

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
TOUATI Mohamed

Pour obtenir le diplôme de
Master
Spécialité : Nano Physique

Sujet :

*Synthèse et Caractérisation des Couches
Minces d'Oxyde de Manganèse Mn_2O_3 par le
Procédé Sol-gel (Dip-coating)*

Soutenu le : 27 Juin 2018

Devant le jury :

Mr K. Yanallah
Mr A. Kadari
Mr B. Benrabah
Mr H. Benhebal

Professeur
M.C.A
Professeur
M.C.A

Président
Examineur
Encadreur
Co-encadreur

Année Universitaire : 2017/2018

Remerciements

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

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

Je remercie

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

Je remercie

Le Professeur YANALLAH.K d'avoir accepté la présidence du jury de ce travail.

Je remercie, également

Le Docteur KADARIA d'examiner cette thèse de Master.

Je remercie

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

Je remercie

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

Je remercie

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

Je remercie

Le Professeur BAGHDAD.R, chef d'équipe C2MO : Conception et Modélisation des Matériaux pour l'Optoélectronique qui m'a fait les mesure I-V et l'UV-Visible.

Je remercie

Docteur BENHOUA. C, Chef de Département de Physique.

J'exprime mes profonds remerciements à mes parents

J'adresse mes remerciements

A tous les enseignants de FSM l'université Ibn khaldoun

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

A tout le groupe pédagogique du Département de Physique

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

A tous un grand merci

TOUATI Mohamed

Dédicace

Je dédie ce travail :

A ma petite famille

Ma mère qui ma donner toujours le chemin pour terminer mes études

Mes chers frères et mes sœurs

Je dédie ce travail.

A toute ma famille « Benfraiha, Touati »

الى جدتي التي اعطتني الحب والحنان وارشدتني الي الطريق السليم التي فارقت الحياة لكن لم تفرق
ذكرياتها مخيلتي التي لا تكفيها هاته العبارات

A tous mes amies proches surtout

*Thamer Hocine, Walid, Mohamed, Khaled, Abd el Hamid, Yacine,
Mokhtar, Habib*

A mes collègues. Surtous la promotion 2017/2018

Et à tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail

Mr TOUATI Mohamed

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Tableau I.1 : Paramètres qui affectent l'épaisseur des couches par "dip-coating"	2
Tableau I.2 : Propriétés générales du Mn_2O_3	24

CHAPITRE II : Procède Sol-gel et Techniques de Caractérisation

Tableau II.1 Calcul des quantités d'étain pour différents dopages.	33
---	----

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

Tableau III.1: Propriétés structurales du Mn_2O_3 non dopé et dopés Sn.....	48
Tableau III.2 : Valeurs du gap optique du Mn_2O_3 pour différents dopages en Sn.	52
Tableau III.3 : Valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction.....	54
Tableau III.4 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces Mn_2O_3	57
Tableau III.5 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces Mn_2O_3 en fonction de taux de dopages.	59
Tableau III.6 : Variation de la conductivité des couches minces Mn_2O_3 en fonction de taux de dopage $T= 400^\circ C$	61

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1: Notion de système couche substrat interface 2

Figure I.2: Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber..... 4

Figure I.3: Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van der Merwe..... 5

Figure I.4: Mode de croissance Stranski-Krastanov 5

Figure I.5: Différentes techniques des dépôts : dépôt physique et dépôt chimique. 6

Figure I.6: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique 7

Figure I.7: Schéma d'un réacteur de dépôt d'oxyde d'étain par CVD 9

Figure I.8: Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse 10

Figure I.9: Techniques de dip-coating et spin-coating 11

Figure I.10: Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de rotation du substrat 12

Figure I.11: Différentes étapes de dépôt (trempage-retrait). 13

Figure I.12 : Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément 14

Figure I.13: Aspect physique du dépôt de la couche par “dip-coating” 15

Figure I.14: Montage Dip-coating..... 17

Figure I.15: Structure de la bixbyite, observée approximativement selon l'axe . D'après Post, 1992..... 25

Figure I.16 : Variation de la bande interdite en fonction du type de conducteur..... 26

Chapitre II : Procède Sol-gel et Techniques de Caractérisation

Figure II.1 Bain Ultra sonore..... 32

Figure II. 2 : Processus d'élaboration des couches minces de Mn_2O_3 non dopés. 33

Figure II. 3 : Processus d'élaboration des couches minces de Mn_2O_3 dopés Sn. 34

Figure II.4 Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating)..... 35

Figure II. 5 : Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la technique trempage - Tirage. 36

Figure II. 6 : Diffractomètre Philips PW1830 X-ray..... 38

Figure II. 7 : Schéma de photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC).. 39

Figure II. 8 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux. 40

Figure II. 9 : Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400. 41

Figure II. 10 : Spectroscope d'impédance complexe AGILENT 4285A LCRMETER. 41

Figure II. 11 : Schéma d'une fonction de transfert..... 42

Figure III 12: Représentation de Nyquist. 43

Chapitre III : Résultats et Discussions

Figure III 1 : Spectres de diffractogrammes des poudres de Mn_2O_3 non dopées et dopées46

Figure III.2 : Spectres de FTIR des films de Mn_2O_3 non dopé et dopés49

Figure III.3 : Spectres de transmission des films de Mn_2O_3 pour différents taux de dopage en Sn.....51

Figure III.4: Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de Mn_2O_3 pour différents taux de dopages en Sn.52

Figure III.5 : Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage en Sn.53

Figure III.6 : Variation de l'indice de réfraction n en fonction54

Figure III.7 : Variation de la porosité P de réfraction en fonction55

Figure III.8 : Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Manganèse III non dopé et dopés Sn.56

Figure III.9 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces57

Figure III.10 : Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Manganèse III non dopé et dopés Sn.58

Figure III.11 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces59

Figure III.12 : Mesure du courant en fonction de la tension appliquée à nos films.60

Figure III.13 : Variation de la conductivité σ en fonction taux de dopage en Sn.62

Introduction général

Les couches minces solides représentent une classe de matériaux qui suscite un intérêt tant du point de vue fondamental que technologique de plus en plus grandissant depuis le début des années 80. Elles peuvent être élaborées à partir de matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères. L'épaisseur des films déposés sur des substrats peut varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt. Actuellement, un des oxydes qui est très étudié en couches minces est l'oxyde de manganèse III (Mn_2O_3) à cause de ses propriétés physiques très intéressantes.

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 alcoxydes 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 de manganèse III 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 notre travail expérimental, on va utiliser une méthode dite dip-coating, qui permet de déposer un film mince du sol sur substrat de pyrex et de silicium, avant que la gélification n'ait lieu. Après un ou plusieurs traitements thermiques, le film densifié constitue un guide d'onde optique. On peut, en adoptant le traitement thermique, déposer de nombreuses couches et d'obtenir des guides d'épaisseur importantes.

Ce mémoire comporte trois chapitres :

- * Dans le premier chapitre, nous présentons la partie bibliographie sur le matériau.
- * Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail
- * Enfin le troisième chapitre sera consacré à la procédure expérimentale d'élaboration et aux techniques de caractérisation, ainsi que les résultats obtenus et leurs discussions.

SOMMAIRE

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1 Généralités sur les couches minces :	2
I.1.1 Notion d'une couche mince :	2
I.1.2 Les étapes de formation d'une couche mince :	2
I.1.3 les principal étapes de formation	3
I.1.3.a La condensation :	3
I.1.3.b La nucléation :	3
I.1.3.c La coalescence :	3
I.1.3.d La croissance :	3
I.1.4. Classification des modes de croissance :	4
I.1.4.a La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :	4
I.1.4.b La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) :	4
I.1.4.c La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :	5
I.2 Technique de dépôt.....	6
I.2.1 Introduction	7
I.2.2 La pulvérisation cathodique (Sputtering) :	7
I.2.3 Le dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D) :	8
I.2.4 La pyrolyse par pulvérisation :	9
Système de chauffage :	10
Système de pulvérisation :	10
I.2.4 Le procédé sol-gel :	11
I.2.4.1 Centrifugation « Spin-coating » :	12
I.2.4.1 Trempage-retrait « Dip-coating » :	13
Principe :	13
Epaisseur de la couche :	15
Traitement thermique du film	17
Paramètre de dépôt :	17
Avantages du procédé Sol-gel:	18

SOMMAIRE

Limite des procédés sol gel:.....	18
I.3 Propriétés structurales.....	19
I.3.1 Le manganèse :	19
I.3.2 Isotopes	19
I.3.3 Préparation du corps simple, production	21
I.3.4 Analyse	22
I.3.5 Principaux composés	23
I.3.6 Propriétés cristallographiques.....	24
I.3.6.a Caractéristiques générales du Mn_2O_3 :	24
I.3.6.b BIXBYITE.....	25
I.3.6.c Théorie des bandes.....	25
Références Bibliographiques	25

Chapitre II : *Procédé sol-gel et techniques de caractérisation*

II.1 Introduction :	30
II.2 Procédure expérimentale :	30
II.3 Réalisation des couches minces par voie sol-gel :	30
II.4 Choix et préparation du substrat :	31
II.4.a Choix du substrat :.....	31
II.4.b Préparation des substrats :	31
II.4.c Procédure du lavage des substrats :	31
II.5 Préparation de la solution de trempage :	32
II.5.a Détermination de la quantité Sn et de Mn :.....	32
II.6 Dépôt des couches minces de Mn_2O_3 non dopée et dopées Sn.....	34
II.7 Méthodes d'analyse des couches minces élaborées :.....	36
II.7.1 Diffraction des rayons X :	37
II.7.2 Spectroscopie UV–Visible :	38
II.7.3 Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR) :.....	40

SOMMAIRE

II.7.4 Spectroscopie d'impédance complexe (SI) :	41
II.7.4.a Principe de la spectroscopie d'impédance complexe (SI) :	41
II.7.4.b Représentation graphique de l'impédance :	43
Références Bibliographiques:	44

Chapitre III : *Résultat et Discussion*

III.1 Analyse par diffraction des rayons X des films Mn_2O_3 dopé étain	45
a/ Calcule la taille des grains	47
III.2 Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR	49
III.3 Propriétés Optiques	50
III.3.1 Analyse par Spectroscopie de transmission UV-Visible	50
a/ Effet du dopage :	51
b/ Détermination du gap optique des films de Mn_2O_3 :	51
c/ Détermination de l'indice de réfraction et la porosité	53
III.4 Spectroscopie d'impédance complexe	55
III.5 Les mesure électrique	60
Références Bibliographiques:	63

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I.1 Généralités sur les couches minces :

I.1.1 Notion d'une couche mince :

La notion "couche mince" est portée à tous matériaux dont l'une de ces dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne un changement des propriétés physique selon cette dimension [1].

Dans les dernières décennies les applications et la technologie des couches minces connaissent un développement très important. Ce remarquable intérêt des couches minces est dû à la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Elles représentent un enjeu économique et cela est dû au fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible coût de leur élaboration.

Plusieurs matériaux ont été utilisés pour déposer des couches minces de différente épaisseur allant de μm jusqu'à nm tel que les éléments de transition et ces carbures et nitrures, les oxydes, les alliages métalliques, les composés intermétallique et les composés organiques.

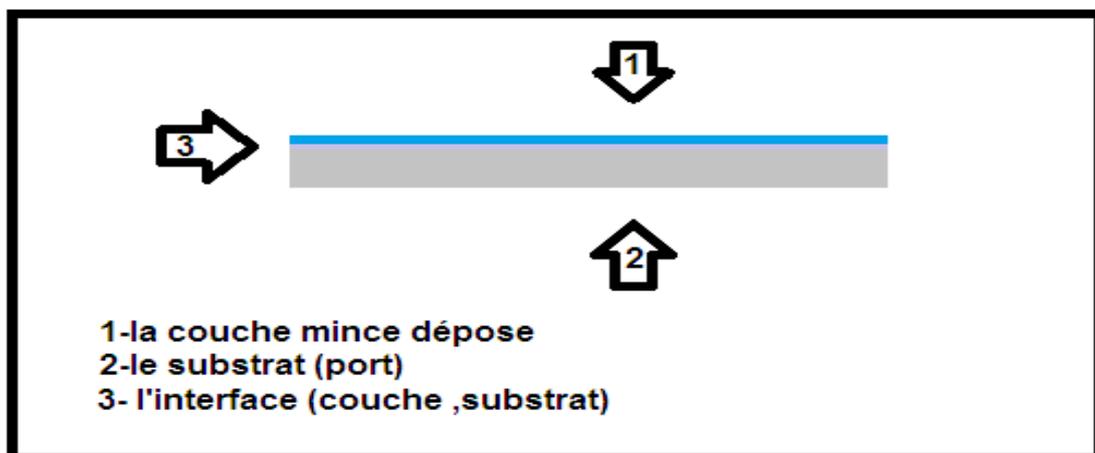


Figure I.1 : Notion de système couche substrat interface

I.1.2 Les étapes de formation d'une couche mince :

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- 1) Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- 2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- 3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

I.1.3 Principal étapes de formation :

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes :

I.1.3.a La condensation :

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatomes) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatomes pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc). Le choc peut être élastique $E_i = E_{ac}$ ou inélastique ($E_{ac} < E_i$). Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

I.1.3.b La nucléation :

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatomes à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatomes et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation.

I.1.3.c La coalescence :

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt poly-cristalline, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [2].

I.1.3.d La croissance :

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

I.1.4. Classification des modes de croissance :

Dans une approche simple, on classe la croissance des films minces sur un substrat en trois catégories [3].

I.1.4.a La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :

Il est occasionné par une plus forte affinité entre les atomes du dépôt qu'avec ceux du substrat : les adatoms se regroupant, il se forme donc peu d'îlots qui finissent, à terme, par coalescer pour former un film continu de colonnes. Cependant, la mobilité des atomes implique donc une migration non suffisante pour qu'ils rejoignent le bord de marche d'un îlot. Le fait que les atomes arrivant ne s'écartent pas trop du point d'incidence implique qu'ils restent sur la même couche où ils ont frappé la surface. Ceci cause la formation d'une nouvelle couche avant que la précédente ne soit pas complète. Ainsi, plusieurs couches croîtront en même temps. Ce mode de croissance est appelé Volmer-Weber (3D ou multicouches) (figure I.2). Dans ce mode de croissance le front devient rugueux au bout d'un temps de dépôt très court :

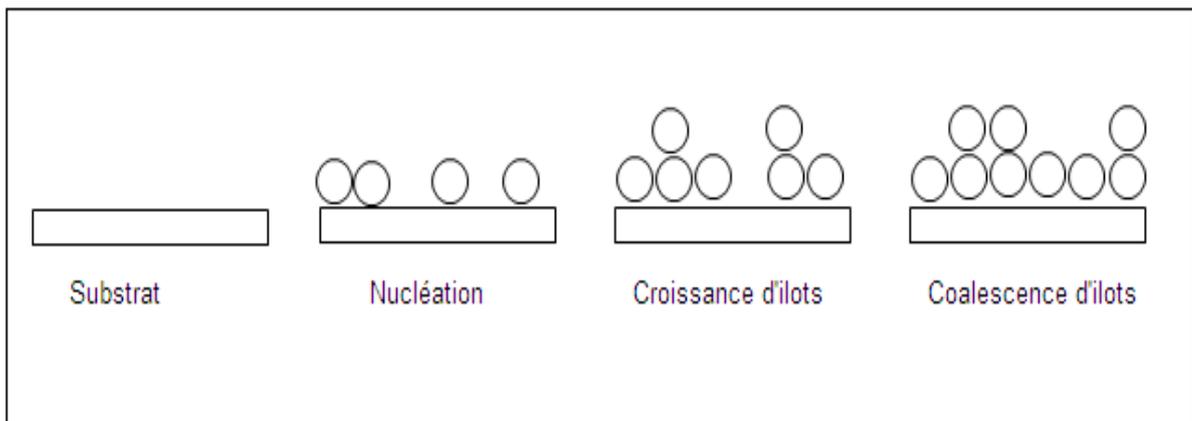


Figure I.2 : Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber [4].

I.1.4.b La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) :

Contrairement au mode de croissance précédent, l'affinité des atomes du dépôt entre eux et avec ceux du substrat sont semblables : cela entraîne la présence d'un grand nombre de germes formant une couche monoatomique de dépôt sur laquelle une monocouche semblable peut croître (îles). Cependant, une forte mobilité des atomes en surface, équivaut à une large diffusion et par conséquent ils peuvent aller plus loin pour s'incorporer au bord de marches d'un îlot ou d'une terrasse. Il est alors possible dans ce cas d'avoir une croissance complète d'une couche avant qu'une nouvelle commence être formée. Ce processus est répété le long de la croissance et on a donc une croissance dite Franck-Van den Merwe (2D ou couche par couche) (figure I.3).

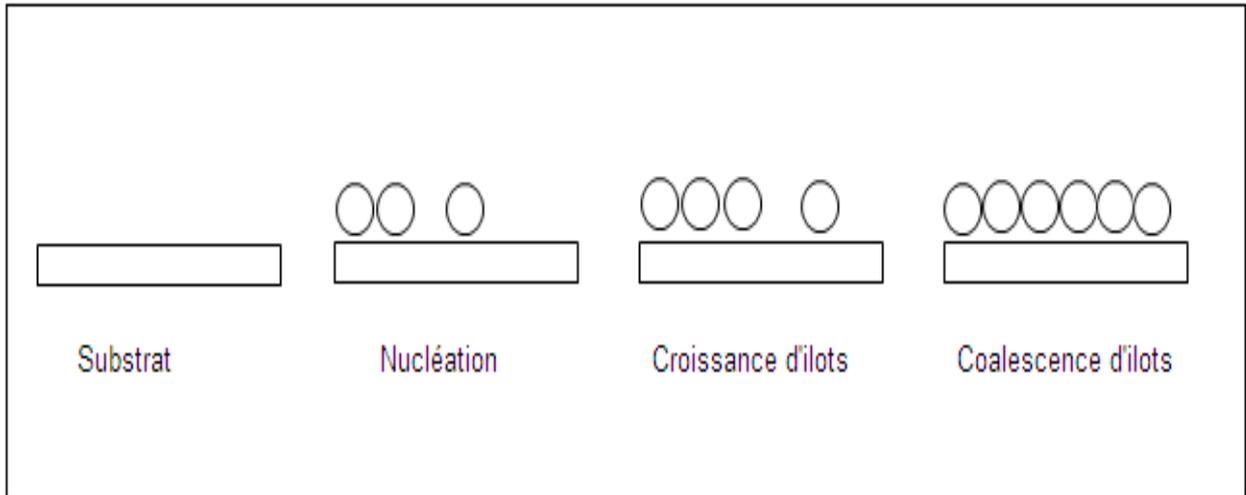


Figure I.3: Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van der Merwe [5].

I.1.4.c La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :

L'affinité des atomes du dépôt entre eux est faible : il se forme alors dans un premier temps une couche monoatomique de dépôt (type Franck-Van den Merwe) sur laquelle la couche suivante croît sous forme de colonnes (surface continue type Volmer Weber). Ce mode est illustré dans la figure I.4.

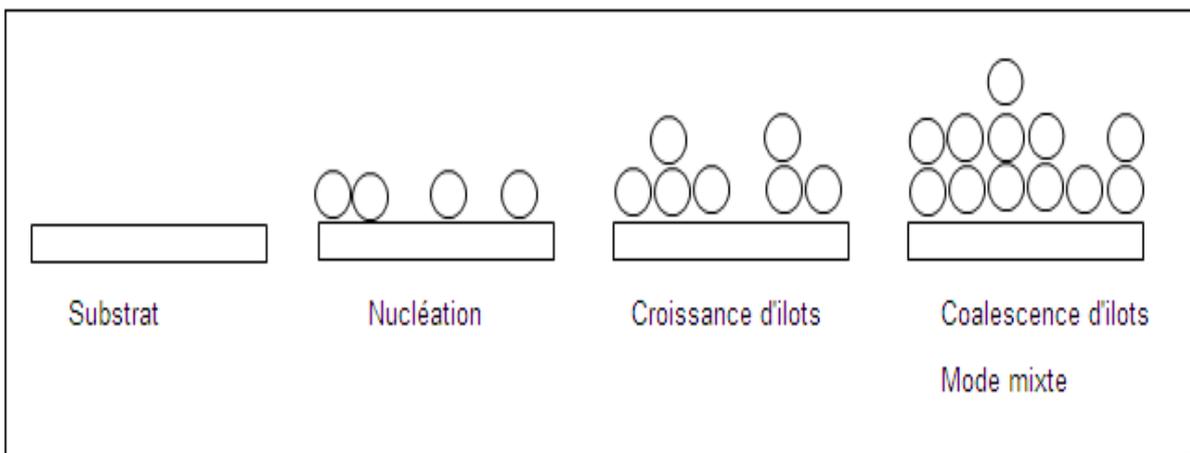


Figure I.4: Mode de croissance Stranski-Krastanov [6].

I.2 Technique de dépôt :

I.2.1 Introduction :

La réalisation des couches minces et les nanostructures de la haute qualité nécessitant la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. 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 (dégazage sous vide, température maximale,...etc.), la stœchiométrie désirée, la qualité cristalline et la densité des dépôts, l'adhérence du dépôt sur le substrat enfin, la reproductibilité et le coût de la réalisation. Il existe de nombreuses techniques de synthèse des nanostructures du Mn_2O_3 qui sont divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique.

Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Eng. Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'épitaxie par jet moléculaire "MBE"[7,8] et la pulvérisation Cathodique "Sputtering"[9,10]. Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution. La figureII.1 résume le classement de toutes ces méthodes. Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [11,12] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxie ALE) [13], tandis que les méthodes du spray pyrolyse [14] du sol-gel [16], emploient des solutions comme précurseurs.

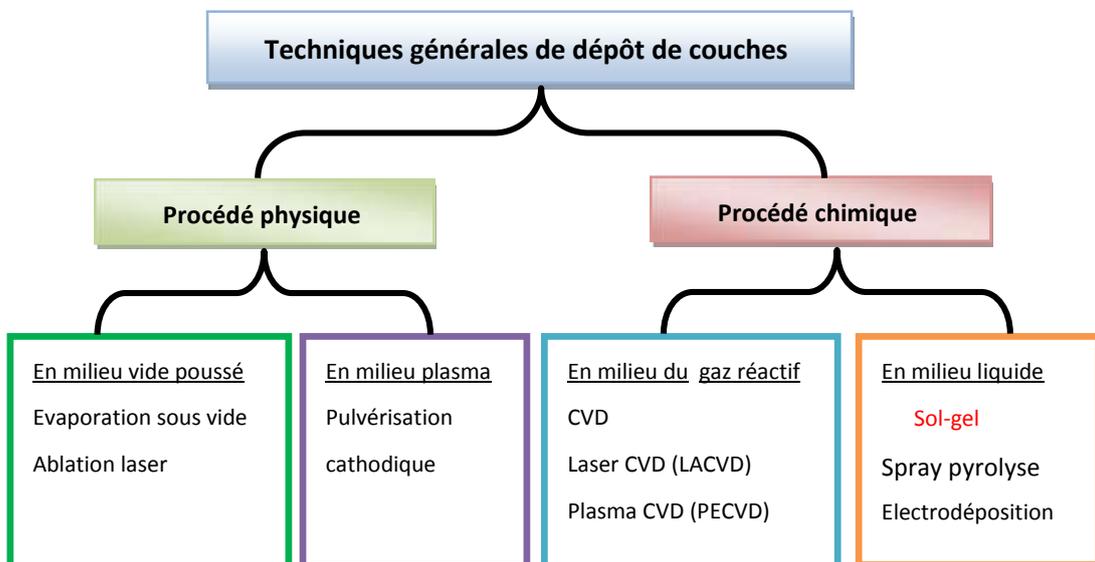


Figure I.5: Différentes techniques des dépôts : dépôt physique et dépôt chimique.

I.2.2 La pulvérisation cathodique (Sputtering) :

Pour le dépôt de matériaux conducteurs ou isolants on peut utiliser la pulvérisation cathodique. Cette méthode connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses publications.

Nous distinguons deux pulvérisations dans cette méthode pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple on produit un vide de 10^{-6} torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma et dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon (O_2 ou N_2). Suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) il existe plusieurs types de systèmes de pulvérisation cathodique : diode à courant continu (DC), diode à courant alternatif (RF), et DC (ou RF) magnétron.

Le principe de cette technique consiste à arracher des atomes d'une cible du matériau à déposer par l'intermédiaire d'un plasma. L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur l'électrode porte cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon par collisions électroniques et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir.

Ce plasma est visible par l'émission des photons dû à la désexcitation des ions Ar^+ ayant récupéré un électron. Ces ions Ar^+ , accélérés par un champ électrique, bombardent la cible et éjectent des atomes et des ions dans toutes les directions de l'enceinte et une partie sera déposés sur un substrat placé au-dessous de la cible et forme ainsi la couche (figure II.6). Les ions du plasma ont une énergie suffisante pour arracher les atomes de la cible. Cette énergie minimale est appelée seuil de pulvérisation.

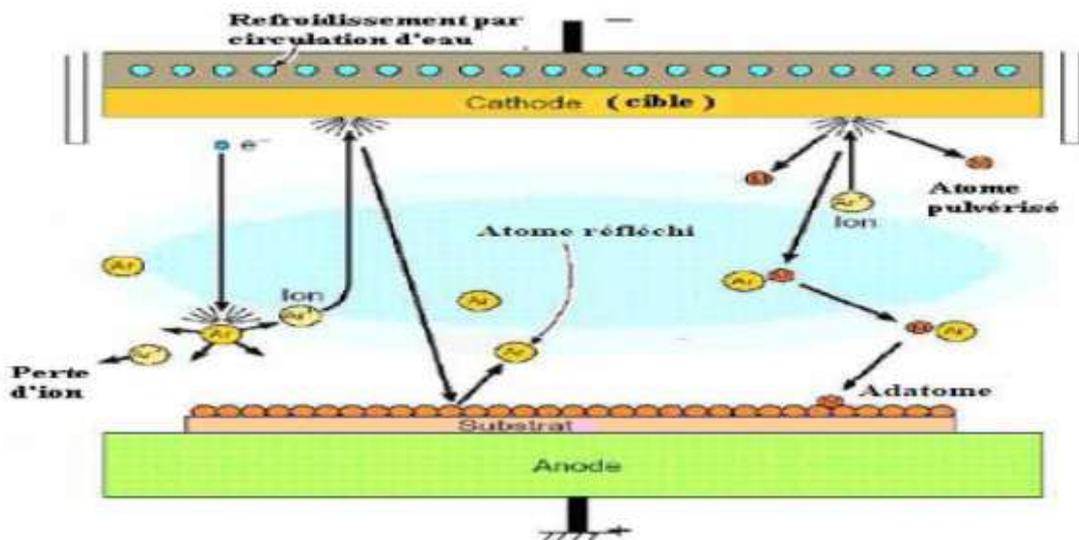


Figure I.6: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [18].

Le système de pulvérisation DC qu'on vient de décrire ne permet de pulvériser que des conducteurs. La pulvérisation des isolants nécessite une polarisation alternative de la cible (pulvérisation cathodique RF).

Les problèmes rencontrés par ce procédé sont la faible densité du plasma et la faible vitesse de dépôt lors d'une pulvérisation DC ou RF. Un dispositif supplémentaire peut augmenter le rendement de la pulvérisation DC et RF : l'effet magnétron.

I.2.3 Le dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D) :

Le dépôt chimique en phase vapeur ou "Chemical Vapour Deposition" (CVD) consiste à évaporer le matériau à déposer sur un substrat [19,20]. Cette technique est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique (de décomposition ou de combinaison) permettant ainsi une mobilité suffisante des atomes pour former la structure désirée. La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés, et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800°C-1000°C.

Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. L'appareillage est constitué d'un dispositif de génération des réactifs en phase vapeur, un réacteur incluant un système de chauffage et un régulateur de pression.

Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs.

Dans le cas de l'oxyde d'étain, un gaz inerte (tel que l'azote ou l'argon) entraîne un précurseur réactif organométallique (tétraméthyl étain) ou bien des chlorures stanniques (SnCl_4 ou SnCl_2) dans le réacteur CVD (Figure I.7). Afin d'obtenir la formation d'un oxyde, un second flux d'oxygène est introduit parallèlement dans l'enceinte du réacteur. Le mélange gazeux est dirigé vers le substrat qui est maintenu à une température élevée, lieu où se produit l'ensemble des réactions de décomposition des gaz et de formation de l'oxyde désiré.

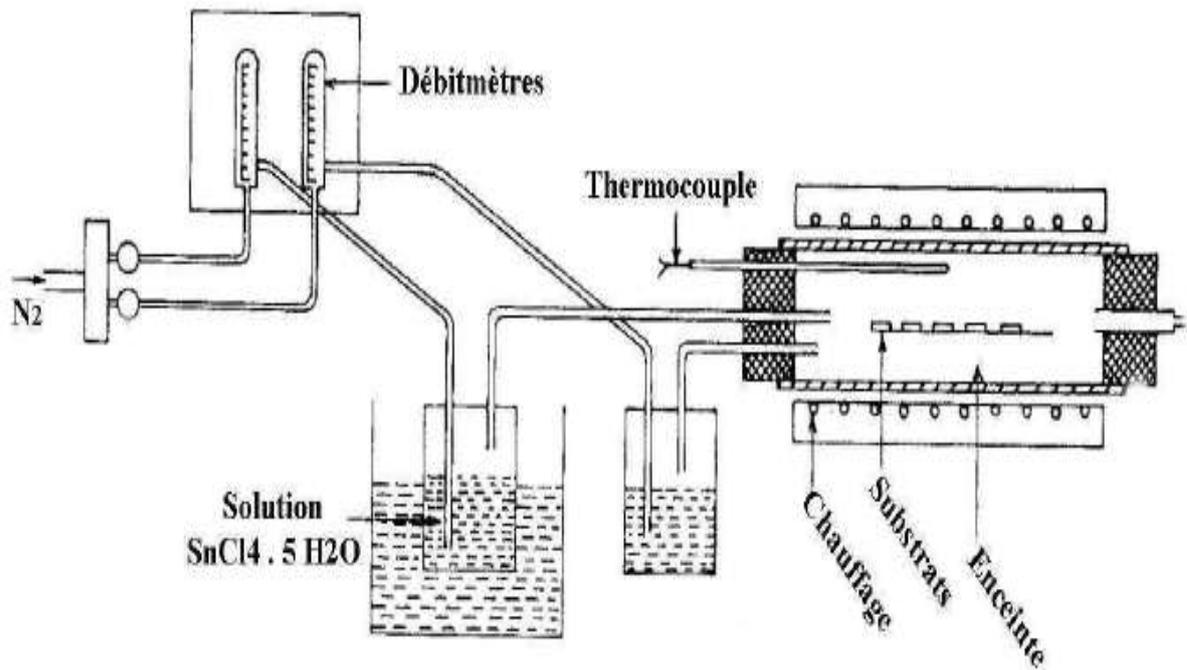


Figure I.7 : Schéma d'un réacteur de dépôt d'oxyde d'étain par CVD [21,22].

I.2.4 La pyrolyse par pulvérisation :

La technique de pulvérisation chimique Spray est un processus chimique de dépôt étant utilisée, pour préparer les couches minces et épaisses. Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. La technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). La pyrolyse par pulvérisation ou spray pyrolyse consiste à projeter à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé une solution contenant les éléments que l'on veut déposer. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire.

La (figure I.8) propose un schéma expérimental du procédé. Les films d'oxyde d'étain sont obtenus à partir d'une solution aqueuse de chlorure d'étain pulvérisée sur un substrat à une température comprise entre ($375^{\circ}C-500^{\circ}C$) $SnCl_2 : 2H_2O$ [10], ($SnCl_2 5 H_2O$) à $400^{\circ}C$ [23,18].

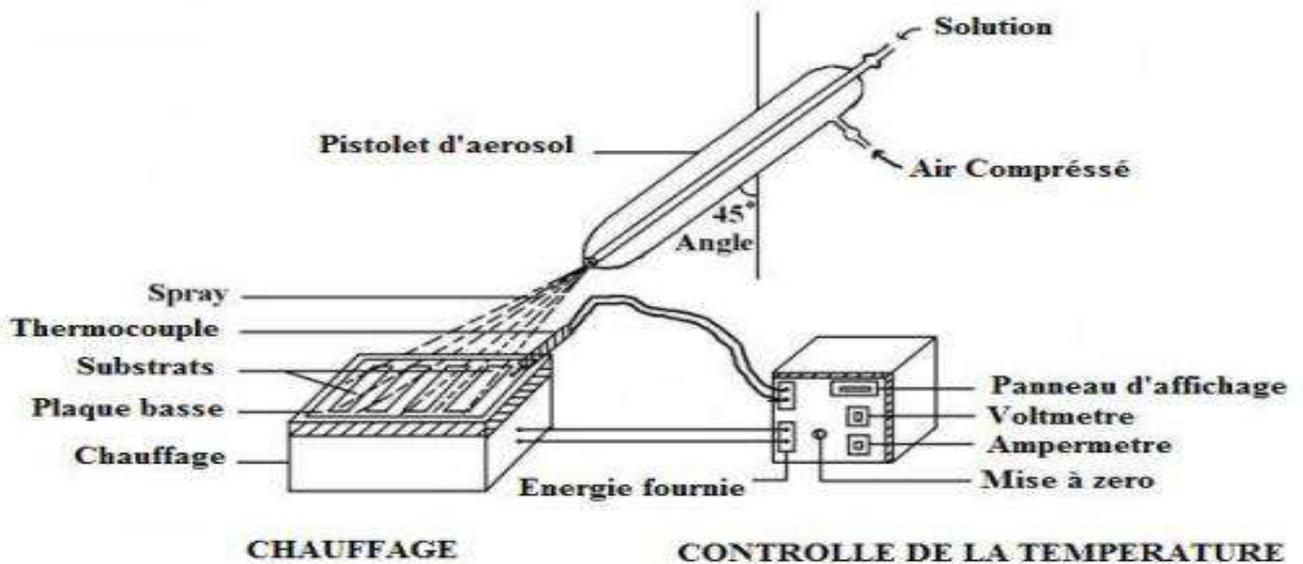


Figure I.8 : Schéma expérimental du procédé Spray pyrolyse [23,18].

Des films SnO_2 uniformes sont obtenus à partir du SnCl_2 avec des températures de dépôt de 370°C . Les films déposés par spray pyrolyse sont reproductible pour des températures de substrats variant entre 375°C et 500°C [18,24].

Le montage est composé de quatre parties principales :

1. Un système de chauffage
2. Un système de pulvérisation
3. Une seringue ou une alimentation en solution
4. Un générateur de gaz vecteur

- Système de chauffage :

Le système de chauffage est constitué d'une plaque céramique portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique. La température est relativement homogène. Cette dernière est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K, déposé sur le substrat du dépôt.

- Système de pulvérisation :

Ce système nous permet d'avoir un jet de fines gouttelettes. Il a une forme conique qui balaye le plateau uniformément et régulièrement. Il est composé de deux parties : la buse qui permet de disperser la solution à l'aide d'une seringue, et le support de la buse relié à un gaz d'azote relié d'un générateur d'azote.

La buse Le système de pulvérisation est constituée d'une solution liquide et d'un gaz (gaz vecteur d'azote) Il est encastré dans le corps de la buse sur lequel sont raccordées les arrivées du liquide et du gaz. Le jet peut être contrôlé à partir du diamètre de l'orifice qui se trouve à l'intérieur de la buse.

I.2.5 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 XXème siècle [25]. 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 d'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 (alcoxydes, 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 I.9) .

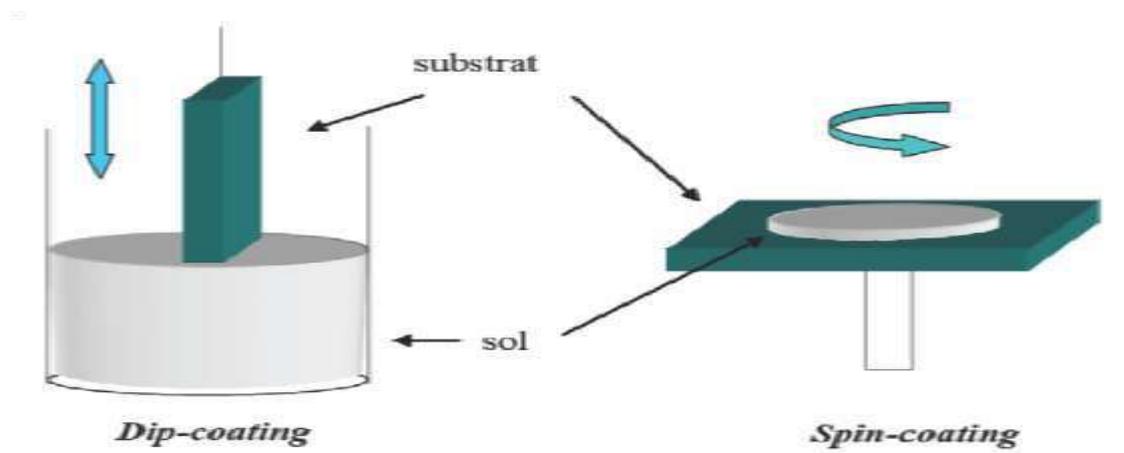


Figure I.9 : Techniques de Dip-coating et Spin-coating [26].

I.2.5.1 Centrifugation « Spin-coating » :

La technique « spin-coating » [27] consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

- Le dépôt de la solution sur le substrat.
- L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.
- L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du couche déposé.

Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure I.4 :

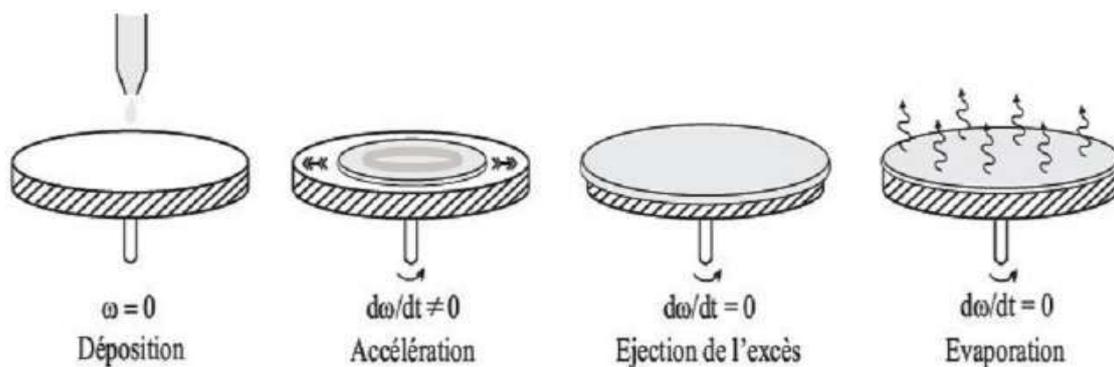


Figure I.10 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de rotation du substrat [27].

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques cm^2 . L'épaisseur déposée dépend de différents paramètres comme le montre la relation empirique [28] :

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

Avec :

A : une constante sans unité,

η : la viscosité de la solution en $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$,

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.

I.2.5.1 Trempage-retrait « Dip-coating » :

❖ Principe :

C'est la technique employée durant ce travail de thèse. En plus, de la facilité la mettre en œuvre, elle a la particularité de permettre des dépôts en couches sous champ magnétique, ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée. Son principe est illustré sur la figure I.11, est consisté à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [30].

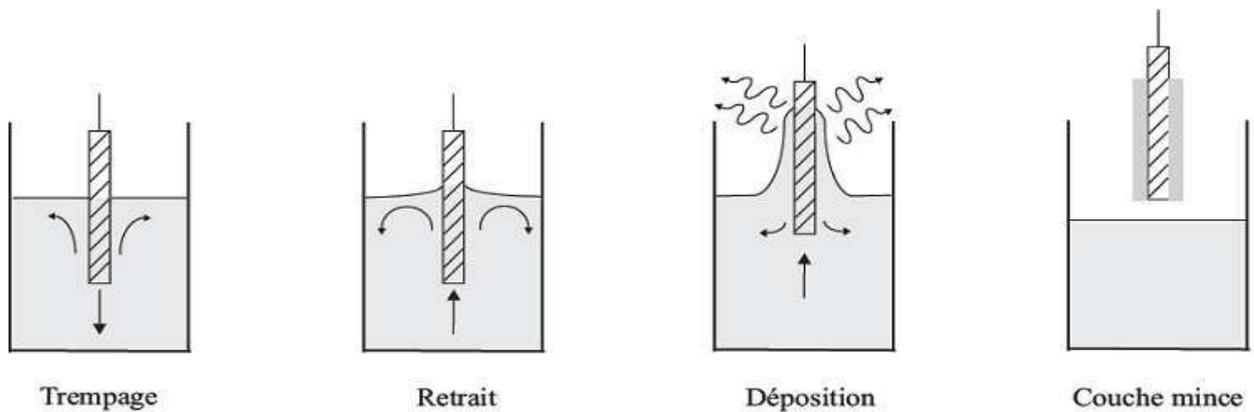


Figure I.11 : Différentes étapes de dépôt (trempage-retrait)[29].

La figure I.12 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.

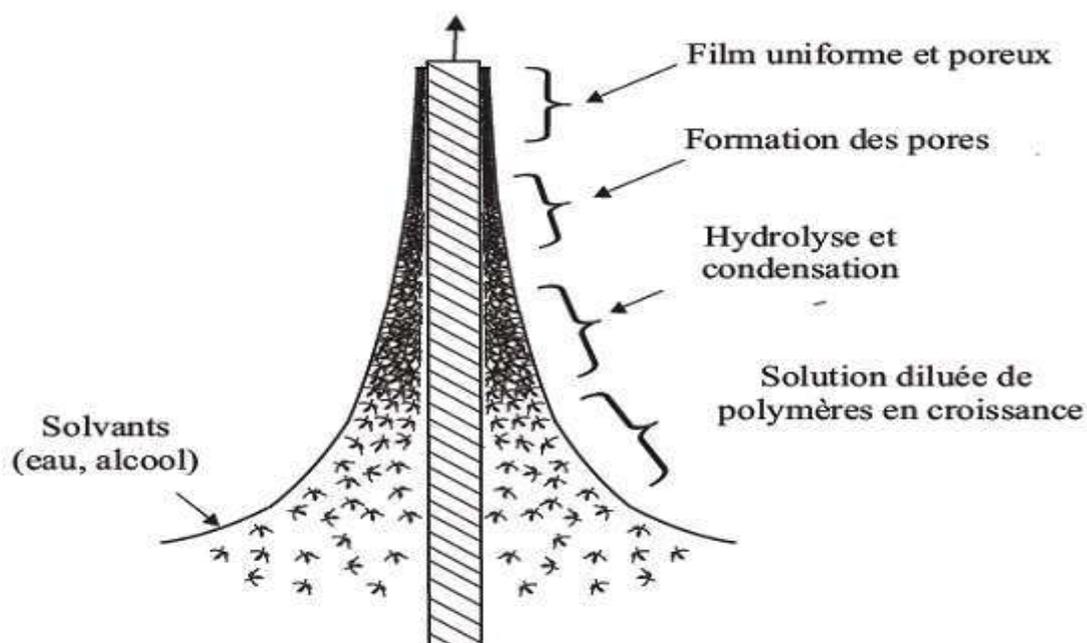


Figure I.12 : Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [29].

La physique utilisée lors d'un dépôt par dip-coating a été étudiée par Brinker et Scherer [28]. La figure I.12 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 $1 \mu\text{m}$.

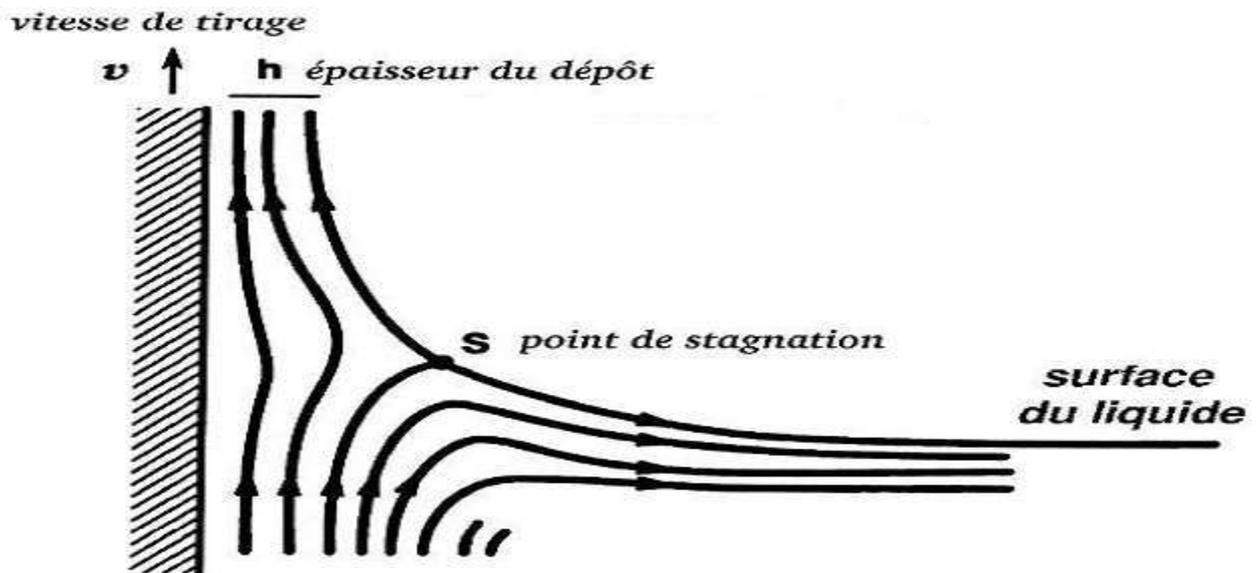


Figure I.13 : Aspect physique du dépôt de la couche par “dip-coating” [30].

❖ Epaisseur 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 résultante 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 déposée, notée d , est donnée par la relation suivante [29] :

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

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 [30] :

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

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.

Paramètre à contrôler	L'épaisseur s'accroît, si :
Viscosité de la solution	↗
Vitesse du dépôt	↗
Concentration de la solution	↗
Température et temps de recuit	↘

Tableau I.1 : Paramètres qui affectent l'épaisseur des couches par "dip-coating"[31].

❖ 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 : $V = 86 \text{ mm /min.}$
- 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).

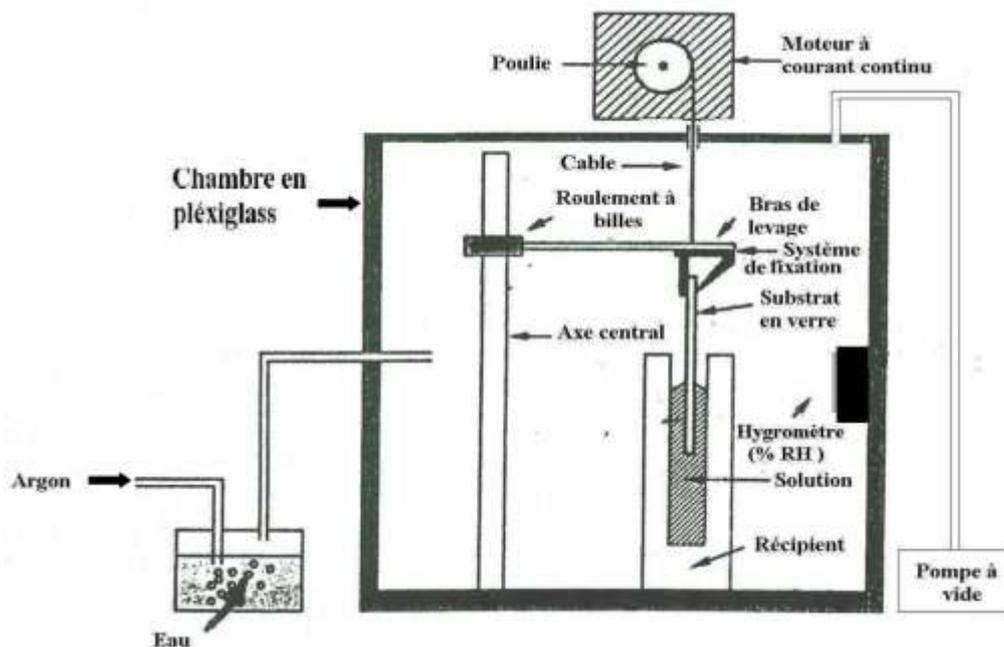


Figure I.14 : Montage Dip-coating

❖ Avantages du procédé Sol-gel :

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

* 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 auxquels sont destinés nos matériaux.

- Aux avantages propres au procédé sol-gel lui-même, nous pouvons également ajouter ceux des techniques de dépôt de film mince.

- la possibilité de dépôt sur les substrats de forme complexe et de grande taille.
- le dépôt sur une ou deux faces.
- le choix de l'épaisseur, grâce aux dépôts multicouches.
- la quantité de sol nécessaire relativement faible.

❖ Limite des procédés sol gel :

* coût des précurseurs alcoxydes élevé

* Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs -Les procédés sol-gel ne sont évidemment pas compétitifs pour la production de forts tonnages de verre. Cependant, ils peuvent trouver des créneaux intéressants pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée. En particulier, l'élaboration de couches minces à propriétés mécanique ou climatique, électrique ou électronique, magnétique ou optique, est sûrement la voie la plus prometteuse pour l'émancipation d'un tel procédé dans la mesure où les inconvénients cités sont alors minimisés. La plupart des développements industriels concernent aujourd'hui le dépôt de revêtements et l'élaboration de verres organominéraux [32].

I.3 Propriétés structurales :**I.3.1 Le manganèse :**

Le manganèse est un élément chimique de symbole (Mn), de numéro atomique 25 et de masse molaire de 54,938 g/mol, est un métal dur de couleur grise et blanchâtre et c'est le deuxième métal lourd le plus abondant sur terre.

I.3.2 Isotopes :

Le manganèse possède 26 isotopes artificiels connus de nombre de masse variant entre 44 et 69, et sept isomères nucléaires. Un seul de ces isotopes, ^{55}Mn , est stable et représente la totalité du manganèse naturel, faisant du manganèse un élément mono isotopique et également un élément mono nucléidique. Sa masse atomique standard est donc la masse isotopique de ^{55}Mn : 54,938 045(5)u.

Purification Le manganèse est le troisième métal de transition, le plus abondant dans la croûte terrestre, après le fer et le titane. Le clarke est de l'ordre de 1 000 g à 850 g par tonne dans la croûte terrestre, les valeurs estimées sont nettement plus faibles, entre 1 500 g et 1 600 g par tonne dans les granitoïdes et plus élevées entre 400 g et 500 g par tonne dans les roches magmatiques basiques [34]. Il s'agit d'un élément moyennement abondant [35].

Le manganèse apparaît également, et en particulier à l'état de composés de Mn hydratés associés à des micro-grains de quartz, d'argiles et de feldspath, dans ce que l'on appelle des nodules polymétalliques sur le fond du plancher de l'océan[36]. Les nodules les plus intéressants économiquement ont une granulométrie de l'ordre de 8 cm de diamètre moyen et peuvent contenir en moyenne 30 % en masse de composés de Mn.

L'eau de structure est souvent en proportion équivalente ou supérieur en masse. Ces nodules comprennent aussi contenir du fer, du nickel, du cobalt, du cuivre, du zinc, du molybdène, du titane, du cérium parfois à raison de 1,5 à 50 %, mais le plus souvent en faibles teneurs. Quelques aires abyssales du Pacifique supporteraient environ 120 000 kg/km² de manganèse et les réserves de minerais manganifères virtuellement regroupées pourraient dépasser trente milliards de tonnes [37]. Mais l'exploitation est délicate du fait et de la granulométrie centimétrique et de la profondeur des dépôts, et non sans conséquence sur la biodiversité des fonds océaniques [38].

Les nodules d'oxydes métalliques à base de Fe et Mn proviennent à l'origine de l'érosion de dépôts primaires de silicates de manganèse. Ils peuvent aussi provenir de façon plus récente de la corrosion d'acier des navires ou des installations anthropiques [39].

L'élément manganèse se retrouve dans de nombreux silicates, par substitution avec l'ion ferreux, soit dans divers oxydes. Le manganèse passe facilement en solution, il peut ensuite précipiter et se concentrer dans des roches sédimentaires chimiques, comme les minerais oolithiques à gangue calcaire, les minerais à gangue siliceuse ou dolomitique, ou les nodules polymétalliques déjà décrits.

La pyrolusite MnO_2 quadratique et la rhodochrosite $MnCO_3$ c'est-à-dire le "manga spath" ou dialoguiste des anciens chimistes ou minéralogiste, la rhodonite $CaMn_4(Si_5O_{15})$, la braunite Mn_7SiO_{12} , voire la manganite $MnO(OH)$ monoclinique en aiguilles présentant des macles noires à brunes et la hausmannite Mn_3O_4 des filons hydrothermaux et des roches sédimentaires oolithiques sont des minéraux communs[40]. L'acrodèse $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, la braunite et l'hausmannien peuvent être communes dans certains sols. L'alabandite (en) ou autrefois alabandine est un sulfure de manganèse cubique MnS .

Le manganèse natif a été mis en évidence à l'échelle micrométrique par une équipe géologique russe en 2001, mais la validation de l'étude, il est vrai délicate sur ces échantillons très rares, a été rejetée par l'association internationale de minéralogie[41]. Les nombreux minéraux du manganèse, sous forme de composés chimiques de manganèse, sont surtout associés en pratique aux minerais de fer ou, à défaut, aux diverses roches contenant en quantité non négligeable du fer et du chrome. L'eau ferrugineuse peut exceptionnellement contenir une concentration maximale de divers anions manganèse de 0,5 g/l. Dendrites de psilomélanes des Anciens ou cryptomélanes dans la carrière calcaire de Solnhofen en Bavière.

Le manganèse est moins fusible que le fer en atmosphère inerte, il fond sans difficulté vers 1246 °C, et bout vers 2061 °C [42]. L'oxydation ou "attaque par l'oxygène" est très lente à température ambiante. Mais, chauffé à l'air, il est facilement oxydé, il brûle, l'oxydation vive ou "combustion" laissant du tétra oxyde de manganèse Mn_3O_4 . La poudre fine de manganèse s'enflamme spontanément à l'air à température ambiante. En masse, il peut s'oxyder d'ailleurs à l'air en donnant du dioxyde de manganèse MnO_2 .

Le manganèse est antiferromagnétique, il n'est ferromagnétique qu'après un traitement spécifique. Le premier potentiel d'ionisation s'élève à 7,434 V. Le métal et ses ions les plus communs sont paramagnétiques [43]. La conductivité électrique est 4 % IACS, c'est-à-dire définie par rapport à celle du cuivre pur.

Il est attaqué aisément par les acides dilués, et même par l'acide acétique. Dans ce cas, le métal libère des cations divalents Mn^{2+} suivant le potentiel de réaction d'équilibre électrochimique réversible.



L'attaque par l'acide nitrique concentré libère l'équivalent de cations tétravalents ou MnO_2 . Il se dissout dans les acides en produisant un dégagement d'hydrogène. Il réduit les acides oxydants, par exemple l'acide sulfurique en acide sulfureux [44].

Le corps simple manganèse métal décompose très lentement l'eau déjà à froid, en libérant de l'hydrogène. Il décompose l'eau à 100 °C. Dans des conditions souvent difficiles à maîtriser, des poussières de manganèse finement divisé, en réalité après la formation superficielle de dioxyde de manganèse naissant, catalyse la décomposition de l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse.

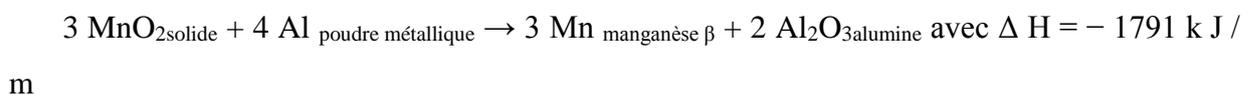
Le corps simple manganèse n'est pas protégé par une couche d'oxydes [45]. Il réagit avec la plupart des corps métalloïdes. Il faut noter qu'à température ordinaire, la réactivité reste faible. Mais la réactivité s'accroît par chauffage et devient facile à hautes températures. Par exemple, ses combinaisons avec l'oxygène, le soufre, l'antimoine, les corps halogènes sont aisées. C'est pourquoi le manganèse ôte les impuretés dans divers procédés de la métallurgie du fer.

Le manganèse réagit avec l'azote vers 1 200 °C en laissant le nitrure de manganèse Mn_5N_3 .

I.3.3 Préparation du corps simple, production :

Les divers oxydes de manganèse peuvent être réduits par le carbone ou charbon au four électrique. Mais le corps simple contient beaucoup de traces d'impuretés à base de carbone. L'aluminothermie, c'est-à-dire la réaction avec de la poudre d'aluminium, est aussi une technique ancienne, déjà décrite par les cours de chimie de Louis Troost. Ainsi la réduction fortement exothermique de MnO_2 à défaut de celle de Mn_3O_4 permet d'obtenir le corps

simple métal.



On peut aussi réduire le chlorure de manganèse $MnCl_2$ par le métal sodium. Le carbonate de manganèse chauffé au rouge blanc dans un creuset de chaux (entouré de chaux vive) ou en creuset réfractaire peut être réduit par le charbon actif

Le raffinage du manganèse métal s'est développé avec les emplois chimiques ou électrotechniques réclamant une pureté plus grande. Le métal pur est longtemps resté l'objet d'une production assez dérisoire, de l'ordre de quelques %, en comparaison de la

production ultra-majoritaire de ferromanganèses, à base de 30 à 80 % en masse de manganèse, pour la sidérurgie, autrefois à partir de haut-fourneaux remplis de coke et de minerais mixtes de Fe et

Mn. Différents de ces derniers composés intermédiaires, mais également obtenus par réduction des minerais de manganèse avec le carbone, les spiegels n'ont qu'une teneur inférieure à 30 % en masse de Mn.

I.3.4 Analyse :

Le manganèse colore en violet les perles de borax placées dans la flamme oxydante. L'analyse quantitative précipite l'ion manganoux sous forme de phosphate mixte d'ammonium et de manganèse $\text{NH}_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{PO}_4$ grâce à un mélange de chlorure d'ammonium NH_4Cl , et de phosphate d'ammonium NH_4PO_4 dans l'ammoniaque. La calcination du précipité permet d'obtenir le diphosphate de manganèse $\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$, qui permet, par son pesage à froid, de déterminer la teneur en manganèse de l'échantillon initial.

Les échantillons contenant du manganèse, généralement sous forme de matière minérale solide, de sels dissous en milieu aqueux, de diverses particules de corps composés ou de colloïdes, peuvent être étudiés par spectrométrie d'absorption ou spectrométrie d'émission atomique.

La solubilisation des particules et des colloïdes en milieu acide, suivie d'un traitement au persulfate d'ammonium, pour obtenir des ions permanganates solubles est une voie classique. Une analyse colorimétrique ou spectrophotométrie basée sur certaines absorbances fortes dans le domaine visible et ultraviolet permet un dosage par étalonnage. Une concentration par précipitation ou coagulation sous forme d'un composé insoluble de manganèse, puis filtration est parfois nécessaire. La spectrométrie de masse, l'analyse par activation de neutron ou la fluorescence X sont aussi des techniques pratiques informant sur la teneur globale en Mn, mais qui n'apportent aucune connaissance précise de l'état de l'oxydation.

D'autres techniques analytiques sophistiquées, parfois électrochimiques, sont nécessaires, souvent en couplage ou triade, et adaptées au type d'échantillons [45]. L'analyse chimique représente une voie ancienne, distinguant les ions de diverses valences [46]. Le manganèse fait partie globalement du groupe du sulfure d'ammonium,

Assez pléthorique, dont le réactif collecteur est $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en présence d'ammoniaque. Précisément le manganèse a sa place dans le sous-groupe du zinc, dont les cations précipitent par action du mélange réactif collecteur précédent, avec des précipités toutefois solubles dans un excès de réactif.

La présence d'autres ions, comme le fer, peut perturber les méthodes chimiques, par exemple la méthode à la formaldoxime.

I.3.5 Principaux composés :

Les principaux composés à base de manganèse [47] :

- Oxydes de manganèse :
 - Oxyde de manganèse II MnO ou minéral manganosite gris sombre ou parfois vert émeraude. Il s'agit d'un oxyde basique et ionique,
 - Oxyde de manganèse mixte (II et III) Mn_3O_4 , oxyde mixte semblable à Fe_3O_4 , "oxyde salin" de manganèse ou hausmannite.
 - Oxyde de manganèse III Mn_2O_3 , sesquioxyde de manganèse ou oxyde manganique vert ou rose. Il s'agit d'un oxyde basique et ionique,
 - Dioxyde de manganèse MnO_2 tétragonale noir ou la minérale pyrolusite, sans oublier la variété minérale polianite plus globuleuse [48],
 - Dioxyde de manganèse hydraté $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ corps brun, obtenu par précipitation du cation manganoux oxydé lentement en milieu basique par le peroxyde d'hydrogène, le persulfate de sodium, le brome liquide,
 - Trioxyde de manganèse et de lanthane, LaMnO_3 , dénommé manganite de lanthane mais avec Mn à degré d'oxydation III, parfois dopé au lanthane.
 - Manganate de sodium Na_2MnO_4 ,
 - Manganate de potassium K_2MnO_4 ,
 - Acide permanganique HMnO_4 ,
 - Permanganate de sodium NaMnO_4 ,
 - Permanganate de potassium KMnO_4 ,
 - Permanganate d'ammonium NH_4MnO_4 ,
 - Permanganate d'argent AgMnO_4 ,
 - Permanganate de calcium $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$,
 - Permanganate de baryum $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$

I.3.6 Propriétés cristallographiques :

Les oxydes de manganèse ont une structure cristalline avec une charge globale négative compensée par des cations insérés dans cette structure (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} et Mn^{+2}). La plupart des oxydes de manganèse ont pour motif de base l'octaèdre MnO_6 . Ces octaèdres peuvent être assemblés par leurs sommets et/ou par leurs côtés conduisant à une grande variété d'arrangements structuraux qui peuvent être classés en trois grands groupes : les structures compactes, les structures « tunnels » (tecto-manganates), les structures lamellaires (phyllo-manganates). Certains oxydes de manganèse contiennent des défauts correspondant à des sites octaédriques et/ou tétraédriques vacants qui induisent un déficit de charge, tout comme la substitution des cations Mn^{4+} par Mn^{3+} . Les structures complexes des oxydes de manganèse sont également liées à la coexistence de plusieurs états de valence au sein d'un même composé.

I.3.6.a Caractéristiques générales du Mn_2O_3 :

Masse molaire	157.8743 g/mol
Couleur	Noire
Densité volumique	4.5 g/cm ³
Point fusion	888 °C (1,630 °F; 1,161 K) (alphaform) 940 °C, decomposes (beta form)
Solubilité	insoluble dans alcool, soluble dans acide, ammonium chlorite +14,100·10 ⁻⁶ cm ³ /mol - Insoluble dans l'eau 0.00504 g/100 ml (alpha - Soluble dans les acides
Structure	Structure cubic, [51]
Thermochimie	entropy (So298) 110 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ [52] enthalpy de formation (ΔHf°298) -971 kJ·mol ⁻¹ [52]

Tableau I.2 : Propriétés générales du Mn_2O_3

I.3.6.b Bixbyite :

- Formule : Mn_2O_3 ou $(Fe, Mn)_2O_3$ Etymologie : dédié à Maynard Bixbyite, minéralogiste américain (dans les années 1890)
- Structure : Deux types d'octaèdres de Mn^{3+} (distingués par la distance MnO) sont reliés par les sommets, pour former une structure complexe (Figure I.15).
- Degré d'oxydation du Mn : 3+
- Degré d'oxydation du Fe : 3+
- Système cristallin : orthorhombique ou cubique
- Remarque : L'oxyde pur Mn_2O_3 est une phase synthétique pouvant être obtenue par traitement thermique du manganite et de la pyrolusite. Il s'agit d'une structure orthorhombique, proche cubique, alors que la phase naturelle contenant un fort pourcentage de fer est de structure cubique. La quantité de fer dépend de la température de formation et constitue donc un important thermomètre géologique dans certains gisements [Masson, 1944].

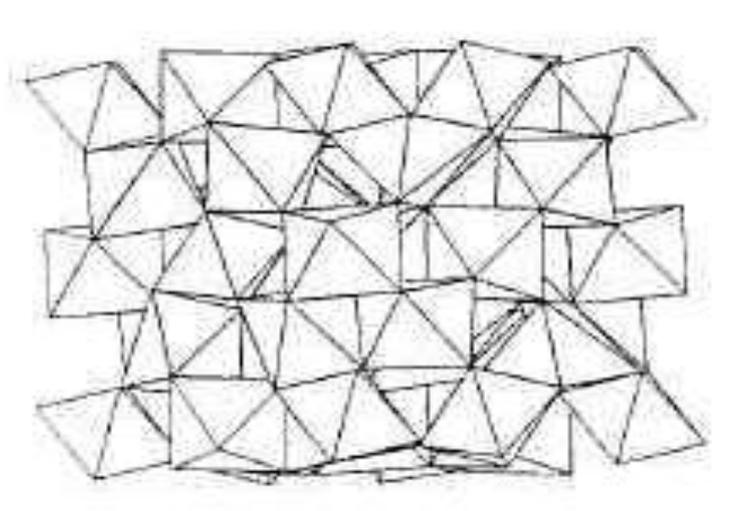


Figure I.15 : Structure de la bixbyite, observée approximativement selon l'axe [110].

D'après Post, 1992.

I.3.6.c Théorie des bandes :

La liaison métallique n'est pas localisée. En effet, les électrons de valence ne sont pas liés à des atomes particuliers, mais circulent plutôt autour des atomes ioniques, dans une "mer d'électrons". C'est le modèle de l'électron libre.

Plusieurs théories permettent d'expliquer ce comportement des électrons. La plus importante est la théorie des bandes, car elle explique certains comportements au niveau de la conductivité des métaux. On considère que les atomes forment des liaisons entre eux, créant ainsi des orbitales moléculaires. Ici ces liaisons sont toutes semblables, mais elles doivent quand même

posséder une énergie différente de l'autre. On forme ainsi un nombre infini d'orbitales moléculaires d'énergie proche.

Sur un diagramme d'énergie, on observe alors une succession de niveaux d'énergie très proches, sous forme de bande. On comprend alors que les électrons n'ont besoin que de très peu d'énergie pour passer d'une orbitale à une autre. Il est possible que deux bandes se recouvrent.

Les niveaux d'énergie dans ces bandes ne sont pas séparés uniformément, leur densité d'état, c'est-à-dire le nombre de niveaux d'énergie dans une région de la bande, est plus élevé au centre et décroît jusqu'aux extrémités de la bande, elle est nulle entre les bandes.

La conductivité des matériaux dépend aussi de ces bandes. On appelle la bande de valence la dernière bande contenant des électrons, la bande interdite l'espace entre les bandes et la bande de conduction, la première bande inoccupée.

Pour pouvoir intervenir dans le phénomène de conductivité électrique ou thermique, un électron doit être excité, c'est-à-dire occuper une orbitale de plus haut niveau.

Ainsi la bande interdite représente l'énergie nécessaire pour pouvoir exciter les électrons, et donc la conductivité du matériau, un matériau possédant une bande interdite importante sera isolant tandis qu'avec une bande interdite faible, le matériau est dit semi-conducteur (il ne laisse passer l'électricité qu'à partir d'une certaine intensité). Un matériau sans bande interdite, donc avec les bandes se recouvrant, est conducteur.

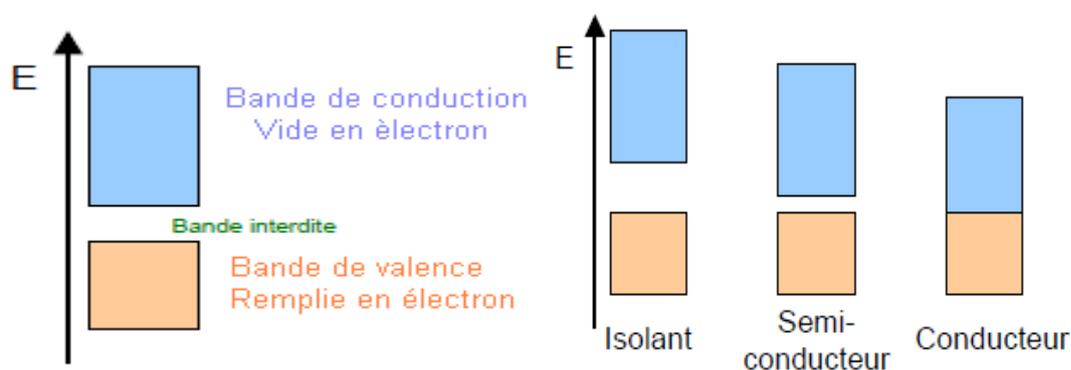


Figure I.16 : Variation de la bande interdite en fonction du type de conducteur [15].

L'oxyde des manganèses III (Mn_2O_3) est un semi-conducteur de gap optique de l'ordre de 1.24 eV.

Références Bibliographiques :

- [1] L. Holland, vacuum deposited thin films, Champmann et hall, London (1966).
- [2] W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12, 1285, (1977).
- [3] K. Wasa, M. Kitabatake et H. Adachi, Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials, William Andrew publishing, (2004).
- [4] H. Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, Université de Limoges,(2003)
- [5] J.Aronovich, A Ortiz et R. and Bube,J. Vac.Sci. Technol, vol.16, p994,1979
- [6] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama et H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi a, 148, 485(1995).
- [7] D. C. Oh, T. Suzuki, J. J. Kim, H. Makino, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 032909.
- [8] P Fons, K Iwata, S Niki, A Yamada et K Matsubara. Journal of Crystal Growth 201–202.0 (1999) 627–632.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] G. Galli et J. E Coker. Applied Physics Letters 16.11 (1970), 439–441.
- [12] S. K Tiku, C. K Lau et K. M Lakin. Applied Physics Letters 36.4 (1980) 318–320.
- [13] D. C. Oh, T. Suzuki, J. J. Kim, H. Makino, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 032909.
- [15] Melle : Leila LAMIRI « MAGISTRE Option : Génie Electrochimique » UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF.
- [14] J. De. Merchant, M. Cocivera, Chem. Mater. 7 (1995) 1742
- [16] Z. B. Shao, C. Y. Wang, S.D. Geng, X.D. Sun, S.J. Geng, J. Mater. Process. Technol. 178 (2006) 247.
- [17] Y. Chen, D. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K.-t. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M. Shenet T. Goto. Journal of Crystal Growth 181.1–2 (1997) 165–169.
- [18] H. SEFARDJELLA, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Skikda, (2015).
- [19] L.I.Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, Thin Solid Films 186 (1990) pp 107-112.
- [20] T. KACEL, thèse de Magister, Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Université Ferhat Abbas-setif,(2007).

- [21] 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.
- [22] Dieguez, Romano-rodriguez, Morante, Nellie, Sangatelli, Sberveglieri, Journal of the Electrochemical Society, (1999).
- [23] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 5, No. 1, (2003), 45 – 54
- [24] V. DELAGarza-Guadarrama, Sanchez-Juarez, Tiburcio-Silver, Ortiz,A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, journal of materials science letters 20, (2001), 219–221
- [25] S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, R.S. Katiyar, Mater. Sci. Eng., B 103 (2003) 16-25.
- [26] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3993.
- [27] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, et C. S. Ashley. J. Ceram. Soc. Japan, 99 (1991) 862.
- [28] D. Meyerhofer. J. Appl. Phys., 49 (1978) 3993-3997,.
- [29] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. J. Non Cryst. Sol., 147 (1992) 424-436.
- [30] C. J. Brinker and G. W. Scherer. Sol Gel Science, Academic Press, San Diego, (1990).
- [31] Mémoire MASTER ACADEMIQUE Présenté par : ELHELLI Saliha, université de UKM Ouargla
- [32] Robb SA, Lee BH, McLemore R, Vernon BL. Simultaneously physically and chemically gelling polymer system utilizing a poly (NIPAAm-co-cysteamine)-based copolymer. Biomacromolecules, 8, 2007, 2294-2300.
- [33] Pyrochroïte sur Mindat
- [34] Nicolas Desmarest, Encyclopédie méthodique. Géographie Physique, éditeur H. Agasse, Paris, 1811, en particulier Tome IV, 780 pages, en particulier page 231 de l'article France. Les anciennes mines vosgiennes de Gemaingoutte, de Ban-de-Laveline, du Tholy sont déjà abandonnées vers 1800.
- [35]Le secteur de Nontron, bien connu des minéralogistes collectionneurs sur Géowiki
- [36] Jacques Faucherre et collègues, « Manganèse », EncyclopædiaUniversalis, opus cité.
- [37] Jacques Faucherre et coll., « Manganèse », EncyclopædiaUniversalis, opus cité,
- [38] J. A. Oberteuffer, J. A. Ibers: A refinement of the atomic and thermal parameters of α -manganese from a single crystal. In: ActaCrystallographica. 1970, B26, S. 1499–1504, doi:10.1107/S0567740870004399

- [39] C. B. Shoemaker, D. P. Shoemaker, T. E. Hopkins, S. Yindepit: Refinement of the structure of β -manganese and of a related phase in the Mn-Ni-Si system. In: Acta Crystallographica. B34, 1978, S. 3573–3576, doi:10.1107/S0567740878011620.
- [40] a et b R. G. W. Wyckhoff: Crystal structures. 1963, 1, S. 7–83.
- [41] Présentation chimique sur Futura sciences ou aperçu de la chimie du Mn, cette dernière adaptée de l'ouvrage de A. Earnshaw and Norman Greenwood, Chemistry of the Elements, Second Edition, 1997, (ISBN 978-0-7506-3365-9), en particulier chapitre 24 : Manganese, Technetium et Rhénium, pages 1040–1069
- [42] Jacques Faucherre et coll., « Manganèse », Encyclopædia Universalis, opus cité
- [43] Jacques Faucherre et coll., « Manganèse », Encyclopædia Universalis, opus cité. Le chapitre fait référence à un cours de chimie analytique fondé sur le cours de chimie analytique générale de Gaston Charlot, ainsi que ses méthodes qualitatives et quantitatives, appliquées ici à un stade rudimentaire.
- [44] L'absence de propriétés réductrices le distingue des cations Ti^{2+} , V^{2+} et Cr^{2+} de la première série. Bruce H. Mahan, opus cité
- [45] L'ammoniaque précipite de façon incomplète les sels neutres de manganèse, car il se forme des sels doubles solubles. Louis Joseph Troost, opus cité.
- [46] Larousse agricole, 1981, article sur le manganèse, déjà cité
- [47] Sharma, P. N. (1992). Pollen fertility in manganese-deficient wheat. Tropical agriculture, 69(1), 21-24 (résumé)
- [48] Ce sous-paragraphe "agriculture et élevage" s'inspire du dictionnaire technique Larousse agricole, article sur le manganèse, édition de base 1981.
- [49] WHO (2005). Manganese and its compounds: environmental aspects. Concise International Chemical Assessment Document – CICAD- 63, World Health Organization, Genève (CH).
- [50] Fiche manganèse du BRGM sur SIGminesFrance
- [51] Otto H.H.; Baltrusch R.; Brandt H.J. (1993). "Further evidence for Tl^{3+} in Tl-based superconductors from improved bond strength parameters involving new structural data of cubic Tl_2O_3 ". Physica C. 215: 205. doi:10.1016/0921-4534(93)90382-Z.
- [52] Jump up to: a b Zumdahl, Steven S. (2009). Chemical Principles 6th Ed. Houghton Mifflin Company. p. A22. ISBN 0-618-94690-X.

CHAPITRE II

Procédé Sol-gel et Techniques de Caractérisations

II.1 Introduction

Différentes techniques de préparation des échantillons Mn_2O_3 sous forme de couches minces peuvent être utilisées, parmi ces méthodes celle qu'on a utilisée 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 Ebelmen, 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].

II.2 Procédure expérimentale :

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de manganèse III. Nous essayons de trouver les conditions optimales de préparation des couches minces de Mn_2O_3 de bonne qualité. Aussi, afin d'obtenir des couches minces de Mn_2O_3 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 (40%) et l'épaisseur du film.

II.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.

II.4 Choix et préparation du substrat :

II.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.

II.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.

II.4.c Procédure du lavage des substrats :

- Rinçage à l'acétone.
- Bain ultrason avec trichloréthylène pendant 20 minutes.
- Rinçage à l'éthanol.
- Bain ultrason avec eau distillé pendant 20 minutes.
- Séchage à l'abri de la poussière.



Figure II.1 : Bain Ultra-sonique

II.5 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.

La solution conduisant au dépôt de couches minces de Mn_2O_3 non dopé a été obtenue par la méthode sol-gel à partir de l'acétate de manganèse et de l'éthanol comme des précurseurs qui est des solides et liquide. On ajoute de l'éthanol permettant de diluer le composé.

Pour obtenir les solutions de Mn_2O_3 dopées étain (Sn), c'est le même protocole que celui du non dopé, mais on ajoute le dopant $SnClH_2O$ pour obtenir le film mince Mn_2O_3 : Sn.

II.5.a Détermination de la quantité Sn et de Mn :

La détermination de la masse du manganèse dans l'acétate de manganèse et la masse d'étain dans l'acétate d'étain est :

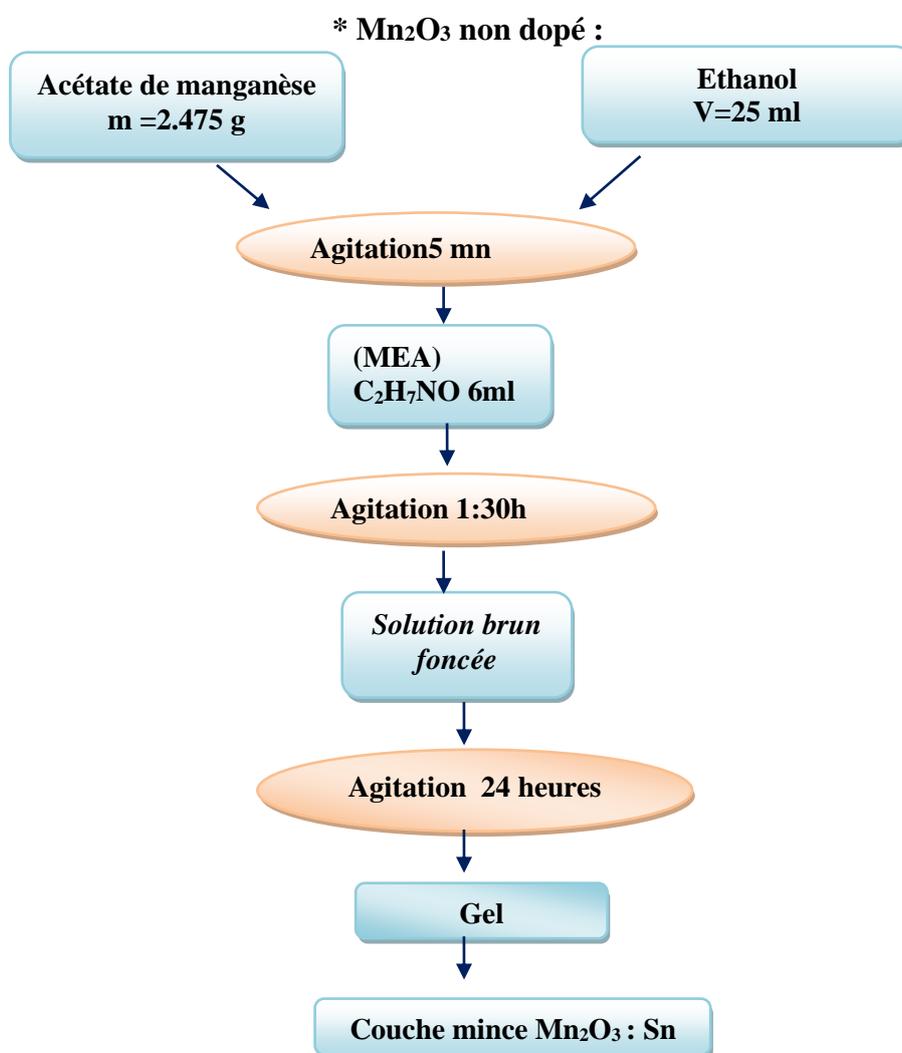
La masse molaire de l'acétate est de 245.7 g/mole contient une masse molaire de 118.7 g/mole.

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

Dopages (%)	Quantités de Mn (CH_3COO_2) (g)	Quantités de $\text{SnCl}_2\text{H}_2\text{O}$ (g)
Non dopé	2.451	0
3	2.451	0.032
6	2.451	0.0667
9	2.451	0.103

Tableaux II.1 : Calcul des quantités d'étain pour différents dopages.

Protocole d'élaboration N°01 :

Figure II.2 : Processus d'élaboration des couches minces de Mn_2O_3 non dopés.

Protocole d'élaboration N°02 :

* Mn_2O_3 dopé Sn :

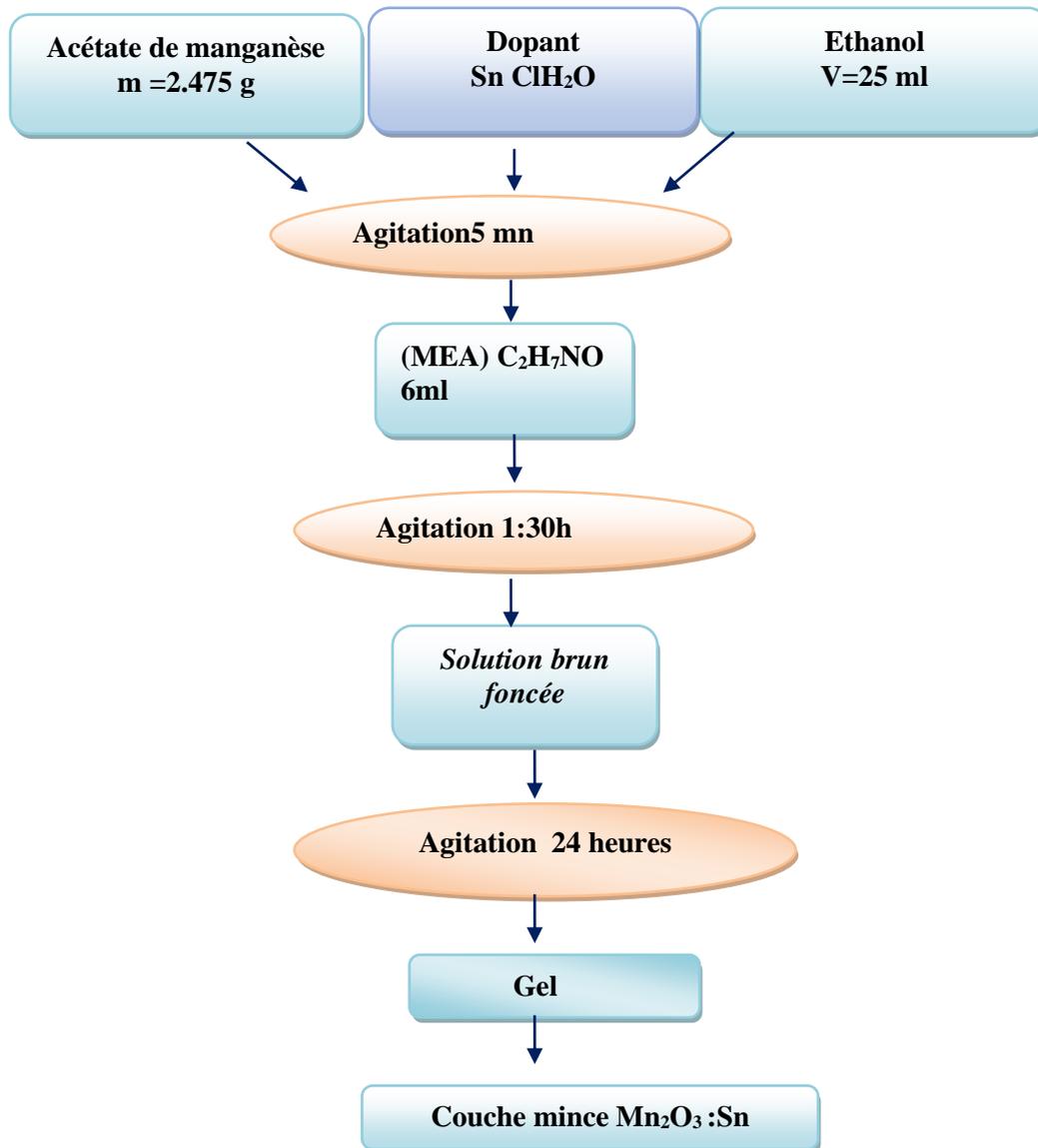


Figure II.3: Processus d'élaboration des couches minces de Mn_2O_3 dopés Sn.

II.6 Dépôt des couches minces de Mn_2O_3 non dopée et dopées Sn

Pour notre travail expérimental, le dépôt de films obtenus à partir des protocoles 01 et 02 ont été effectués à l'aide du dispositif trempage - retrait (Dip-coating) représenté sur la figure II-4.



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

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

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

Pour concrétiser ces conditions, on a installé une chambre hermétique en plexiglas pour contrôler l'atmosphère et pour empêcher n'importe quel effet indésirable de convection d'air autour du film pendant la phase de retrait de l'échantillon de la solution. L'échantillon suspendue 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 40%.

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 (II.5). Le substrat est situé au-dessus du récipient contenant la solution (1). Puis il est immergé dans le liquide (1). On suspend l'échantillon pendant 2 minutes pour la stabilisation après on remonte le substrat, le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (3). Le film mince Mn_2O_3 est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (4).

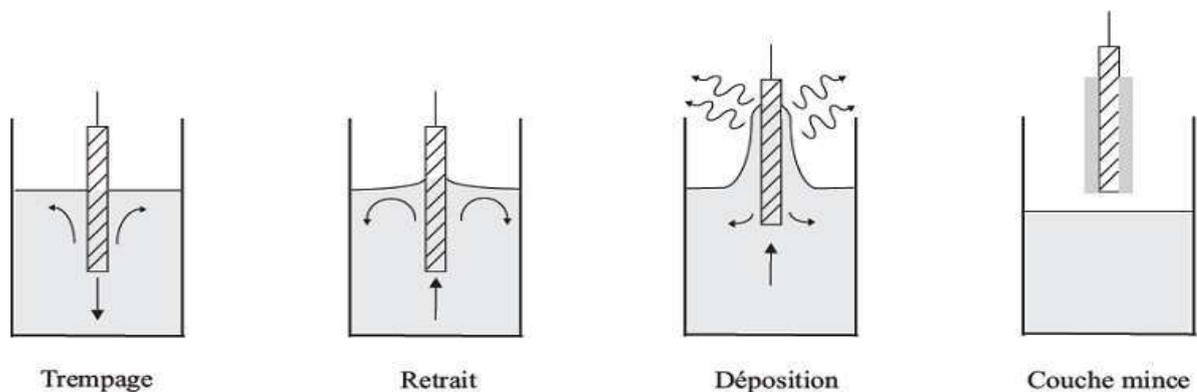


Figure II.5 : Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la technique trempage-Tirage.

II.7 Méthodes d'analyse des couches minces 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 manganèse III. Nous étudions en particulier les caractérisations structurales, optiques et électriques de ces échantillons.

II.7.1 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] :

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

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 un risque d'orientation privilégiée des grains. On peut améliorer la continuité des raies en faisant tourner les échantillons, de façon à présenter successivement en position de réflexion les divers cristaux composant la poudre [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 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

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 II.6 : Diffractomètre Philips PW1830 X-ray

II.7.2 Spectroscopie UV-Visible :

La qualité optique des couches minces de Mn_2O_3 dopées et non dopées, déposées sur des substrats transparents, ainsi que l'épaisseur de ces couches, ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission. La spectrométrie UV-Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique de la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm). Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure.

Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et 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.

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

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



Figure II.7: Schéma de spectro photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC).

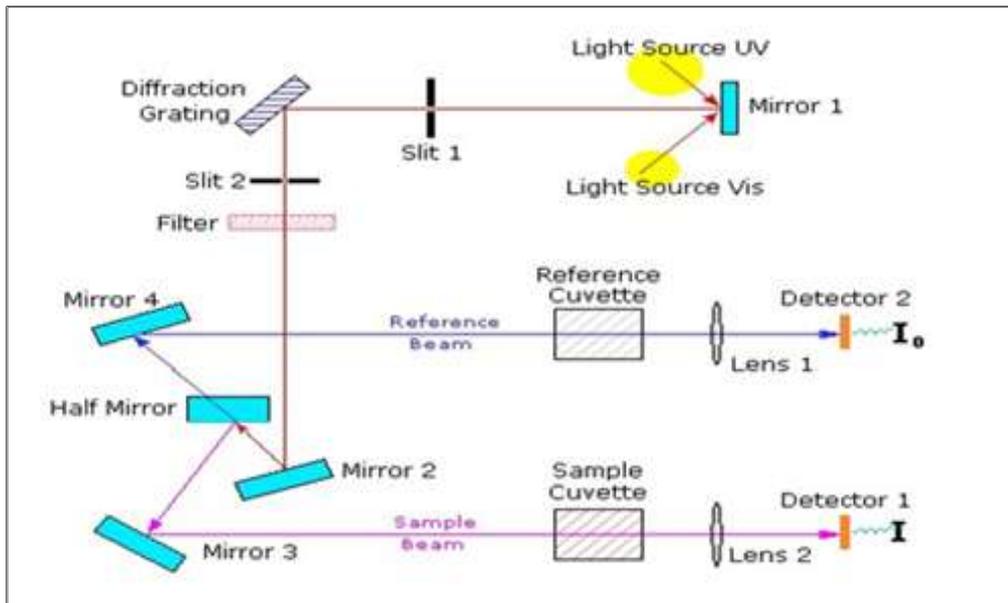


Figure II.8: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

II.7.3 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 II. 9 : Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400.

II.7.4 Spectroscopie d'impédance complexe (SI) :

II.7.4.a Principe de la spectroscopie d'impédance complexe (SI) :

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

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



Figure II.10 : Spectroscopie d'impédance complexe AGILENT 4285A LCRMETER.

La spectroscopie d'impédance repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié [5]. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure III.11). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega) \cdot X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

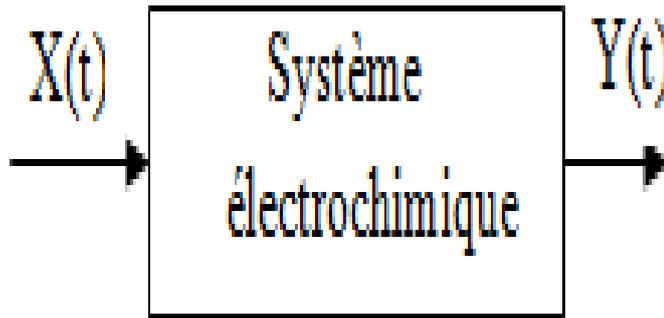


Figure II. 11 : Schéma d'une fonction de transfert.

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

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \tag{II. 2}$$

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

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

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{-i\theta\omega} \tag{II. 3}$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) = |Z| \cos \theta + j |Z| \sin \theta \tag{II. 4}$$

Avec $j = \sqrt{-1}$, $|z|$ étant le module de l'impédance,

θ le déphasage,

Z_r la partie réelle,

Z_j la partie imaginaire.

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

$$|Z| = \sqrt{(Z_r^2 + Z_j^2)} \quad (\text{II.5})$$

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

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

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

II.7.4.b Représentation graphique de l'impédance :

Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique [6].

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

- La résistance de l'électrolyte R_e ou chute ohmique (domaine haute fréquence).
- La résistance de transfert de charge R_t (domaines bas fréquence).
- La capacité

$$C = 1/2\pi f_{\max} R_t. \quad (\text{II.7})$$

2. La représentation de Bode comprend deux graphiques où le module de l'impédance $|Z|$ et la phase (θ) sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires [8]. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

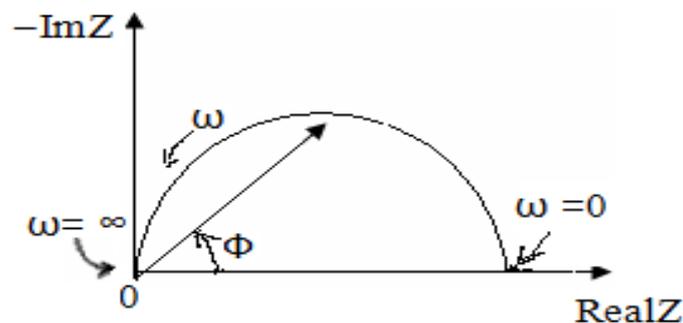


Figure III.12: Représentation de Nyquist.

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.
- [5] I. Sadli, « Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance », *Natl. Polytech. Inst. Lorraine INPL*, 2006.
- [6] J. R. Meyer-Arendt, *Introduction to classical and modern optics*. 1989.
- [7] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, et J. H. Sluyters, « The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 176, n° 1-2, p. 275-295, sept. 1984.
- [8] N. BROLL, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », *Tech. Ing. Anal. Caractér.*, vol. 2, n° P1080, p. p1080-1, 1996.

CHAPITRE III

Résultats et Discussions

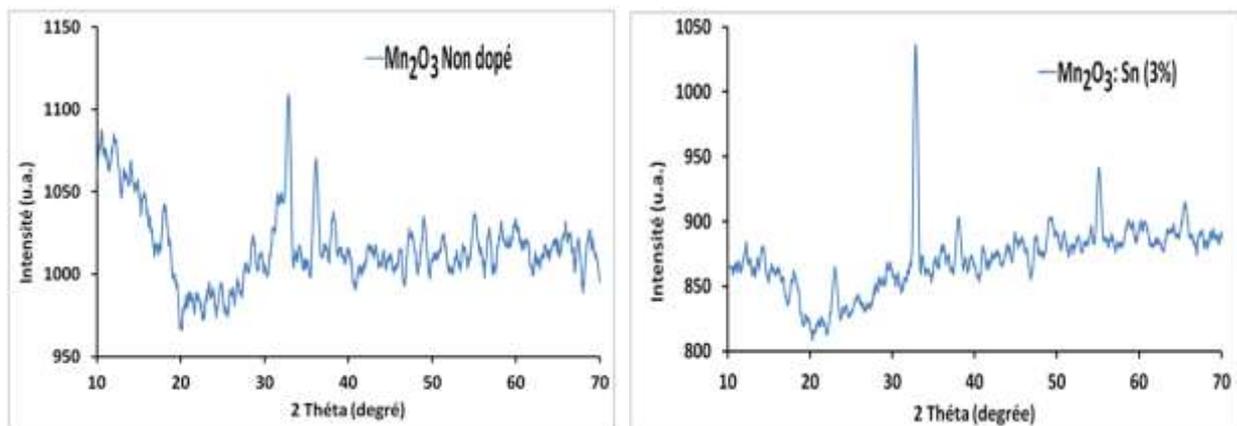
Dans ce chapitre, nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses technique expérimentale mises en œuvre dans le cadre de ce mémoire. Nous essayons donc déterminer certaines propriétés de ces couches minces Mn_2O_3 élaborées par la vois sol-gel en utilisant technique trempage tirage dite "Dip coating"

L'objective visé dans ce travail consiste à étudier la variation des paramètres tels que les traitements thermiques, le taux de dopage, l'épaisseur des couches minces afin d'optimisé cette technique. L'influence de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée.

III.1 Analyse par diffraction des rayons X des films Mn_2O_3 dopé étain:

Les mesure de diffraction des rayons (X) ont été effectuées au cours de ces travaux de thèse ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre de marque Bruker D8 au sein du Laboratoire de synthèse et catalyse à l'université de ibn Khaldoun –Tiaret, équipé des radiations $Cu K\alpha$ de longueur $\lambda = 1.5406\text{\AA}$.

Les donnés sont collectées sur une fenêtre 2θ allant de 10° à 80° (avec un pas de 0.02° toutes les deux secondes).



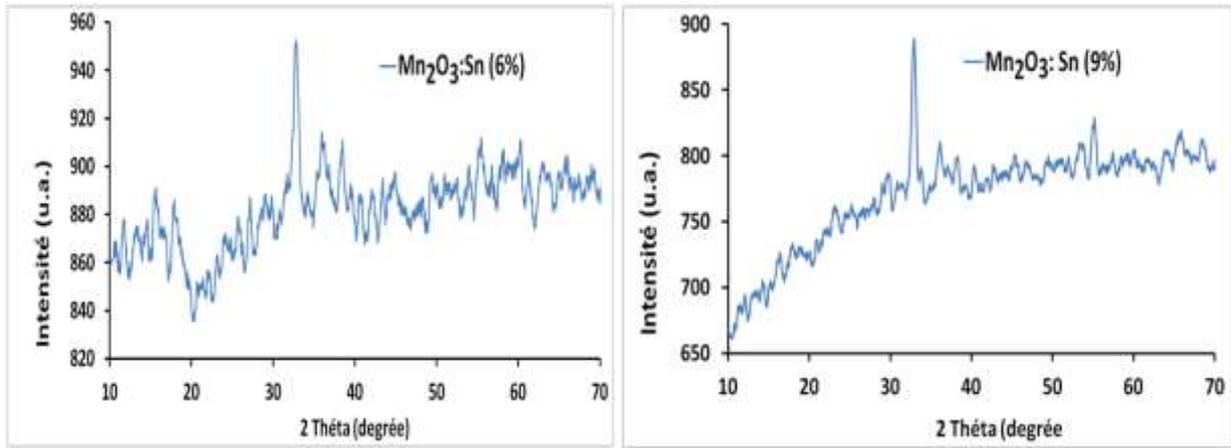


Figure III.1 : Spectres de diffractogrammes des poudres de Mn_2O_3 non dopées et dopées en étain.

La figure (III.1) montre les spectres diffractions de rayon X des poudres de Mn_2O_3 non dopées et dopées 3% ; 6%, et 9% en Sn cristallisées à $500^\circ C$ pendant 1 heure.

L'apparition d'une raie caractéristique des couches minces d'oxydes de manganèse III non dopés et dopés en étain à $2\theta=32.9^\circ$. C'est le pic intense qui correspond au plan (222) qui est attribué à la présence de la phase cubique de l'oxyde de manganèse.

Les angles de Bragg observés à $33.1^\circ, 48.2^\circ, 65.14^\circ$ et 75.7° correspondent aux plans (211), (400), (440) et (622) respectivement, de nanoparticules de Mn_2O_3 , comparées aux pics standard de Mn_2O_3 pur, les plans hkl sont bien indexés en une phase cubique avec un paramètre de maille $a=9.4232\text{Å}$. Les résultats sont en bon accord avec les résultats rapportés par Thot et al.

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

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

Où :

D : Taille des grains

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

θ : Angle de Bragg

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

a/ Calcul de la taille des grains :

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherer [2].

Exemple de calcul pour :

Mn₂O₃ non dopé :

On a:

$$\begin{cases} 60^\circ \rightarrow 14.6 \\ x \rightarrow 0.12 \end{cases}$$

$$x = \frac{0.12 \times 60}{14.6} = 0.493^\circ$$

$$\begin{cases} 180^\circ \rightarrow 3.14 \\ 0.246 \rightarrow y \end{cases}$$

$$y = \frac{0.246 \times 3.14}{180} = 0.00429 \text{ rd}$$

$$D = 336 \text{ \AA}$$

Mn₂O₃ : 3% Sn

$$2\theta = 32.9^\circ \rightarrow \theta = 16.45^\circ$$

$$\begin{cases} 14.3 \text{ cm} \rightarrow 60^\circ \\ 0.12 \text{ cm} \rightarrow x \end{cases}$$

$$x = 0.251^\circ$$

$$\begin{cases} 180^\circ \rightarrow 3.14 \text{ rd} \\ 0.251^\circ \rightarrow B \end{cases}$$

$$B = 0.00437 \text{ rd}$$

la taille des grains est donnée par la relation [2] :

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

$$D = \frac{322.7 \times 10^{-10}}{0.98} = 328 \text{ \AA}$$

Mn₂O₃ : 6% Sn

$$\begin{cases} 60^\circ \rightarrow 14.6 \\ x \rightarrow 0.12 \end{cases}$$

$$x = \frac{0.18 \times 60}{14.6} = 0.371^\circ$$

$$\begin{cases} 180^\circ \rightarrow 3.14 \\ 0.246 \rightarrow y \end{cases}$$

$$y = \frac{0.371 \times 3.14}{180} = 0.0043 \text{ rd} = B$$

$$D = 336.5 \text{ \AA}$$

Mn₂O₃:9% Sn

$$\begin{cases} 60^\circ \rightarrow 14.6 \\ x \rightarrow 0.13 \end{cases}$$

$$x = \frac{0.13 \times 60}{14.2} = 0.274$$

$$\begin{cases} 180^\circ \rightarrow 3.14 \\ 0.274 \rightarrow y \end{cases}$$

$$y = \frac{0.274 \times 3.14}{180} = 0.00478 \text{ rd}$$

$$D = 321 \text{ \AA}$$

Le tableau IV.1 ci-dessous récapitule les diamètres moyens, les paramètres de maille et la taille des grains moyens pour différents dopages en Sn du pic d'indice de Miller (222) correspondant à $2\theta = 23.1^\circ$.

Taux de dopage (%)	(hkl)	2θ (°)	Taille des grains D (Å)
Mn ₂ O ₃ : non dopé	(222)	33.1	336
Mn ₂ O ₃ : Sn 3%	(222)	32.9	328
Mn ₂ O ₃ : Sn 6%	(222)	32.8	336.5
Mn ₂ O ₃ : Sn 9%	(222)	33	321

Tableaux III.1: Propriétés structurales du Mn₂O₃ non dopé et dopés Sn.

III.2 Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR :

La plupart des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infra Rouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi, si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison. Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, le nombre d'onde σ variant de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Chaque fréquence absorbée caractérise un type de vibration d'un type de liaison. Nous utiliserons cette propriété pour suivre l'évolution des liaisons Mn-O dans les couches minces, que nous voulons caractériser.

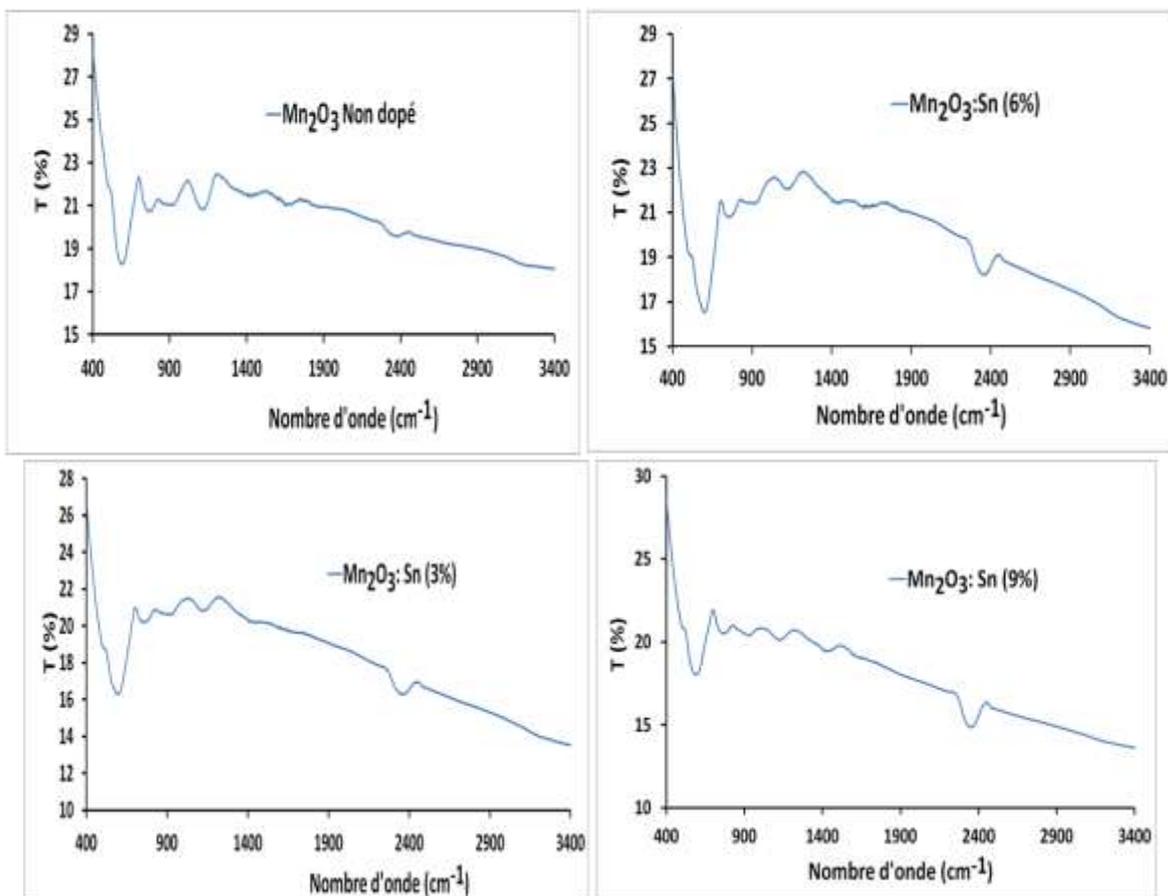


Figure III.2 : Spectres de FTIR des films de Mn₂O₃ non dopé et dopés en étain.

Les figures III.2 montrent les spectres de transmission infrarouge des échantillons d'oxyde de manganèse III non dopé et dopés 3%, 6% et 9% en étain, déposés par la technique dip-coating sur des substrats en silicium et recuits à 450°C.

Les pics d'absorption de 650 cm^{-1} et 500 cm^{-1} correspondent à la vibration d'étirement de Mn-O et les liaisons Mn-O-Mn indiquant la formation de Mn_2O_3 . Cela confirme que le produit préparé dans la synthèse en utilisant le procédé sol-gel est une phase de Mn_2O_3 , ce qui est en accord avec les résultats d'analyse par diffraction des Rayons X [3].

III.3 Propriétés Optiques :

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

Une région de forte transmittance située entre 400 et 800 nm, dans le domaine de la lumière visible avec une transmission moyenne qui peut atteindre 95%, on observe aussi la présence des ondulations qui sont des franges d'interférences dues aux réflexions multiples du rayonnement sur les 2 interfaces (faces) du film. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux faces du film. Ce résultat indique que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et de surfaces lisses.

Une région de faible transmission (fortes absorptions) située entre 300 et 400 nm (Ultra-violet) qui est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique.

Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap ΔE_g , exprimée par la relation suivante [4] :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n/\pi)^{2/3} \quad \text{III.2}$$

Où h , m^* et n sont respectivement la constante de Planck, la masse effective et la concentration des électrons libres.

Cette relation montre que la variation du gap est due principalement à la concentration des électrons libres. Par conséquent, les films préparés avec différents pourcentages du dopage cobalt renferment une concentration élevée d'électrons libres.

III.3.1 Analyse par Spectroscopie de transmission UV-Visible :

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

à doubles faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm.

a/ Effet du dopage :

Les spectres de transmission dans UV-Visible en fonction de la longueur d'onde de quatre échantillons à différent taux de dopage (0%, 3%, 6% et 9%).

Selon la littérature [7-11]. Les résultats d'UV-Visible montrent un décalage des spectres vers le domaine visible. Ce décalage est la conséquence de l'introduction du Sn comme dopant. La particule de l'étain absorbe la lumière UV et interdit la pénétration dans le Mn_2O_3 ou le niveau d'énergie du Sn^{4+} / Sn^{2+} est au-dessous du bord de la bande de conduction du Mn_2O_3 .

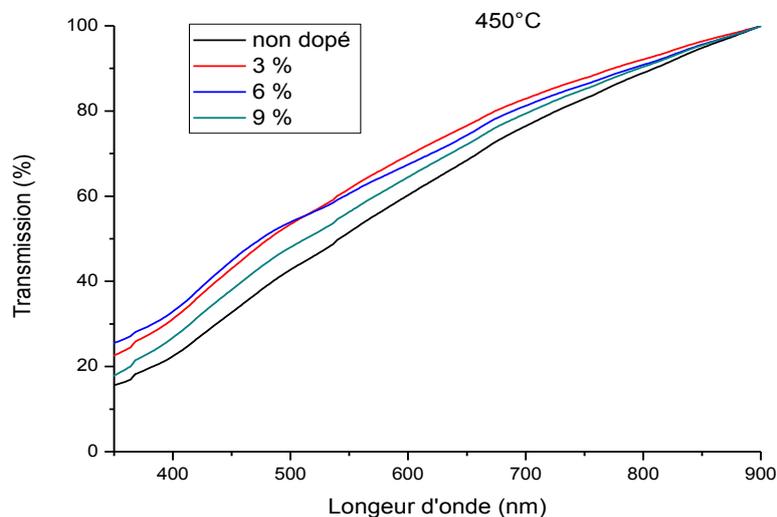


Figure III.3 : Spectres de transmission des films de Mn_2O_3 pour différents taux de dopage en Sn.

Le taux de transmission dans le visible varie de 72% pour le non dopé à 82% pour un film de Mn_2O_3 dopé à 9%. Tous les spectres indiquent une bonne transmittance (transparence) dans le domaine du visible.

b/ Détermination du gap optique des films de Mn_2O_3 :

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

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

Pour des matériaux cristallins, le coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$), dans le cas d'une transition directe, s'exprime de la manière suivante [6] :

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{III.3}$$

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

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

Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (figure III.5) et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [12 - 13].

* Le tableau III.2 représente les valeurs du gap optique du Mn_2O_3 pour différents dopages en Etain.

Echantillon	Gap (e.V)
Mn_2O_3 non dopé	1.63
Mn_2O_3 : Sn 3%	1.55
Mn_2O_3 : Sn 6%	1.48
Mn_2O_3 : Sn 9%	1.42

Tableau III.2 : Valeurs du gap optique du Mn_2O_3 pour différents dopages en Sn.

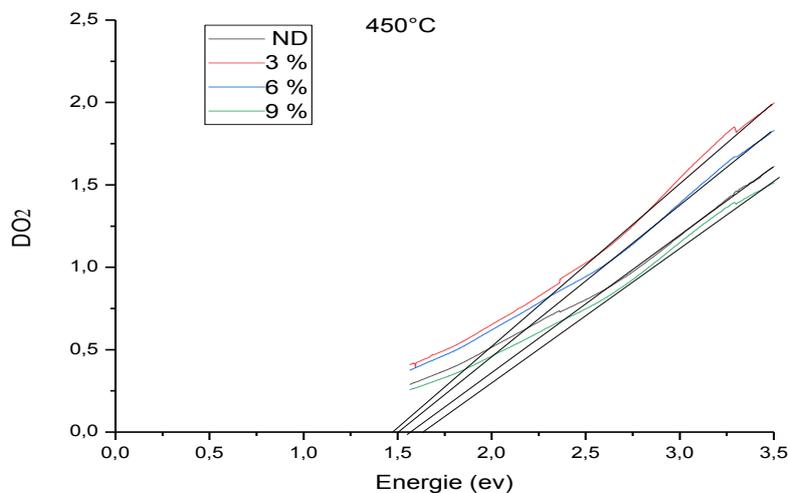


Figure III.4: Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de Mn_2O_3 pour différents dopages en Sn.

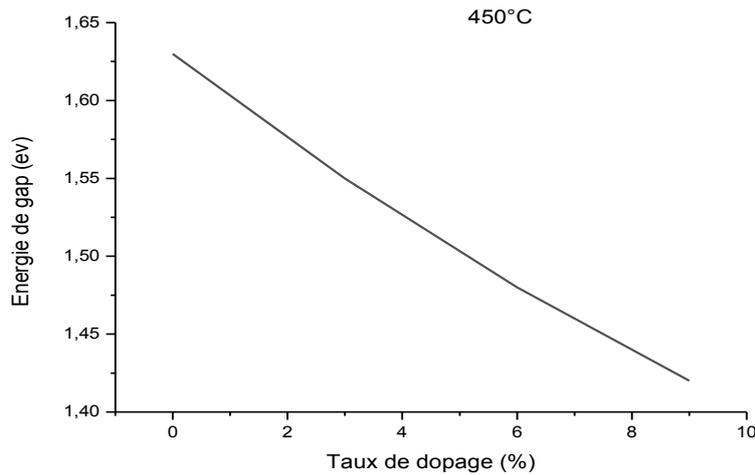


Figure III.5 : Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage en Sn.

La figure (III.5) représente la variation du gap optique E_g en fonction du taux de dopage en étain. D'après l'allure de ces spectres, on constate que le gap optique des couches de Mn_2O_3 diminue avec l'augmentation du taux de dopage de 1.63 eV pour le non dopé jusqu'à 1.42 eV pour l'échantillon dopé à 9%, cela est dû essentiellement aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté et à l'augmentation de la concentration des électrons libres .

c/Détermination de l'indice de réfraction et la porosité

La région de faible absorption permet de déterminer l'indice de réfraction de la couche par la formule suivante [7 - 8].

$$n_f = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}} \quad III.4$$

n_s : est l'indice de réfraction du substrat.

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[9] :

$$P = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \times 100(\%) \quad III.5$$

Où :

n_d : est l'indice de réfraction sans pores ($n_d = 2.52$)[14].

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

Le tableau (III.3) représente les valeurs du l'indice de réfraction n et de la porosité P .

Taux de dopage (%)	n	$P(\%)$
Mn_2O_3 non dopé	2.91	40.33
Mn_2O_3 : 3% Sn	2.96	45.34
Mn_2O_3 : 6% Sn	3.00	50.04
Mn_2O_3 : 9% Sn	3.04	54.36

Tableau III.3 : Valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du taux de dopage en étain.

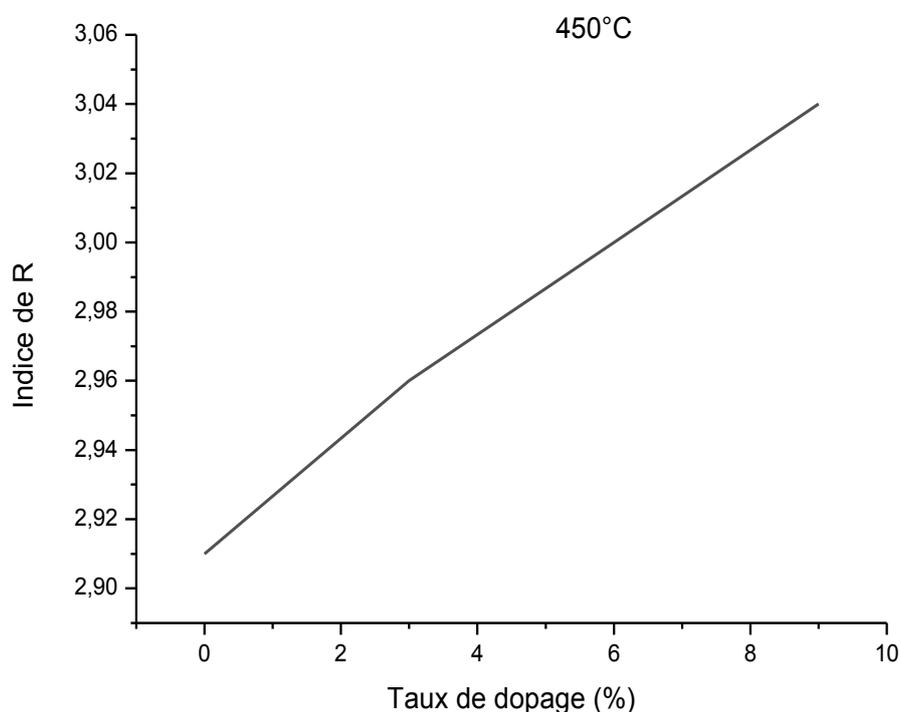


Figure III.6: Variation de l'indice de réfraction n en fonction du taux de dopage en Mn_2O_3 .

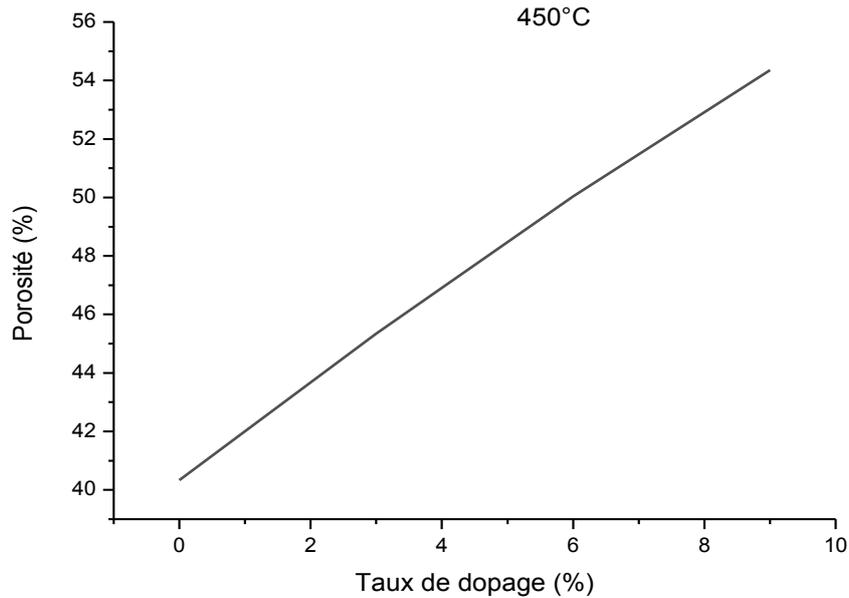


Figure III.7: Variation de la porosité P de réfraction en fonction du taux de dopage en Mn_2O_3 .

Les figures (III.6 et III.7), montrent les résultats obtenus pour l'indice de réfraction (n) et de la porosité (P). On constate que l'indice de réfraction et la porosité des couches minces d'oxyde de Manganèse III non dopée et dopées en étain augmentent tout augmentant le taux du dopage, ceci est probablement lié aux faibles valeurs du gap optique obtenues, à la cristallisation du matériau, à la densification du film associé ainsi qu'à l'élimination des composés organiques.

III.4 Spectroscopie d'impédance complexe :

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode-électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Le circuit ainsi obtenu est un circuit composé d'une résistance et d'une capacité branchée en parallèle.

a/Effet du dopage :

* T= 350°C

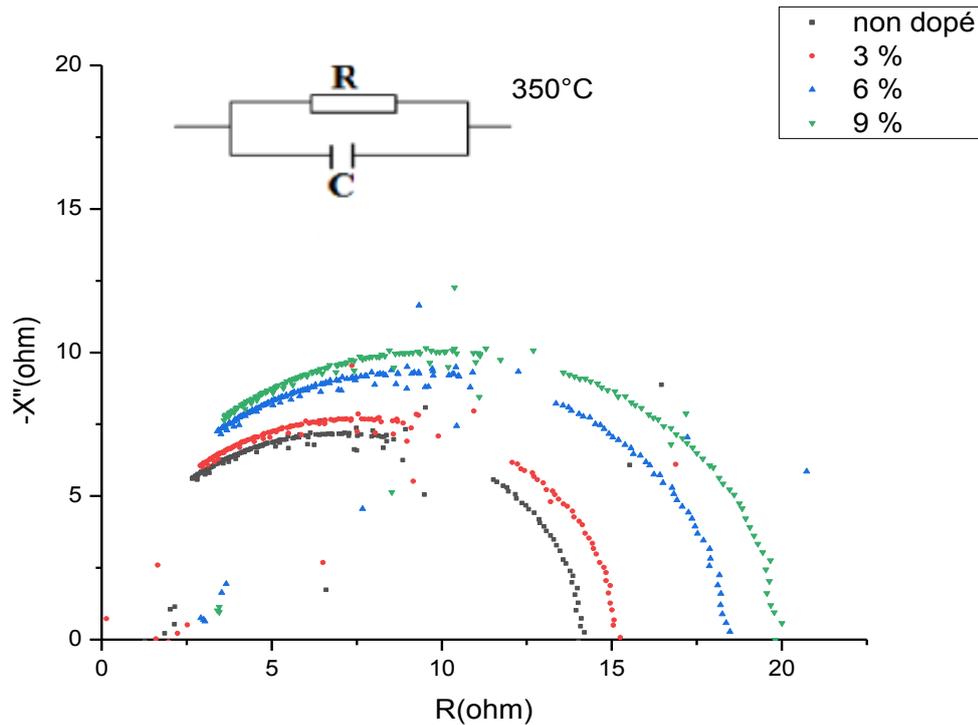


Figure III. 8 : Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Manganèse III non dopé et dopés Sn.

Les figures (III.8) et (III.10) sont la représentation de Nyquist des couches minces d'oxyde de Manganèse III non dopée et dopées en étain dont la fréquence varie de 75 KHz à 90 MHz sous une température ambiante de 20°C.

L'interprétation de ces résultats se refaire aux mécanismes de conduction dans les films d'oxyde de manganèse III non dopé et dopés 3%, 6% et 9% en étain à $T= 350^{\circ}\text{C}$. Deux mécanismes de conduction sont présent en même temps, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains [5].

L'équation ci-dessous nous permet de déduire la valeur de la capacité de la couche du Mn_2O_3 pour différents dopages en étain 9% en Sn.

$$C_P = \frac{1}{2\pi f_{max} R_P} \quad \text{III.6}$$

Où

f_{max} : fréquence maximale (Hz), R_P :résistance parallèle(Ω)

Taux de dopage	f_c (KHz)	R_p (Ω)	C_p (nF)
Mn_2O_3 non dopé	495	13.33	24.1
Mn_2O_3 : 3% Sn	530	14.30	20.9
Mn_2O_3 : 6% Sn	470	17.43	19.4
Mn_2O_3 : 9% Sn	490	18.92	17.1

Tableau III.4 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces Mn_2O_3 en fonction de taux de dopage à $T= 350^\circ C$

Cette figure est caractéristique d'un circuit $R_p.C_p$ en parallèle, ou C_p est la capacité de la couche et R_p sa résistance.

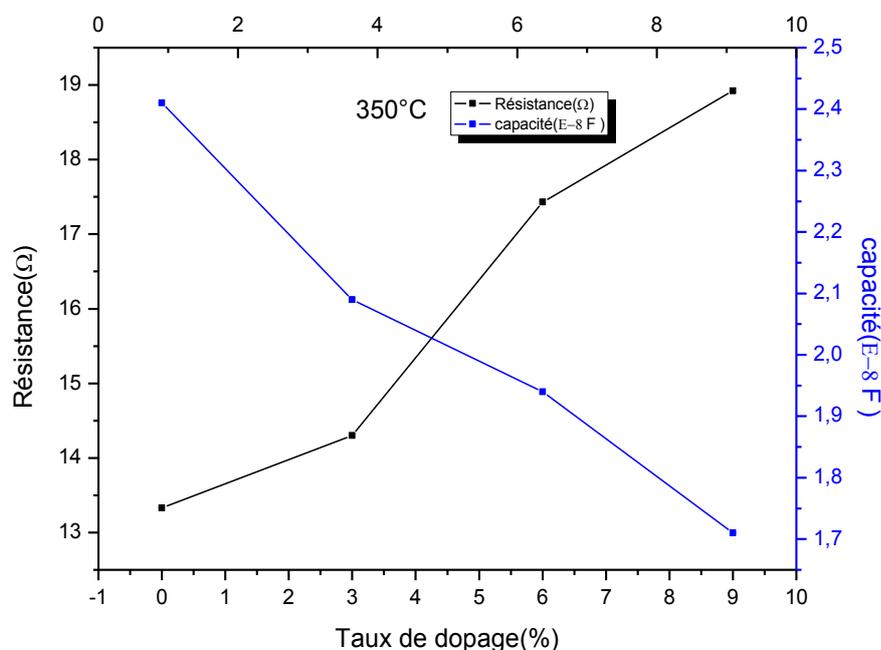


Figure III.9: Variation de la résistance et la capacité des couches minces

D'oxyde de manganèse III en fonction de taux de dopage.

A partir du tableau (III.4) et de la figure (III.9), on remarque que la résistance (R_p) augmente tout en augmentant le taux de dopage en Sn et atteint une valeur de 18.92Ω pour un taux de dopage de 9% par contre la capacité diminue de $24.1 nF$ à $17.1 nF$ pour le même dopage La

variation de cette capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène, cela est dû à la substitution de (Mn^{2+}) par les ions (Sn^{3+}) ou (Sn^{+}) à la surface des grains [15].

* $T= 400^{\circ}C$

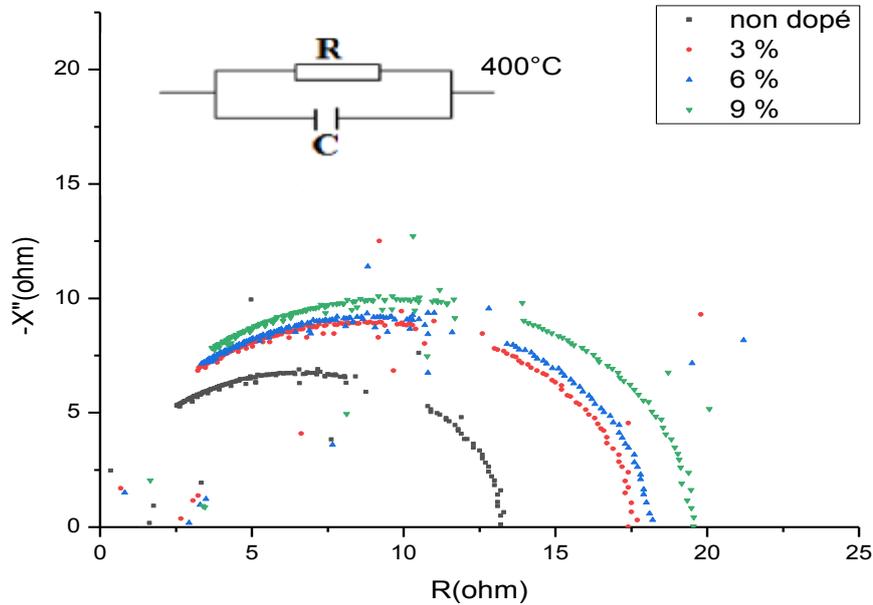


Figure III. 10 :Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de Manganèse III non dopé et dopés Sn.

L'interprétation de ces résultats se refaire aux mécanismes de conduction dans les films d'oxyde de manganèse III non dopé et dopés 3%, 6% et 9% en étain à $T= 450^{\circ}C$. Deux mécanismes de conduction sont présent en même temps, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains [5]

L'équation ci-dessous nous permet de déduire la valeur de la capacité de la couche du Mn_2O_3 pour différents dopages en étain.

$$C_P = \frac{1}{2\pi f_{max} R_P} \quad III.7$$

Où :

f_{max} : fréquence maximale (Hz), R_P :résistance de la couche(Ω)

Taux de dopage	f_c (KHz)	R_p (Ω)	C_p (nF)
Mn ₂ O ₃ non dopé	425	13.22	70.3
Mn ₂ O ₃ : 3% Sn	400	17.49	63.3
Mn ₂ O ₃ : 6% Sn	565	18.13	52.7
Mn ₂ O ₃ : 9% Sn	495	19.45	49.0

Tableau III.5 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces Mn₂O₃ en fonction de taux de dopages.

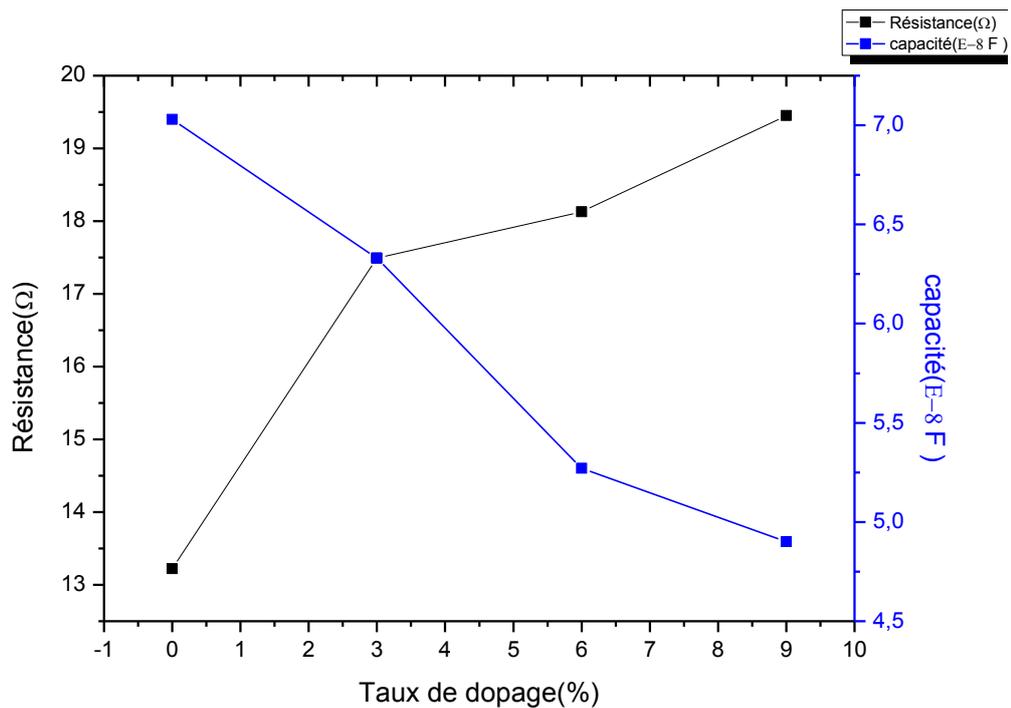


Figure III.11 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de manganèse III en fonction de taux de dopage.

A partir du tableau (III.5) et de la figure (III.11), on remarque que la résistance (R_p) augmente tout en augmentant le taux de dopage en Sn et atteint une valeur de 19.45 Ω pour un taux de dopage de 9% par contre la capacité diminue de 70.3 nF à 49 nF pour le même dopage

9% en Sn. La variation de cette capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène, cela est dû à la substitution de (Mn^{2+}) par les ions (Sn^{3+}) ou (Sn^{+}) à la surface des grains [15]

III.5. 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 .

Conductivité σ des matériaux à pour expression :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S} \quad \text{III.8}$$

R : Résistance électrique (Ω)

e : Epaisseur de la couche (nm)

S : Surface de l'échantillon (substrat)

$$S = 1\text{cm} \times 2\text{cm} = 2\text{cm}^2 = 2 \times 10^{-4}\text{m}^2, e \approx 250\text{nm}$$

On représente dans la figure III.12, les mesures courant-tension de nos films Mn_2O_3 non dopé et dopés étain.

Les spectres (courbes) montrent clairement que nous avons un comportement ohmique de ces films.

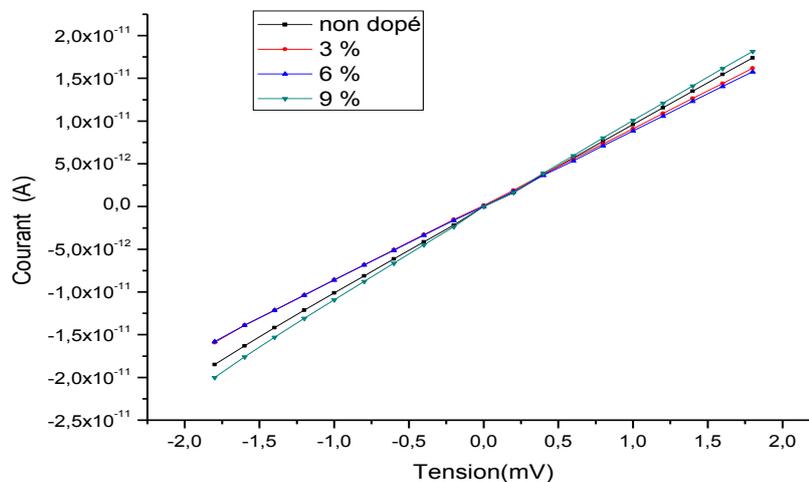


Figure III.12 : Mesure du courant en fonction de la tension appliquée à nos films.

Exemple de calcul de la conductivité :

Mn₂O₃ non dopé :

$$R = \frac{U}{I} = \frac{0.5 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-12}} = 0.10 \times 10^9 \Omega$$

$$R = 100 \text{ m} \Omega$$

$$\sigma = \frac{1 e}{R S} = \frac{1}{100 \times 10^6} \frac{250 \times 10^{-9}}{2 \times 10^{-4}}$$

$$\sigma = 1.25 \times 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$$

$$R = \frac{0.5}{5} = 0.1 \text{ m} \Omega \rightarrow \sigma = \frac{1}{0.1 \times 10^9} \frac{200 \times 10^{-9}}{20 \times 10^{-4}} = 1.25 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$$

$$\text{Mn}_2\text{O}_3 \text{ 3\% Sn : } R = \frac{0.5}{4.9} = 0.102 \text{ m} \Omega \rightarrow \sigma = \frac{1}{0.102 \times 10^9} \times 200 = 1.22 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$$

$$\text{Mn}_2\text{O}_3 \text{ 3\% Sn : } R = \frac{0.5}{5} = 0.1 \text{ m} \Omega \rightarrow \sigma = \frac{1}{0.105 \times 10^9} = 1.19 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$$

$$\text{Mn}_2\text{O}_3 \text{ 3\% Sn : } R = \frac{0.5}{5} = 0.101 \Omega \rightarrow \sigma = \frac{1}{0.1 \times 10^9} = 1.237 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$$

Ce tableau indique les valeurs de la conductivité σ pour différents taux de dopage en Sn.

Dopage (%)	Conductivité électrique ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
Non dopé	1.25×10^{-9}
Mn ₂ O ₃ 3% Sn :	1.22×10^{-9}
Mn ₂ O ₃ 6% Sn:	1.19×10^{-9}
Mn ₂ O ₃ 9% Sn:	1.237×10^{-9}

Tableau III.5 : Variation de la conductivité des couches minces Mn₂O₃ en fonction de taux de dopage à T= 400°C.

La figure III.13 représente la variation de la conductivité σ en fonction du taux de dopage en étain. Les valeurs de conductivité σ trouvées sont trop faibles, donc le matériau qu'on a utilisé à savoir le Mn_2O_3 est trop résistif.

D'après cette allure, on constate que la valeur la conductivité diminuée avec le taux de dopage en Sn pour atteindre un minimum autour de 6%, au delà de ce dopage, la conductivité σ augment, tout en augmentant le taux de dopage, cela peut s'expliquer probablement par la compétition entre les 2 degrés d'oxydation de l'étain Sn^{4+} et Sn^{+2} [15].

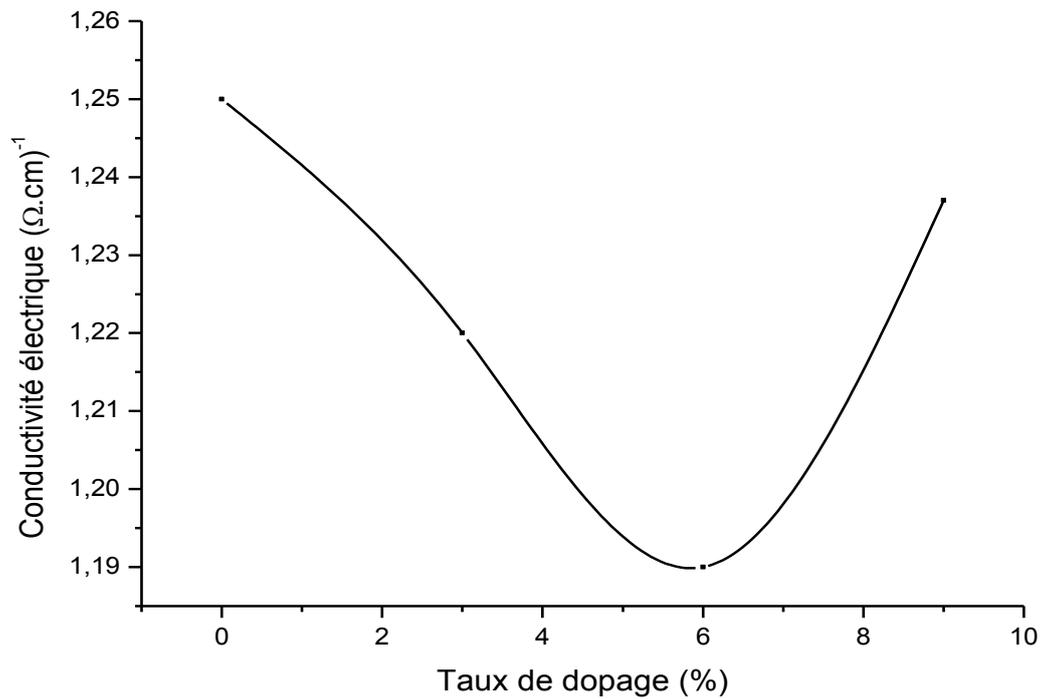


Figure III.13 : Variation de la conductivité σ en fonction du taux de dopage en Sn.

Références Bibliographiques:

- [1] Thota, S., Prasad, Kumar. (2010) formation and magnetic behaviour of manganese oxide nanoparticles.
- [2] P. Scherrer, N.G.W. Go Hingen, Math-PHY.K1; page 269-100 (1918)
- [3] M. Salavati-Niasari, M. Esmaili-Zare, M. Gholami-Daghian, *Adv. Powder Technol.* 25, 879 (2014).
- [4] J. Mass, P. Bhattacharya, et R. S. Katiyar, « Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 103, n° 1, p. 9-15, sept. 2003.
- [5] B. Benrabah, A. Bouaza, A. Kadari, et M. A. Maaref, « Impedance studies of Sb doped SnO₂ thin film prepared by sol gel process », *Superlattices Microstruct.*, vol. 50, n° 6, p. 591-600, déc. 2011.
- [6] Y. F. You, C. H. Xu, S. S. Xu, S. Cao, J. P. Wang, Y. B. Huang, et S. Q. Shi, « Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol-gel method », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 6, p. 8659-8666, juill. 2014.
- [7] S. D. Sharma, D. Singh, K. K. Saini, C. Kant, V. Sharma, S. C. Jain, et C. P. Sharma, « Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photo-catalyst », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 314, n° 1, p. 40-46, oct. 2006.
- [8] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, et R. Frieser, « Introduction to ceramics », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, n° 3, p. 152C-152C, 1977.
- [9] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, et M. Haruta, « Au/TiO₂ Nanosized Samples: A Catalytic, TEM, and FTIR Study of the Effect of Calcination Temperature on the CO Oxidation », *J. Catal.*, vol. 202, n° 2, p. 256-267, sept. 2001.
- [10] A. A. El-Amin, A. M. Badr, et F. Abdel-Wahaab, « Optical Properties and Determination of Thermal Transformation Parameters for Se_{0.65}Te_{0.35} High Reflectance Thin Films », *Turk. J. Phys.*, vol. 31, n° 6, p. 331-340, 2007.
- [11] J. Tian, H. Gao, H. Deng, L. Sun, H. Kong, P. Yang, et J. Chu, « Structural, magnetic and optical properties of Ni-doped TiO₂ thin films deposited on silicon(1 0 0) substrates by sol-gel process », *J. Alloys Compd.*, vol. 581, p. 318-323, déc. 2013.

- [12] B. E. Yoldas et D. P. Partlow, « Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications », *Thin Solid Films*, vol. 129, n° 1, p. 1-14, juill. 1985.
- [13] N. T. McDevitt et W. L. Baun, « Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm⁻¹) », *Spectrochim. Acta*, vol. 20, n° 5, p. 799-808, mai 1964.
- [14] R. Muccillo and al. *Materials Letters* 30 (1997) 125-130.
- [15] B.Thangaraja, *Thin Solid Films* 402 page 71-78 (2002).

CONCLUSION GENERALE

Les couches minces de Mn_2O_3 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 réaction de ces cellules solaires.

Il existe des méthodes variées pour réaliser des dépôts d'oxyde de manganèse III dopé en étain, parmi les méthodes qu'on a utilisé dans ce travail, la technique Sol-gel de « Dip-coating ».

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

Le taux d'humidité relative dans l'enceinte de trempage - tirage des substrat est apparu comme étant un paramètre très important pour l'état final des films. Il est estimé dans nos travaux à 40 %.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons, plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX, alors que les caractérisations optiques et électriques ont été faites par UV-Visible, Infra-rouge, Spectroscopie d'impédance complexe et I-V.

Nous avons élaborés des films de $Mn_2O_3 : Sn$ par la technique de trempage - tirage, en optimisant la température du substrat afin d'obtenir des couches transparentes, homogènes et de bonnes qualités.

Notre étude fait ressortir les résultats suivants : Les poudres de Mn_2O_3 non dopée et dopées étain après cristallisation ont montré une orientation préférentielle selon la direction (222).

L'analyse des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde montre que le $Mn_2O_3 : Sn$ est un matériau semi-conducteur à gap optique qui varie de 1.63 eV pour le Mn_2O_3 non dopé à 1.42 eV pour le Mn_2O_3 dopé 9% en étain.

Les spectres de transmission infrarouge obtenus pour différents dopages en étain présentent des pics d'absorption de 650 cm^{-1} et 500 cm^{-1} correspondent à la vibration d'étirement de Mn-O et les liaisons Mn-O-Mn indiquant la formation de Mn_2O_3 .

CONCLUSION GENERALE

La spectroscopie d'impédance complexe indique que l'effet des joints de grains est dominant dans le mécanisme de conduction, on constate aussi, que le circuit équivalent obtenu des films d'oxyde de manganèse III non dopé et dopés étain est un circuit RC en parallèle.

Les mesures électriques I-V, montrent que la valeur la conductivité diminuée avec le taux de dopage en Sn pour atteindre un minimum autour de 6 %, au delà de ce dopage, la conductivité σ augment, tout en augmentant le taux de dopage, cela peut s'expliquer probablement par la compétition entre les 2 degrés d'oxydation de l'étain Sn^{4+} et Sn^{2+} .

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations sont envisageables prochainement telles que : Le Raman, La DSC, Le MEB, L'AFM et La Profilométrie (mesure d'épaisseurs des films).

RESUME :

Le manganèse est un élément chimique de symbole (Mn) et un métal dur de couleur grise et blanchâtre et c'est le deuxième métal lourd le plus abondant sur terre.

L'objectif de ce travail est de préparer l'oxyde de manganèse III non dopé et dopés Sn . L'élaboration des couches minces de Mn_2O_3 a été faite, en utilisant un dispositif de dépôt appelé "Dip-coating".

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X montrent une structure une orientation préférentielle selon la direction (222). L'analyse des spectres de transmission indique que le Mn_2O_3 est un matériau semi-conducteur de gap optique égale à 1.4 eV.

Les spectres de transmission infrarouge présentent des pics d'absorption de 650 cm^{-1} et 500 cm^{-1} correspondent à la vibration d'étirement de Mn-O et les liaisons Mn-O-Mn. La spectroscopie d'impédance complexe indique que l'effet des joints de grains est dominant dans le mécanisme de conduction et le circuit obtenu est un circuit RC en parallèle. Pour Les mesures électriques I-V, la valeur la conductivité diminuée avec le taux de dopage en Sn pour atteindre un minimum autour de 6 %, au delà de ce dopage, la conductivité σ augment, tout en augmentant le taux de dopage, cela peut s'expliquer probablement par la compétition entre les 2 degrés d'oxydation de l'étain Sn^{3+} et Sn^{+} .

ABSTRACT:

Manganese is a symbolic chemical element (Mn) and a gray and whitish hard metal and is the second most abundant heavy metal on earth.

The objective of this work is to prepare undoped manganese oxide III and doped Sn. The development of thin films of Mn_2O_3 was made using a deposit device called "dip coating".

X-ray diffraction diffractograms show a directionally preferential orientation structure (222). Analysis of the transmission spectra indicates that Mn_2O_3 is a semiconductor material with an optical gap equal to 1.4 eV. The infrared transmission spectra show absorption peaks of 650 cm^{-1} and 500 cm^{-1} corresponding to the stretching vibration of Mn-O and the Mn-O-Mn bonds. Complex impedance spectroscopy indicates that the effect of grain boundaries is dominant in the conduction mechanism and the resulting circuit is a parallel RC circuit. For the electrical measurements IV, the conductivity value decreased with the Sn doping rate to reach a minimum of around 6%, beyond this doping, the σ conductivity increases, while increasing the doping rate, this can occur. probably explain by the competition between the two oxidation levels of tin Sn^{3+} and Sn^{+} .

المخلص:

. المنغنيز هو عنصر كيميائي رمزه (Mn) ومن المعادن الصلبة , لونه ابيض رمادي حيث يعتبر ثاني المعادن الثقيلة الاكثر وفرة على وجه الأرض.

الهدف من هذا العمل هو تحضير صفائح أكسيد المنغنيز الصافي و المطعم بالقصدير (Sn) باستخدام جهاز إيداع يسمى " dip coating".

يظهر حيود الأشعة السينية (RX) هيكل التوجه التفضيلي وفق الاتجاه (222). يشير تحليل أطيف الإرسال الأشعة تحت الحمراء الى ان (Mn_2O_3) عبارة عن مادة شبه ناقلة ذات فجوة ضوئية تساوي 1.4 eV تظهر أطيف الإرسال بالأشعة تحت الحمراء قمم الامتصاص المحصورة بين 650 cm^{-1} و 500 cm^{-1} تقابل اهتزاز ممتد Mn-O وبالسندات Mn-O-Mn. يشير التحليل الطيفي للمقاومة المعقدة الى ان تأثير التحام الحبوب هو المسيطر الية التوصيل و ان الدارة الناتجة عبارة عن دارة من نوع (RC) مربوطة على التوازي

بالنسبة للقياسات الكهربائية (I-V) سجلنا انخفاض الناقلية بزيادة التطعيم لتصل الى قيمة دنيا عند 6% ثم تتزايد تفسير هذه الظاهرة بالتنافس الحاصل بين درجتين تاكسد القصدير (Sn^{+2}) و (Sn^{+4})