étape, le substrat tourne à une vitesse constante (phase uniforme) et les forces visqueuses de la solution dominent le comportement d'amincissement de la couche liquide qui se fait graduellement (l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes). Le film liquide s'homogénéise en épaisseur et l'excès de liquide est évacué du substrat par la force centrifuge. En effet, les forces centrifuges agissent sur l'écoulement de la solution en amincissant celle-ci jusqu'au point où suffisamment de solvant est évaporé et la viscosité

augmente à un niveau où l'écoulement cesse. L'étape de spin-off prend place après environ quelques secondes après de l'étape de « spin – up ».

• 4^{ème} étape : évaporation :

Dans cette dernière étape, le substrat tourne à vitesse décroissante. Dans cette dernière étape, le substrat tourne à vitesse décroissante -phase décéléré-, et l'évaporation des solvants domine le comportement d'amincissement de la couche. L'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié. A ce stade, la solution est gelée sur place et l'effet de la viscosité sur l'écoulement de la solution devient négligeable. Ce comportement a été étudié par Meyerhofer [24]. Il est clair que les étapes 3 et 4 décrivent deux processus qui doivent se produire simultanément (écoulement visqueux et évaporation). L'évaporation peut déjà prendre place en partie lors de ces deux derniers étapes.

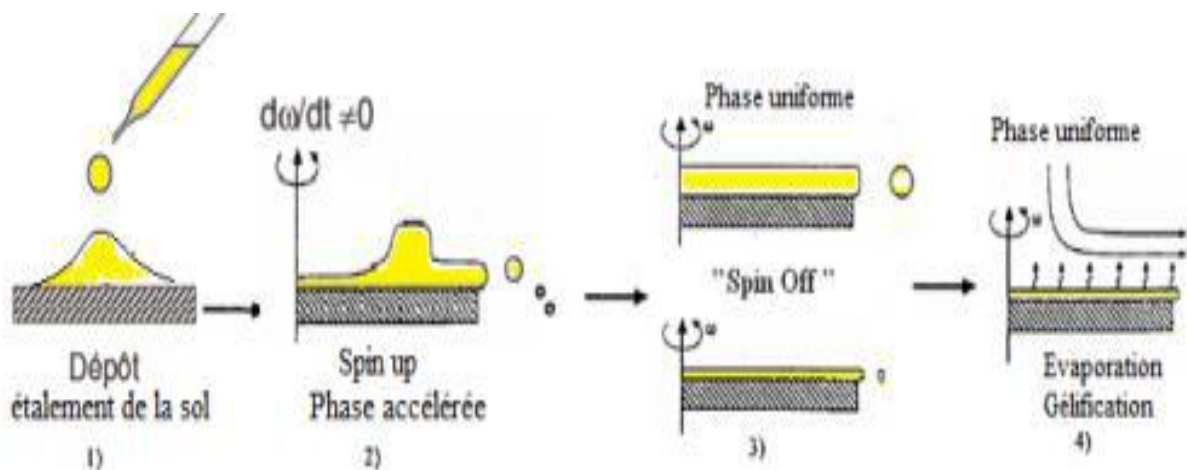


Figure II.8: Dépôt de couches minces par spin coating : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat) [25].

II.4.4.2. Trempage Tirage (Dip-coating):

L'instrumentation et la mise en œuvre sont également très simples. Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer après un certain temps d'immersion à vitesse constante dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière.

Scriven décrit le procédé en cinq étapes [26] :

- Immersion,

- Début de sortie du substrat,
- Dépôt du liquide et début de l'écoulement,
- Ecoulement
- Evaporation.

Lorsque le solvant de synthèse est l'alcool ou un mélange alcool /eau, la phase d'évaporation commence dès le début du retrait et se poursuit lors des étapes ultérieures.

Les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé sont : la vitesse d'extraction, la concentration ainsi que la viscosité de la solution et le temps d'immersion.

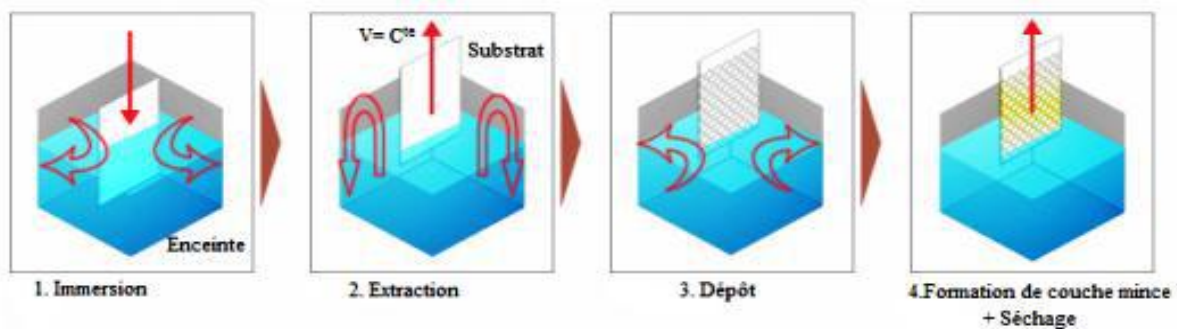


Figure II.9: Les étapes principales de la méthode du dip coating [27].

La figure II.10 montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent Simultanément lors de la remontée. Il s'agit de changements structuraux de la couche déposée par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. L'évaporation des solvants provoque un rapprochement des monomères facilitant ainsi la polycondensation et le passage à l'état gel. La phase de gélification est beaucoup plus rapide que dans le cas de la formation de gels massifs : on exprime les temps en secondes plutôt qu'en jours ou même en mois.

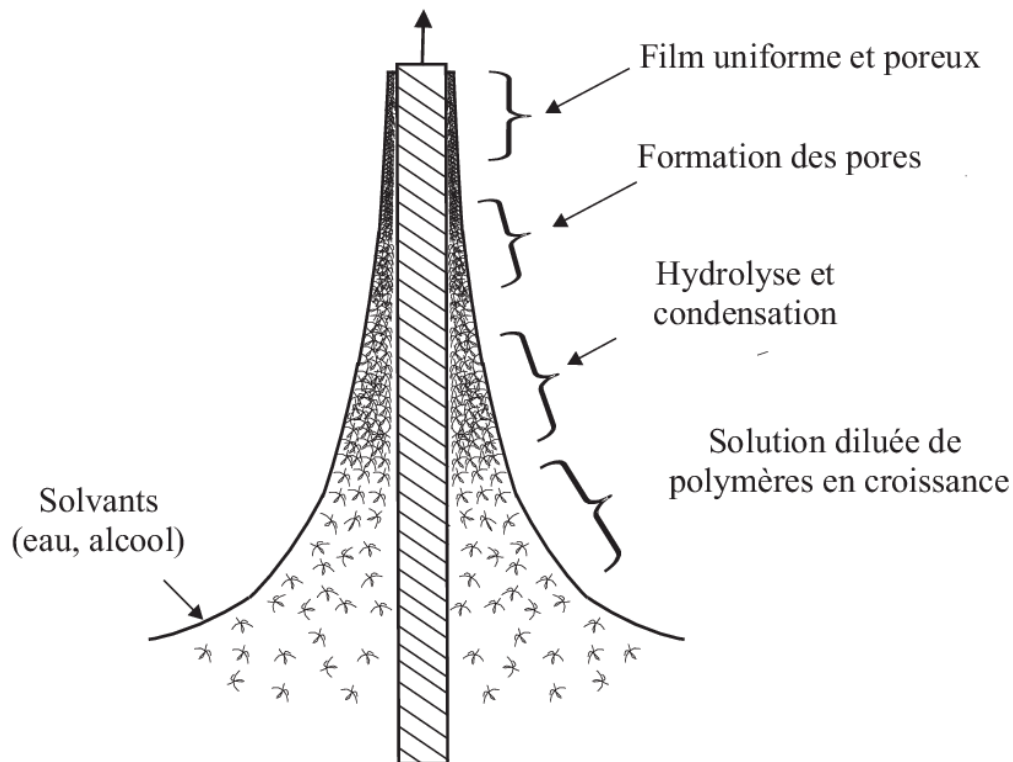


Figure II.10: Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [28].

La physique utilisée lors d'un dépôt par dip-coating a été étudiée par Brinker et Scherer[22]. La figure II.11 en rappelle les principaux aspects. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la pesanteur.

La position de cette ligne détermine l'épaisseur de la couche déposée. Six forces principales régissent l'équilibre du point de stagnation (S) :

- La force d'entraînement (ou force visqueuse) d'une couche superficielle de liquide par le substrat qui est proportionnelle à la viscosité η du sol et à la vitesse de retrait U .
- La force de pesanteur (gravitation) proportionnelle à la densité ρ du sol.
- La résultante des forces de tension superficielle γ dans la partie concave du ménisque.
- Le gradient de tension superficielle.

- La force d’inertie de la ligne de séparation (entre les parties ascendante et descendant du sol) arrivant dans la région de dépôt.
- La pression de raccordement (où inversement de rupture), importante pour des épaisseurs inférieures à 1 µm.

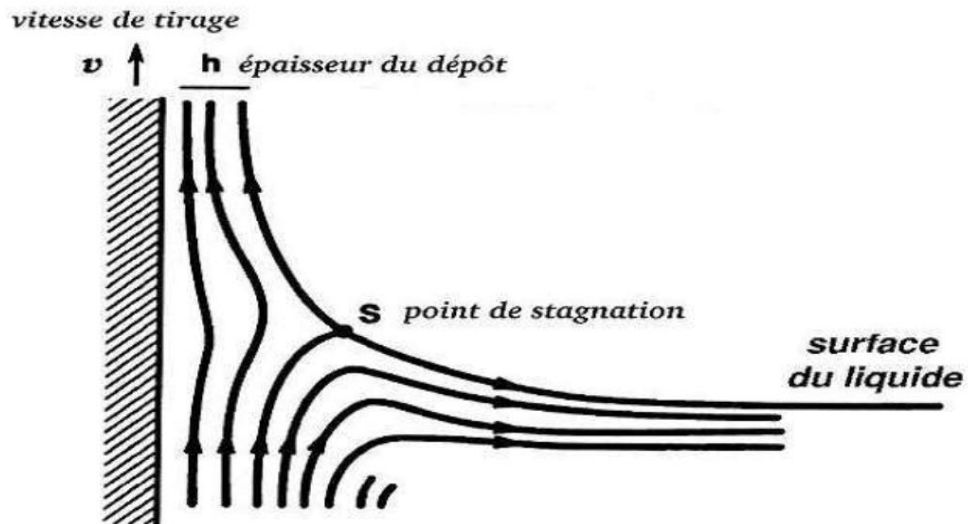


Figure II.11: Aspect physique du dépôt de la couche par “dip-coating” [29].

➤ **Épaisseur de la couche :**

Différents travaux ont été effectués pour étudier les paramètres influençant l'épaisseur des couches dont deux d'entre eux ont retenus notre attention. Tout d'abord, d'après une première étude, l'épaisseur est conditionnée par les paramètres suivants :

La viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultant des forces de tension superficielle, et le gradient de tension de surface. Ainsi, il est possible de s'affranchir sous des conditions données de l'influence de certains paramètres. Lorsque la viscosité du liquide et la vitesse de retrait du substrat sont assez élevées pour abaisser le rayon de courbure du ménisque, l'épaisseur du couche déposé, notée d , est donnée par la relation suivante [28] :

$$d = c. \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II.2}$$

Avec :

c une constante, elle égale à 0,8 pour un liquide considéré comme newtonien.

1. η la viscosité du sol en $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
2. U la vitesse de tirage en m.s^{-1}
3. ρ la densité de la solution en Kg.m^{-3}
4. g la constante de gravité en N.Kg^{-1}

Dans le cas contraire où la viscosité et la vitesse de tirage du substrat ne permettent pas de s'affranchir du rayon de courbure de ménisque (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{lv} . L'épaisseur est alors donnée par la relation de Landau et Levich [29] :

$$h = c. \frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{lv}^{\frac{1}{6}} \sqrt{\rho g}} \quad \text{II.3}$$

Ces deux relations montrent que nous pouvons ajuster l'épaisseur de la couche déposée en modifiant la vitesse de tirage du substrat. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la viscosité et ainsi abaisser la quantité de matière emportée par le liquide.





Parametre a controler	L'épaisseur s'accroit, si :
Viscosité de la solution	
Vitesse du dépôt	
Concentration de la solution	
Température et temps de recuit	

Tableau II.1 : Paramètres qui affectent l'épaisseur des couches par "dip-coating"[30].

➤ **Traitement thermique du film :**

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir le produit souhaité, car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes le séchage et le recuit. Le séchage est un traitement thermique à basse température (100°C) pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes

présents dans le gel. Le séchage conventionnel est réalisé sous pression atmosphérique soit à température ambiante soit en étuve (mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant). La forte contraction du gel, au cours du séchage, est bien souvent responsable de l'apparition de fissures.

Le recuit est nécessaire pour obtenir des couche plus cohérent est se fait aune température de 300 à 500°C.

➤ **Paramètre de dépôt :**

- Pression, Humidité atmosphérique (40%) :
- Température ambiante (25°C)
- Vitesse de trempage et de tirage : $V = 50 \text{ mm /min.}$
- Temps d'émersion : $t = 30 \text{ s.}$ Le substrat reste dans la solution entre 15s et 30s.
- . Substrat : Verre en pyrex et en Silicium (pour l'infrarouge).

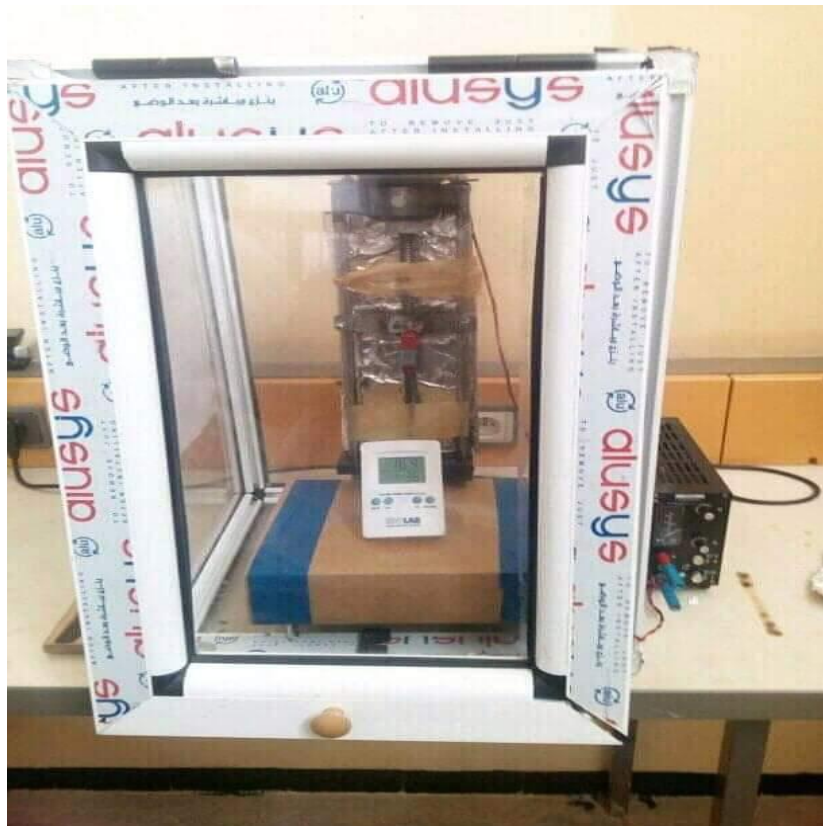


Figure II.12: Montage Dip-coating.

II.4.4.3.Étalement à l'aide d'une barre (Barre-coating) :

Elle s'appelle aussi: *Meniscus-Coating* ou enduction laminaire. Est une méthode de préparation de revêtements sur des surfaces courbes ou planes. Elle consiste à déposer un matériau polymérique par l'intermédiaire d'un applicateur poreux sur la surface de l'objet à traiter. Les ménisques du matériau déposé sont maintenus entre l'applicateur poreux et la surface de l'objet à recouvrir par des forces attractives entre le matériau déposé et la surface de l'objet. Une épaisseur uniforme et mince (de moins de 1 micron) peut être obtenue. Cette méthode est moins connue mais permet de réaliser des dépôts sur des substrats de taille industrielle. Elle est utilisée, par exemple, pour le revêtement d'objets tels qu'écrans plats, appareils optiques, plaquettes de silicium et de germanium et cartes de circuits hybrides.

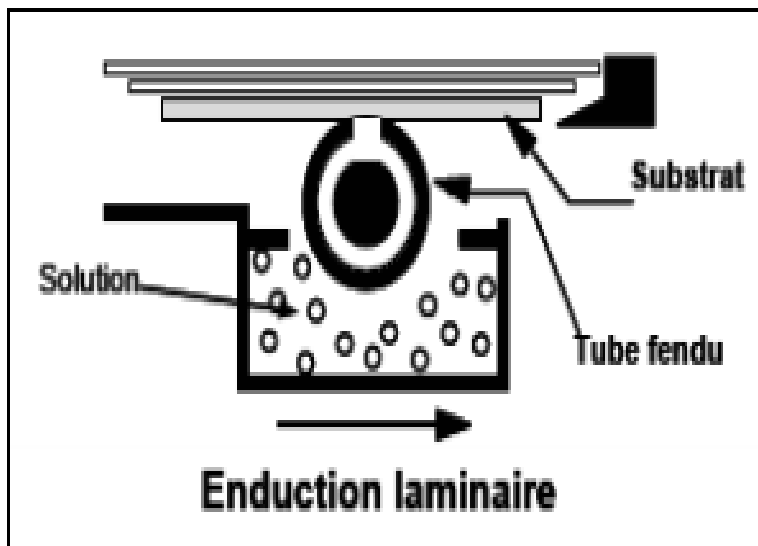


Figure II.13 : Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire [31].

II.4.5.Densification des couches minces :

Cette étape de dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à des températures entre 200C et 2000C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité des solvants [32-34]. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit qui est destiné à le transformer en un film dense.

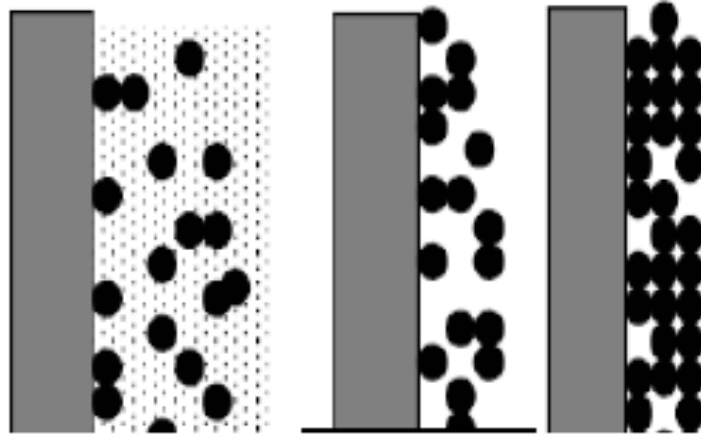


Figure II.14: Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces [32-34].

II.4.5.1. Le séchage des couches minces :

Le séchage du film déposé est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité. Lors du dépôt sur un substrat l'évaporation du solvant est un aspect important. En effet, juste après le dépôt et avant le traitement thermique, une grande partie du solvant s'est évaporée. L'étape de séchage des films minces est en général beaucoup plus courte que pour les matériaux massifs. Elle correspond à l'évaporation des solvants les plus volatils contenus dans les pores. La durée du séchage pour l'ensemble film/substrat est de 15 min à 100 °C. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires [33-34]. Ces forces entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa et induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé [21]. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent se refermer complètement.

Ensuite, un traitement thermique permet l'élimination simultanée des composés organiques résiduels par pyrolyse et oxydation lors d'un recuit à haute température (> 300 °C).

II.4.5.2. Le recuit des couches minces :

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [14]. Après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont

toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

II.5. Avantages et inconvénients de la synthèse sol-gel :

- **Avantages du procédé Sol-gel :**

Le procédé sol-gel présente de nombreux avantages, parmi lesquels nous pouvons citer :

- Pureté et homogénéité de la solution initiale réalisée à base de précurseurs de grande pureté.
- Dopage relativement facile par son principe.
- Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du dépôt du film.
- Contrôle de l'épaisseur des couches obtenues.
- Température de déposition peu élevée
- Coût faible de fabrication.

- Une température de synthèse beaucoup plus basse que celle requise par les techniques de céramisation classiques : cet abaissement de la température de cristallisation est lié à la présence d'oxygène au sein de la matrice.

- L'obtention d'un matériau final d'une grande pureté et au sein duquel les éléments constitutifs de la matrice sont répartis de façon homogène : ceci s'explique par l'utilisation de précurseurs moléculaires en solution.
 - Une répartition homogène des dopants introduits dans la matrice sans phénomène de ségrégation.
 - Un contrôle des processus de germination-croissance au cours des phases d'hydrolyse et de condensation, notamment grâce à l'utilisation de modificateurs chimiques, ce qui conduit à des matériaux de morphologie contrôlée.
 - Une grande versatilité de mise en forme : fibres, monolithes et couches minces, ce dernier type de mise en forme étant particulièrement intéressant pour des applications dans les domaines de l'éclairage ou de la visualisation, domaines aux quels sont destinés nos matériaux.
- **Les inconvénients de la technique :**
 1. Le mode opératoire est difficilement reproductible tant le nombre de paramètres à contrôler est importants : humidité et température ambiantes, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc. Les alcoxydes de métaux de transition réagissent violemment à l'humidité et ont tendance à précipiter en surface des flacons au bout de plusieurs utilisations. En conséquence, ils doivent être manipulés avec précaution. L'utilisation de verrerie "jetable" et le travail en environnement contrôlé permet de stabiliser certains paramètres, mais influent sur le coût du procédé.
 2. La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours voire des mois.
 3. Un très grand retrait du gel lors du traitement thermique.
 4. Coût des précurseurs relativement élevée.
 5. Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses). La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte.

Références Bibliographiques :

- [1] Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [2] Y. Segawa, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma, Z. K Tang, P. Yu et G. K. L Wong. *En. physica status solidi (b)* 202.2 (2001) 669–672.
- [3] D.K. Hwang, S.-H. Kang, J.-H. Lim, E.-J. Yang, J.-Y. Oh, J.-H. Yang, S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 222101.
- [4] G. Galli et J. E Coker. *Applied Physics Letters* 16.11 (1970), 439–441.
- [5] S. K Tiku, C. K Lau et K. M Lakin. *Applied Physics Letters* 36.4 (1980) 318–320.
- [6] D. C. Oh, T. Suzuki, J. J. Kim, H. Makino, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, *Appl.Phys. Lett.* 86 (2005) 032909.
- [7] J. De. Merchant, M. Cocivera, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1742.
- [8] Z. B. Shao, C. Y. Wang, S.D. Geng, X.D. Sun, S.J. Geng, *J. Mater. Process. Technol.* 178 (2006) 247.
- [9] S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, R.S. Katiyar, *Mater. Sci. Eng., B* 103 (2003) 16-25.
- [10] A.C. Pierre, *Introduction aux procédés sol-gel*, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris (1992).
- [11] M.MAACHE, thèse de doctorat, *Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel*, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA, 2014.
- [12] H. Dislich, P. Hinz, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 11-16.
- [13] J. Jolivet, *Concepts de base de la physico-chimie des colloïdes*, Proc. GRECO, CNRS Sol-Gel, Bombannes, France (1987).
- [14] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, New York (1990).
- [15] M. Henry, *Mécanismes d'hydrolyse et de condensation des précurseurs minéraux*, Proc. GRECO CNRS Sol-Gel, Bombannes, France (1987). 37.
- [16] Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F., *Hydrolysis of ethyl silicate. Journal of American Chemical Society* 1950, 72, (12), 5705-5712.
- [17] Houel Amélie, *Revetements polysters hybrides organiques – Inorganiques par voie Sol-gel*, 2011.
- [18] Kaufmann, V. R.; Avnir, D., *Water consumption during the early stages of the sol-gel tetramethylorthosilicate polymerization as probed by excited state proton transfer. Journal of Non-Crystalline Solids* 1988, 99, (2-3), 379-386.

- [19] Artaki, I.; Zerda, T. W.; Jonas, J., Solvent effects on the condensation stage of the sol gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1986, 81, (3), 381-395.
- [20] Chen, K. C.; Tsuchiya, T.; Mackenzie, J. D., Sol-gel processing of silica. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1986, 81, (1-3), 227-237.
- [21] Curran, M. D.; Stiegman, A. E., Morphologie and pore structure of silica xerogels made at low pH. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1999, 249, (1), 62-68.
- [22] D. Meyerhofer. *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 3993-3997.
- [23] J. Porque, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2 (1998).
- [24] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3993-97.
- [25] E.I. Ko, Sol-gel process, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Editeurs: G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkmap, Wiley-VCH: Weinheim (1997) 86-94.
- [26] L.E. Scriven, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 27, (1992), 731.
- [27] S. Rabaste, thèse de doctort, Universite claude bernard - lyon 1 (2003).
- [28] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. *J. Non Cryst. Sol.*, 147(1992) 424-436.
- [29] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol Gel Science*, Academic Press, San Diego, (1990).
- [30] Mémoire MASTER ACADEMIQUE Présenté par : ELHELLI Saliha, université de UKM Ouargla.
- [31] P. Gastaldo, thèse de luniversité de Grenoble (1999).
- [32] L.C. Klein, *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes*, Noyes Publication, New Jersey.
- [33] A. Barnard, P. Zapol et L. A. Curtiss, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 1(1),p.107,2005.
- [34] S. LAGHRIB, thèse de doctorat, Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂ : In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF.

CHAPITRE III

Elaboration des couches
minces et techniques de
caractérisation

CHAPITRE III Elaboration des Couches minces et Techniques de Caractérisation

III.1.Introduction :

Différentes techniques de préparation des échantillons $MgCr_2O_4$ sous forme de couches minces peuvent être utilisées, parmi ces méthodes celle qu'on a utilisé on peut utiliser la technique sans vide procédés sol gel dépôt couche, cette dernière consiste à déposer des couches dans l'air ambiant sous forme de gel à l'aide l'appairage dip coating la première polymérisation sol-gel a été réalisée par ebelen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était 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.

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'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications [1].

III.2.Procédure expérimentale :

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde spinelle $MgCr_2O_4$. Nous essayons de trouver les conditions optimales de préparation des couches minces de $MgCr_2O_4$ de bonne qualité. Aussi, afin d'obtenir des couches minces de $MgCr_2O_4$ reproductibles et ayant une bonne adhérence, nous évaluons l'influence de certains paramètres expérimentaux telle que la température de recuit, le taux d'humidité relative convenable (35%) et l'épaisseur des couches.

III.3.Réalisation des couches minces par voie sol-gel :

La réalisation des couches minces de qualité optique s'effectue en trois principales étapes :

- La préparation du substrat sur lequel la couche va être déposée.
- Le dépôt de la couche "dip-coating".

- La densification du matériau par traitement thermique.

III.4.Choix et préparation du substrat :

III.4.a.Choix du substrat :

Les substrats sont des lames rectangulaires d'environ 70mm X 25mm, de 1 mm d'épaisseur. Cette géométrie est bien adaptée au dépôt par trempage. Leur nature est fonction de la température de recuit, de l'utilisation ultérieure du film, et parfois de la technique de caractérisation utilisée. L'indice optique et la qualité surfacique du substrat sont également à prendre en compte pour l'obtention d'une structure guidant.

Le substrat ne doit pas contaminer le film (par migration d'ions par exemple), et doit permettre une bonne adhérence de la couche. Sa température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitement final, et son coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter les effets des contraintes lors du recuit. La structure du film étant fortement dépendante de la nature du substrat, nous choisissons d'effectuer nos dépôts sur des substrats amorphes à base de pyrex.

III.4.b.Préparation des substrats :

L'état de surface est primordial car elle conditionne la qualité du dépôt. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayure et d'aspérité pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leur surface. Le nettoyage des supports est de plus nécessaire pour avoir une bonne adhérence du film.

III.4.c.Procédure du lavage des substrats :

Cette étape est essentielle dans notre travail, il faut bien nettoyer les substrats parce que la présence des impuretés peut nous causer des erreurs soit dans la résistivité soit dans le rendement. C'est pour cela que nous réalisons tous les démarches de nettoyage suivant avant chaque dépôt :

- Lavage à la main a Léau savonneuse.
- Trempage pendant 15 minutes dans l'acétone dans un bain a ultrason à température ambiante pour le dégraissage.
- Trempage à nouveau dans l'éthanol pendant 15 minutes dans un bain a ultrason à température ambiante afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés et de graisse accrochées aux surfaces.

CHAPITRE III Elaboration des Couches minces et Techniques de Caractérisation

- Trempage à nouveau dans Léau pendant 15 minutes à température ambiante et enfin le séchage a labri de la poussière.



Figure III.1 : Bain Ultra-sonique.

III.5.Méthodes d'analyse des couches mince d'élaborées :

Nous présenterons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces et la poudre de l'oxyde de spinelle $MgCr_2O_4$. Nous étudions en particulier les caractérisations structurales, optiques et électriques de ces échantillons.

III.5.1.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 polycristallins, 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 [2] :

CHAPITRE III Elaboration des Couches minces et Techniques de Caractérisation

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

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 [3].

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 unrisque 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 [4].

Le diffractomètre utilisé est de type Philips PW1830 X-ray du laboratoire de Chimie des Polymères à l'Université d'Essenia - Oran. 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 $\text{CuK}\alpha$ est séparée au moyen d'un monochromateur de germanium ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$).

CHAPITRE III Elaboration des Couches minces et Techniques de Caractérisation

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.2 : Diffractomètre Philips PW1830 X-ray.

III.5.2.Spectroscopie UV–Visible :

La qualité optique des couches minces de MgCr_2O_4 dopées 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 électromagnétiques 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 réfléchiée 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 et réfléchiée sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air.

CHAPITRE III Elaboration des Couches minces et Techniques de Caractérisation

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.3), dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure (III.4).



Figure III.3: Schéma de spectro photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC).

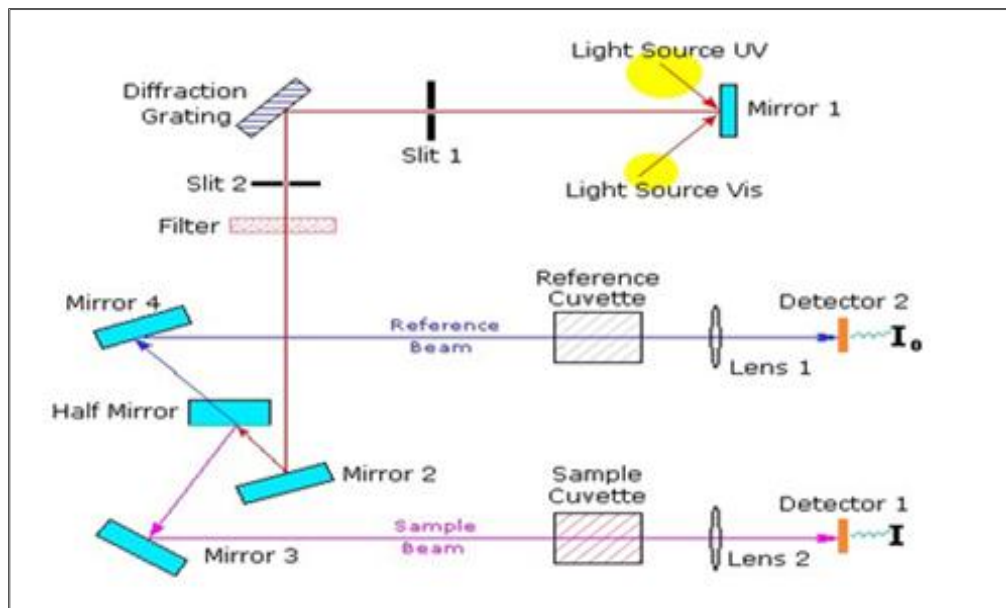


Figure III.4 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

III.5.3. 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 - U.Tiaret, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}]$.



Figure III. 5 : Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400.

III.5.4. Technique de deux pointes (I-V):

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 les deux points 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.

CHAPITRE III Elaboration des Couches minces et Techniques de Caractérisation

III.5.4.a.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 caractéristique courant – tension conduit à la valeur de la résistance, à partir de la loi d'ohm :

$$V=R.I \quad (III.2)$$

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 mesuré à laide d'un micro-ampermètre qui peut mesurer des courants 10^{-12} A. Donc à partir de la caractéristique ohmique $I=f(V)$, on peut déduire la résistance. la conductivité est donnée par l'expression suivant :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S} = \frac{1}{R} \frac{L}{wd} \quad (III.3)$$

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

R : la résistance (ohm).

L : la hauteur de l'électrode (cm).

d : épaisseur du film à caractériser (cm).

W : distance les deux électrodes (cm) (dans notre cas égal à 2 mm)

S : la section du conducteur (cm²).

Références Bibliographiques :

[1] Audrey Potdevin-Caumond « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructures applicables dans une nouvelle génération de lampes propres » mémoire de doctorat

[2] G. W. Scherer, « Theory of Drying », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, n° 1, p. 3-14, janv. 1990.

[3] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Ed. Techniques Ingénieur, 1996.

[4] P. Gravereau, « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres », lecture, Sciences Chimiques, 2011.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous allons commencer par la préparation des solutions et le nettoyage des substrats, ensuite on fait les dépôts des couches par la technique Dip-coating. Les films obtenus ont été caractérisé en utilisant les techniques expérimentale : la DRX, la spectroscopie UV-Visible, l'Infra-Rouge et l'I-V.

IV.1.Préparation de la solution de trempage :

La solution est préparée sous une hotte aspirante. En effet, certains sols peuvent être nocifs à cause de la nature toxique des précurseurs chimiques ou celles des autres produits rentrant dans la composition de la solution. La hotte permet d'empêcher toutes inhalations accidentelles des vapeurs résiduelles.

On doit utiliser plusieurs solutions pour obtenir le MgCr_2O_4 . La première solution (25 ml éthanol+1gramme chrome), la deuxième solution (0.32 gramme Mg +25 ml éthanol) et la troisième solution (0.34 gramme Acide oxalique +25ml éthanol).



Figure IV.1 : Les précurseurs pour obtenir le MgCr_2O_4 .

Pour obtenir les solutions de MgCr_2O_4 dopées étain (Sn), c'est le même protocole que celui du non dopé, mais on ajoute le dopant $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour obtenir le film mince MgCr_2O_4 : Sn.



Figure IV.2 : Solution de MgCr_2O_4 et l'étain (Sn).

IV.1.a.Détermination de la quantité Sn :

Masse molaire de magnésium = 24.3 g/mol .

$$\begin{array}{l}
 214.46 \text{ g} \longrightarrow 24.3 \text{ g (Mg)} \\
 0.32 \text{ g} \longrightarrow x \text{ (m}_{\text{mg}}) \quad \Longrightarrow \quad m_{\text{mg}} = 0.036 \text{ g}
 \end{array}$$

Masse molaire de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 400.148 \text{ g/mol}$.

$$\begin{array}{l}
 400.148 \text{ g Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 51.99 \text{ g (Cr)} \\
 1 \text{ g} \longrightarrow x \text{ (m}_{\text{Cr}}) \quad \Longrightarrow \quad m_{\text{Cr}} = 0.129 \text{ g}
 \end{array}$$

Donc

$$m_{\text{Cr}} + m_{\text{Mg}} = 0.129 + 0.036 = 0.165 \text{ g}$$

Le dopage :

$$m_{Cr+Mg} + m_{Sn} = 100\%$$

1) Pour un dopage de 3% :

$$x = \frac{3(x + 0.165)}{100}$$

$$100x = 3x + 0.495 \quad \longrightarrow \quad 100x - 3x = 0.495$$

$$X = 0.005g$$

Masse molaire de $SnCl_2 \cdot 2H_2O = 225.7g/moles$.

$$\begin{array}{l} 225.7g \text{ SnCl}_2 \cdot 2H_2O \\ x \end{array} \quad \begin{array}{l} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array} \quad \begin{array}{l} 118.7g \text{ (Sn)} \\ 0.005g \end{array} \quad \longrightarrow \quad x = 0.01g$$

2) Pour un dopage de 6% :

$$x = \frac{6(x + 0.165)}{100}$$

$$100x = 6x + 0.99 \quad \longrightarrow \quad 100x - 6x = 0.99$$

$$x = 0.01g$$

$$\begin{array}{l} 225.7g \text{ SnCl}_2 \cdot 2H_2O \\ x \end{array} \quad \begin{array}{l} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array} \quad \begin{array}{l} 118.7g \text{ (Sn)} \\ 0.01g \end{array} \quad \longrightarrow \quad x = 0.02g$$

3) Pour le dopage de 9% :

$$x = \frac{9(x + 0.165)}{100}$$

$$100x = 9x + 1.485 \quad \longrightarrow \quad 100x - 9x = 1.485$$

$$X = 0.02g$$

$$\begin{array}{l} 225.7g \text{ SnCl}_2 \cdot 2H_2O \\ x \end{array} \quad \begin{array}{l} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array} \quad \begin{array}{l} 118.7g \text{ (Sn)} \\ 0.02g \end{array} \quad \longrightarrow \quad x = 0.03g$$

Les valeurs trouvées pour chaque dopage sont représentées dans le tableau ci-dessous :

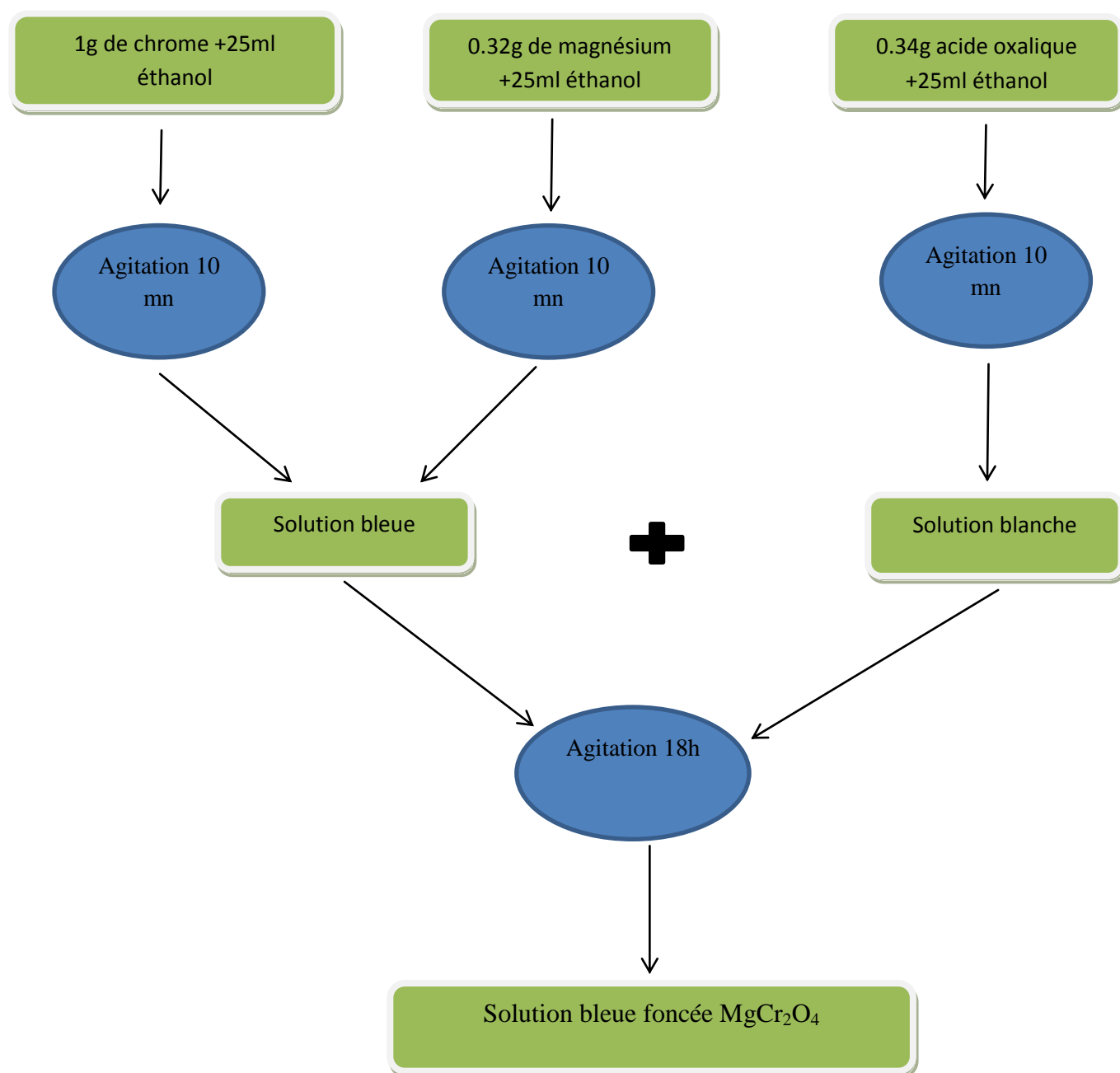
Dopage (%)	Quantités de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	Ethanol (ml)
3% Sn	0.01	5
6% Sn	0.02	10
9% Sn	0.03	15

Tableau IV.1 : Les quantités d'étain pour différents taux de dopages.

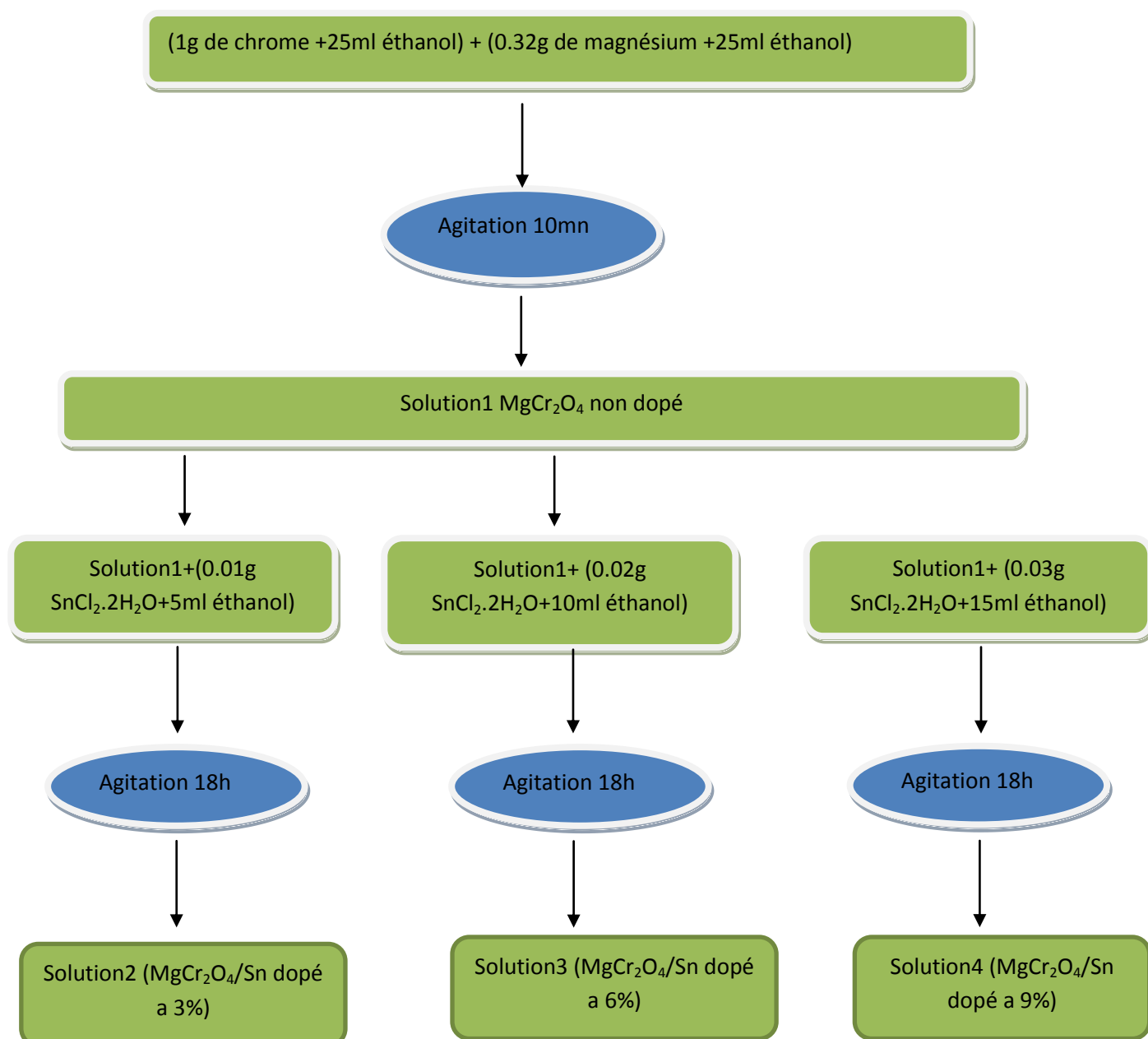


Figure IV.3: Les solutions d'étain pour différents dopages en Sn.

Protocole d'élaboration N°01 :

**Figure IV.4** : La solution de MgCr_2O_4 non dopées.

Protocole d'élaboration N°02 :

** Dopé Sn :***Figure IV.5 :** Les solutions de MgCr_2O_4 dopées Sn.

IV.2. Dépôt des couches minces de MgCr_2O_4 non dopée et dopées Sn :

Pour notre travail expérimental, le dépôt des films obtenus à partir du protocole ont été effectués à l'aide du dispositif trempage - retrait (Dip-coating) représenté sur la figure IV-6.



Figure IV.6: 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 (de 1 mm d'épaisseur, de 3.5 cm de longueur et de 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 2 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 (IV.7). 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 est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (4).

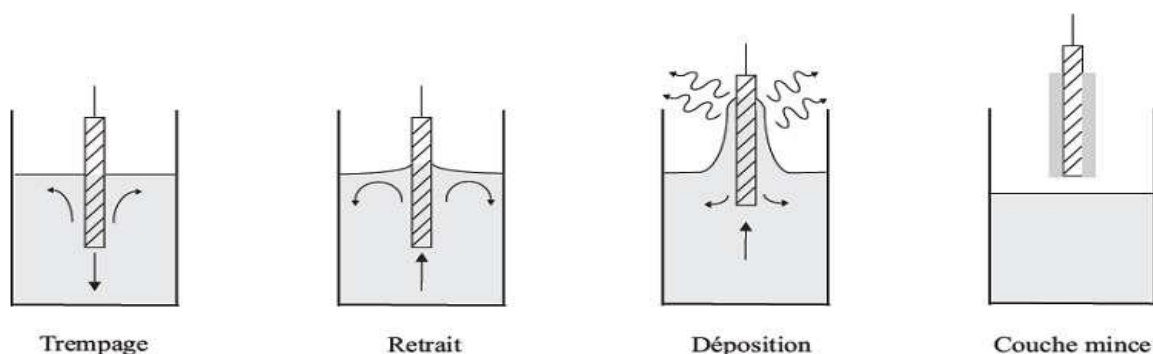


Figure IV.7 : Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la technique trempage-tirage.

IV.3.Caractérisation des films de MgCr_2O_4 :

IV.3.a.Analyse par diffraction des rayons X des films MgCr_2O_4 dopé étain:

Les diffractogrammes DRX de MgCr_2O_4 et $\text{MgCr}_2\text{O}_4:\text{Sn}$ à 3, 6 et 9%, sont montrés dans les figures IV.8 - IV.9 - IV.10 et IV.11 respectivement. Des pics de diffraction nets et de forte intensité sont enregistrés aux valeurs de 2θ suivantes : 18.4° , 30.3° , 35.7° , 37.4° , 43.4° , 53.9° , 57.5° et 63.1° , qui correspondent aux plans cristallins (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440) de MgCr_2O_4 cubique avec des structures spinelles. Il a été enregistré sur l'ensemble des diffractogrammes la présence de traces de MgO , Cr_2O_3 comme impuretés dans tous les échantillons. Par contre, dans les échantillons dopés, aucune trace de SnO_2 n'a été enregistrée, ce qui indique que le dopant a un accès complet au réseau cristallin de MgCr_2O_4 . Les données des pics de diffraction sont présentées dans le tableau IV.2. Le tableau montre que les positions et intensités des pics de diffraction sont cohérentes avec celles du spinelle cubique standard MgCr_2O_4 (JCPDS n°65-3106), indiquant que la synthèse de MgCr_2O_4 via la méthode sol-gel était efficace, donnant du MgCr_2O_4 avec de bonnes structures spinelles à une température de calcination de 650°C . De plus, aucun procédé de séparation supplémentaire, tel qu'une filtration ou un lavage, n'était nécessaire après la calcination [1-2-3].

	2-theta (deg)	d (ang.)	FWHM (deg)	β (rd)	D (Å)
0	35.707(14)	2.5125(9)	0.23(3)	0.0040	364.21
3	35.76(2)	2.5089(15)	0.30(4)	0.0052	280.21
6	35.54(5)	2.524(3)	0.56(4)	0.00976	149.20
9	35.69(5)	2.513(3)	0.61(6)	0.01064	136.94

Tableau IV.2 : Les données des pics de diffraction.

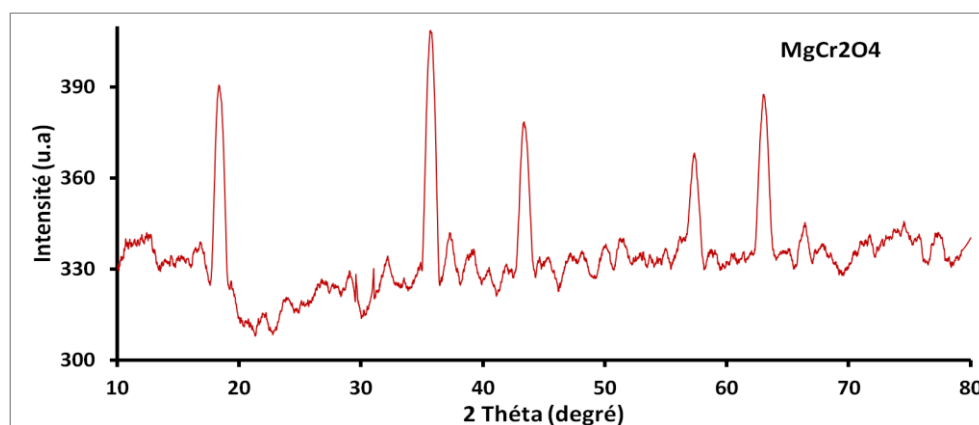


Figure IV.8: Diffractogramme (DRX) de MgCr_2O_4 non dopé.

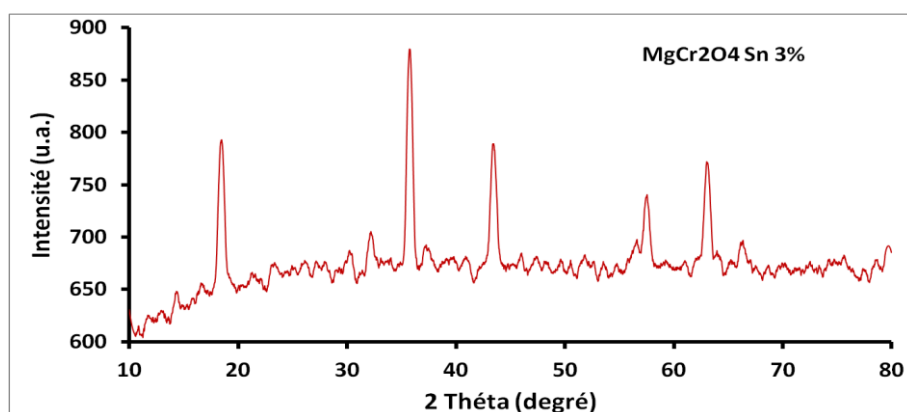


Figure IV.9 : Diffractogramme (DRX) de MgCr₂O₄ : Sn 3%.

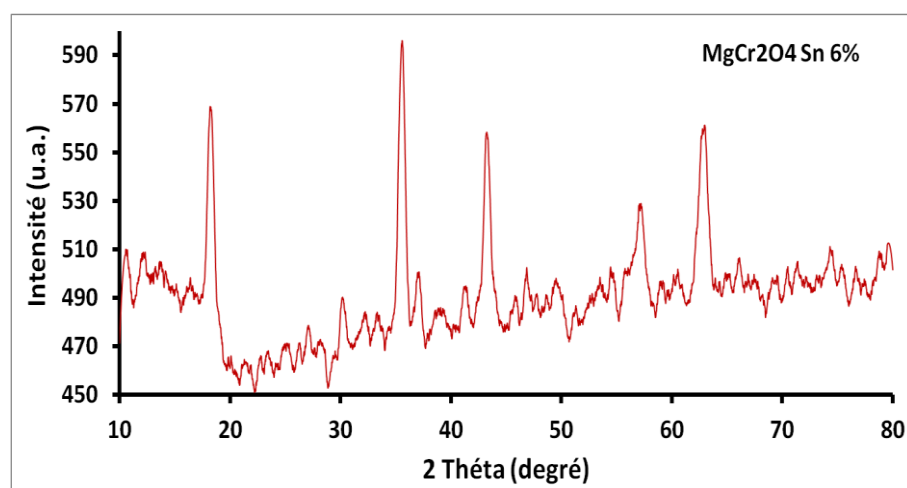


Figure IV.10 : Diffractogramme (DRX) de MgCr₂O₄ : Sn 6%.

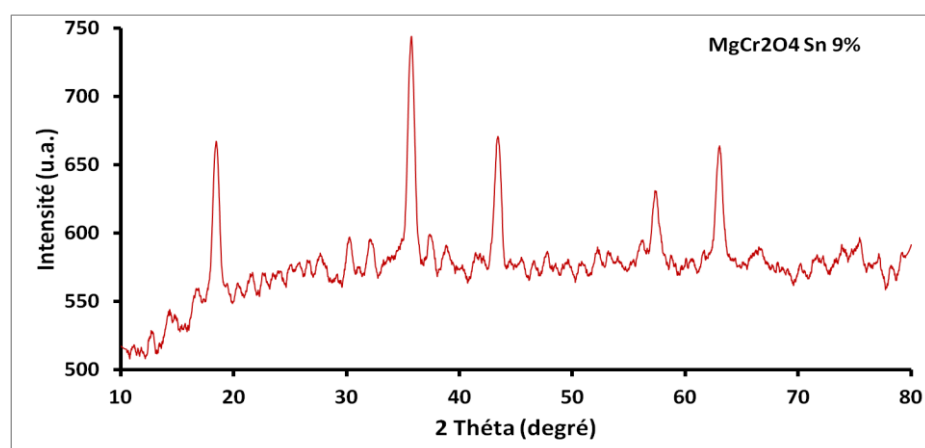


Figure IV.11: Diffractogramme (DRX) de MgCr₂O₄ : Sn 9%.

Les spectres de diffractions des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains composant les poudres des photos catalyseurs. Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites de l'ensemble des échantillons élaborés à l'aide de la formule de Debye-Scherrer (Equation (1)) [4] appliquée à la raie de diffraction la plus intense:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta^\circ)} \text{(IV.1)}$$

Ou :

$$K = 0.9,$$

$$\lambda = 1.5458 \text{ \AA}$$

β : est la largeur à mi-hauteur

θ : l'angle de diffraction.

- **Calcul de la taille des grains :**

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherer

1) MgCr_2O_4 : Non dopé

$$2\theta = 35.70^\circ \rightarrow \theta = 17.85^\circ$$

$$\left[\begin{array}{l} 180^\circ \rightarrow 3.14 \text{rd} \\ 0.23^\circ \rightarrow B \end{array} \right.$$

$$B = 0.0040 \text{rd}$$

La taille des grains est donnée par la relation :

$$D = 0.9\lambda / B \cos(\theta)$$

$$D = 364.21 \text{ \AA} = 36.421 \text{ nm}$$

2) MgCr₂O₄ : 3% Sn

$$2\theta = 35.76^\circ \rightarrow \theta = 17.88^\circ$$

$$\left[\begin{array}{l} 180^\circ \rightarrow 3.14rd \\ 0.30^\circ \rightarrow B \end{array} \right.$$

$$B = 0.0052rd$$

La taille des grains est donnée par la relation :

$$D = 0.9\lambda / B \cos(\theta)$$

$$\mathbf{D = 280.21 \text{ \AA} = 28,021 \text{ nm}}$$

3) MgCr₂O₄ : 6% Sn

$$2\theta = 35.54^\circ \rightarrow \theta = 17.77^\circ$$

$$\left[\begin{array}{l} 180^\circ \rightarrow 3.14rd \\ 0.56^\circ \rightarrow B \end{array} \right.$$

$$B = 0.00976 rd$$

La taille des grains est donnée par la relation :

$$D = 0.9\lambda / B \cos(\theta)$$

$$\mathbf{D = 149.20 \text{ \AA} = 14.920 \text{ nm}}$$

4) MgCr₂O₄:9% Sn

$$2\theta = 35.69^\circ \rightarrow \theta = 17.84^\circ$$

$$\left[\begin{array}{l} 180^\circ \rightarrow 3.14rd \\ 0.61^\circ \rightarrow B \end{array} \right.$$

$$B = 0.01064rd$$

La taille des grains est donnée par la relation :

$$D = 0.9\lambda / B\cos(\theta)$$

$$D = 136.94\text{\AA} = 13.694 \text{ nm}$$

Echantillons	Taille moyenne des cristallites D (nm)
MgCr ₂ O ₄ non dopé	36,421
MgCr ₂ O ₄ : Sn 3%	28,021
MgCr ₂ O ₄ : Sn 6%	14,920
MgCr ₂ O ₄ : Sn 9%	13,694

Tableau IV.3 : Taille moyenne des cristallites (nm)

Comparées à la taille moyenne des cristallites de l'échantillon non dopé, la taille moyenne de cristallite des échantillons dopés enregistrent une nette diminution (figure IV.12). Cela peut être expliqué par l'effet de l'incorporation de l'étain qui peut entraîner la formation de particules de plus petite taille, indiquant que le dopage Sn supprime la croissance des grains de MgCr₂O₄ [5-6].

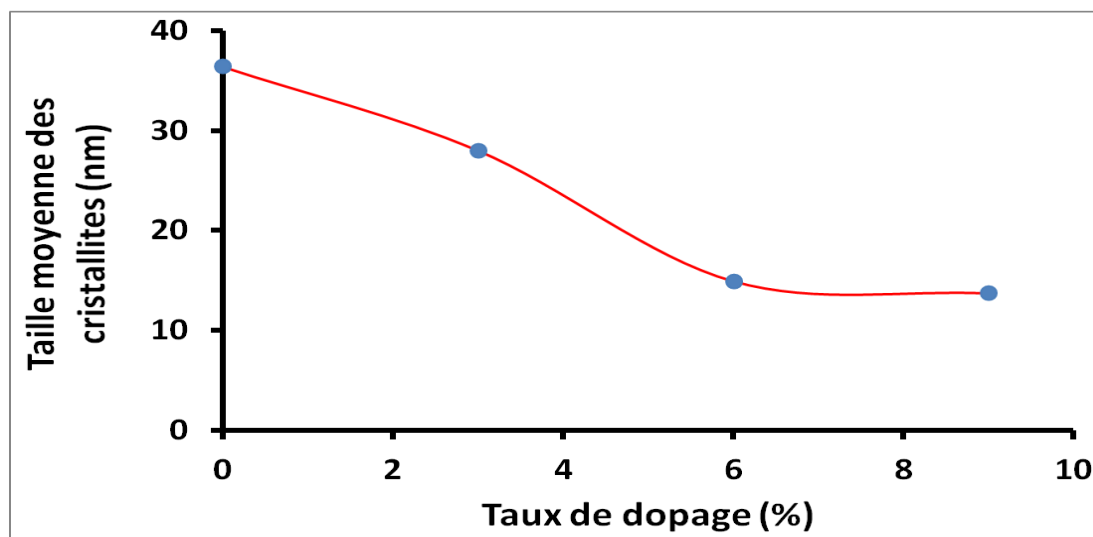


Figure IV.12 : Variation de taille moyenne des cristallites en fonction du taux de dopage.

IV.3.b. Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR :

La caractérisation par Infrarouge (FTIR) a été réalisée pour vérifier l'existence de la structure spinelle dans les échantillons des matériaux ainsi préparés. Les oxydes de structure spinelle présentent deux bandes distinctes dans la gamme des nombres d'onde entre 400 et 700 cm^{-1} .

L'identification des spectres FTIR réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Alpha Bruker (Infrarouge) dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} sont présentés sur les figures IV.13 - IV.14 et IV.15 correspondantes aux matériaux MgCr_2O_4 dopé par l'étain à 3%, 6% et 9% respectivement. Le pic à 3440 cm^{-1} est caractéristique d'une faible absorption IR, causée par les vibrations $\nu(\text{O} - \text{H})$ du H_2O absorbé par les échantillons. Des absorptions à 650 et 540 cm^{-1} caractérisent la présence de $\text{Cr(III)} - \text{O}$. La bande à 435 cm^{-1} est le pic d'absorption caractéristique du $\text{Mg(II)} - \text{O}$. Les bandes observées à environ 940 cm^{-1} dans les échantillons à cette température de calcination sont des vibrations de bande caractéristiques pour les liaisons $\text{Cr}^{\text{vi}} - \text{O}$ à partir de $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$, cela pourrait être le résultat d'une formation incomplète de liaison $\text{Cr} - \text{O}$ dans le MgCr_2O_4 à la température de calcination [7]. La bande d'absorption présente à environ 1650 cm^{-1} est attribuée au mode de déformation hydroxyle de l'eau [8]. Aucune bande caractéristique n'a été détectée dans la plage de 1000 à 1600 cm^{-1} , indiquant que les matières organiques avaient été décomposées lors de la calcination. Les résultats ont également confirmé que les nano poudres synthétisées sont constituées d'un spinelle à phase cristalline unique sans aucune impureté [9].

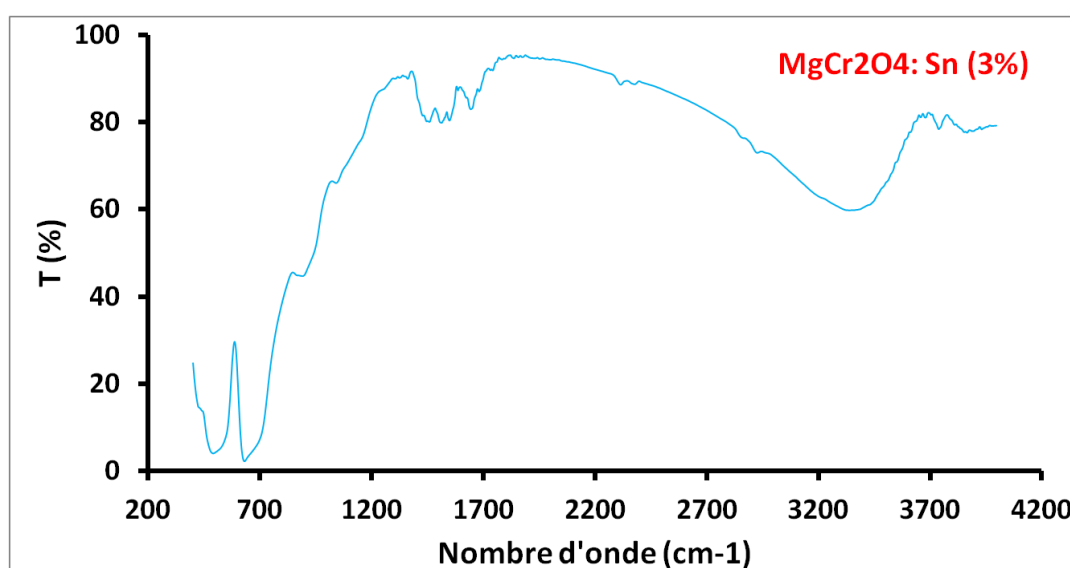


Figure IV.13 : Spectre IR des films de MgCr_2O_4 dopé en étain 3%.

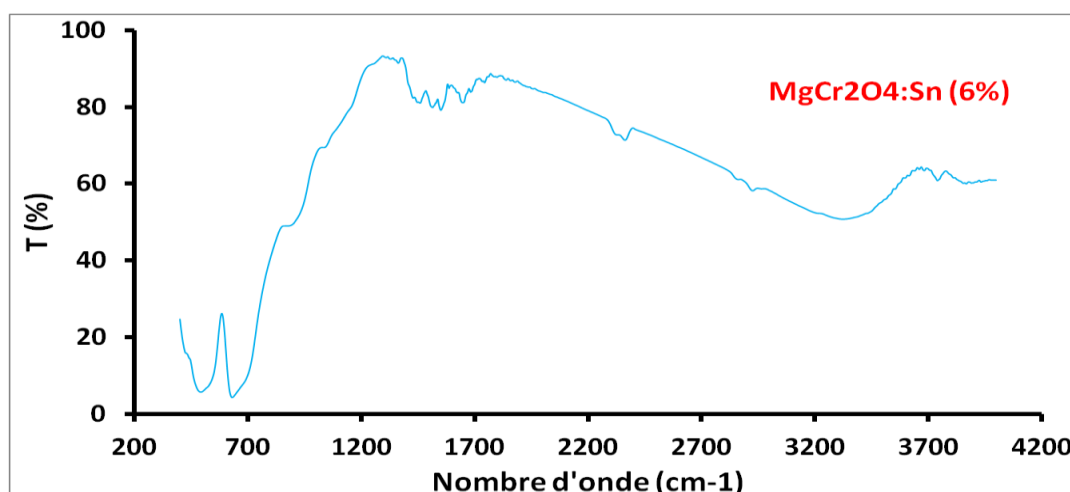


Figure IV.14: Spectre IR des films de MgCr₂O₄ dopé en étain 6%.

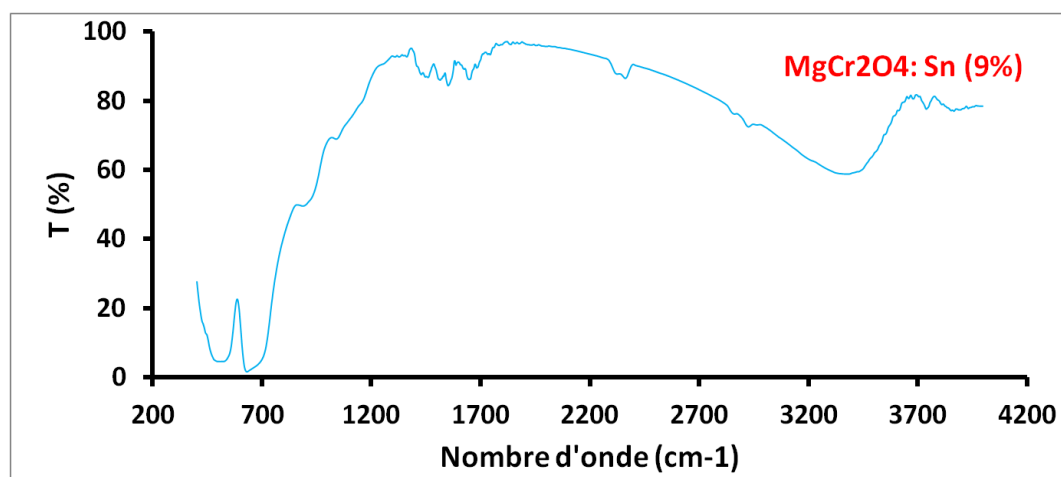


Figure IV.15 : Spectre IR des films de MgCr₂O₄ dopé en étain 9%.

IV.3.c. Propriétés Optiques :

Le chromite de magnésium MgCr₂O₄ appartient à la famille des oxydes transparents spinelles, pour cette raison, la mesure de ses propriétés optiques est une étape primordiale qui nous permet de déterminer le comportement optique de ce matériau. Notre dispositif permet de tracer les spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde incidente. La transmittance $T(\lambda)$ est une grandeur définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes $T(\lambda)$ ainsi obtenues sont appelées spectres de transmittance. Les mesures de la transmission en fonction de la longueur d'onde (λ) ont été réalisées au sein du Laboratoire de recherche de Génie Physique de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret.

L'appareil utilisé dans ce travail est un spectromètre UV-Visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux.

Les spectres UV-Visible des films de MgCr_2O_4 non dopé et dopés au Sn ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 900 nm. La figure IV.16 montrent les spectres de transmission optique des couches minces de MgCr_2O_4 non dopée et dopées en étain.

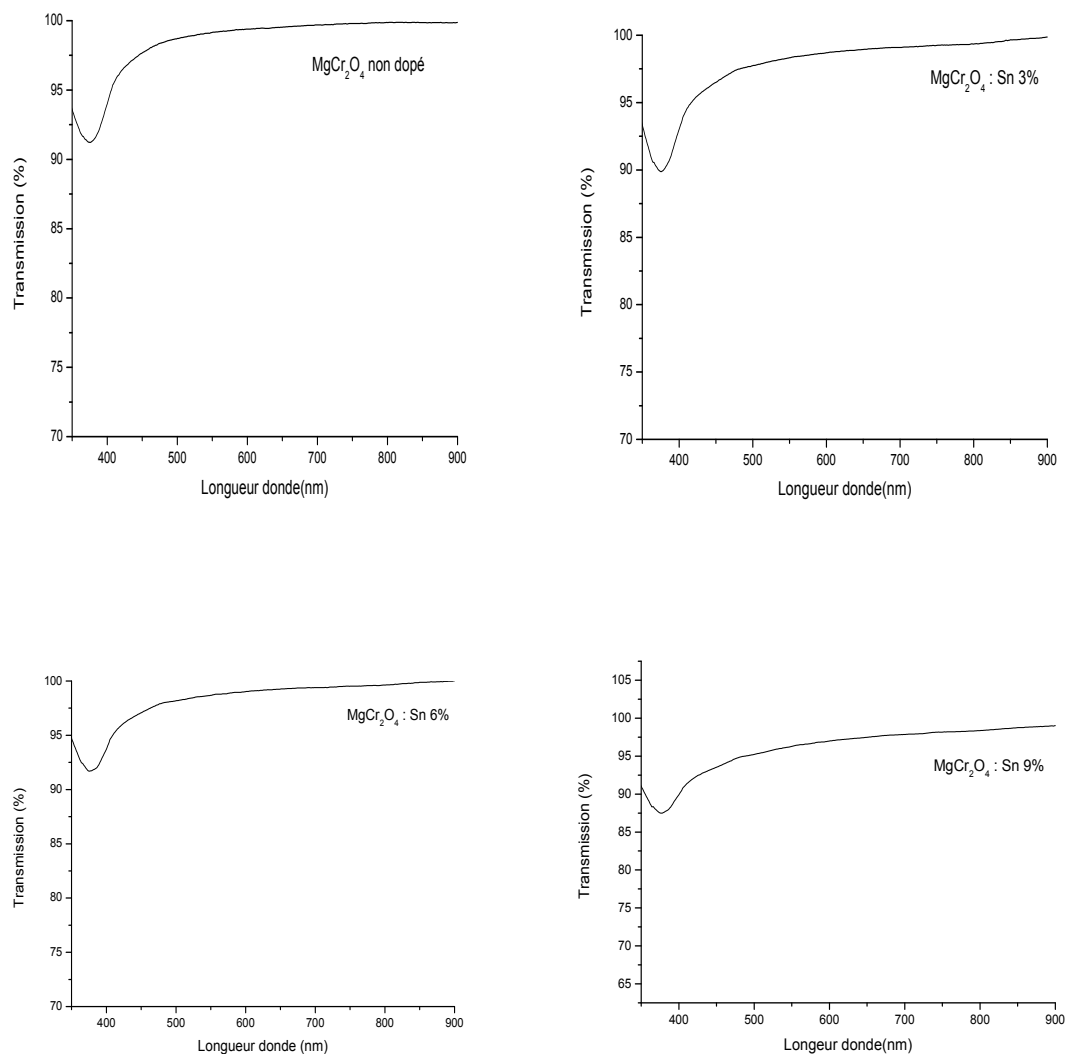


Figure IV.16 : Spectres de transmittance des films MgCr_2O_4 pur et dopés Sn (3%, 6% et 9%).

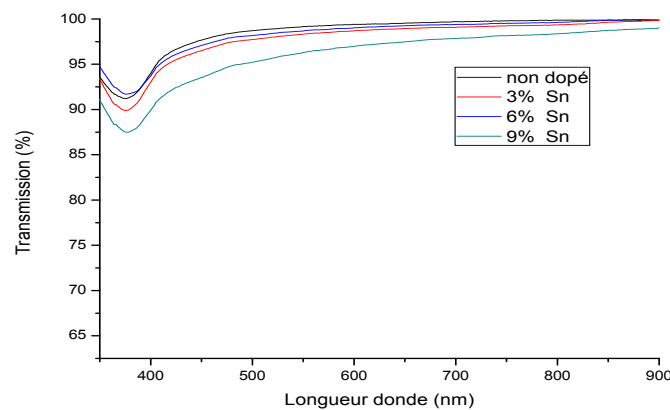


Figure IV.17 : Spectres de transmittance des films MgCr_2O_4 pur et dopés Sn.

L'allure générale des spectres est la même, on constate qu'il y a une présence de deux énergies de bande interdite, en accord avec la littérature [10].

La figure IV.17 montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible ($T \sim 95\%$ pour MgCr_2O_4 pur et entre 96% et 98% pour tous les échantillons dopés), attribuée à une meilleure homogénéité structurale. Il est bien connu que le chromite du magnésium a une structure cristalline spinelle normale, sachant que les ions Mg^{2+} occupent les sites tétraédriques, tandis que les ions Mg^{3+} occupent les sites octaédriques [11].

IV.3.c.1. Détermination du gap optique des films MgCr_2O_4 : Sn

Le gap optique est une grandeur physique défini comme la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, il peut être obtenu à partir du spectre de transmission et en se basant sur la relation de Taux.

La transition d'un électron excité de la bande de valence vers la bande de conduction est due à l'absorption d'un photon de longueur d'onde correspondant à l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur.

Pour des matériaux cristallins, la variation du coefficient d'absorption par rapport à l'énergie des photons $h\nu$ pour la transition bande-à-bande directe [12] a la forme de :

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

Où :

α est le coefficient d'absorption, $\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{1}{T} \right\}$.

A est une constante dépendant du matériau considéré.

Si on porte alors sur un graphe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ on obtient un spectre sous la forme d'une droite, dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite (le gap optique du semi-conducteur). Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en extrapolant la courbe jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [13 -14].

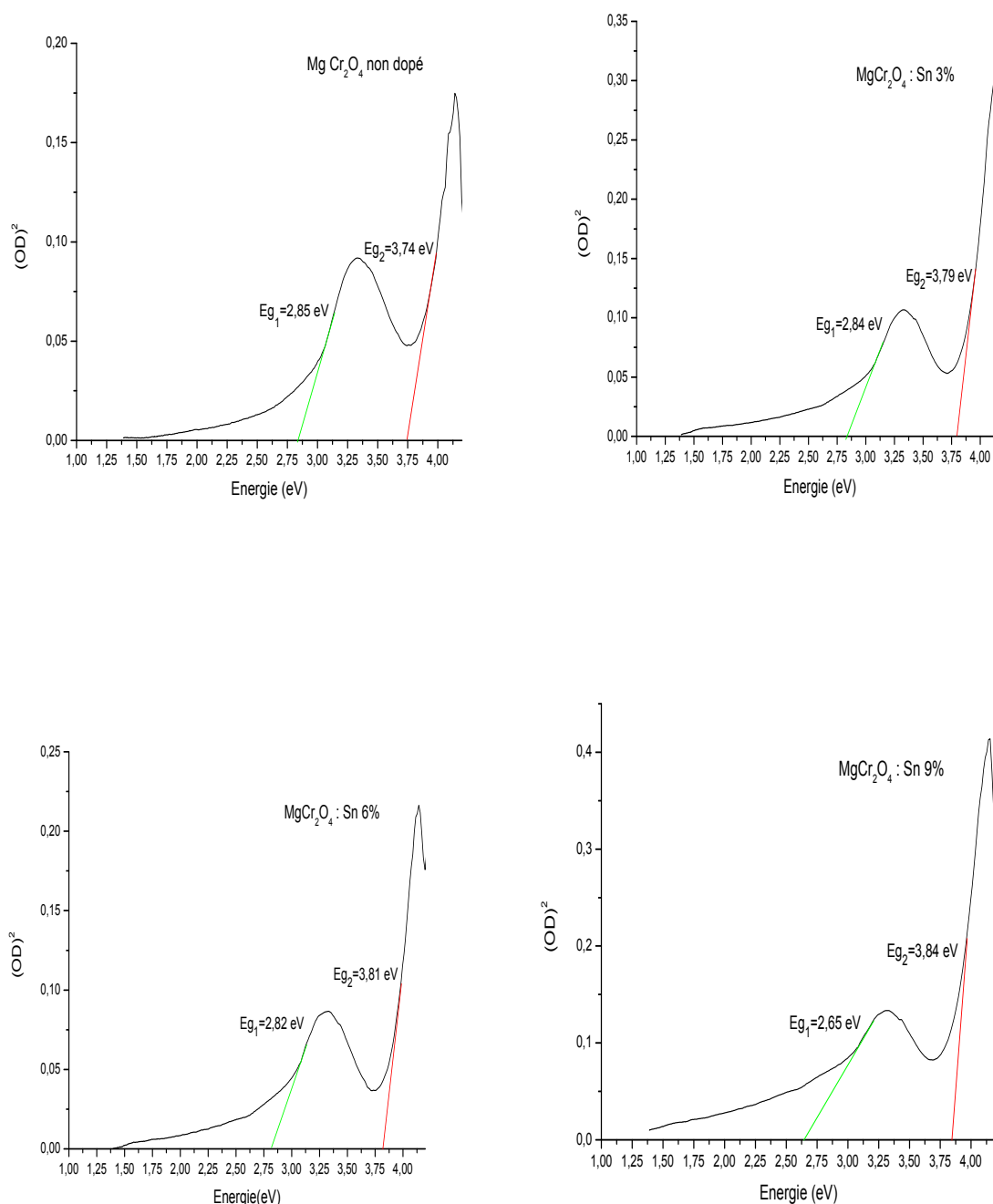


Figure IV.18 : Evolution de $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ du film de MgCr₂O₄ non dopé et dopés en étain.

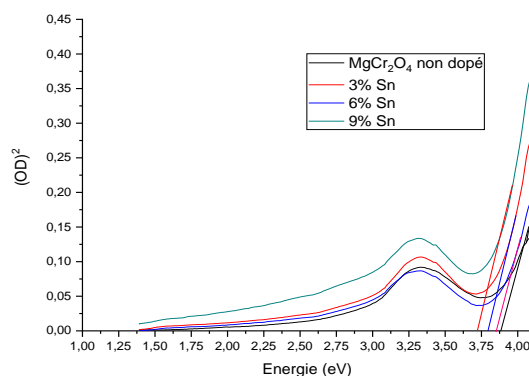


Figure IV.19 : Courbes de $(ahv)^2$ en fonction de $h\nu$ des films MgCr_2O_4 pur et dopés Sn pour différents taux de dopage.

- Le tableau ci-contre représente les valeurs des gaps optiques en fonction du taux de dopage en Sn.

Taux de dopage (%)	E_{g1} (eV)	E_{g2} (eV)
MgCr_2O_4 non dopé	2.85	3.74
MgCr_2O_4 : Sn 3%	2.84	3.79
MgCr_2O_4 : Sn 6%	2.82	3.81
MgCr_2O_4 : Sn 9%	2.65	3.84

Tableau IV.4 : Valeurs des gaps optiques en fonction du taux de dopage en étain.

Le MgCr_2O_4 dopé Sn à différents taux de dopage montre une légère diminution de la bande interdite. L'énergie de la bande interdite inférieure est passée de 2.85eV pour le MgCr_2O_4 pur à 2.65 eV pour le MgCr_2O_4 dopé Sn à 9% et l'énergie de la bande interdite la plus élevée est passée de 3.74 eV pour le MgCr_2O_4 pur et 3.84 eV pour le MgCr_2O_4 dopé Sn à 9%. Ce comportement peut être dû aux distorsions du réseau causées par l'introduction d'ions d'étain dans la matrice du MgCr_2O_4 et à la formation de niveaux d'énergie d'impureté (niveaux d'accepteurs) dans la bande interdite. D'autre part l'étain contribue à la création de trous et augmente par son rôle le nombre de porteurs de charge (trous) qui contribuent à la

conductivité, sachant que le MgCr_2O_4 est un semi-conducteur de type p. Sur la Figure IV.20 nous montrons les variations des énergies de la bande interdite en fonction du taux de dopage.

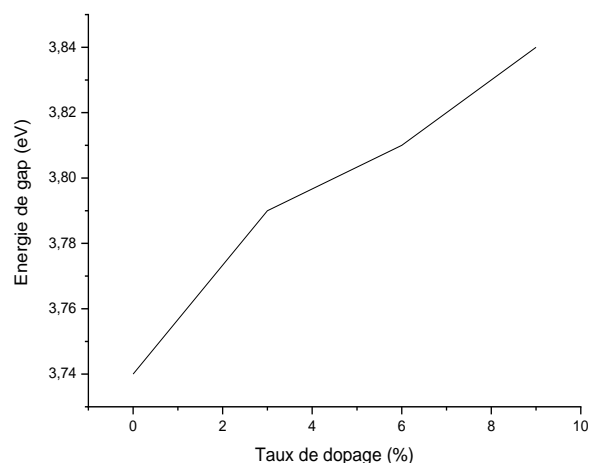


Figure IV.20 : Variation de l'énergie du gap des films MgCr_2O_4 non dopé et dopés Sn.

* L'indice de réfraction est calculé par la relation de Ravindra [15]:

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{\frac{E_g}{20}}} - 2 \quad (\text{IV.2})$$

* 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 [16]:

$$P = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 + 1}\right) \times 100\% \quad (\text{IV.3})$$

Où :

n_d : Indice de réfraction sans pores.

n : Indice de réfraction des couches minces poreuses.

Taux de dopage (%)	Gap optique (eV)	n	P (%)
MgCr_2O_4 non dopé	3.74	4.94	26.35
MgCr_2O_4 3% Sn	3.79	4.89	27.28
MgCr_2O_4 6% Sn	3.81	4.88	27.47
MgCr_2O_4 9% Sn	3.76	4.84	28.22

Tableau IV.5 : Paramètres optiques des films de MgCr_2O_4 : Sn.

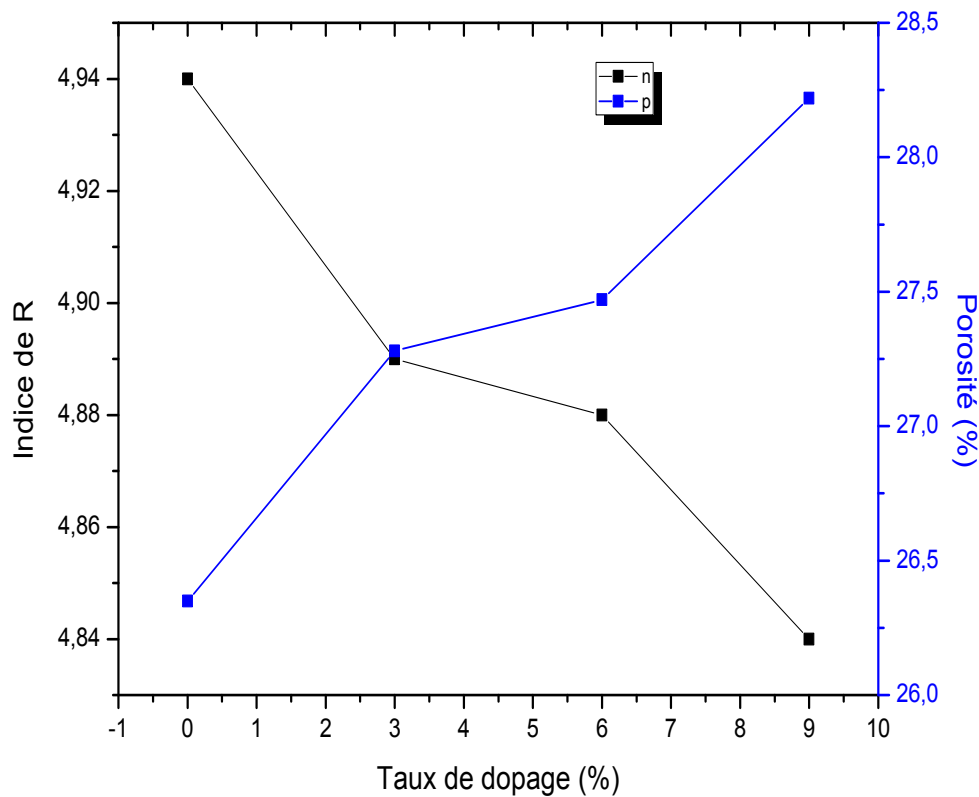


Figure IV. 21 : Variation de l'indice de réfraction n et de la porosité P en fonction du taux de dopage.

L'indice de réfraction diminue de 4,94 pour le non dopé à 4,84 pour le dopé à 9% Sn. Cela s'explique par la cristallisation et la densification du matériau [17], suggèrent que les atomes d'étain sont situés dans les sites octaédriques du réseau spinelle. De plus, au niveau microscopique, l'augmentation de l'indice de réfraction se réfère à la modification de la polarisabilité des ions et du champ local dans le matériau [18-19].

La porosité augmente, en augmentant le taux de dopage, ceci est probablement lié à la cristallisation du matériau, à l'élimination des pores et à la densification du film associée ainsi que à l'élimination des composés organiques.

IV.3.d. Technique de deux pointes (I-V) :**IV.3.d.1. 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 : $\rho = \frac{d.R}{K}$

Avec

d : Epaisseur du film, $K = \frac{D}{2\pi r}$

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

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

Avec :

$$r = 1.675 \text{ mm}$$

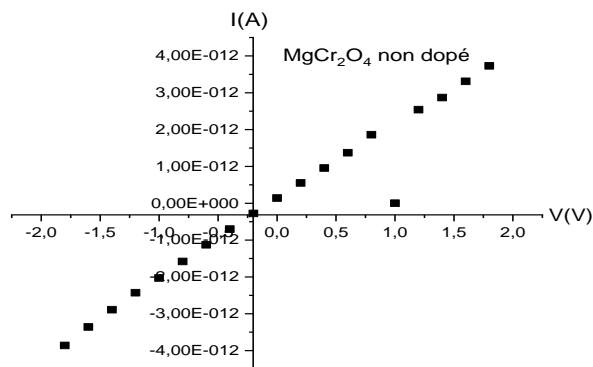
$$D = 1.18 \text{ mm}$$

$$d = 250 \text{ nm (Epaisseur du film).}$$

- La conductivité σ est l'inverse de la résistivité ρ :

$$\sigma = \frac{I}{0.3 \times d \times U} \quad \text{(IV.4)}$$

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

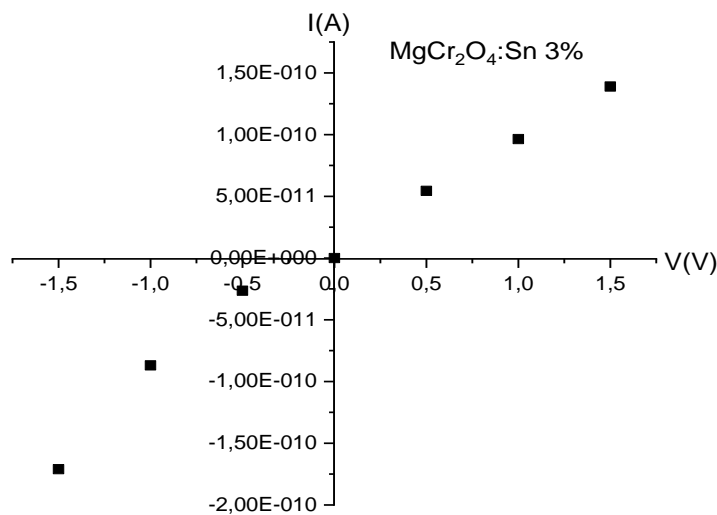
❖ MgCr_2O_4 non dopé :Figure IV.22 : Courbe I-V des couches minces MgCr_2O_4 non dopé.

✚ Calcul de la conductivité :

$$\sigma = \frac{I}{0.3 \times d \times U}$$

$$\sigma = \frac{10^{-12}}{0.3 \times 200 \times 10^{-9} \times 0.5} = \frac{10^{-3}}{300}$$

$$\sigma = 0.033 \times 10^{-3} (\Omega.m)^{-1} = 3.3 \times 10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$$

❖ MgCr_2O_4 : Sn - 3%Figure IV.23: Courbe I-V des couches minces MgCr_2O_4 dopé 3% Sn.

✚ Calcul de la conductivité :

$$\sigma = \frac{I}{0.3 \times d \times U}$$

$$\sigma = \frac{5 \times 10^{-11}}{0.3 \times 200 \times 10^{-9} \times 0.5}$$

$$\sigma = 1.67 \times 10^{-3} (\Omega.m)^{-1} = 0.167 (\Omega.cm)^{-1}$$

❖ $MgCr_2O_4$: Sn - 6%

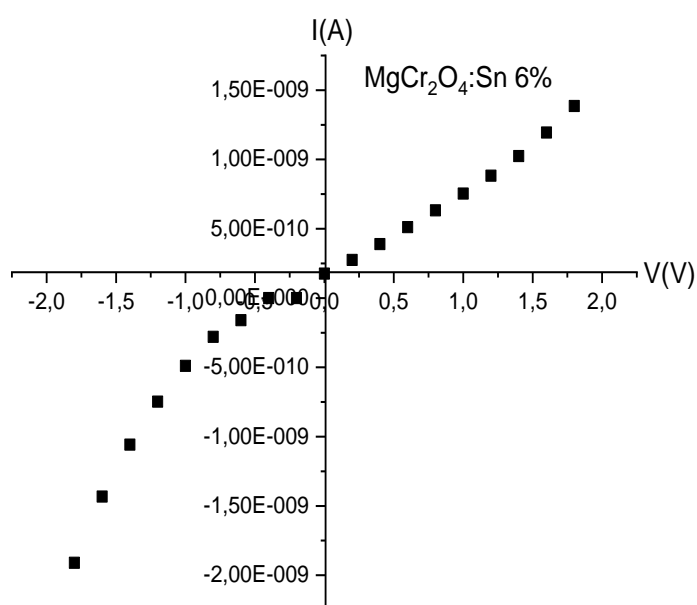


Figure IV.24 : Courbe I-V des couches minces $MgCr_2O_4$ dopé 6% Sn.

✚ Calcul de la conductivité :

$$\sigma = \frac{I}{0.3 \times d \times U}$$

$$\sigma = \frac{3 \times 10^{-10}}{30} \times 10^9$$

$$\sigma = 0.1 \times 10^{-1} (\Omega.m)^{-1} = 1 (\Omega.cm)^{-1}$$

- Les figures IV.22 - IV.23 et IV.24 représentent les caractéristiques courant-tension (I-V).

Le tableau ci-dessous nous indique les valeurs de la conductivité σ pour différents taux de dopage en étain (Sn). On remarque que les valeurs de la conductivité sont faibles, donc le matériau qu'on a utilisé est résistifs.

Taux de dopage (%)	Conductivité électrique ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
MgCr ₂ O ₄ non dopé	0.0033
MgCr ₂ O ₄ : 3% Sn	0.167
MgCr ₂ O ₄ : 6% Sn	1

Tableau IV.6 : Variation de la conductivité électrique des couches minces MgCr₂O₄ en fonction de taux de dopage en Sn.

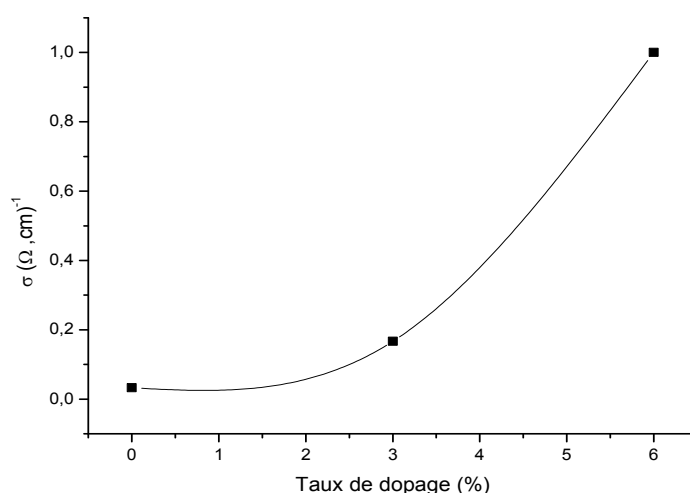


Figure IV.25 : Variation de la conductivité σ en fonction du taux de dopage en étain.

- La mesure de la pente de la caractéristique courant - tension conduit à la valeur de la résistance à partir de la loi d'ohm [20] : $U = RI$.

- Les résultats obtenus, mettent en évidence une augmentation régulière de la conductivité électrique des films de MgCr₂O₄ en fonction du dopage d'oxyde d'étain. Celle-ci atteint sa valeur maximale de $1 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour un dopage de 6% en Sn. Cette augmentation de la conductivité avec l'augmentation du taux de dopage, est due peut être à l'augmentation du nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs Sn²⁺ incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Mg⁴⁺ [21].

Références Bibliographiques :

- [1] Jianan Hu Wenyan Zhao Ruisheng Hu Guiying, Chang Chun Li Lingjie Wang, Catalytic activity of spinel oxides MgCr_2O_4 and CoCr_2O_4 for methane combustion, *Materials Research Bulletin*, 2014.
- [2] Ehsan Jafarnejada, Salah Khanahmadzadeha, Fatemeh Ghanbarya and Morteza Enhessari., Synthesis, characterization and optical band gap of Pirochromite (MgCr_2O_4) Nanoparticles by Stearic Acid Sol-Gel Method, *Current Chemistry Letters* 5 (2016) 173–180.
- [3] HailiangLü, Wenling Ma, Hongxia Zhao, Jiyong Du, and Xiaohua Yu.,ynthesis and Characterization of $\text{MgCr}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ Fabricated by a Microwave Method, *Materials and Manufacturing Processes*, 26: 1233–1235, 2011].
- [4] G. Bergeret, P. Gallezot, in: G. Ertl, H. Knozinger and J. Weitkamp (eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Wiley-VCH, Weinheim, 1997), p. 439.
- [5] Jing Wu, K. S. Hui, K. N. Hui, Lei Li, Ho-Hwan Chun andY. R. Cho., *J Mater Sci: Mater Electron* (2016) 27:1719–1724.
- [6] K.J. Chen, F.Y. Hung, Y.T. Chen, S.J. Chang, Z.S. Hu, *Mater.Trans.*51, 1340–1345 (2010).
- [7] Stefanescu, M., Mirela B., Titus V., Paul B., Lucian B. T., and Marcela S. (2011). "Novel Low Temperature Synthesis Method for Nanocrystalline Zinc and Magnesium Chromites." *Thermochimica Acta* 526, no. 1–2: 130-36.
- [8] A Venugopala, R Sarkari, S Naveen Kumar, M Kotesh kumar, S Syed john, J Krishna Reddy and A Hari Padmasri., Effective utilization of glycerol for the synthesis of 2-methylpyrazine over $\text{ZnO-ZnCr}_2\text{O}_4$ catalyst, *J. Chem. Sci.* 126(2014)387–393.
- [9] HailiangLü, Wenling Ma, Hongxia Zhao, Jiyong Du, and Xiaohua Yu.,Synthesis and Characterization of $\text{MgCr}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ Fabricated by a Microwave Method, *Materials and Manufacturing Processes*, 26: 1233–1235, 2011.
- [10] Kandalkar, S. G., Gunjekar, J. L., Lokhande, C. D., &Joo, O. S. Synthesis of cobalt oxide interconnected flacks and nano-worms structures using low temperature chemical bath deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1-2), 594-598. (2009).

- [11] Thota, S., Kumar, A., & Kumar, J. Optical, electrical and magnetic properties of Co_3O_4 nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol-gel derived oxalates. *Materials Science and Engineering: B*, 164(1), 30-37. (2009).
- [12] Mass, J., Bhattacharya, P., & Katiyar, R. S. Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering: B*, 103(1), 9-15. (2003).
- [13] El-Amin, A. A., Badr, A. M., & Abdel-Wahaab, F. Optical Properties and Determination of Thermal Transformation Parameters for Se {0.65} Te {0.35} High Reflectance Thin Films. *Turkish Journal of Physics*, 31(6), 331-340. (2008).
- [14] You, Y. F., Xu, C. H., Xu, S. S., Cao, S., Wang, J. P., Huang, Y. B., & Shi, S. Q. Structural characterization and optical property of TiO_2 powders prepared by the sol-gel method. *Ceramics International*, 40(6), 8659-8666. (2014).
- [15] Ravindra, N. M. Energy gap-refractive index relation—some observations. *Infrared Physics*, 21(5), 283-285. (1981).
- [16] 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, no 1, p. 1-14, juill. 1985.
- [17] Tareen, J. A. K., Małecki, A., Doumerc, J. P., Launay, J. C., Dordor, P., Pouchard, M., & Hagenmuller, P. Growth and electrical properties of pure and Ni-doped Co_3O_4 single crystals. *Materials research bulletin*, 19(8), 989-997. (1984).
- [18] Goktas, A., Aslan, F., Tumbul, A., & Gunduz, S. H. Tuning of structural, optical and dielectric constants by various transition metal doping in ZnO: TM (TM= Mn, Co, Fe) nanostructured thin films: A comparative study. *Ceramics International*, 43(1), 704-713. (2017).
- [19] Goktas, A., & Mutlu, I. H. Structural, optical, and magnetic properties of solution-processed co-doped ZnS thin films. *Journal of Electronic Materials*, 45(11), 5709-5720. (2016).
- [20] P. GASTALDO, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (1999).

[21] M.A.MALATI and W.K.WONG, " Doping for solarenergy applications", Surface Technology, 22 (1984) 305-322.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Le présent travail a permis tout d'abord d'ajuster les paramètres d'élaboration par voie sol-gel de trempage tirage de MgCr_2O_4 non dopé et dopés afin d'obtenir des couches de MgCr_2O_4 : Sn homogènes.

Le taux d'humidité relative dans l'enceinte de trempage – tirage des substrats, est apparu comme un paramètre très important pour l'état des films. Il a été estimé dans nos expériences à 35 %.

Les couches minces de MgCr_2O_4 sont essentielles dans la conception des cellules photovoltaïques. La maîtrise de l'élaboration de ces couches est donc un pas important pour la conception, puis la réalisation de ces cellules solaires.

Il existe des méthodes variées pour réaliser des dépôts de chromite de magnésium dopé à l'étain; parmi les méthodes qu'on a utilisé dans ce travail : La technique Sol-gel « Dip-coating ».

Cette technique a été développée durant la dernière décennie pour déposer plusieurs composés. Cette méthode possède les avantages : possibilité d'utiliser des précurseurs de très haute pureté, bonne homogénéité des surfaces et du dopage obtenus, facilité de déposer sur des substrats de différentes formes, control de l'épaisseur des couches eu un faible cout de fabrication.

Ce travail a été consacré à l'effet du dopage par Sn sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de MgCr_2O_4 , recuites à une température de 500°C . Pour cela, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales d'investigations, dont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de transmission optique (UV-Visible et Infrarouge) et l'I-V. Notre étude fait ressortir les résultats suivants : Les diffractogrammes DRX de MgCr_2O_4 et MgCr_2O_4 :Sn à 3%, 6% et 9%, montrent des pics de diffraction nets et de forte intensité, cubique avec des structures spinelles. La synthèse de MgCr_2O_4 via la méthode sol-gel était efficace, donnant du MgCr_2O_4 avec de bonnes structures spinelles à une température de calcination de 700°C .

Les spectres de transmission infrarouge obtenus pour différents dopages en étain présentent des pics d'absorption à 650 et 540 cm^{-1} caractérisent la présence de Cr(III) -O. La bande à 435 cm^{-1} est le pic d'absorption caractéristique du Mg(II) - O. Les bandes observées à environ 940 cm^{-1} dans les échantillons à cette température de calcination sont des vibrations de

Conclusion Générale

bande caractéristiques pour les liaisons $\text{Cr}^{\text{vi}}\text{-O}$ à partir de $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$, cela pourrait être le résultat d'une formation incomplète de liaison Cr-O dans le MgCr_2O_4 à la température de calcination.

Les résultats obtenus, mettent en évidence une augmentation régulière de la conductivité électrique des films de MgCr_2O_4 en fonction du dopage d'oxyde d'étain. Celle-ci atteint sa valeur maximale de $1 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour un dopage de 6% en Sn. Cette augmentation de la conductivité avec l'augmentation du taux de dopage, est due peut être à l'augmentation du nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs Sn^{4+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Mg^{2+} .

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de MEB, de XPS, de DSC, de la spectroscopie d'impédance, de la spectroscopie Raman et de la technique Moss Bauer sont envisagées dans un prochain travail dans le cadre de la recherche au niveau de notre laboratoire.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces de MgCr_2O_4 non dopée et dopées par procédure combinée Sol-gel –Dip-coating sur des substrats en verre (pyrex) et en silicium. Des analyses structurales, optiques et électriques par différents techniques de caractérisation: la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie Infrarouge, la spectroscopie d'impédance complexe et l'I-V ont été réalisées. Les poudres de MgCr_2O_4 non dopée et dopées Sn après cristallisation ont montré une orientation préférentielle selon la direction (222) de structure cubique spinelle. La formation de la structure a été aussi confirmée par spectroscopie IR, le pic à 3440 cm^{-1} est caractéristique d'une faible absorption IR, causée par les vibrations $\nu(\text{O-H})$ du H_2O absorbée par les échantillons. Des pics d'absorption à 650 et 540 cm^{-1} caractérisent la présence de Cr(III)-O. La bande à 435 cm^{-1} est le pic d'absorption caractéristique du Mg(II) -O. L'analyse des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible ($T \sim 95\%$ pour MgCr_2O_4 pur et entre 96% et 98% pour tous les échantillons dopés). Les mesures électriques I-V, montrent que la valeur la conductivité augmente avec le taux de dopage en Sn pour atteindre un maximum de $1\ (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ autour de 6% . L'augmentation de ces deux paramètres est due probablement à l'augmentation du nombre de porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs Sn^{4+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Mg^{2+} .

Abstract

In this work, we prepared thin layers of undoped MgCr_2O_4 and doped by the combined Sol-gel –Dip-coating procedure on glass (pyrex) and silicon substrates. Structural, optical and electrical analyzes by different characterization techniques: X-ray diffraction, UV-Visible spectroscopy, Infrared spectroscopy, complex impedance spectroscopy and I-V were performed. The undoped and Sn doped MgCr_2O_4 powders after crystallization showed a preferential orientation in the (222) direction of the cubic spinel structure. The formation of the structure was also confirmed by IR spectroscopy, the peak at 3440 cm^{-1} is characteristic of low IR absorption, caused by the $\nu(\text{O-H})$ vibrations of H_2O absorbed by the samples. Absorption peaks at 650 and 540 cm^{-1} characterize the presence of Cr(III)-O. The 435 cm^{-1} band is the characteristic absorption peak of Mg(II)-O. Analysis of optical transmission spectra as a function of wavelength shows high transmittance in the visible light range ($T \sim 95\%$ for pure MgCr_2O_4 and between 96% and 98% for all doped samples). The electrical I-V measurements show that the conductivity value increases with the Sn doping rate to reach a maximum of $1\ (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ around 6% . The increase in these two parameters is probably due to the increase in the number of charge carriers (electrons) from Sn^{4+} donor ions incorporated into the substitutional or interstitial locations of the Mg^{2+} cations.

