

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
HIRECHE Khaoula

Pour obtenir le diplôme de
Master

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Thème :

**Elaboration et caractérisation des couches minces de
 SrMn_2O_4 non Dopées et Dopées Cd en utilisant la
technique de trempage-tirage (Dip-Coating)**

Soutenu le : 28/06/2022

Devant le jury :

Pr. DEHBI Abdelkader
Dr. AMMARI Abdelkader
Pr. BENRABAH.B
Pr. BENHEBAL.H

Président
Examineur
Encadrant
Co-encadrant

Année universitaire : 2021/2022

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale

Introduction 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Description de la structure spinelle	4
I.1.1. Historique	4
I.1.2. Les catégories de spinelles	4
I.1.3. La structure cristalline des spinelles	5
I.2. Dopage de SrMn_2O_4	7
I.3. Présentation du Cadmium :	7
I.3.1. Les propriétés du Cadmium	8
I.3.1.a. Les propriétés physique du Cadmium	9
I.3.1.b. Les propriétés chimique du Cadmium	9
I.3.2. Utilisation du Cadmium	10
I.3.3. La structure du cadmium	11

Chapitre II : Procédé sol-gel

II.1. Introduction	13
II.2. Procédé Sol-gel	13
II.2.1. Généralités	14

II.2.2.	Principe du procédé sol-gel	15
II.3.	Principe physico-chimique	16
II.4.	Les précurseurs	17
II.4.1.	Solution à base d'un précurseur inorganique	17
II.4.2.	Solution à base d'un précurseur organique	18
II.5.	Mécanismes réactionnels	19
II.5.1.	L'hydrolyse : (action d'eau)	19
II.5.2.	La condensation (Formation d'un réseau covalent)	19
II.6.	Formation du film (La transition sol-gel)	20
II.7.	Paramètres influençant la cinétique des réactions	21
II.7.1.	La température	21
II.7.2.	Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration	21
II.7.3.	Le solvant	22
II.7.4.	Le PH du sol	22
II.7.5.	La quantité d'eau	23
II.8.	Le séchage	23
II.8.1.	Les xérogels	24
II.8.2.	Les aérogels	24
II.9.	Les techniques de dépôts des couches minces	25
II.9.1.	Centrifugation [Spin-coating]	25
II.9.2.	Trempe-retrait (Dip-coating)	27
II.10.	Avantages et inconvénients	29

Chapitre III : Elaboration des couches minces de SrMn₂O₄ et techniques de caractérisation

III.1. Elaboration des couches minces :	33
III.1.1. Préparation de la solution de trempage :	34
III.1.2. Détermination de la quantité de Cadmium :	35
III.1.3. Protocole d'élaboration	37
III.1.4. Choix et préparation des substrats	38
III.1.4.1. Les substrats de verre	38
III.1.4.2. Les substrats de Silicium	38
III.1.5. Nettoyage des substrats	38
III.1.6. Dépôt des couches minces par la méthode « Dip-Coating »	40
III.1.7. Séchage et recuit	42
III.2. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées	43
III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	43
III.2.2. Spectroscopie UV-Visible	45
III.2.3. Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR)	48
III.2.4. Spectroscopie d'impédance complexe (SIC)	51
III.2.5. Technique de deux pointes	54
III.2.5.1. Mesure de la conductivité électrique	55

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1. Propriétés structurales de SrMn ₂ O ₄ dopé Cadmium	57
IV.1.1. Analyse structural par diffraction de rayons X	57
IV.1.2. Analyse par spectroscopie Infrarouge (FTIR)	61
IV.1.3. Propriétés optiques	63
IV.1.3.1. Détermination du gap optique des films SrMn ₂ O ₄ : Cd	65

IV.1.3.2. Détermination de l'indice de réfraction n et de la porosité P	67
IV.1.4. Les propriétés électriques	69
IV.1.4.1. Spectroscopie d'impédance complexe	69
Conclusion générale	73

Remerciements

Je remercie Allah le tout puissant qui m'a donné la force et le courage pour poursuivre mes études.

*Je voudrais dans un premier temps remercier mon directeur de mémoire Monsieur le Professeur **BENRABAH.Bedhiaf** qui me fait l'honneur de m'avoir encadré, orienté et aidé, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.*

*Je remercie le Co-encadreur le Professeur **BENHEBAL.Hadj** pour sa disponibilité et son aide concernant la partie synthèse et les interprétations de quelques caractérisations.*

*Je tiens à remercier spécialement Monsieur le Docteur **KHAROUBI.Abdelmalek** pour son aide concernant la partie synthèse du travail pour ses conseils et pour avoir eu la patience de répondre à mes innombrables questions.*

*Je remercie très chaleureusement monsieur le Professeur **DEHBI Abdelkader** le président du jury et Monsieur le Docteur **AMMARI Abdelkader** pour avoir accepté de participer et d'évaluer ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Mr. **BELARBI. El habib** Professeur et Directeur du Laboratoire Synthèse et Catalyse et au Docteur **MOUMENE. Taquiyddine** d'avoir accepté de faire passer mes échantillons au sein du laboratoire.*

*Je tiens également à remercier l'ingénieur du laboratoire de génie physique Madame **TENAH. Khaldia** pour son aide pour réaliser mes travaux expérimentaux.*

*Je désire aussi remercier monsieur **DEBDAB. Amar** et Madame **SERISSER. Fethia** qui m'ont aidé beaucoup tout au long de mon parcours d'études universitaires.*

Un grand merci à tous mes Professeurs et Docteurs du département physique, je remercie également toute l'équipe pédagogique de faculté des Science de la Matière -Université Ibn Khaldoun - Tiaret.

*Mes vifs remerciements vont également à tous mes enseignants depuis mes premiers pas à l'école primaire jusqu'au lycée, je remercie en particulier Monsieur **SENOUCI. Djelali** Inspecteur de l'enseignement moyen de physique.*

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

Mes chers amis Asmaa, Hanane, Bahaa, Sanaa, Houda, Fatima et tous mes collègues, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère Halima.

A l'homme, mon précieux offre du Dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père M'hamed.

A mes chers sœurs Safia et Aya et mon cher frère Ayoub pour leurs encouragements permanents et leur soutien moral.

A ma chère tante Amina qui m'a aidé et supporté dans les moments difficiles.

A ma chère tante Fatima et mon oncle Aoued qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études, que Dieu les protège et leurs offre la santé et le bonheur.

A mes grands-parents que Dieu leur donne la santé et une longue vie.

A toute ma famille Hireche.

A tous mes amis et mes camarades de promotion de 2^{ème} année physique des matériaux.

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

A tous ceux que j'aime.

HIRECHE Khaoula

Listes des figures

Chapitre I

Figure I.1	Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche.	4
Figure I.2	Représentation de la structure spinelle $MgAl_2O_4$.	6
Figure I.3	Représentation de deux cubes adjacents d'arête $\frac{a}{2}$.	7
Figure I.4	L'emplacement du Cadmium dans le tableau périodique des éléments.	8
Figure I.5	Cristal et cube de Cadmium pur.	11
Figure I.6	Structure cristalline du Cadmium.	11

Chapitre II

Figure II.1	Schéma représentant les différentes étapes du procédé Sol-Gel	16
Figure II.2	Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Westin	17
Figure II.3	Le procédé sol-gel	18
Figure II.4	Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel	21
Figure II.5	Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.	22
Figure II.6	Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie sol-gel	23
Figure II.7	Structure d'un aérogel	24
Figure II.8	Résultat de séchage aux conditions supercritiques	24
Figure II.9	Dépôt des couches minces par le procédé de centrifugation	26
Figure II.10	Les 4 étapes de dépôt par la technique Spin-coating	26
Figure II.11	Schéma de principe du trempage-retrait.	28
Figure II.12	Dépôt de couches minces par trempage-tirage.	28
Figure II.13	Schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage-tirage.	29

Chapitre III

Figure III.1	Les précurseurs utilisés pour obtenir le SrMn_2O_4	35
Figure III.2	Protocole d'élaboration des couches minces de SrMn_2O_4 dopé Cd.	37
Figure III.3	Nettoyage des substrats	39
Figure III.4	Les nettoyants	40
Figure III.5	Bain ultrason	40
Figure III.6	Dispositif expérimental de trempage-tirage « Dip-Coating »	41
Figure III.7	Le trempage-tirage.	42
Figure III.8	Un four de 500°C.	43
Figure III.9	Schéma illustrant la loi de Bragg.	44
Figure III.10	Diffractomètre.	45
Figure III.11	Schéma de photomètre à double faisceaux de type SHIMADZU (UV 1650PC)	46
Figure III.12	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.	47
Figure III.13	Spectroscopie infrarouge FTIR-8400.	48
Figure III.14	Le bromure de potassium (poudre).	49
Figure III.15	Moule à pastille.	50
Figure III.16	Exemple d'une pastille .	50
Figure III.17	Le SrMn_2O_4 poudre non dopé et dopé (Cd : 1%, 3%, 5%).	50
Figure III.18	Les pastilles de SrMn_2O_4 non dopé et dopé (Cd : 1%, 3%, 5%).	51
Figure III.19	Générateur fréquentiel de marque AGILENT 4285A LCR-METER.	52
Figure III.20	Schéma d'une fonction de transfert.	52
Figure III.21	Représentation de Nyquist.	54

Chapitre IV

Figure IV.1	Diffractogramme (DRX) de SrMn ₂ O ₄ non dopé.	58
Figure IV.2	Diffractogramme (DRX) de SrMn ₂ O ₄ : Cd 1%.	58
Figure IV.3	Diffractogramme (DRX) de SrMn ₂ O ₄ : Cd 3%.	59
Figure IV.4	Diffractogramme (DRX) de SrMn ₂ O ₄ : Cd 5%.	59
Figure IV.5	La taille moyenne des cristallites (nm).	61
Figure IV.6	Spectre IR de SrMn ₂ O ₄ non dopé.	62
Figure IV.7	Spectre IR de SrMn ₂ O ₄ : Cd 1%.	62
Figure IV.8	Spectre IR de SrMn ₂ O ₄ : Cd 3%.	63
Figure IV.9	Spectre IR de SrMn ₂ O ₄ : Cd 5%.	63
Figure IV.10	Spectres de transmittance des films SrMn ₂ O ₄ non dopé et dopés Cd.	64
Figure IV.11	Courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des films SrMn ₂ O ₄ non dopé et dopés Cd pour différents taux de dopage.	66
Figure IV.12	Variation de l'énergie du gap des films SrMn ₂ O ₄ non dopé et dopés Cd pour différents taux de dopage.	67
Figure IV.13	Variation de l'indice de réfraction et de porosité en fonction de taux de dopage.	68
Figure IV.14	Tracés de Nyquist des films minces de SrMn ₂ O ₄ pur et dopés Cd pour différents taux de dopage	69
Figure IV.15	Variation de la résistance et la capacité des couches minces de SrMn ₂ O ₄ en fonction de taux de dopage.	71

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	Les trois catégories des spinelles.	5
Tableau I.2	Information générale du cadmium.	9
Tableau I.3	Les propriétés physiques du cadmium.	10

Chapitre III

Tableau III.1	Propriété du Sr (nitrate), Mn (nitrate).	33
Tableau III.2	Les quantités de poudre utilisée.	35

Chapitre IV

Tableau IV.1	La taille moyenne des cristallites.	60
Tableau IV.2	Valeurs des gaps optiques en fonction du taux de dopage en Cadmium.	66
Tableau IV.3	Valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du taux de dopage.	68
Tableau IV.4	Variation de la résistance et de la capacité des couches minces de SrMn_2O_4 non dopé et dopées Cd.	70

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux ont de tout temps, définie le niveau de développement de notre civilisation ; les premiers pas de l'humanité ont été marqué par l'âge de la pierre du bronze et de fer. Aujourd'hui ils jouent un rôle déterminant et critique dans toutes les mutations technologiques. Les progrès techniques sont en grande partie tributaire de la mise au point de matériaux nouveaux aux performances améliorées. La science des matériaux est l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux (la nature des liaisons chimique, l'arrangement atomique et la microstructure). [1].

Un grand nombre de minéraux et de matériaux qui sont intensivement étudiés dans de nombreux domaines adoptent la structure du spinelle. Les spinelles sont un grand groupe de composés inorganiques existant dans la nature ils attirent également de grandes attentions car cette structure compacte possède de nombreuses propriétés énormes qui pourraient s'appliquer dans divers domaines industriels, les développements passés se sont cristallines. Aujourd'hui, les domaines d'applications visés pour ces matériaux sont beaucoup plus vastes.

La structure cristallographique des spinelles de formule générale AB_2O_4 possède des cations occupant des sites tétraédriques A et octaédriques B. Il existe environ 300 composés à structure spinelles possédant des ions de métal de transition ont souvent des propriétés magnétiques intéressantes [2].

Il existe de nombreuses voies d'élaboration des couches minces que l'on peut classer en voies physiques et voies chimiques. Les différentes techniques de dépôt des couches minces sont les méthodes d'évaporation, la pulvérisation et le processus sol-gel. Ce dernier est connu comme étant l'une des méthodes d'élaboration des couches minces les plus simples et parmi les performantes en terme de qualité de couches et de son moindre cout de revient [3].

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à la synthèse du matériau ($SrMn_2O_4$), puis en passant à l'élaboration des films minces de $SrMn_2O_4$ non dopé et dopé Cd en utilisant la technique de trempage-tirage (Dip-coating). Après avoir élaborés ces films minces, on passe à la caractérisation de ces films ; afin de déterminer le gap optique, la porosité et l'indice de réfraction, d'identifier la structure, de connaître les types de liaisons et de déterminer les valeurs des conductivités électriques du matériau utilisé dans ce travail pour développer nos films par différents matériaux répondant aux exigences optoélectroniques.

INTRODUCTION GENERALE

La répartition de notre travail se déroulera comme suit :

- Une introduction.
- Dans le premier chapitre, nous faisons un rappel du contexte et une description des propriétés des spinelles et les propriétés du dopant Cd.
- Le deuxième chapitre décrit le procédé Sol-gel.
- Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration des couches minces et les différentes techniques de caractérisation.
- Finalement le dernier chapitre présente les résultats obtenus et leurs discussions.

Bibliographie de l'introduction :

[1] : L. Jérôme, nouveau matériau sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(A.A_4')(B)O_3$. thèse de doctorat, Université de Limoges. 2017.

[2] : Benzina, Romoussa – mémoire de master, Université de Beskera.

[3] : Chibani. A et Taïbi. N, élaboration et caractérisation des couches minces de dioxyde de chrome dopées et non dopées par la voie sol-gel. Mémoire de master, Université de Tiaret.

CHAPITRE I

I.1. Description de la structure spinelle :

I.1.1. Historique

La première description a été réalisée en 1546 par **Georgius Agricola**, le nom dérive du latin {SPINA} signifiant épine en allusion à ses cristaux pointus à arêtes très nettes, Les premiers spinelles provenaient principalement du Sri Lanka, Certains rares spinelles du Sri Lanka peuvent avoir un changement de couleur allant du bleu violace au pourpre.

La **Figure I.1** montre les cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche c'est-à-dire dans leur état brut.



Figure I.1. Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche.

I.1.2. Les catégories de spinelles

Les spinelles de formule générale AB_2O_4 où **A** désigne un cation divalent et **B** un cation trivalent, tirent leur nom du minéral ($MgAl_2O_4$). Il existe à ce jour une centaine de composés synthétiques ayant une structure spinelle AB_2X_4 , la plupart étant des oxydes ($X=O$), mais il y a d'autres familles de spinelles telles que les sulfures ou les sélénures ($X=S, Se$).

A^{2+} : cation divalent comme Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn.

B^{3+} : cation trivalent comme Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

X : O, S, Se.

Les trois catégories de spinelles sont définies par la nature du cation (B^{3+}). Il existe la série de spinelle alumineux (Al^{3+}), des ferrifères (Fe^{3+}) et des chromites (Cr^{3+}), ces catégories

sont indiquées dans le tableau I.1. [1]

Spinelles alumineux	Spinelles ferrites	Spinelles chromites
Spinnelle($MgAl_2O_4$)	Magnétite ($FeFe_2O_4$)	Chromite($FeCr_2O_4$)
Hercynite ($FeAl_2O_4$)	Magnésioferrite ($MgFe_2O_4$)	Magnésiochromit ($MgCr_2O_4$)
Gahnite ($ZnAl_2O_4$)	Jacobsite ($MnFe_2O_4$)	Manganochromite ($MnCr_2O_4$)
Galaxite ($MnAl_2O_4$)	Franklinite ($ZnFe_2O_4$)	Zinc chromite ($ZnCr_2O_4$)

Tableau I.1. Les trois catégories des spinelles.

I.1.3. La structure cristalline des spinelles

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa (1915) une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs, désigne au départ la structure cristalline du minéral de formule brute $MgAl_2O_4$ et par analogie les composés de formule générale AB_2O_4 .

Dans les oxydes de structure spinelle les anions O^{2-} de rayon relativement élevés par rapport à celui des cations entrant dans la composition du spinelle, forment un réseau cubique à face centrées, définissant deux types de sites interstitiels, des sites tétraédriques et des sites octaédriques. Les sites tétraédriques sont généralement désignés par la notation (A), et les sites octaédriques par la notation (B). Dans le site (A), le cation est entouré par quatre ions d'oxygène, tandis que dans le site (B) le cation est entouré par six ions oxygène.

La maille primitive (figure I.2) du réseau contient huit cubes d'arrêt ($a/2$) et possède ainsi 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés et 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés.

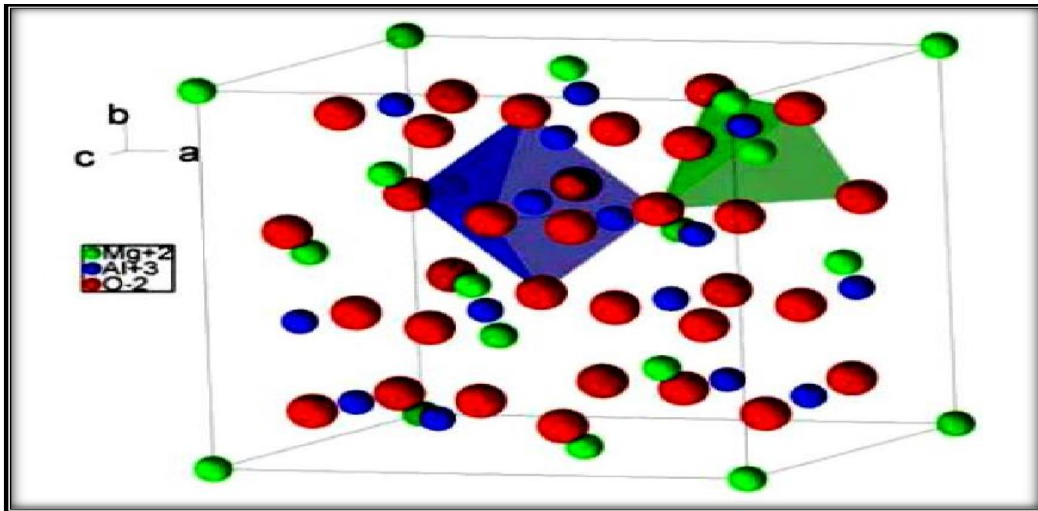


Figure I.2. Représentation de la structure spinelle $MgAl_2O_4$.

Pour bien illustrer la structure, on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, d'arêtes $\frac{a}{2}$, appelés octants (figure I.3). La figure I.3 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents.

Les anions oxygènes ont positionnés de la même façon dans tous les octants, ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $\frac{a}{4}$.

Les sites (A) occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Ainsi les sites tétraédriques forment dans la maille cubique.

Deux sous réseaux cubiques à face centrées d'arête a sont traduits l'un par rapport à l'autre de $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ le long de la direction [111].

Les sites (B) occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant du quart des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $\frac{a}{4}$. [2]

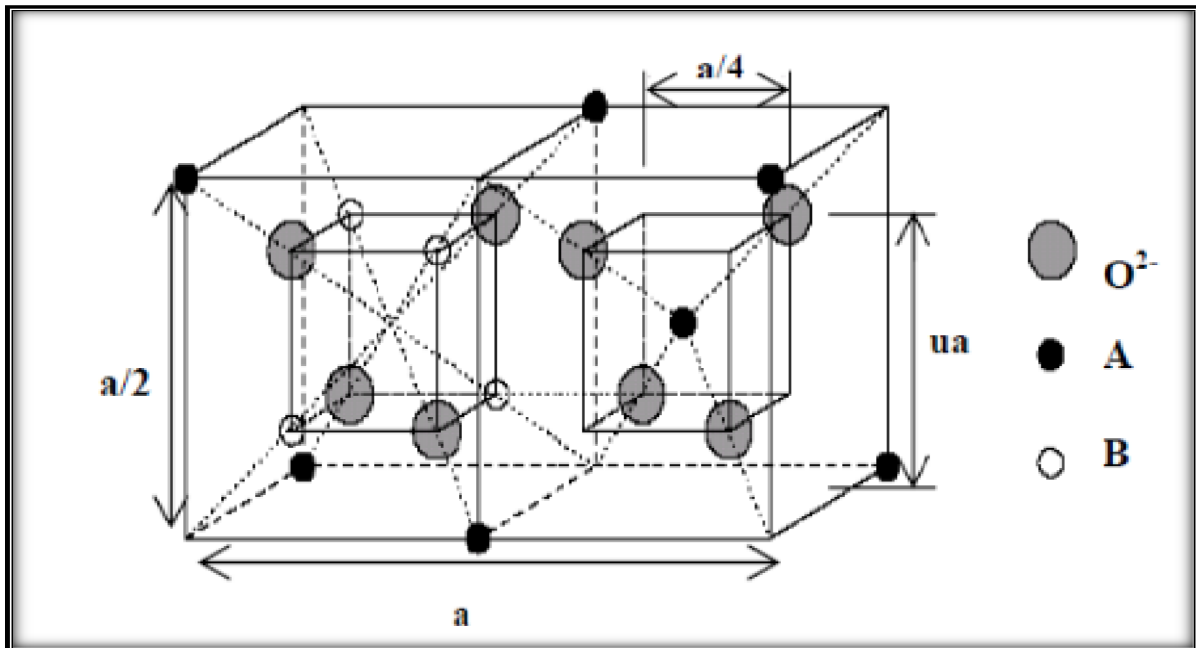


Figure I.3. Représentation de deux cubes adjacents d'arête $\frac{a}{2}$.

I.2. Dopage de SrMn_2O_4

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

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

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial. [3]

Notre travail est basé sur la synthèse, l'élaboration et la caractérisation des couches minces de spinelle SrMn_2O_4 dopé Cd.

I.3. Présentation du Cadmium :

Le cadmium est l'élément chimique de numéro atomique 48, de symbole Cd. Le corps simple cadmium est un métal.

Un alliage contenant du cadmium ou un objet recouvert d'une fine couche de cadmium (métal) est dit cadmié.

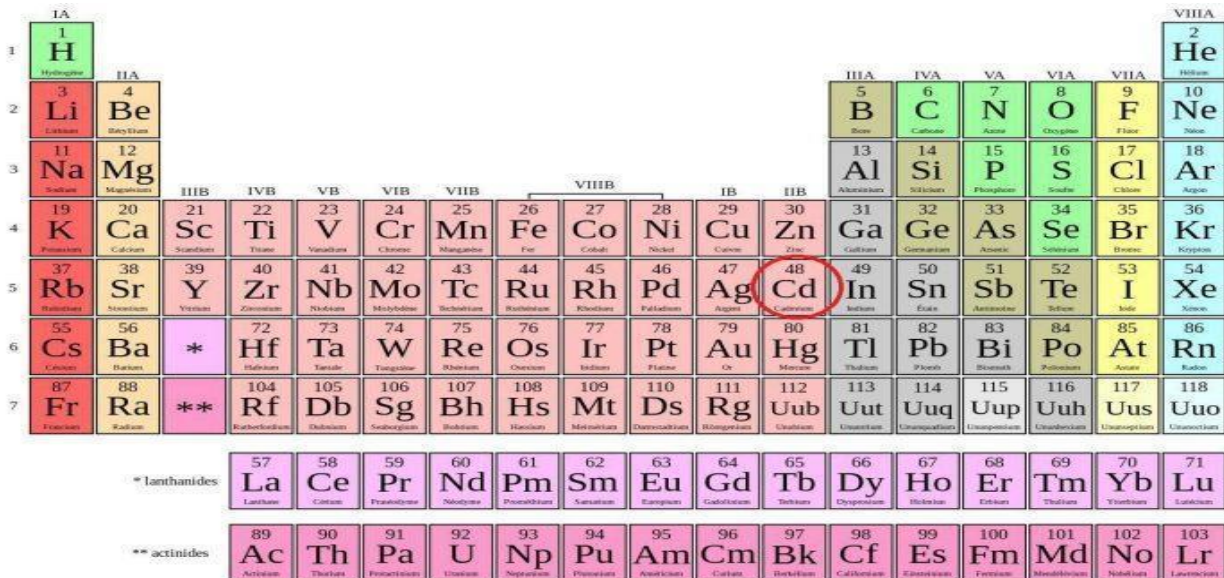


Figure I.4. L'emplacement du Cadmium dans le tableau périodique des éléments.

I.3.1 Les propriétés du Cadmium

Informations générales	
Symbole	Cd
Nom	Cadmium
Numéro atomique	48
Groupe	12
Période	5e Période
Bloc	Bloc d
Famille d'éléments	métal pauvre ou métal de transition
configuration électronique	[Kr] 4d10 5s2

Propriétés atomiques de l'élément	
Masse atomique	112,414 ± 0,004 u
Rayon atomique (calc)	155 pm (161 pm)
Rayon de covalence	144 ± 9 pm ²
Rayon de van der Waals	158 pm
État d'oxydation	2
Électronégativité (Pauling)	1,69
Oxyde	base faible

Tableau I.2. Information générale du cadmium

I.3.1.a. Les propriétés physique du Cadmium

Le corps simple cadmium est un métal blanc argent brillant, légèrement bleuté, tendre et mou, très malléable et ductile, avec un éclat blanc d'étain. Il est plus mou que le zinc et l'étain. Son réseau hexagonal compact est déformé par allongement, expliquant une anisotropie des propriétés cristallines. Le métal cadmium se courbe facilement, il crisse à la flexion. Il graisse les limes. Frotté sur le papier, il laisse une trace grise.

Il est ductile (capacité à l'étirement), malléable (capacité à la mise en forme) et résiste à la corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux. C'est pourquoi il est employé dans les revêtements galvanoplastiques, par exemple le cadmiage des aciers pour la protection en milieu eau de mer. C'est ainsi un métal d'électro-galvanisation, le revêtement protecteur de l'acier pouvant être un dépôt par voie électrolytique.

I.3.1.b. Les propriétés chimique du Cadmium

Le cadmium est chalcophile. Il réagit directement avec le corps simple soufre. Le test classique est la précipitation du sulfure de cadmium jaune par le gaz sulfure d'hydrogène ou divers autres sulfures alcalins [4].

Propriétés physique du Cadmium	
État ordinaire	Solide
Masse volumique	8,69 g·cm ⁻³ (20 °C)
Système cristallin	Hexagonal compact
Dureté	2
Couleur	Gris argenté métallique
Point de fusion	321,07 °C
Point d'ébullition	767 °C
Énergie de fusion	6,192 kJ·mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	99,87 kJ·mol ⁻¹ (1 am, 767 °C) ¹
Volume molaire	13,00×10 ⁻³ m ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	14,8 Pa
Vitesse du son	2 310 m·s ⁻¹ à 20 °C
Chaleur massique	233 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
Conductivité électrique	13,8×10 ⁶ S·m ⁻¹
Conductivité thermique	96,8 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Solubilité	sol dans HCl

Tableau I.3. Les propriétés physiques du cadmium

I.3.2. Utilisation du Cadmium

Le cadmium est utilisé également dans la fabrication d'accumulateurs d'énergies comme les batteries ou les piles rechargeables. Grâce à sa résistance à la corrosion, il est utilisé en aéronautique dans le rôle de protecteur des métaux ferreux. Dans certains alliages (cadmium et or par exemple) il permet d'obtenir des métaux à mémoire de forme qui ont des propriétés

incassables et peuvent être utilisées au quotidien pour des règles incassables, des branches de lunettes ou encore dans l'industrie pour les tuyaux des centrales nucléaires par exemple.

Le cadmium est un élément hautement écotoxique. Il est néfaste pour les animaux, les végétaux, mais aussi les milieux aquatiques. On le retrouve dans l'environnement à cause des produits de traitement, des engrais et des boues d'épandage véhiculés par l'agriculture intensive.[5]

I.3.3. La structure du cadmium

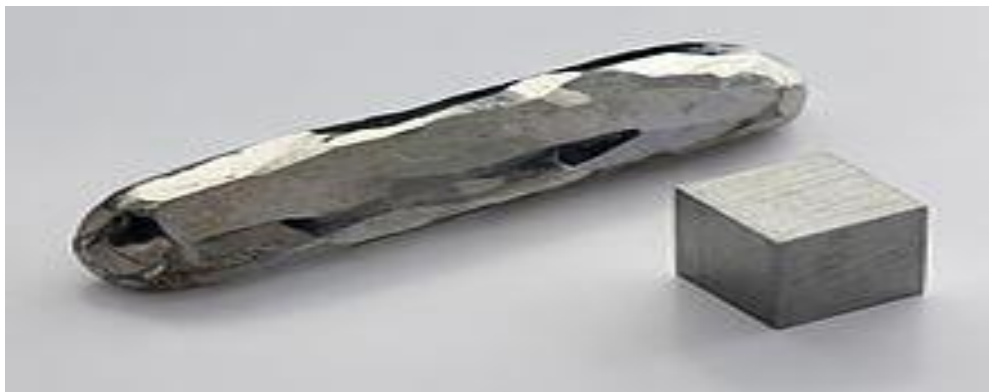


Figure I.5. Cristal et cube de Cadmium pur

Le Cadmium se cristallise dans une structure hexagonal, dont les paramètres de maille sont : $a=2.979\text{\AA}$ et $c=5.618\text{\AA}$ [6]

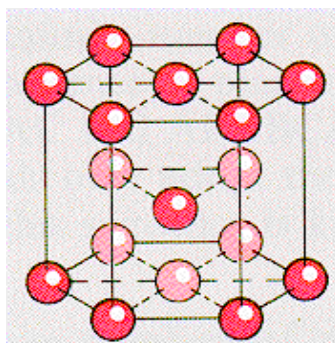


Figure I.6. Structure cristalline du Cadmium.

Bibliographie du chapitre I :

[1] : A.benaoued, étude des propriétés électronique et optique des matériaux de groupe spinelle (galaxite), université de Mostaganem 2018.

[2] : S.Sadia, élaboration et caractérisation des films minces d'oxyde spinelle $MgCr_2O_4$ dopés et non dopés Ti par Dip-Coating, mémoire de master, université Ibn-Khaldoun-2020.

[3]: Gulino, A.Dapporto, P, Rossi, P.Fragalà, I anovel self-generating liquid MOCVD precursor for Co_3O_4 THIN FILMS. CHEMISTRY OF MAERIALS, 15(20); 37483752(2003).

[4]: David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90^e éd., 2804 p., Relié (ISBN 978-1-420-09084-0).

[5]:<http://www.superprof.fr/resources/>.

[6] : <http://www.techno-science.net>, cadmium, définitions et explications.

CHAPITRE II

Pour atteindre l'objectif fixé au début de ce travail, on doit d'abord choisir une méthode parmi les nombreuses méthodes d'élaboration.

II.1. Introduction :

L'intérêt porté aux propriétés des matériaux a entraîné le développement d'une grande variété de méthode pour leur préparation. La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé. A l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisant les méthodes ne nécessitant pas de haute température.

Il y a plusieurs méthodes de synthèse parmi lesquelles :

- Méthode céramique.
- Méthode sol-gel.
- Méthode hydrothermale.
- Méthode du précurseur.
- Synthèse micro-ondes.[1]

II.2. Procédé Sol-gel :

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

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.

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.^[2]

II.2.1. Généralités :

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». L'originalité du procédé sol-gel réside dans l'obtention, à basse température d'un matériau ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un matériau solide par traitement thermique ultérieur.

L'idée de base du procédé sol-gel ; qui est l'abréviation de *Solution-gélification* consiste à hydrolyser grâce à l'humidité de l'air un précurseur de la solution, afin d'obtenir un sol (suspension de petites macromolécules de taille inférieure à 10 nm). Le gel (solide amorphe élastoplastique, formé par un réseau réticulé tridimensionnel) est obtenu par polymérisation du sol. Un prétraitement thermique de séchage à une température voisine de 100°C, suivi d'un recuit thermique à une température appropriée, permet de densifier ce gel conduisant ainsi à un matériau solide.

De nos jours, les procédés de synthèses par la voie sol-gel désignant un nouveau type d'élaboration de matériau en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel, tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire.

Le premier brevet Sol-gel a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs d'automobiles. Plusieurs autres brevets ont suivi pour la

production d'autres produits, en particulier des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques. L'intérêt scientifique a été beaucoup plus tardif et le premier congrès international (Glass and Glass Ceramics from Gels) ne s'est tenu qu'en 1981 à Padoue (ITALIE). Depuis, les progrès ont été rapides et le procédé Sol-gel s'est étendu à d'autres domaines : les céramiques, les matériaux hybrides ou organo-minéraux et même depuis peu aux biomatériaux.

Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux. [3]

II.2.2.Principe du procédé sol-gel :

Le procédé sol-gel est un processus de polymérisation analogue à la polymérisation organique, en partant de précurseurs moléculaires en solution, on aboutit à un réseau d'oxyde via des réactions d'hydrolyse-condensation. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé « sol-gel ». Ces réactions s'effectuent en majorité à température ambiante ou modérée.

A cette étape, il convient de définir les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel :

- Un **sol** est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000nm) au sein d'un liquide. Ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension et sont principalement soumis aux forces d'interaction de Vander Walls et électrostatiques.
- Un **gel** correspond à un réseau tridimensionnel interconnecté au sein du quelle solvant est piégé dans des pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « gel colloïdal » tandis que s'il est constitué de macromolécules, on parle de « gel polymérique ».

La transition du sol vers le gel peut donc s'effectuer soit en déstabilisant une solution colloïdale ou en retirant le solvant (apparition du phénomène d'agrégation), soit en initiant une réaction de polymérisation au sein de cette solution. Le passage par ces états intermédiaires sol et gel permet de mettre en forme le matériau final selon l'application à laquelle on le destine : poudres, fibres, films minces ou encore matériaux massifs. [4]

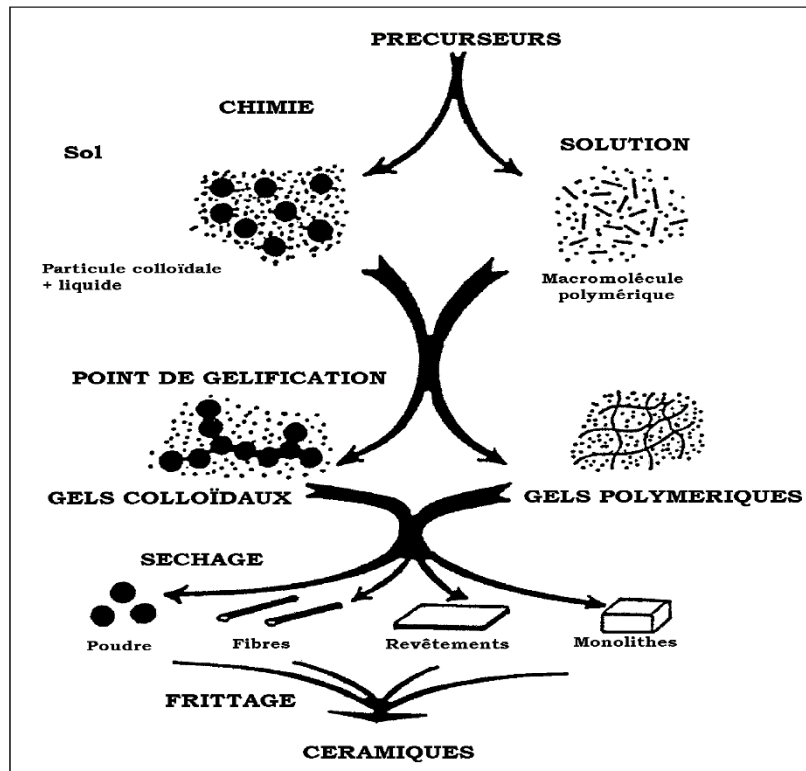


Figure II.1. Schéma représentant les différentes étapes du procédé Sol-gel

II.3.Principe physico-chimique :

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution. [5]

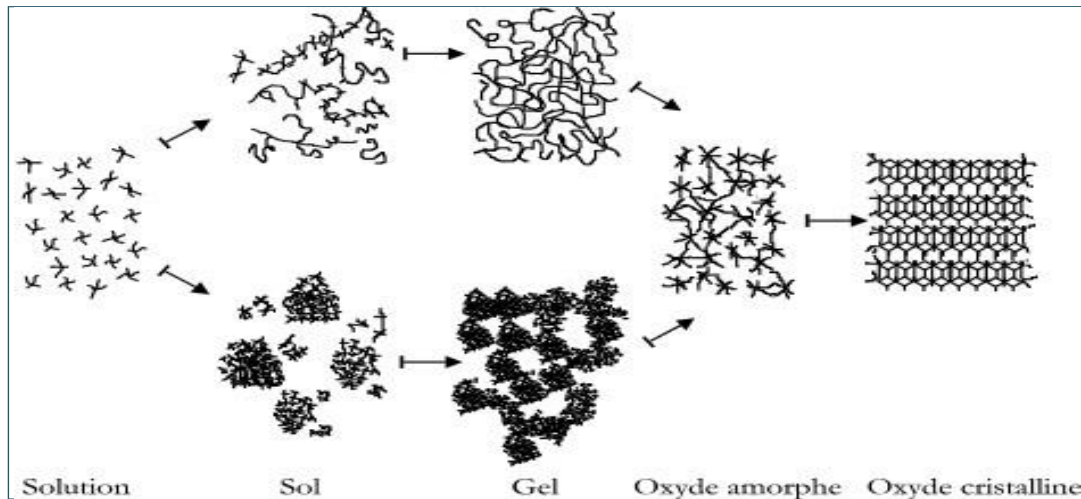


Figure II.2. Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Westin [9]

II.4. Les précurseurs :

Les précurseurs constituant « le sol » peuvent être de deux natures : les alcoxydes métalliques et les sels inorganiques.

Les alcoxydes métalliques sont la classe de précurseurs la plus utilisée, car leur réactivité peut être sur un large intervalle par le choix de leur coordinat (groupe organique attaché à l'atome métallique). Les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne le métal, n le nombre de coordinations et R un radical organique de type alcyl C_nH_{2n+1} . [6]

Pour la préparation d'oxydes les principales caractéristiques des alcoxydes sont :

- La possibilité d'une pureté élevée.
- Une bonne stabilité thermodynamique.
- Une solubilité élevée (grande variété de solvants, grand domaine de dilution).
- Un groupement OR labile : modulation de la sphère de coordination.
- Une hydrolyse aisée. [7]

II.4.1. Solution à base d'un précurseur inorganique :

On utilise une solution aqueuse d'un sel minéral (chlorure, nitrate, oxychlorure), cette voie est plus chère mais difficile à contrôler c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Elle consiste à disperser des cations métalliques dans une solution aqueuse afin que ses derniers

s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques. [8]

II.4.2 Solution à base d'un précurseur organique :

Obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dispersés dans des solutions organiques (généralement l'alcool pare de l'alcoxyde). Cette voie est relativement couteuse mais permet de contrôler assez facile de la granulométrie. L'hydrolyse consiste à remplacer les ligands alcoxydes (-OR) par des ligands hydroxyles (-OH). Les réactions de condensation des ligands hydroxyles produisent des oligomères ou des polymères composés de liaisons de M-O-M. les alcoxydes métalliques doivent d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques. [9]

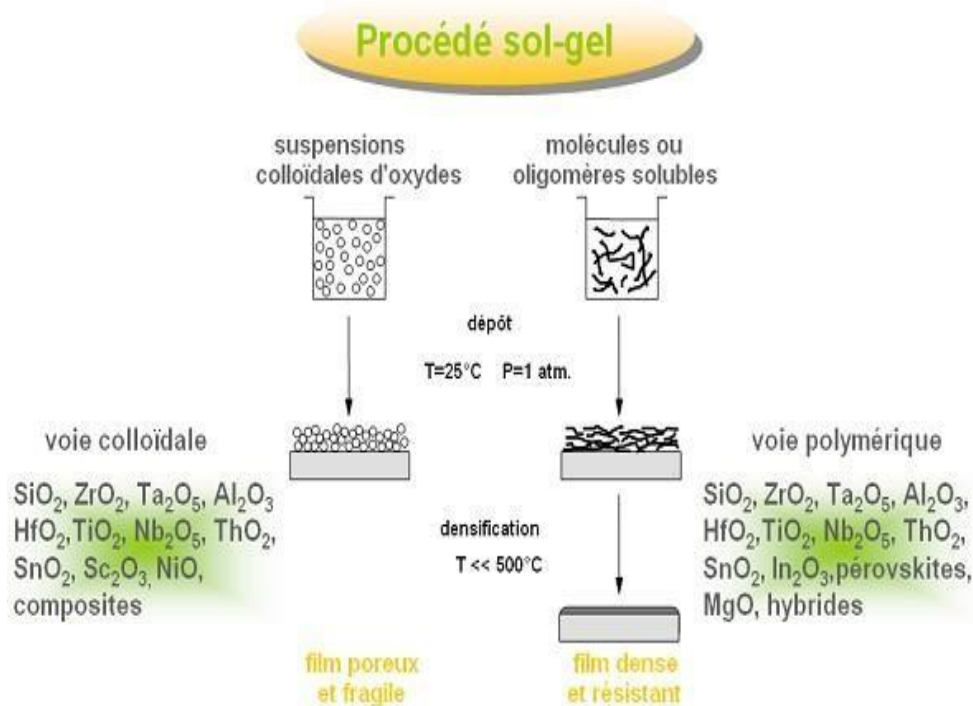


Figure II.3. Le procédé sol-gel

II.5. Mécanismes réactionnels :

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé sol-gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

II.5.1. L'hydrolyse : (action d'eau)

C'est la première réaction sur le groupement alcoxy de précurseur. Pour que les alcoxydes puissent être condensés à température ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles -OH. Il se schématise par la réaction suivante : [8]

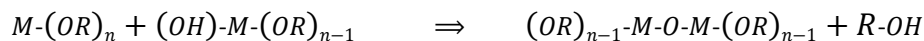


L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand -OH à un ligand -OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. La réaction d'hydrolyse est fortement accélérée par l'ajoute d'un catalyseur acide ou basique. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation.

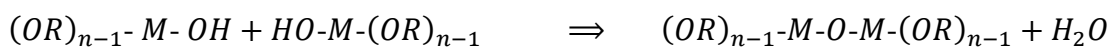
II.5.2. La condensation (Formation d'un réseau covalent) :

La seconde étape est la condensation, dans cette phase, les produits hydrolysés conduisent à la gélification du système. La condensation consiste en la conversion des fonctions hydroxy (M-OH) ou rarement alcoxy (M-OR) en espèces M-O-M. La réaction de condensation peut avoir lieu entre les différents groupements. La condensation des groupes M-OH entre eux a pour conséquence l'expulsion d'eau H-OH, tandis que la condensation de groupes M-OH avec des groupes non hydrolysés restants M-OR libère des groupements alcools R-OH. Deux étapes de réactions peuvent succéder à l'hydrolyse pendant lesquelles des liaisons se forment et le réseau commence à croître, ces étapes se présentent comme suit : [8]

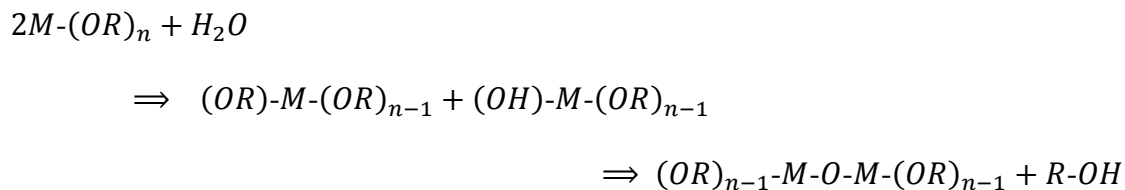
1) Réaction de déalcoolisation



2) Réaction de déshydratation



Mattox résume ces différentes étapes aux réactions [10]



Ces mécanismes dépendent naturellement de la concentration en catalyseur et des contraintes stériques inhérentes à la nature de l'alcoxyde. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition Sol-gel.

II.6. Formation du film (La transition sol-gel) :

Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide et spontanée. Les précurseurs sont rapidement concentrés à la surface du support par le drainage et l'évaporation des solvants. L'évaporation du solvant oblige les précurseurs à se rapprocher les uns des autres, augmentant ainsi les cinétiques de polymérisation. La taille des espèces évolue jusqu'à constituer un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques comprenant des pores de dimensions différentes remplis du liquide dit de synthèse : solvant, eau,...etc. Cette étape constitue la transition sol-gel.

Cette compétition entre évaporation et gélification permet le contrôle de la porosité des dépôts par ajustement des cinétiques d'évaporation (volatilité du solvant, température de séchage) et de condensation (réactivité entre espèces en solution).

Comme toutes réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeux. [11]

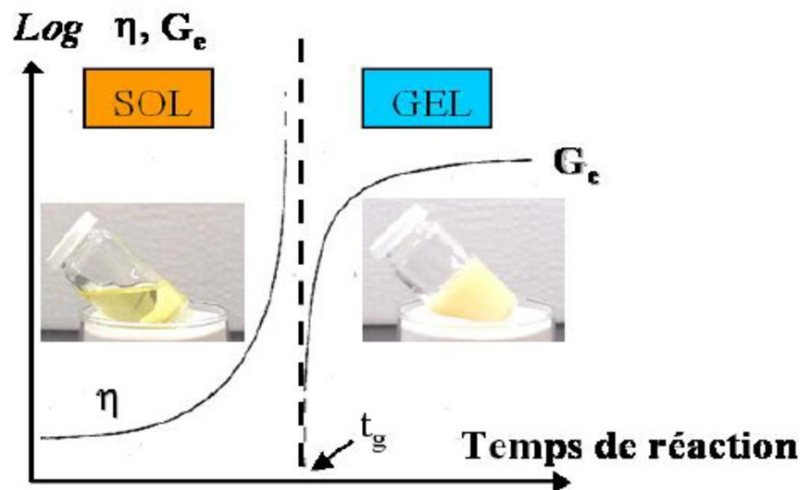


Figure II.4. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel

t_g : correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.

II.7. Paramètres influençant la cinétique des réactions :

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes, suivantes : dépôt, séchage, recuit.

Ces vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors de la mise en œuvre du procédé :

II.7.1. La température :

C'est le premier paramètre qui intervient dans toute réaction chimique, elle influence les vitesses d'hydrolyse et la condensation dès la préparation du sol, puis durant le vieillissement ou le stockage. L'élévation de la température rend les réactions plus rapides.

II.7.2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration :

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde (ou précurseur) et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. La concentration dans le sol, quant à elle, est surtout importante lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions. [12]

II.7.3. Le solvant :

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau et éventuellement un catalyseur, tout ceci dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. [3]

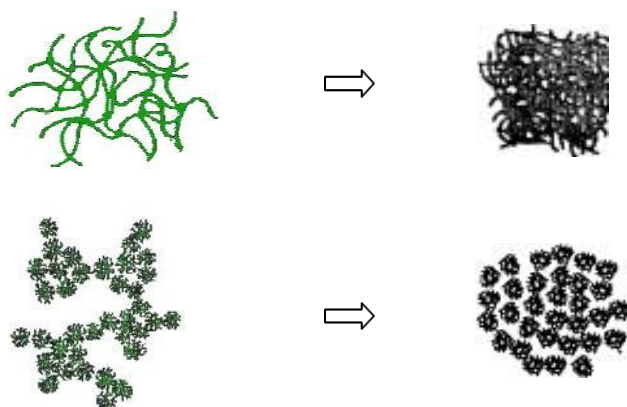


Figure II.5. Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.

II.7.4. Le PH du sol :

Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le PH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation. [13][14]

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

II.7.5. La quantité d'eau :

La proportion d'eau ajoutée au sol exerce une grande influence sur la vitesse de gélification et les caractéristiques du gel. Avec un faible nombre de molécules d'eau, le gel reste élastique à basse température et le temps de gélification est long. Dans le cas inverse, la gélification est rapide et la totalité des liaisons M-OR sont hydrolysées et se poly-condensent. On obtient alors un gel dur à forte connectivité. Le frittage à haute température entraîne un retrait important de ce gel. [15]

II.8. Le séchage :

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. L'étape suivante est un traitement thermique à basse température (20 à 200°C) qui a pour but de faire évaporer les solvants piégés dans le gel (alcool, eau) et de poursuivre les condensations entre les groupes présents dans la couche.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau Sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existant dans le matériau Sol-gel poreux. [16]

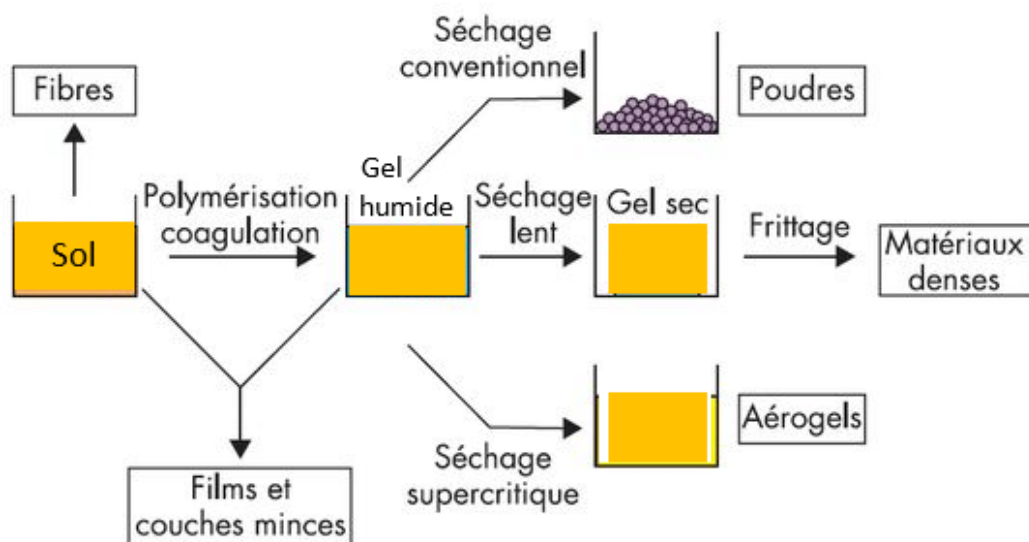


Figure II.6. Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie sol-gel

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

II.8.1. Les xérogels :

Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants.

II.8.2. Les aérogels :

L'aérogel est obtenu par condensation du sol à température ambiante et à pression atmosphérique, il est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90 % d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée. Cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevées.



Figure II.7. Structure d'un aérogel

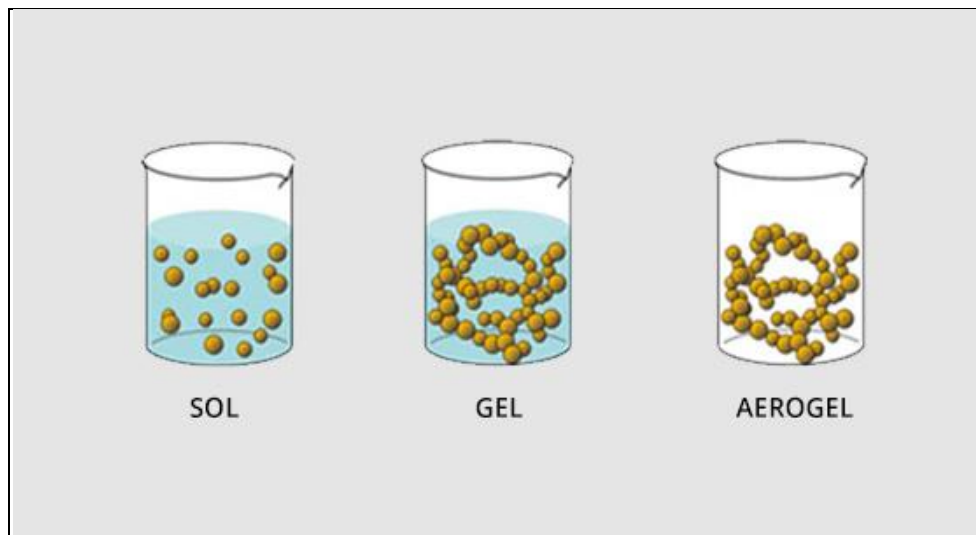


Figure II.8. Résultat de séchage aux conditions supercritiques

II.9. Les techniques de dépôts des couches minces :

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt de la solution Sol-gel en couches minces sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les techniques de mise en œuvre les plus fréquemment utilisées sont le dip-coating, le spray-pyrolyse ou le roll coating.

II.9.1.Centrifugation [Spin-coating] :

L'enduction centrifuge ou enduction par centrifugation ou dépôt à la tournette plus connue sous son nom anglais de Spin-coating. Consiste à épandre une goutte de la solution (gélifiée) sur un substrat qui tourne à vitesse élevée. La solution est versée au centre du substrat manuellement ou mécaniquement. Cette technique repose sur l'équilibre entre les forces centrifuges contrôlées par la vitesse de rotation du substrat et les forces de viscosité déterminées par la viscosité de la solution. La technique de Spin-coating est utilisé pour la fabrication de couches minces microélectroniques. La machine utilisée pour cette opération est appelée Spin Coater ou Spinner. [17][18]

La préparation d'une couche passe généralement par 4 étapes principales :

- Le dépôt de la solution sur le substrat.
- Rotation accélérée du substrat (spin-up) : cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- La rotation uniforme ou bien La rotation à vitesse constante (Spin-off) : Cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche d'une 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 de la couche déposée. [19]

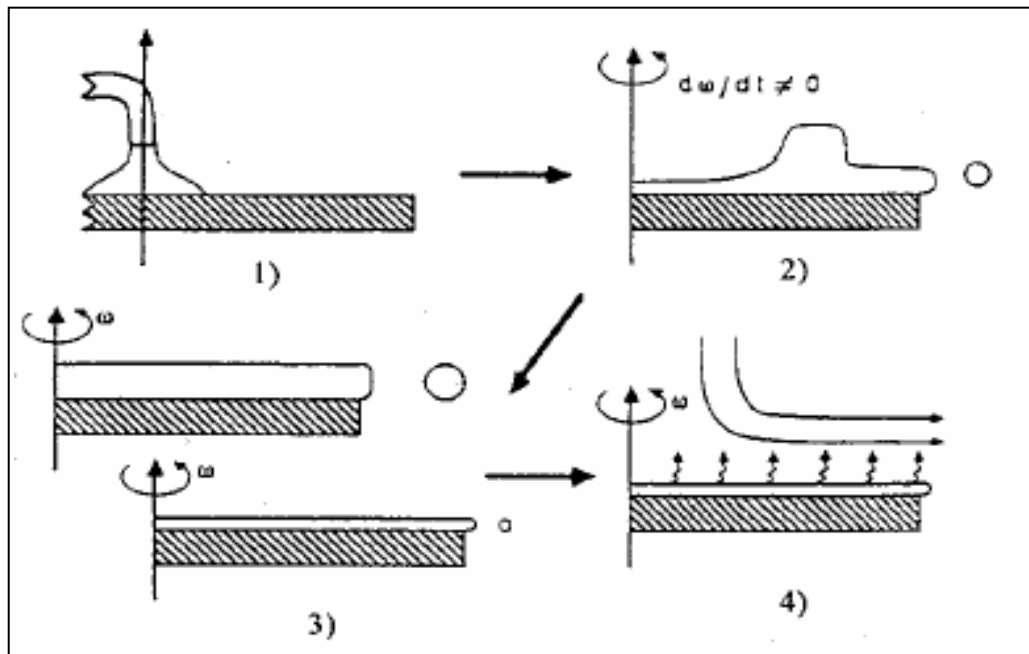


Figure II.9. Dépôt des couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating.

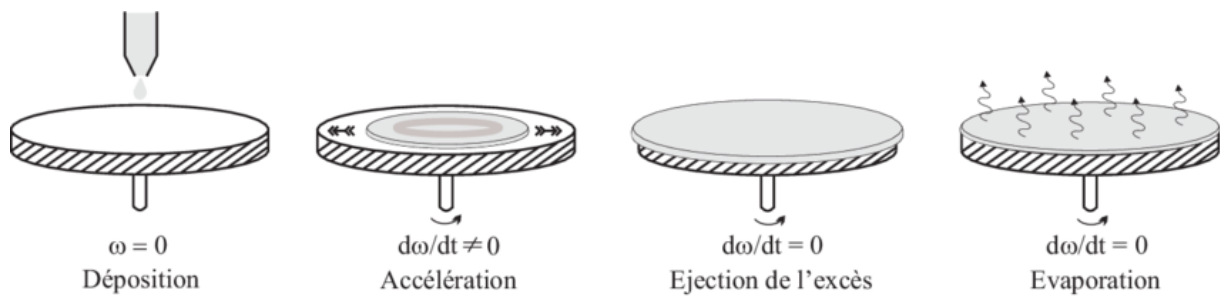


Figure II.10. Les 4 étapes de dépôt par la technique Spin-coating

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 suivante.

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

Avec :

A : Une constant 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 plus part des applications ; e est proportionnel à la racine carré 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. [20]

II.9.2.Trempage-retrait (Dip-coating) :

C'est la technique employée durant ce travail. Cette méthode est convenable pour les dépôts réalisés sur des substrats présentant une symétrie de translation.

Le principe du dip-coating est assez simple. Il repose sur l'immersion d'un substrat dans une solution, pour nous une solution sol-gel ensuite le substrat est retiré à vitesse constante dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. [21] Lors de la remontée le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est couvert d'un film uniforme. [22]

Le dip-coating passe par 3 étapes importantes :

- L'immersion : a peu d'influence sur le processus.
- L'extraction et déposition : en tirant le substrat à une vitesse constante.
- L'évaporation : juste après le dépôt et avant le traitement thermique une grande partie du solvant s'est évaporée.

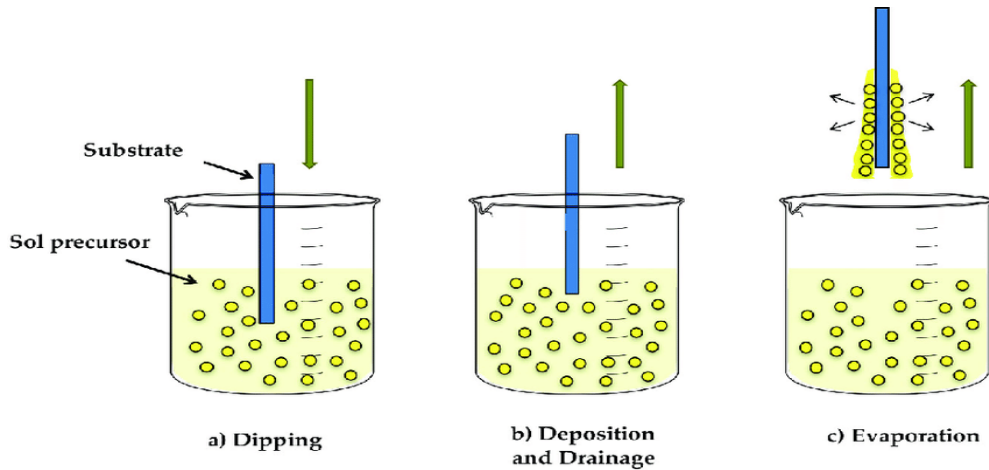


Figure II.11. Schéma de principe du trempage-retrait.

Le dispositif utilisé est composé d'un b cher contenant la solution à déposer ; le câble relié à un moteur est utilisé pour introduire le substrat dans la solution et le retirer à une vitesse constante. La bonne qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et de la stabilité du b cher car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt.

La plus légère perturbation pendant cette étape va provoquer des sites horizontales sur le film lié à des micro-vagues au niveau de liquide. [23]

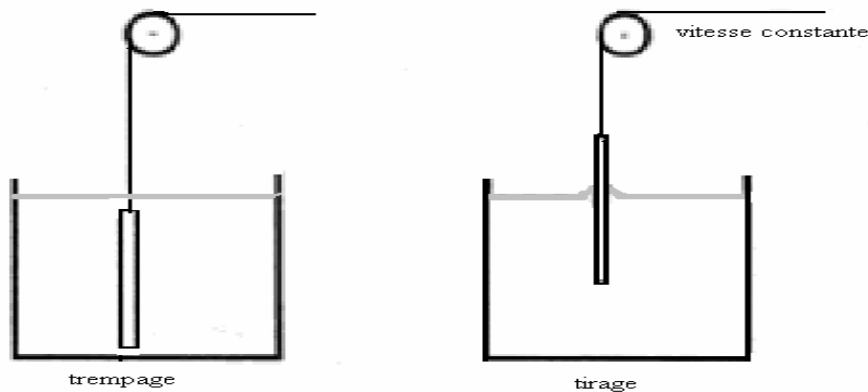


Figure II.12. Dépôt de couches minces par trempage-tirage : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.

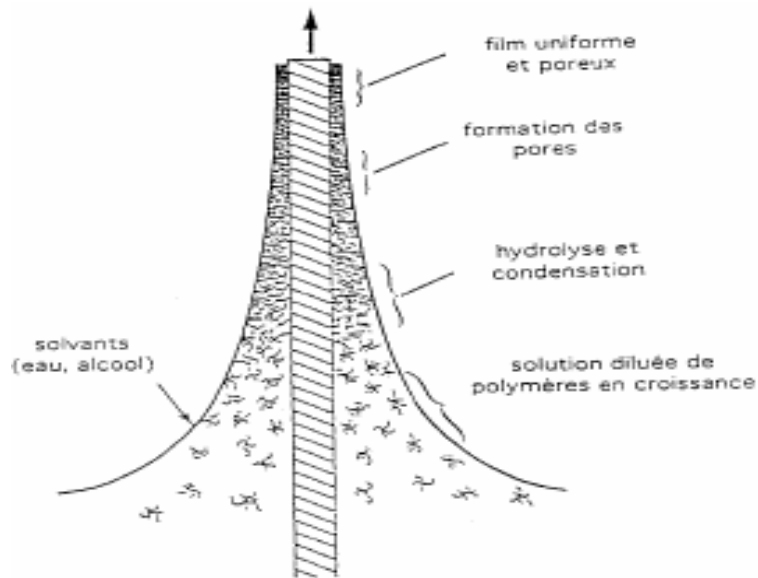


Figure II.13. Schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage-tirage.

II.10. Avantages et inconvénients :

L'analyse de la littérature montre qu'il n'existe pas de procédés universels et que tous offrent leurs avantages et leurs inconvénients. On peut néanmoins tenter de citer les différents avantages et inconvénients de la méthode Sol-gel.

L'intérêt porté à cette technique de dépôt réside dans ses avantages tels que :

- Pureté et homogénéité de la solution initiale réalisée à base de précurseurs pouvant être de grande pureté.
- Des températures de préparation plus basses qu'avec les techniques classiques.
- Facilité d'obtention de dépôts multicouches.
- Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du dépôt du film.
- Possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.
- Dopage relativement facile.

Mais des inconvénients existent aussi, ils sont :

- Un coût élevé pour certains précurseurs.

- Manipulation de produits organiques volatiles et parfois toxiques sans précaution de base.
- Elimination non totale des résidus organiques et des groupements hydroxylés (OH, C).
- Des temps de l'élaboration assez longs s'il on désire une haute qualité du matériau final.
- Nécessité de contrôler précisément l'état de surface du substrat. [24]

Bibliographie du chapitre II :

- [1] : E.Moor, Les Leysmart, Introduction de la chimie du solide, (1997).
- [2] : [http://rescoll.fr2009/04.Dossier technique ; le procédé sol-gel- Rescoll ; PDF.](http://rescoll.fr2009/04.Dossier%20technique%20le%20proc%C3%A9d%C3%A9%20sol-gel-Rescoll.pdf)
- [3] : Mémoire Magister Etude des propriétés physico-chimique des oxydes de titane ; [http://Library.crti.dz.](http://Library.crti.dz)
- [4] : <http://tel.archives.ouvertes.fr>; Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux.Pdf.Thèse par Audrey Potdevin commend 5 juin 2007.
- [5] : Elaboration d'un nano matériau méso poreux de type NANORODS à base de dioxyde de titane(TiO_2) et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photo catalique des polluants organiques (PCP, MO, CV) OUCHEFOUN Moussa, université Annaba 200J.Lao.
- [6] : R.C.Mehrotra. Journal of non cristallines solides 121(1990)1-6.
- [7] : K.Tawous ;Couches minces de SnO_2 nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leur cristallisation mémoire de Magistère physique de solide ; université de Setif.2007.
- [8] : A. Mourad ; Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium obtenue par voie sol-gel. Thèse de Majisère.2010.
- [9] : D. GALLAGHER and T.A. Ring : Sol-gel processing of ceramic films, Chimia 43, 298(1989).
- [10] :D.M. Mattax. Thin Solid Films 204(1991)25.
- [11],[12] : C.Sanchez, J.Livage, M.Henry and F.Babonneau ;J of non-crystalline solids 65(1988)100.
- [13] :E.J.A Pope and J.D. Machenzie.J; of non-crystalline solids 87,(1986)185.
- [14] : E.J.A Pope and J.D. Machenzie.J; of non-crystalline solids 87,(1986)185.C.Sanchez, J.Livage, M.Henry, Prog. Solids St.Chem 18(1988)269.

- [15] : J. Phallipou and JC Droguet , Sol-Gel Science and Technology: Topic in Fundamental Research and Applications Vol.1.
- [16] : L'université de science et technologies de Lille –Elise Berrier -13 Décembre 2005.
- [17] : <http://tel.archives.ouvertes.fr>. Enduction- centrifuge.
- [18] : J. Porque. Thèse de l'université Montpellier 2 (1998).
- [19] : C.J.Brinker, A.J.Hurd, G.C.Frye, P.R.Shunk et C.S.Ashloy, J.Ceram. Soc. Japan 99(1991)862.
- [20] : D. Meyerhofer. J. of Appl. Phys.49 (1978)3993.
- [21] : M. Mickael Boudot, Thèse doctorat. Elaboration et caractérisation d'un vernis antireflet sol-gel innovant pour application dans les systèmes d'écran en aéronautique. Page 18.
- [22] : C.J.Brinker and G.W.Scherer sol-gel Science Academic Press. San Diego 1990).
- [23] : M. Bahtat, J. Mugnier, L. Lon, C. Bovier, J. Serughetti, M. Gene, J. Optics p23, 215 (1992).
- [24] : Kacel Tawous. Mémoire Magistère physique de solide, couches minces de SnO₂ nanocristalline obtenue par sol-gel et étude des conditions de leur cristallisation. (2007).

CHAPITRE III

CHAPITRE III Elaboration des couches minces de SrMn₂O₄ et techniques de caractérisation

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des couches minces de SrMn₂O₄ obtenues par la voie sol-gel.

Nous décrivons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces de SrMn₂O₄ à partir d'un alcoxyde organométallique par voie Sol-gel. Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

III.1. Elaboration des couches minces :

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'obtention de couches minces de SrMn₂O₄ sur un substrat en verre, de bonne qualité par la méthode Sol-gel en utilisant la technique trempage-tirage (ou dip-coating).



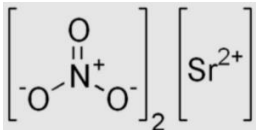
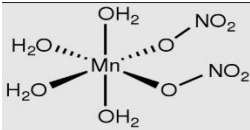
 <p style="text-align: center;">Sr (nitrate)</p>	 <p style="text-align: center;">Mn (nitrate)</p>
<p>Formule : (Sr(NO₃)₂)</p> <p>Masse molaire : 211.63 g/mol</p> <p>Masse volumique : 2.99 g/cm³</p> <p>Température de fusion : 570°C</p> <p>Solubilité : 80.2g/100ml dans l'eau à 25°C</p> <div style="text-align: center;">  </div>	<p>Formule : (Mn(NO₃)₂)</p> <p>Masse molaire : 178.95 g/mol</p> <p>Masse volumique : 1.536 g/cm³</p> <p>Température de fusion : 37°C</p> <p>Solubilité : 118g/100ml dans l'eau à 10°C</p> <div style="text-align: center;">  </div>

Tableau III.1. Propriété du Sr (nitrate), Mn (nitrate).

III.1.1. Préparation de la solution de trempage :

La préparation de la solution de dépôt est décrite en 2 étapes, la première est consacrée à la préparation de la solution de SrMn₂O₄ et la seconde à la préparation des solutions de dopages en Cd.

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient couches minces ou en poudre.

L'hydrolyse est réalisée grâce à l'humidité de l'air de la salle de préparation et à la température ambiante sous une agitation magnétique continue.

La solution est préparée sous une hotte aspirante. En effet certains sels peuvent être nocifs, que ce soit par la nature toxique des précurseurs chimiques ou celle des autres produits rentrant dans la composition de la solution.

Pour préparer la solution de SrMn₂O₄, on doit utiliser plusieurs solutions :

La première solution nous avons dissout une quantité de Strontium (0.53g) avec l'éthanol (25ml).

La deuxième solution nous avons dissout une quantité de manganèse (1.255g) avec l'éthanol (50 ml).

La troisième solution nous avons dissout une quantité de l'acide citrique (2.18g) avec l'éthanol (25ml).

Ses solutions sont soumises à une agitation thermique pendant 10 min.



Figures III.1. Les précurseurs utilisés pour obtenir le SrMn₂O₄

Le mélange a été agité à une température de 50 °C pendant 30 min après on a ajouté une quantité de ethylene glycol (2ml) et enlève la température à 70 °C pendant 30 min

La solution du dopant a été préparée par la dissolution des quantités appropriées de Cadmium dans l'éthanol, suivie par agitation thermique pendant 15 min. Les solutions ainsi préparées seront mélangées séparément avec la solution de SrMn₂O₄. Les mélanges obtenus ont été homogénéisés par agitation magnétique pendant 30 min à une température ambiante.

III.1.2. Détermination de la quantité de Cadmium :

Les éléments chimiques	Masse molaire (g/mol)	Masse en gramme (g)
Strontium (Sr(NO₃)₂)	211.62	0.53
Manganèse (Mn(NO₃)₂)	250.93	1.255
Cadmium (CdCl₂, H₂O)	201.32	m _{Cd}

Tableau III.2. Les quantités de poudre utilisée

➤ On calcule d'abord les quantités de matière de (Sr(NO₃)₂) et de (Mn(NO₃)₂) :

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{Sr(NO}_3)_2} \rightarrow n_{\text{Sr(NO}_3)_2} \\ M_{\text{Sr(NO}_3)_2} \rightarrow 1 \text{ mol} \end{array} \right\} \Rightarrow n_{\text{Sr(NO}_3)_2} = \frac{0.53}{211.62} \times 4 = 0.01 \text{ mol.}$$

CHAPITRE III Elaboration des couches minces de SrMn₂O₄ et techniques de caractérisation

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2} \rightarrow \\ M_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2} \rightarrow \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} n_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2} \\ 1 \text{ mol} \end{array} \right\} \Rightarrow n_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2} = \frac{1.255}{250.93} \times 4 = 0.02 \text{ mol.}$$

➤ Maintenant, nous ajoutons le premier résultat avec le second :

$$n_{\text{non dopé}} = n_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2} + n_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2} = 0.01 + 0.02 = 0.03 \text{ mol.}$$

➤ Pius, on calcule les quantités de matière qui correspond aux proportions requises, on prend un exemple pour le dopage de 1% :

$$n_{(1\%)} = n_{\text{non dopé}} \times \frac{1}{100} = 0.03 \times \frac{1}{100} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Avec même méthode pour : $\left\{ \begin{array}{l} 3\% \text{ on resulte : } n_{(3\%)} = 9 \times 10^{-4} \text{ mol.} \\ 5\% \text{ on resulte : } n_{(5\%)} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol.} \end{array} \right\}$

Donc, on peut calculer la masse de Cadmium correspondante aux 3 proportions de dopage ; on prend un exemple pour le dopage de 1% :

$$m_{\text{Cd}(1\%)} = n_{(1\%)} \times M_{\text{Cd}} = 3 \times 10^{-4} \times 201.32 = 0.06 \text{ g.}$$

Avec même méthode pour : $\left\{ \begin{array}{l} 3\% \text{ on resulte : } m_{(3\%)} = 0.18 \text{ g.} \\ 5\% \text{ on resulte : } m_{(5\%)} = 0.30 \text{ g.} \end{array} \right\}$

III.1.3. Protocole d'élaboration :

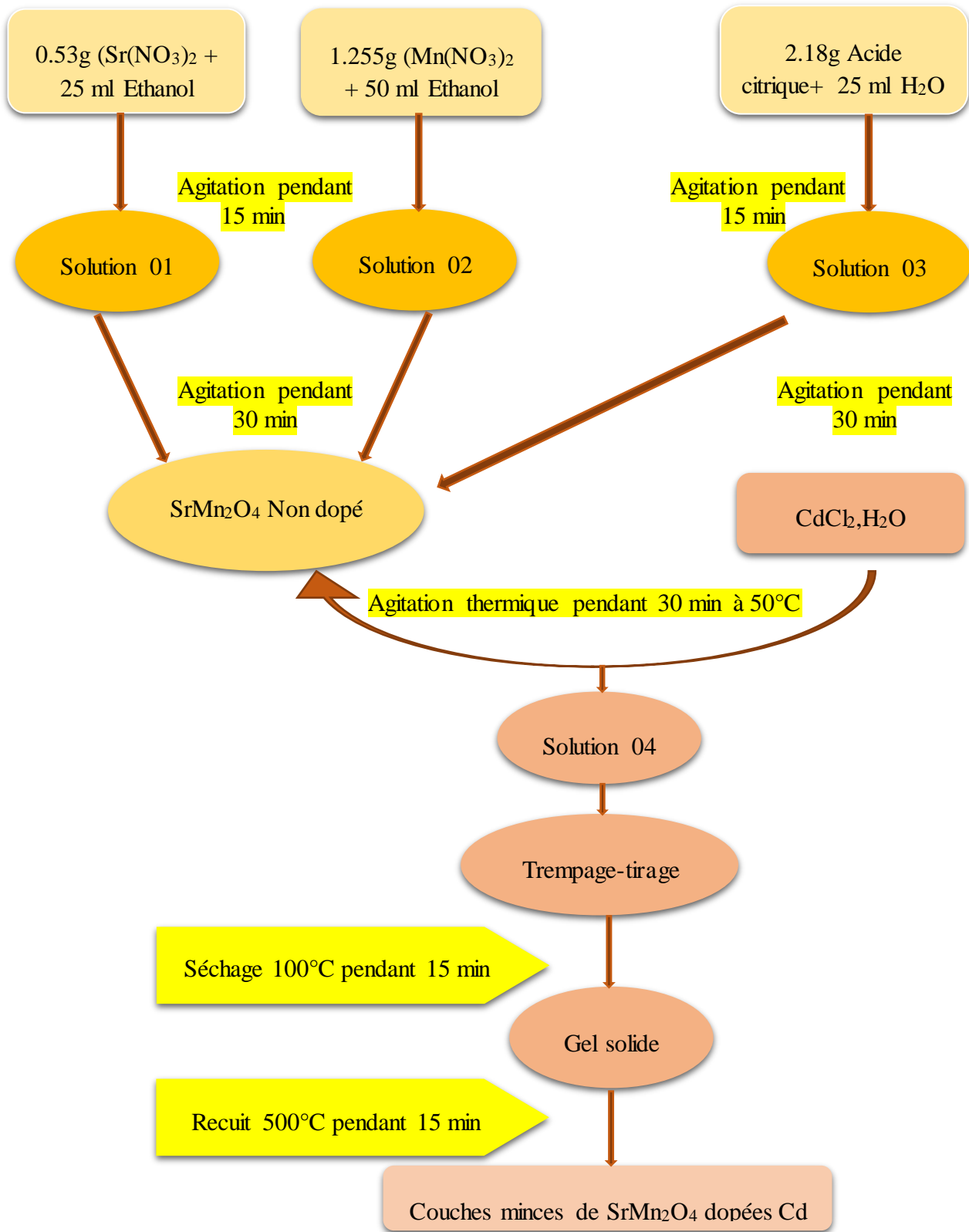


Figure III.2. Protocole d'élaboration des couches minces de SrMn₂O₄ dopées Cd.

III.1.4. Choix et préparation des substrats :

Les substrats sont des lames rectangulaires. Cette géométrie est bien adaptée au dépôt par trempage.

La nature chimique, la rugosité et la propreté de la surface du substrat sont des facteurs dont il faut tenir compte pour obtenir des films minces de qualité et avec une bonne adhérence. Il faut, bien entendu, que la mouillabilité du sol liquide sur le substrat soit bonne et que la composition chimique du substrat n'entraîne pas la contamination du film mince déposé. Ceci nous a amené à choisir les substrats en verre comme substrat dans notre étude.

III.1.4.1. Les substrats de verre :

Le verre est un matériau amorphe très utilisé dans le domaine optique mais aussi dans le domaine de la haute technologique. Ses emplois sont variés donnant lieu à une production très importante.

Les substrats sont des lames de verre industriel ; dont l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632,8 nm. Cependant leur utilisation est limitée, car leur température de ramollissement est de 500 °C. D'autre part, ces substrats s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos couches. Les lames de verre ont les dimensions suivantes : 26 x 15x1 mm.

III.1.4.2. Les substrats de Silicium :

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

III.1.3. Nettoyage des substrats :

Cette étape est très importante pour l'obtention de couches minces de bonne qualité car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à

CHAPITRE III **Elaboration des couches minces de SrMn₂O₄ et techniques de caractérisation**

la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité.

Avant de tremper les substrats dans la solution, ils sont d'abord nettoyés selon le protocole suivant :

- ✚ Les substrats coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ✚ Immersion dans un bain savonneux dans un bain à ultra-sons pendant 20 min à la température ambiante.
- ✚ Rinçage à trichloréthylène pendant 20 min.
- ✚ Rinçage à l'acétone pendant 20 min.
- ✚ Lavage dans Ethanol à température ambiante dans un bain à l'ultrason pendant 20 min.
- ✚ Rinçage avec de l'eau distillé.
- ✚ Séchage des échantillons.



Figure III.3. Nettoyage des substrats.



Figure III.4. Les nettoyants



Figure III.5. Bain ultrason

III.1.4. Dépôt des couches minces par la méthode « Dip-Coating » :

Dans cette partie, nous présentons la technique permettant l'élaboration des couches minces, Le dépôt des couches minces de SrMn₂O₄ sur un substrat en verre, par voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage « Dip-Coating » représenté sur la figure III.6.



Figure III.6. Dispositif expérimental de trempage-tirage « Dip-Coating »

Le substrat fixé à une pince est disposé au-dessus du récipient qui contient la solution. On descend le substrat à une vitesse constante (50 mm/min). Une fois le substrat immergé, on le laisse pendant 2 min pour stabiliser la surface du liquide et on le remonte à la même vitesse. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon. Les stries sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

Le travail a été effectué dans une salle propre et les paramètres environs étaient fixés, toutes les couches ont été synthétisées dans les mêmes conditions :

- + Vitesse de trempage égale à 50 mm/min.
- + Temps d'immersion : 2 min.
- + Vitesse de tirage égale à 50 mm/min.
- + Température de séchage : 100 °C.
- + Temps de séchage : 15 min.
- + Temps de recuit : 15 min.



Figure III.7. Le trempage-tirage.

III.1.5. Séchage et recuit :

Le traitement thermique s'effectue en deux étapes :

Le premier est un séchage qui correspond à la suppression des solvants les plus volatils contenus dans les pores. On chauffe l'échantillon pendant une quinzaine de minutes à 100C°.

Le séchage est suivi par un recuit dans un four pour éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau car après le séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film .Ce traitement thermique permet d'obtenir une matrice SrMn₂O₄ très pure et de densifier le film.



Figure III.8. Un four de 500°C.

III.2. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées :

Les différentes techniques d'investigation utilisées pour déterminer les propriétés structurales, optiques et électriques de nos matériaux sont brièvement décrites dans cette partie.

III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique très utilisés pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. 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'atome entraine une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite, diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Le principe sur lequel repose la diffraction des rayons X est la loi de Bragg [1]:

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

Avec :

d : La distance inter-réticulaire séparent deux plans de même famille (h, k, l).

θ : Angle de Bragg.

n : Nombre entier.

λ : La longueur d'onde du rayonnement diffracté.

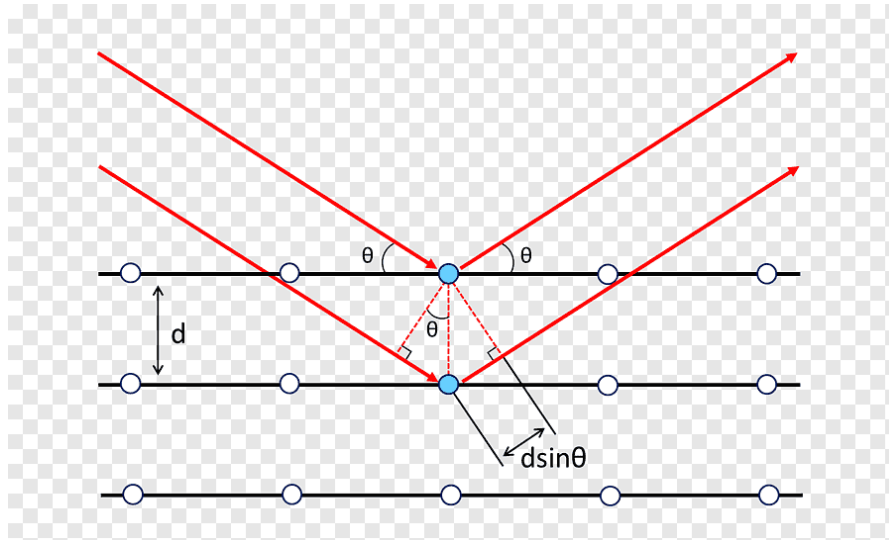


Figure III.9. Schéma illustrant la loi de Bragg.

L'équation de Bragg comporte deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres peut être arbitrairement fixe le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- ✚ θ fixe, λ variable : Méthode de Laue.
- ✚ λ fixe, θ variable : Méthode de cristal tournant ou méthode de poudre.

Notre travail est consacré à la diffraction des rayons X par poudre

La méthode des poudres consiste en l'étude de la diffraction des rayons X par des solides cristallisés à l'état de microcristaux ou poudre, orientées au hasard. Le faisceau de rayons X est monochromatique et il n'y aura diffraction que lorsque ce faisceau fait un angle θ avec une famille de plans cristallins pouvant donner lieu à diffraction. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans (hkl) donnant lieu à diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ses faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ . [2]

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 sur croit, si des superpositions de raies apparaissent. [3]



Figure III.10. Diffractomètre des rayons X

III.2.2. Spectroscopie UV-Visible:

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de la longueur d'onde dans lesquelles mesures sont faites. On peut distinguer les domaines : ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde.

La qualité optique des couches minces de SrMn₂O₄ dopées et non dopée, déposées sur des substrats transparents, ainsi que l'épaisseur de ces couches ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission. La spectrométrie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm, le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm. Elle s'applique à des groupements d'atomes (molécules, ions, polymères) qui absorbent le

rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-Visible. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon, lorsqu'une substance absorbe la lumière l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un autre niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchi par le matériau, lesquelles sont notamment responsables de la couleur des objets.

Dans le cas de matériaux déposés en couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise et réfléchi sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air.



Figure III.11. Schéma de photomètre à double faisceaux de type SHIMADZU (UV 1650PC)

Dans le cadre de notre travail, les spectres d'absorption optique des échantillons investis sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650PC) dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (III.12) consiste en une source constituée de deux lampes qui permettant un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible.

Nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine L'UV-visible. En exploitant ces courbes, il est possible de calculer l'épaisseur des films ainsi que des caractéristiques optique de la

couche mince de SrMn₂O₄ : seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption ou absorbance, largeur de la bande interdite et l'indice de réfraction. La transmittance de la couche de SrMn₂O₄ est obtenue par soustraction de la transmittance de la lame de verre vierge (faisceau de référence) de la transmittance de l'échantillon (faisceau de mesure). Pour cela on intercale sur le chemin optique du faisceau de référence une lame de verre vierge, alors que sur le chemin optique du second, faisceau on intercale la couche mince de SrMn₂O₄ sur son substrat.

Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission.

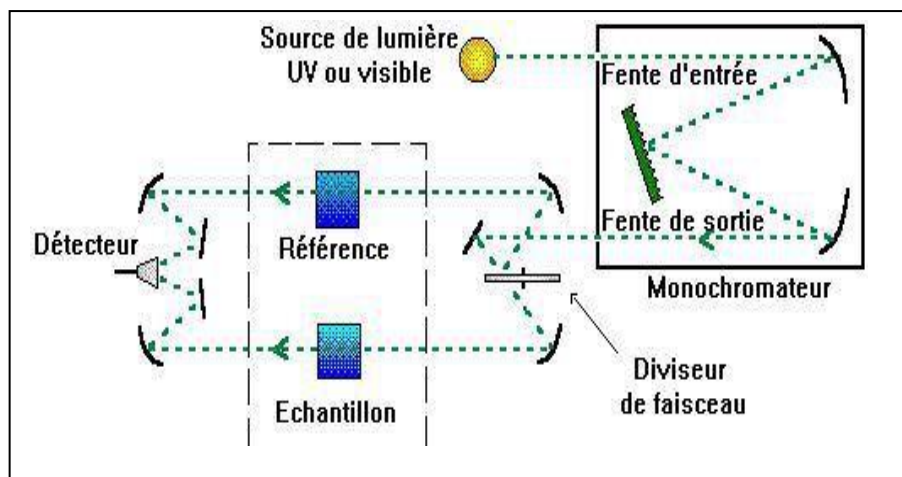


Figure III.12. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux

Les avantages de la méthode spectroscopique UV-Visible sont nombreux :

- ✚ Un large domaine d'application (chimie minérale, chimie organique, biochimie, etc...) ; 90% des analyses médicales reposent sur la spectrométrie UV-Visible.
- ✚ Une grande sensibilité : les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} à 10^{-5} et jusqu'à 10^{-6} après certaines modifications. [4]

III.2.3. Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR) :

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, l'identification des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Le FTIR s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analyse dans le domaine infrarouge entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . Pour qu'une molécule soit activée de manière significative en infrarouge, elle doit présenter un moment dipolaire permanent non nul et les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée.

L'absorption d'un photon IR est alors associée à la variation du moment dipolaire de la molécule. Cette variation peut être interpréter en terme de changement d'énergie vibrationnelle sur une mode donnée, il en résulte que seuls les modes de vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule sont observés en infrarouge.

Dans notre travail, nous avons utilisés un spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR-8400, disponible au laboratoire de génie physique -Université de Tiaret- dont la gamme spectrale est dans l'intervalle [4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}].



Figure III.13. Spectroscopie infrarouge FTIR-8400.

L'utilisation raisonnée de l'appareil nécessite cependant de savoir qu'il comporte :

- ✚ Une source IR émettant un rayonnement polychromatique.
- ✚ Un dispositif optique qui décompose le spectre du rayonnement incident, l'ensemble des fréquences étant envoyé sur l'échantillon.
- ✚ Un compartiment pour l'échantillon qui reçoit dans l'ensemble des longueurs d'ondes simultanément mais ne les transmet pas de la même façon.
- ✚ Un capteur qui enregistre la superposition des signaux (correspond aux différentes fréquences) transmis et génère un signal résultant qui n'est pas directement informatif.

Le signal collecté par le spectre, est ensuite converti (logiciel) en spectre d'absorption par un traitement mathématique (transformée de Fourier). Il apparaît sur l'écran de l'ordinateur. En spectroscopie d'absorption IR, on utilise le nombre d'onde plutôt que la fréquence ou la longueur d'onde. [5]

Concernant la préparation des échantillons, l'échantillon (ac-aminé) en poudre est incorporé à un support qui n'absorbe pas dans l'IR moyen, ici le bromure de potassium (KBr).

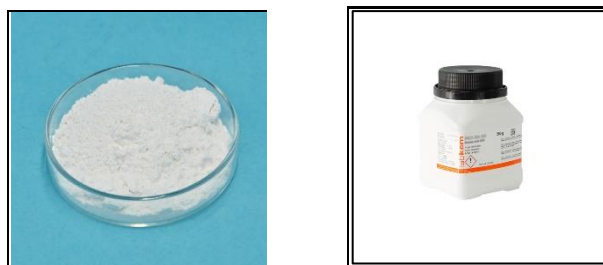


Figure III.14. *Le bromure de potassium (poudre)*

Un mélange homogène à environ 2% de poudre KBr est préparé puis finement broyé. Il est déposé dans un moule puis soumis à une très forte pression dans une presse hydraulique. Il est ensuite extrait du moule sous la forme d'une pastille.



Figure III.15. Moule à pastiller



Figure III.16. Exemple d'une pastille

Dans notre cas, on prépare nos pastilles par un mélange de 2% (0.02 g) de poudre KBr avec 0.002g de notre produit (SrMn₂O₄ poudre).



Figure III.17. Le SrMn₂O₄ poudre non dopé et dopé (Cd : 1%, 3%, 5%).

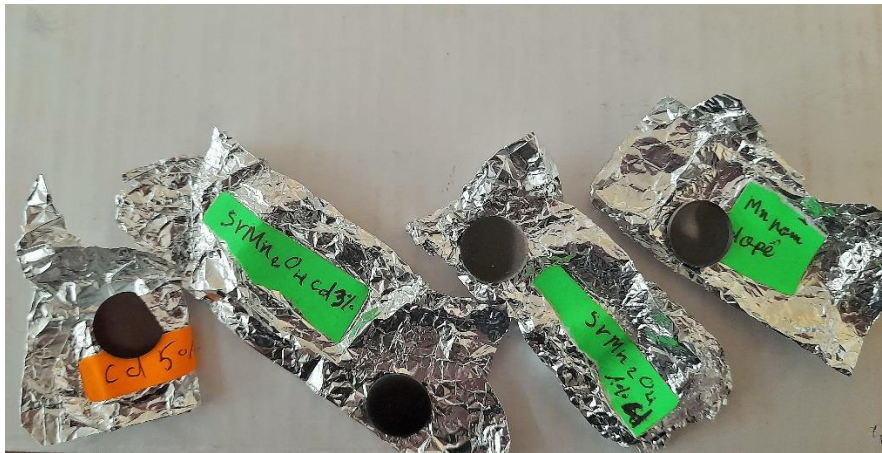


Figure III.18. Les pastilles de SrMn₂O₄ non dopé et dopé (Cd : 1%, 3%, 5%).

III.2.4. Spectroscopie d'impédance complexe (SIC) :

Cette méthode, couramment utilisée en électrochimie des liquides, fut appliquée pour la première fois aux électrolytes solides par J.E.Bauerle. [6]

La spectroscopie d'impédance complexe est une technique non destructive qui a présenté une large contribution à la recherche et au développement des matériaux, cette méthode consiste à mesurer la réponse d'un système électrochimique à une perturbation alternative de fréquence variable et de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement stationnaire. Elle donne l'accès à diverses informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global (la résistance de l'électrolyte, la résistance de transfert de charge, la capacité).

D'un point de vue électrique, elle permet la modélisation d'une électrode par un circuit électrique dit équivalent. Les valeurs de conductance et de capacitance qui peuvent être calculées, permettent de distinguer les matériaux isolants, semi-conducteurs ou conducteurs.



Figure III.19. Générateur fréquentiel de marque AGILENT 4285A LCR-METER.

La spectroscopie d'impédances complexes repose sur la mesure d'une fonction de la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une «boite noire» qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure III.20). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega) \cdot X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

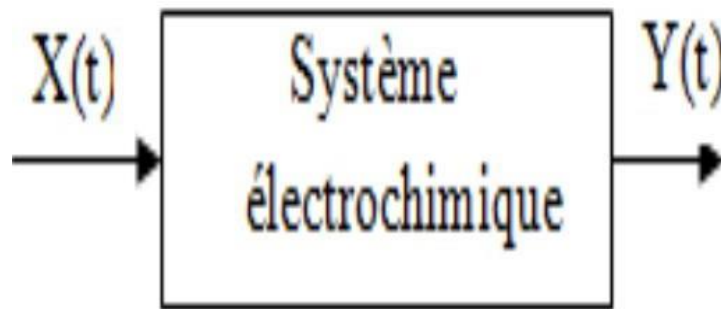


Figure III.20. Schéma d'une fonction de transfert.

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 :

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

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

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

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

$$\mathbf{Z}(\omega) = \mathbf{Z}_r(\omega) + j\mathbf{Z}_j(\omega) = |\mathbf{Z}| \cos\varphi + j|\mathbf{Z}| \sin\varphi \quad \text{(III.4)}$$

Avec :

- $j = \sqrt{-1}$.
- $|\mathbf{Z}|$ étant le module de l'impédance.
- φ le déphasage.
- \mathbf{Z}_r la partie réelle.
- \mathbf{Z}_j la partie imaginaire.

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

$$|\mathbf{Z}| = \sqrt{(\mathbf{Z}_r^2 + \mathbf{Z}_j^2)} \quad \text{(III.5)}$$

Et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelles et imaginaires de l'impédance complexe \mathbf{Z} .

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{\mathbf{Z}_j}{\mathbf{Z}_r} \quad \text{(III.6)}$$

Les données rassemblées peuvent être visualisées comme diagramme de Nyquist, représente par la composante imaginaire de l'impédance \mathbf{Z}'' en fonction de la composante réelle \mathbf{Z}' (figure III.21).

Dans la pratique, le résultat expérimental s'avère rarement un demi-cercle bien centre

sur l'axe des X, cela est généralement du plusieurs cause liée à la structure physique de l'échantillon.

La spectroscopie d'impédance est basée sur la modélisation des résultats obtenus par circuits électrique équivalents qui ont la même réponse en fréquence que l'échantillon.

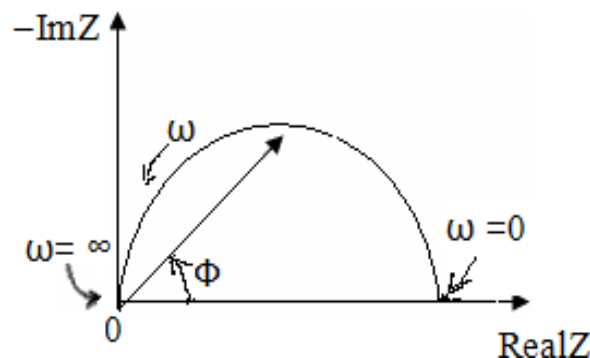


Figure III.21. Représentation de Nyquist.

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 basses fréquence).
- ✚ La capacité.

III.2.5. Technique de deux pointes :

La mesure par la technique de deux points s'effectue comme suit : deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couches, la structure résultante est appelée sandwich. Dans notre caractérisation, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes potentielles V entre les deux points est donnée par : $V = R \times I$ cette relation représente une chute de tension entre deux points.

I : courant qui passe entre les pointes.

R : la résistance de la couche.

III.2.5.1. Mesure de la conductivité :

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

$$V = R \times I \quad \text{(III.7)}$$

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique). On variât la tension de polarisation de 0 à 40 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un micro-ampèremètre qui peut mesurer des courants 10^{-12} A. Donc à partir de la caractéristique ohmique $I = f(V)$, on peut déduire la résistance.

La conductivité est donnée par l'expression suivant :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S} = \frac{1}{R} \frac{L}{w \cdot d} \quad \text{(III.8)}$$

σ : La conductivité du film ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

R : la résistance (Ω).

L : la hauteur de l'électrode (cm).

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

W : la distance entre deux électrodes.

S : La section du conducteur (cm²).

Bibliographie du chapitre III:

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

[2] : Jean Barralis et Gérard Maeder, Métallurgie ; élaboration, structure propriétés, normalisation, (1999). C. Trifa, Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2005).

[3] : N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Ed. Techniques Ingénieur, 1966.

[4]:Skoog, et. al. Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/Cole,2007,351.

[5]: <http://jean-jacques.auclair.pagesperso-orange.fr/ftirUV/protocole.htm>

[6] : Ecole d'automne « Electrochimie des Céramiques », (Novembre 2010) Saint Martin d'Hères.

CHAPITRE IV

IV.1. Propriétés structurales de SrMn_2O_4 dopé Cadmium :

IV.1.1. Analyse structural par diffraction de rayons X :

La structure cristalline de type spinelle adopte le groupe d'espace $Fd-3m$. Chaque maille élémentaire de paramètre a proche de 8 \AA est composée de huit motifs unitaires AB_2O_4 . Les oxygènes forment un réseau cubique à faces centrées non compact de paramètre $a/2$ et les cations s'insèrent dans les sites interstitiels. La maille élémentaire contient 32 ions O^{2-} , formant 64 sites tétraédriques (Td) et 32 sites octaédriques (l'abréviation Oh est ici utilisée, sachant que dans les spinelles, les sites octaédriques sont déformés et de groupe ponctuel « D_{3d} »). Dans la structure AB_2O_4 , seuls 8 sites Td et 16 sites Oh sont occupés. La particularité de ces matrices vient du fait que la distribution des cations dans les deux sites de la structure peut changer en fonction de différents paramètres (voie de synthèse, température, composition chimique...).

L'identification des phases cristallines des différents échantillons constituant les poudres des oxydes SrMn_2O_4 et SrMn_2O_4 dopé Cd à 1, 3, 5% élaborées par la méthode sol-gel par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées au niveau du Laboratoire de Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Miniflex 600 avec une radiation CuK_α ($\lambda=1.5458 \text{ \AA}$) à une vitesse de balayage de 5° min^{-1} , alors que les spectres obtenus ont été identifiés par comparaison à la fiche JCPD correspondantes. Les figures 1, 2, 3 et 4 respectivement montrent les diffractogrammes des échantillons ainsi élaborés.

Toutes les raies observées sur les diffractogrammes présentés par les figures (1, 2, 3, 4), respectivement. Des pics de diffraction nets et de forte intensité sont enregistrés aux valeurs de 2θ suivantes : 25.14° , 29.39° , 32.86° , 36.56° , 38.23° , 44.06° , 55.14° et qui correspondent aux plans cristallins (101), (112), (103), (211), (202), (004), et (220) peuvent être attribuées à la structure cubique spinelle de Mn_3O_4 dans laquelle l'atome Mn(II) a été substitué par un atome de Sr(II), caractéristique du groupe d'espace $Fd3m$ et ayant un paramètre de maille $a = 8,10440 \text{ \AA}$ [1]. L'intensité des pics et leur bon positionnement indiquent la bonne cristallinité. D'autres pics relatifs à d'autres phases cristallines comme le CdO, Mn_2O_3 ainsi que le MnO_2 avec toutes ses polymorphes ont été détectés.

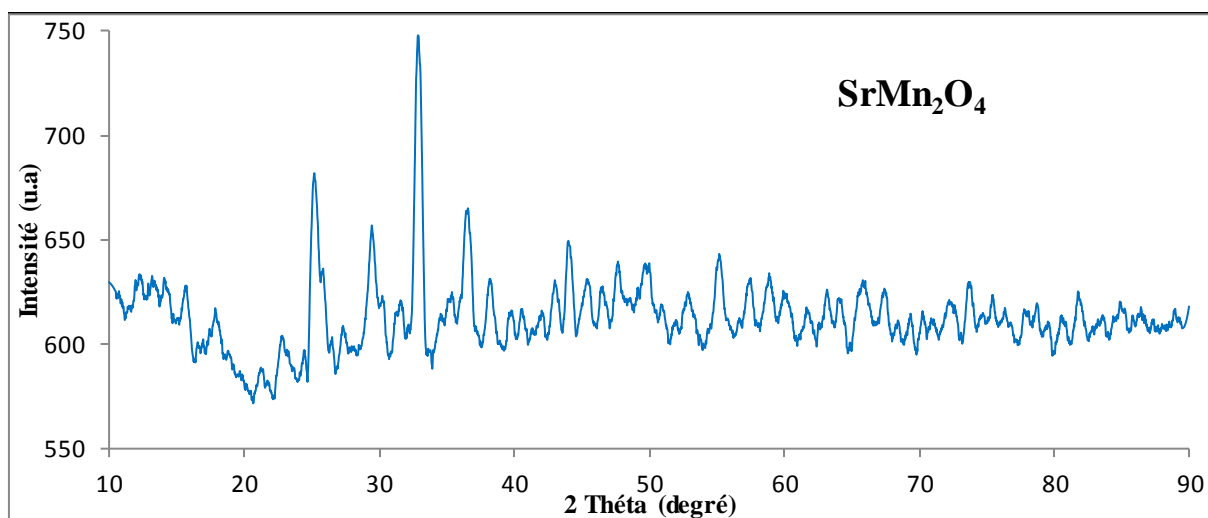


Figure IV.1. Diffractogramme (DRX) de SrMn₂O₄ non dopé.

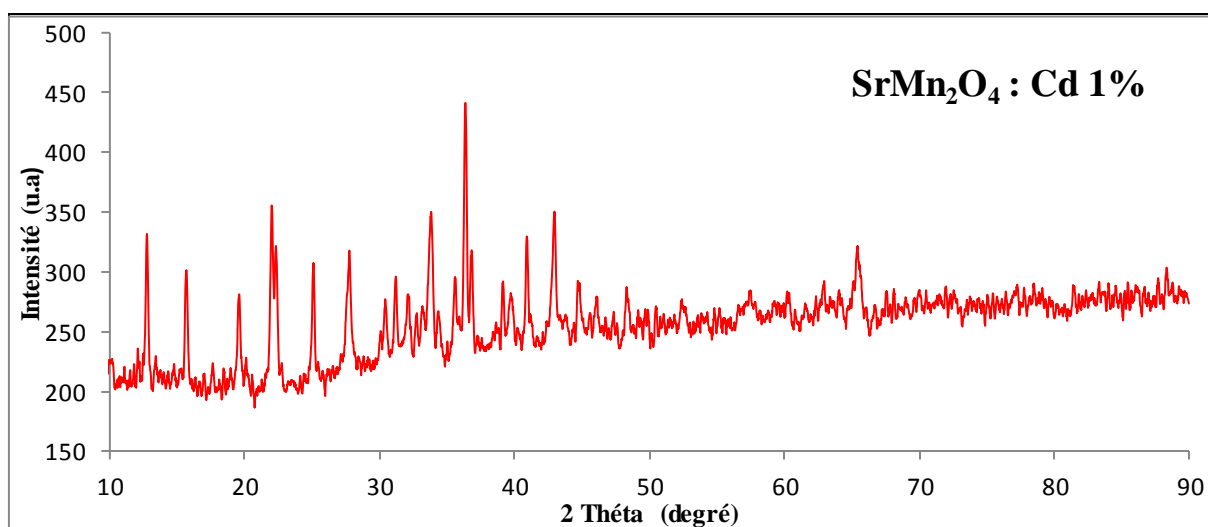


Figure IV.2. Diffractogramme (DRX) de SrMn₂O₄ : Cd 1%.

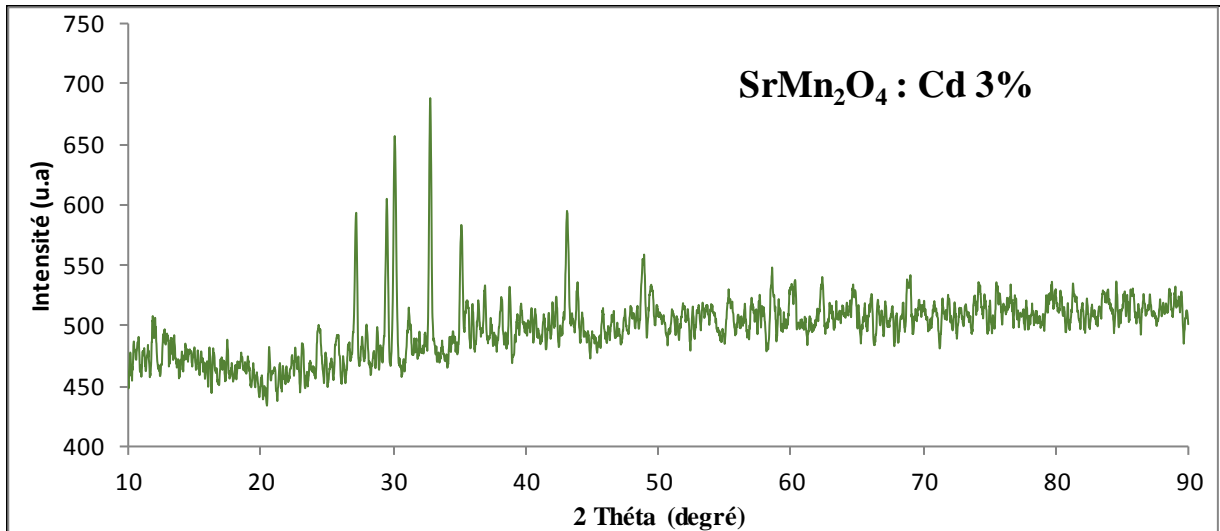


Figure IV.3. Diffractogramme (DRX) de SrMn₂O₄ : Cd 3%.

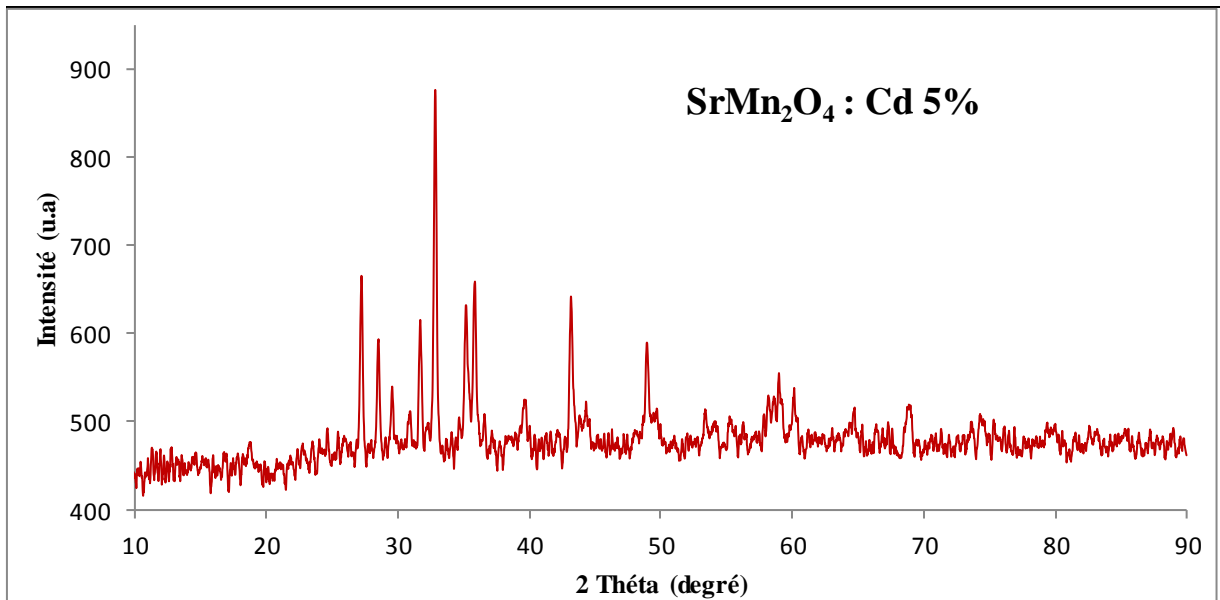


Figure IV.4. Diffractogramme (DRX) de SrMn₂O₄ : Cd 5%.

Les spectres de diffractions des rayons ont été exploités pour déterminer la taille des grains composant les poudres des photos catalyseurs. Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites de l'ensemble des échantillons élaborés à l'aide de la formule de Debye-Scherrer appliquée à la raie de diffraction la plus intense [2] :

$$D_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{IV.1}$$

Avec :

K : le coefficient sans dimension (K=0.9)

λ : Longueur d'onde ($\lambda = 1.5458 \text{ \AA}$)

β : La largeur à mi-hauteur (rad).

θ : L'angle de diffraction.

✚ Calcul de la taille des grains :

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherrer, on prend un exemple pour le SrMn_2O_4 non dopé et les autres sont calculés par la même méthode.

➤ SrMn_2O_4 : non dopé

$$2\theta = 33^\circ \rightarrow \theta = 16.5^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 80^\circ \rightarrow 24 \text{ cm} \\ B \rightarrow 0.2 \text{ cm} \end{array} \right\} \Rightarrow B = \frac{0.2 \times 80}{24} = 0.6^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \rightarrow 3.14 \\ 0.6^\circ \rightarrow B \end{array} \right\} \Rightarrow B = \frac{0.6 \times 3.14}{180} = 0.012 \text{ rd}$$

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \Rightarrow D = \frac{0.9 \times 1.5458}{0.012 \times \cos(16.5^\circ)} = 120.914 \text{ \AA} = 12.0914 \text{ nm}$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Echantillon	2θ ($^\circ$)	θ ($^\circ$)	$\cos \theta$	Largeur à mi-hauteur (B)		Taille des grains D (nm)
				($^\circ$)	Rad	
SrMn₂O₄ non dopé	33	16.5	0.9588	0.6	0.012	12.0914
SrMn₂O₄ 1%	36.3	18.15	0.9502	0.3	0.005	29.2813
SrMn₂O₄ 3%	33	16.5	0.9588	0.25	0.004	36.2742
SrMn₂O₄ 5%	33	16.5	0.9588	0.16	0.003	48.3657

Tableau IV.1. La taille moyenne des cristallites.

La représentation graphique de la taille moyenne des cristallites en fonction de taux de dopage

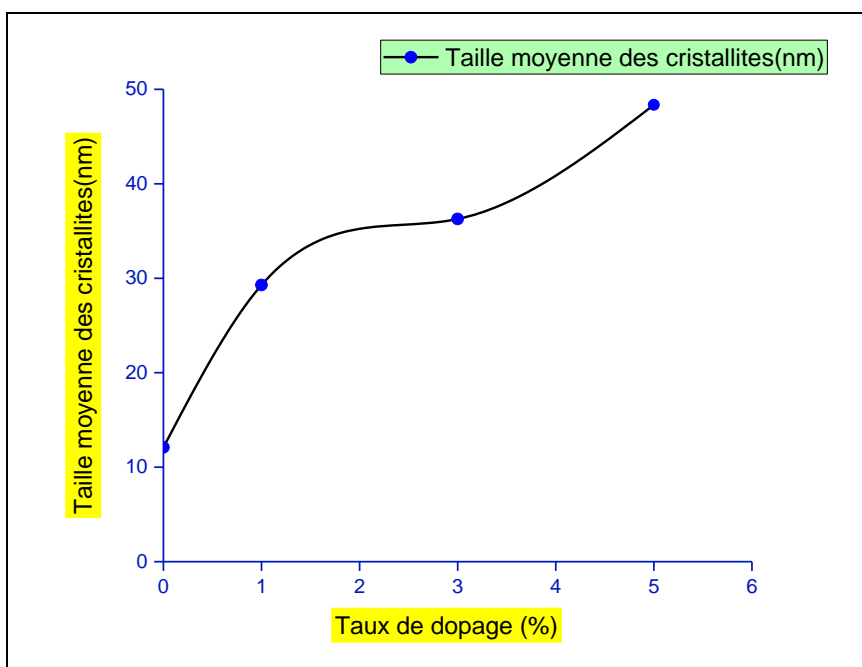


Figure IV.5. La taille moyenne des cristallites (nm).

IV.1.2. Analyse par spectroscopie Infrarouge :

La spectroscopie IR a été réalisée pour identifier les groupes fonctionnels des échantillons préparés. La spectroscopie infrarouge (IR) pourrait fournir de nombreuses informations sur la structure moléculaire et la liaison chimique, ce qui permet la caractérisation et l'identification des espèces chimiques. Dans notre travail nous avons utilisé un spectrophotomètre FTIR-8400 de type SHIMADZU, installé au niveau du Laboratoire de recherche de Génie Physique.

Les figures 6, 7, 8 et 9 montrent les spectres FTIR des échantillons après calcination. Tous les échantillons présentent des bandes bien définies entre 437 et 620 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'étirement de Mn-O et de Sr-O, associées au spinelle SrMn_2O_4 [3]. Une autre bande plus ou moins intense apparaît vers 3500 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration d'étirement de l'hydroxyle, indiquant qu'il existe une précipitation d'hydroxyde dans les différents échantillons.

Une bande d'intensité un peu faible est présente dans certains échantillons et non pas dans la totalité à 2340 cm^{-1} correspond au CO_2 présents dans l'atmosphère. En conséquence, les résultats FTIR confirmant davantage la formation de SrMn_2O_4 .

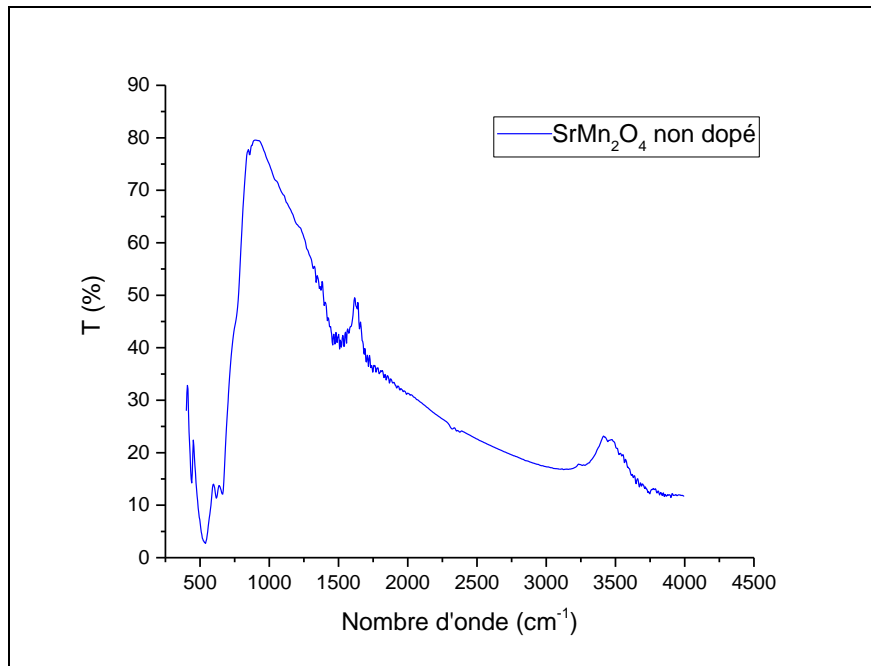


Figure IV.6. Spectre IR de SrMn_2O_4 non dopé.

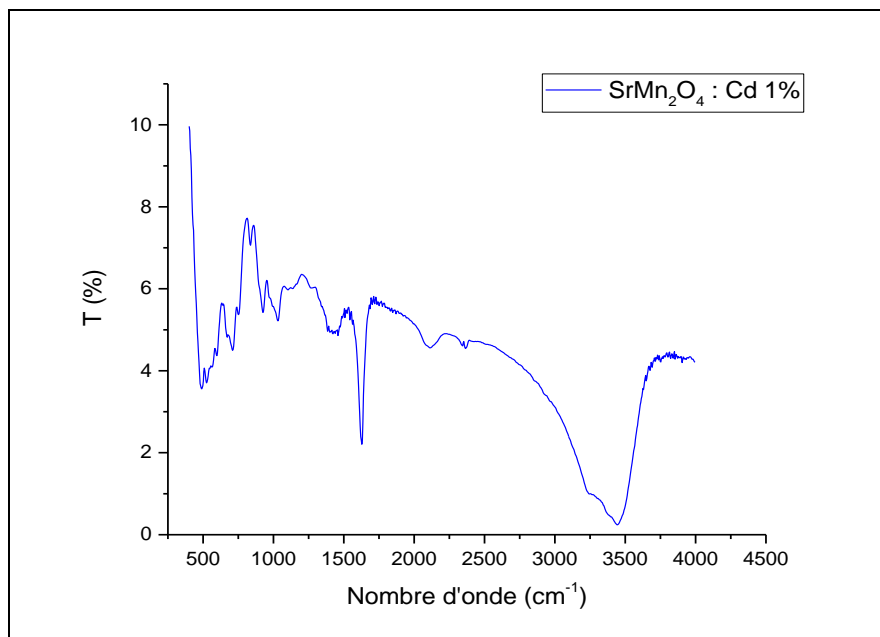


Figure IV.7. Spectre IR de SrMn_2O_4 : Cd 1%.

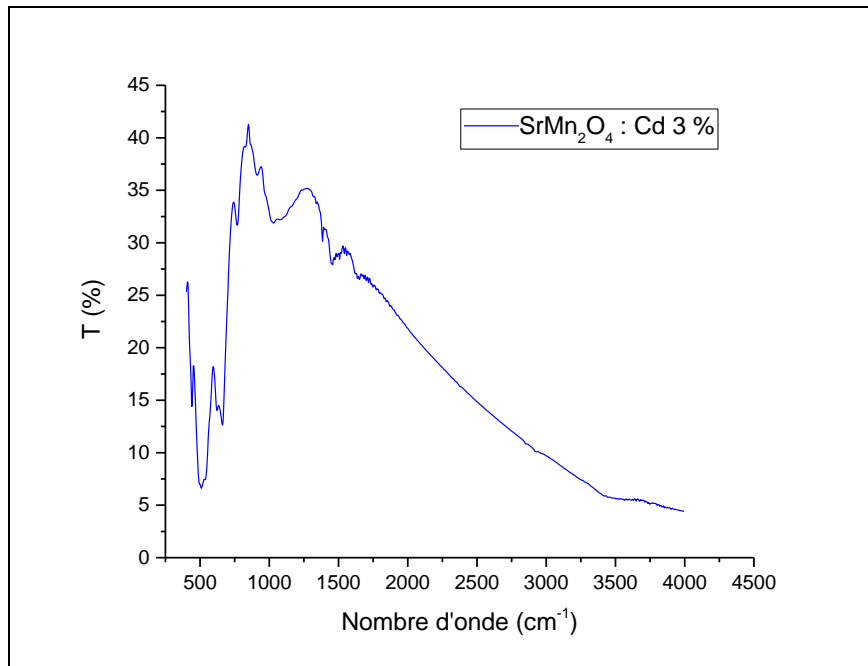


Figure IV.8. Spectre IR de SrMn₂O₄ : Cd 3%.

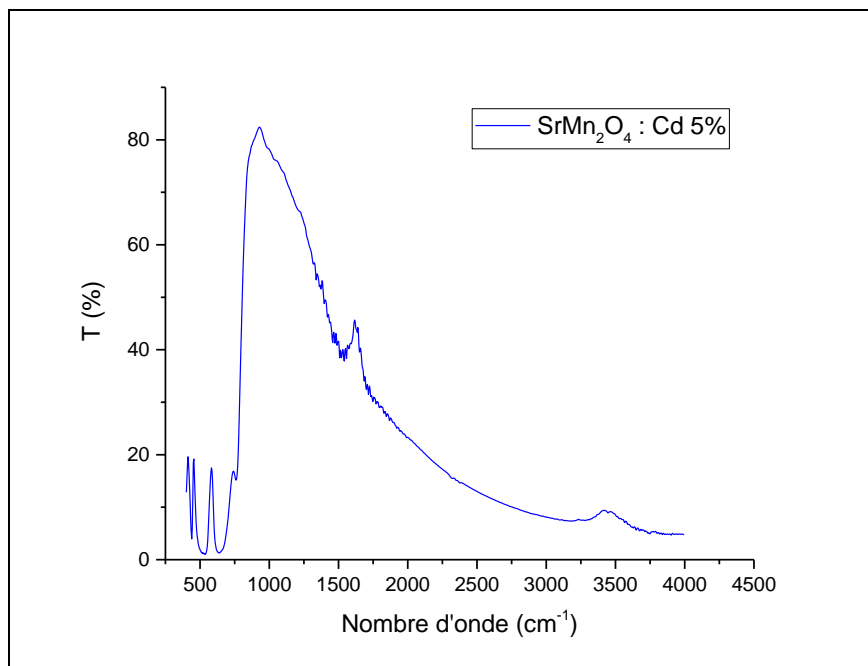


Figure IV.9. Spectre IR de SrMn₂O₄ : Cd 5%.

IV.1.3. Propriétés optiques :

Les mesures optiques consistent à tracer les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de SrMn₂O₄ pur et dopé Cd 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 spectre de transmittances.

Les mesures de la transmission en fonction de la longueur d'onde (λ) ont été réalisées au sein du Laboratoire de recherche de Génie Physique de l'Université Ibn Khaldoun – Tiaret. L'appareil utilisé dans ce travail est un spectromètre UV-Visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à double faisceaux.

Les spectres UV-Visible des films de SrMn_2O_4 non dopé et dopés Cd ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 900 nm. La figure 10 montrée les spectres de transmission optique des couches minces de SrMn_2O_4 non dopé et dopées en Cadmium.

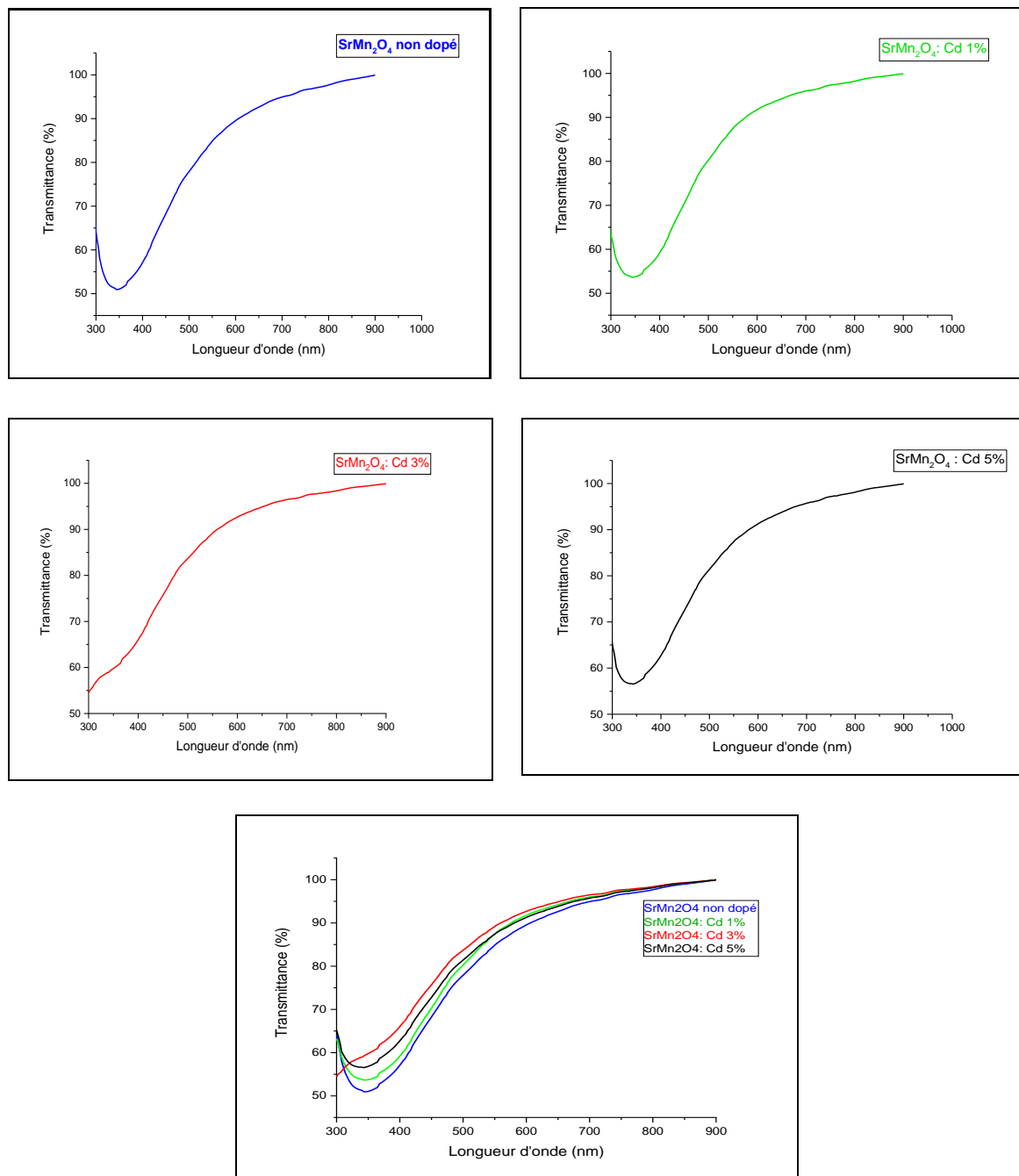


Figure IV.10. Spectres de transmittance des films SrMn_2O_4 non dopé et dopés Cd.

Le taux de transmission dans le visible varie de 85% pour le film SrMn₂O₄ dopé 3% à 72% pour un film de SrMn₂O₄ non dopé. Tous les spectres indiquent une bonne transmittance (transparence) et ils sont attribués à une meilleure homogénéité structurelle dans le domaine du visible.

IV.1.3.1. Détermination du gap optique des films SrMn₂O₄ : Cd

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

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

Pour des matériaux cristallins, la variation du coefficient d'absorption par rapport à l'énergie des photons $h\nu$ pour la transition bande-à-bande directe [4] a la forme de :

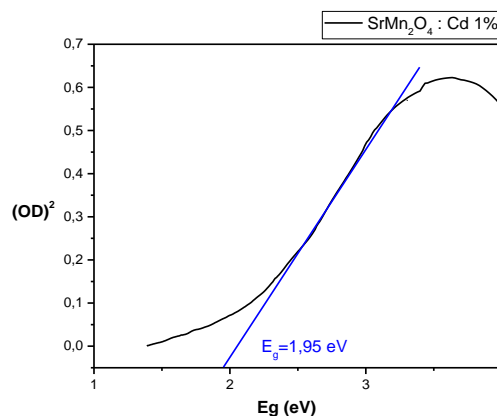
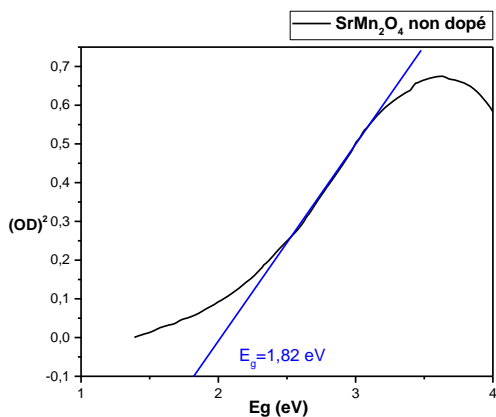
$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV.2}$$

Où :

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

A est une constante dépendant du matériau considéré.

Si on porte alors sur un graphe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ on obtient un spectre sous la forme d'une droite, dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite (le gap optique du semi-conducteur). Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en extrapolant la courbe jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [5-6]



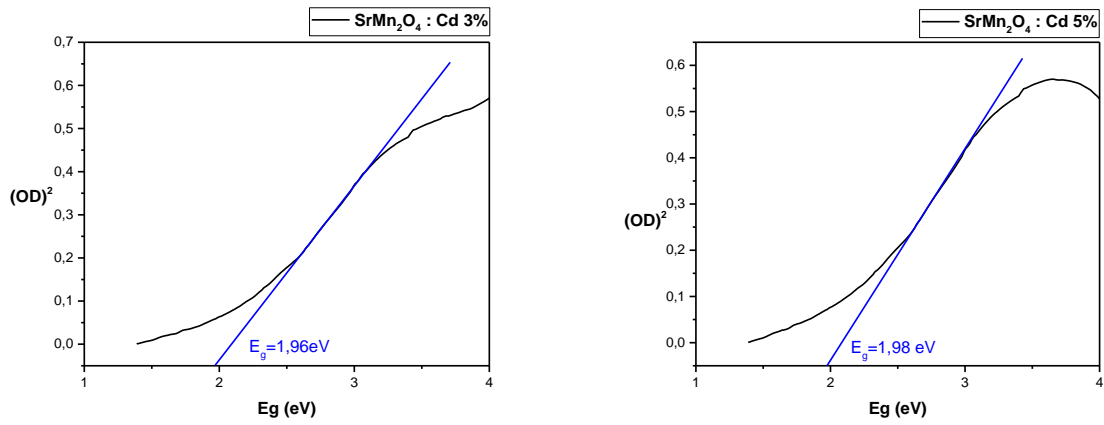


Figure IV.11. Courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des films $SrMn_2O_4$ non dopé et dopés Cd pour différents taux de dopage.

Taux de dopage (%)	E_g (eV)
$SrMn_2O_4$ non dopé	1.82
$SrMn_2O_4$: Cd 1%	1.95
$SrMn_2O_4$: Cd 3%	1.96
$SrMn_2O_4$: Cd 5%	1.98

Tableau IV.2. Valeurs des gaps optiques en fonction du taux de dopage en Cadmium.

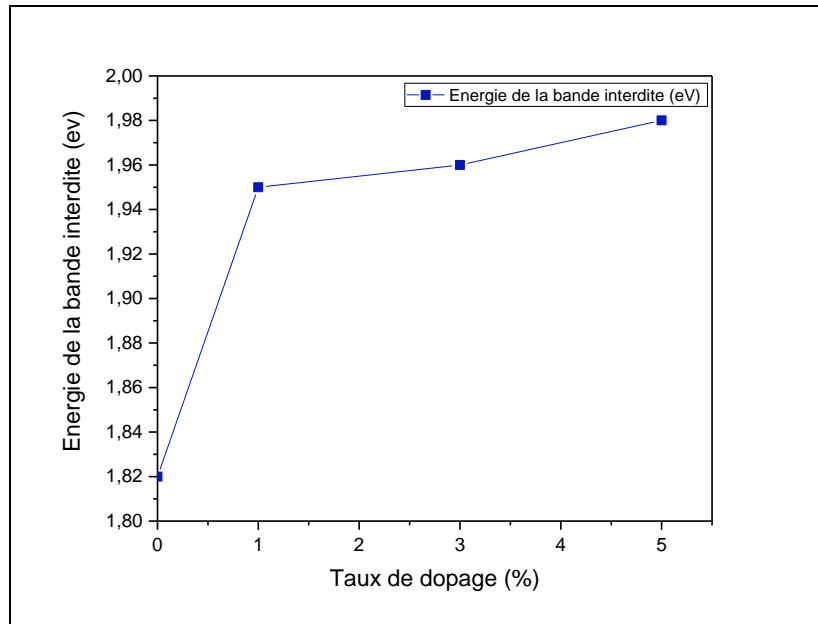


Figure IV.12 Variation de l'énergie du gap des films SrMn_2O_4 non dopé et dopés Cd pour différents taux de dopage.

D'après l'allure de ces spectres, on constate que le gap optique des films SrMn_2O_4 augmente lorsque le taux de dopage en Cd augmente. Elle varie de 1,82 eV pour le SrMn_2O_4 pur à 1,98 eV pour le SrMn_2O_4 dopé Cd à 5%, cela est dû probablement aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté et à l'augmentation de la concentration des électrons libres et ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant, car ces derniers représentent les principaux donneurs natifs dans les films de SrMn_2O_4 .

IV.1.3.2. Détermination de l'indice de réfraction n et de la porosité P :

L'indice de réfraction est calculé par la relation de Ravindra : [7]

$$n = 4.084 - 0.68(E_g) \quad \text{IV.3}$$

La porosité P des films est déterminée à partir de la valeur de l'indice de réfraction calculée, elle est calculée à partir de l'expression suivante : [8]

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

Ou :

n_d : Indice de réfraction sans pores ($n_d = 2.52$).

n : Indice de réfraction des couches minces poreuses.

Taux de dopage (%)	Indice de réfraction (n)	Porosité (P)
SrMn ₂ O ₄ non dopé	2.85	32.74
SrMn ₂ O ₄ : Cd 1%	2.76	23.48
SrMn ₂ O ₄ : Cd 3%	2.75	22.78
SrMn ₂ O ₄ : Cd 5%	2.74	21.38

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

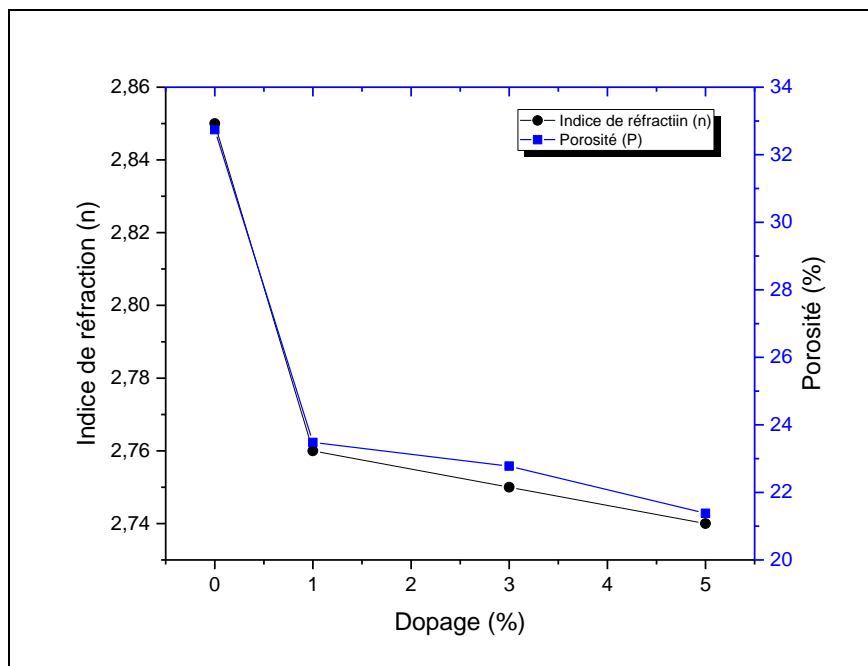


Figure IV.13. Variation de l'indice de réfraction et de porosité en fonction de taux de dopage.

L'indice de réfraction diminue de 2.85 pour le non dopé à 2.74 pour le dopé à 5% Cd. Cela s'explique par la cristallisation et la densification du matériau [9], suggèrent que les atomes de cadmium sont situés dans les sites octaédriques du réseau spinelle [10].

D'autre part la porosité diminue avec le taux de dopage en Cd, ceci est probablement lié à la cristallisation du matériau, l'élimination des pores et à la densification du film associé ainsi qu'à l'élimination des composés organiques.

IV.1.4. Les propriétés électriques :

IV.1.4.1. Spectroscopie d'impédance complexe :

La figure IV.14 est la représentation de Nyquist des films minces de SrMn_2O_4 pur et dopés Cadmium recuit à 500°C pendant 15 minutes, dont la fréquence varie de 75 kHz à 20 MHz à température ambiante.

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

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

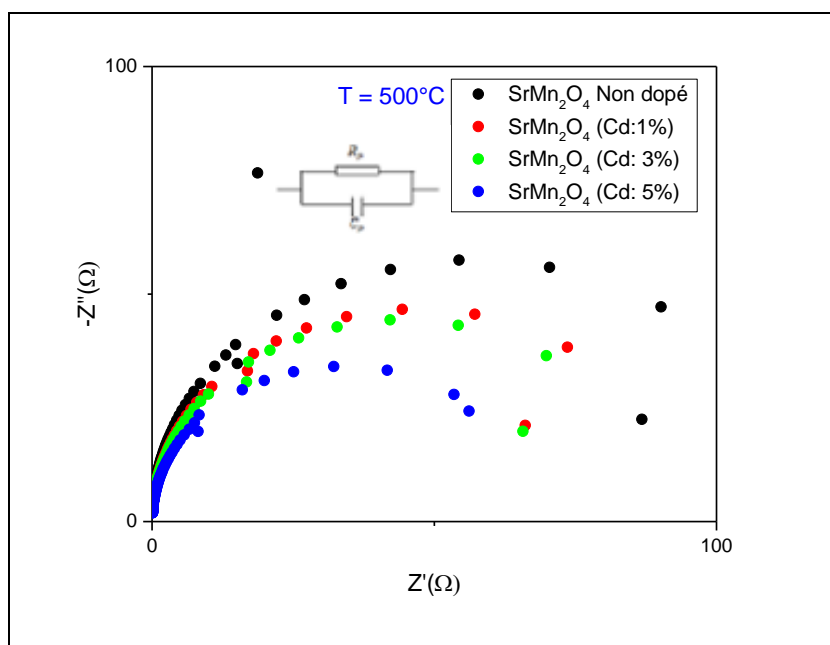


Figure IV.14. Tracés de Nyquist des films minces de SrMn_2O_4 pur et dopés Cd pour différents taux de dopage

L'équation ci-dessous nous permet de déduire la valeur de la capacité de la couche du SrMn_2O_4 pour différents dopages en Cd.

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

Avec :

f_{max} : Fréquence maximale (Hz).

R_p : Résistance parallèle (Ω).

➤ Exemple de calcul de la capacité C_p :

Pour le SrMn_2O_4 non dopé :

$$R_p = 54.38, \quad f_{max} = 519444.4 \text{ Hz}$$

$$C_p = \frac{1}{2\pi f_{max} R_p} = \frac{1}{2 \times 3.14 \times 54.38 \times 519444.4} = 5.63 \times 10^{-9} \text{ F}$$

$$C_p = 5.63 \text{ nF}$$

Echantillon	Fréquence de réponse (Hz)	R_p (Ω)	C_p (nF)
SrMn_2O_4 non dopé	519444.4	54.38	5.63
SrMn_2O_4 : Cd 1%	519444.4	44.32	6.91
SrMn_2O_4 : Cd 3%	519444.4	42.17	7.26
SrMn_2O_4 : Cd 5%	519444.4	32.20	9.51

Tableau IV.4. Variation de la résistance et de la capacité des couches minces de SrMn_2O_4 non dopé et dopées Cd.

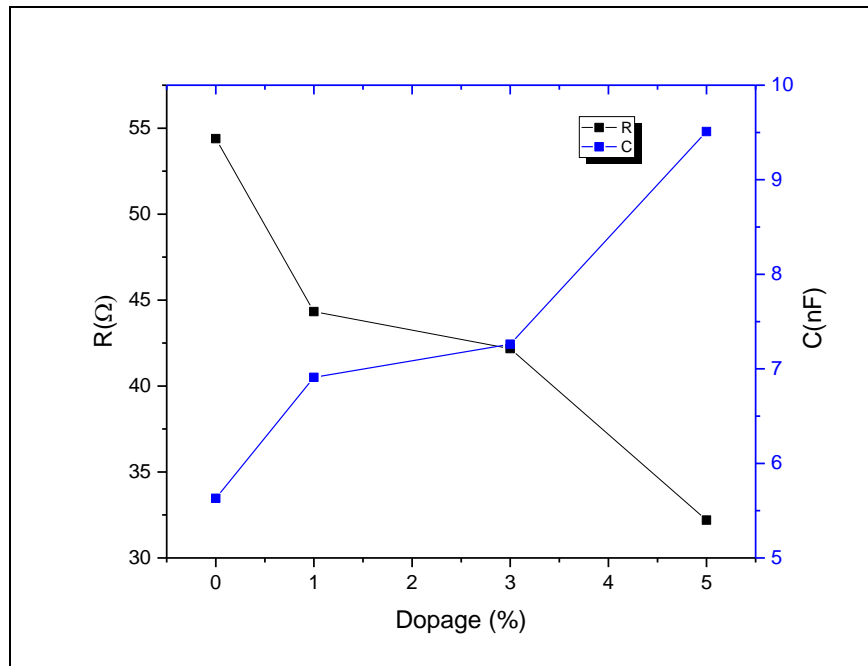


Figure IV.15. Variation de la résistance et la capacité des couches minces de $SrMn_2O_4$ en fonction de taux de dopage.

D'après la figure IV.15 et le tableau IV.4, on constate que La résistance de $SrMn_2O_4$ diminue de 54.38Ω pour le non dopé à 32.20Ω pour l'échantillon dopé à 5%, par contre la capacité augmente avec l'augmentation du taux de dopage. Ce décalage est également dû à l'introduction d'ions de manganèse dans le réseau $SrMn_2O_4$, qui induit une variation de la taille des particules et introduit par conséquent les joints de grains dans les échantillons. Deux mécanismes de conduction sont simultanément présents, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains. L'effet des joints de grains dans les échantillons devient plus dominant par rapport à la contribution des grains dans le mécanisme de conduction [11].

Bibliographie du chapitre IV:

- [1] : Qi, Z.; Younis, A.; Chu, D.; Li, S. A Facile and Template-Free One-Pot Synthesis of Mn_3O_4 Nanostructures as Electrochemical Supercapacitors. *Nano-Micro Lett.* 2016, 8, 165–173.
- [2]: G. Bergeret, P. Gallezot, in : G. Ertl, H. Knozinger and J. Weitkamp(eds), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Wiley-VCH, Weinheim, 1997), p. 439.
- [3]: (49) Vázquez-Olmos, A.; Redón, R.; Rodríguez-Gattorno, G.; Mata-Zamora, M. E.; Morales-Leal, F.; Fernández-Osorio, A. L.; Saniger, J. M. One-step synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles: Structural and magnetic study. *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 291, 175–180.
- [4]: Mass, J., Bhattacharya, P., & Katiyar, R. S. Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering: B*, 103(1), 9-15. (2003).
- [5] :El-Amin, A. A., Badr, A. M., & Abdel-Wahaab, F. Optical Properties and Determination of Thermal Transformation Parameters for $Se_{0.65}Te_{0.35}$ High Reflectance Thin Films. *Turkish Journal of Physics*, 31(6), 331-340. (2008).
- [6]: You, Y. F., Xu, C. H., Xu, S. S., Cao, S., Wang, J. P., Huang, Y. B., & Shi, S. Q. Structural characterization and optical property of TiO_2 powders prepared by the sol-gel method. *Ceramics International*, 40(6), 8659-8666. (2014).
- [7]: Ravindra, N. M. Energy gap-refractive index relation-some observations. *Infrared physics*, 21(5), 283-285. (1981).
- [8]: Tareen, J. A. K., Malecki, A., Doumerc, J. P., Launay, J. C., Dordor, P., Pouchard, M., & Hagemuller, P. Growth and electrical properties of pure and Ni-doped Co_3O_4 single crystals. *Materials research bulletin*, 19(8), 989-997. (1984).
- [9]: Tareen, J., et al., *Growth and electrical properties of pure and Ni-doped Co_3O_4 single crystals*. *Materials research bulletin*, 1984. 19(8): p. 989-997.
- [10]: Goktas, A., et al., *Tuning of structural, optical and dielectric constants by various transition metal doping in ZnO: TM (TM= Mn, Co, Fe) nanostructured thin films: a comparative study*. *Ceramics International*, 2017. 43(1): p. 704-713.
- [11] : A. M. Bakhshayesh et M. R. Mohammadi, « Development of nanostructured porous TiO_2 thick film with uniform spherical particles by a new polymeric gel process for dye-sensitized solar cell applications », *Electrochimica Acta*, vol. 89, p. 90-97, févr. 2013.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le procédé sol-gel couplé à la technique de dépôt par « Dip-coating » que nous avons utilisée, a été développé durant la dernière décennie pour déposer plusieurs composés. Cette méthode présente, par rapport aux autres méthodes, des avantages dont on peut citer la possibilité d'utiliser des précurseurs de très haute pureté, la bonne homogénéité des surfaces et du dopage obtenus, la facilité de dépôts sur des substrats de différentes formes, le contrôle de l'épaisseur des couches et le faible coût de fabrication.

Le présent travail a permis tout d'abord d'ajuster les paramètres du processus sol-gel de SrMn_2O_4 non dopé et dopés Cd afin d'obtenir des couches de bonne qualité. Le taux d'humidité relative dans l'enceinte de trempage et de tirage des substrats est apparu comme un paramètre très important pour l'état final des films. Il a été fixé dans nos expériences à 40%.

Nous avons synthétisé avec succès les couches minces optimisées de SrMn_2O_4 non dopé et dopés Cadmium sur des substrats en verre (pyrex) en utilisant la technique sol-gel afin d'étudier leurs propriétés structurales, optiques et électriques.

Nos échantillons de SrMn_2O_4 non dopé et dopés à 1%, 3% et 5% en cadmium ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie UV-Visible, par spectroscopie infrarouge (FTIR) et par la spectroscopie d'impédance complexe.

Notre étude fait ressortir les résultats suivants : L'analyse par diffraction des rayons X (DRX), apparaissent des pics de diffraction nets et de forte intensité, qui sont enregistrés aux valeurs de 2θ suivantes : 25.14° , 29.39° , 32.86° , 36.56° , 38.23° , 44.06° , 55.14° qui correspondent aux plans cristallins (101), (112), (103), (211), (202), (004), et (220) qui peuvent être attribuées à la structure cubique spinelle de Mn_3O_4 dans laquelle l'atome Mn (II) a été substitué par un atome de Sr (II), caractéristique du groupe d'espace $Fd3m$ et ayant un paramètre de maille $a = 8,10440\text{\AA}$.

Pour les spectres de transmission infrarouge, tous les échantillons présentent des bandes bien définies entre 437 et 620 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'étirement de Mn-O et de Sr-O, associées au spinelle SrMn_2O_4 . Une autre bande plus ou moins intense apparaît vers 3500 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration d'étirement de l'hydroxyle, indiquant qu'il existe une précipitation d'hydroxyde dans les différents échantillons. Les résultats FTIR confirmant d'avantage la formation de SrMn_2O_4 .

CONCLUSION GENERALE

Pour la spectroscopie UV-Visible, on constate que le gap optique des films SrMn_2O_4 augmente lorsque le taux de dopage en Cd augmente. Il varie de 1.82 eV pour le SrMn_2O_4 pur à 1.98 eV pour le SrMn_2O_4 dopé Cd à 5%, cela est dû probablement aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté et à l'augmentation de la concentration des électrons libres et ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant, car ces derniers représentent les principaux donneurs natifs dans les films de SrMn_2O_4 .

Pour la spectroscopie d'impédance complexe, on constate que La résistance de SrMn_2O_4 diminue de 54.38 Ω pour le non dopé à 32.20 Ω pour l'échantillon dopé à 5%, par contre la capacité augmente avec l'augmentation du taux de dopage. Ce décalage est également dû à l'introduction d'ions de manganèse dans le réseau SrMn_2O_4 qui induit une variation de la taille des particules et introduit par conséquent les joints de grains dans les échantillons.

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

Résumé :

Des couches minces de SrMn_2O_4 non dopées et dopées Cd ont été préparées par la méthode sol-gel et déposées selon le procédé Dip-coating sur des substrats en verre (pyrex). Les propriétés structurales et optiques des échantillons monocouches en poudres et en couches minces non dopés et dopés 1%, 3% et 5% en cadmium ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-Visible, spectroscopie infrarouge et la spectroscopie d'impédance complexe. Les diffractogrammes de diffraction des rayons X montrent une structure spinelle et ils apparaissent des pics de diffraction nets et de forte intensité. Les spectres de transmission infrarouge présentent des bandes bien définies entre 437 et 620 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'étirement de Mn-O et de Sr-O, associées au spinelle SrMn_2O_4 . Le taux de transmission dans le visible varie de 85% pour le film SrMn_2O_4 dopé 3% à 72% pour un film de SrMn_2O_4 non dopé et le gap optique varie de 1.82 eV pour le SrMn_2O_4 pur à 1.98 eV pour le SrMn_2O_4 dopé Cd à 5%. Pour la spectroscopie d'impédance complexe, on constate que La résistance de SrMn_2O_4 diminue de 54.38Ω pour le non dopé à 32.20Ω pour l'échantillon dopé à 5%, par contre la capacité augmente avec l'augmentation du taux de dopage et le circuit obtenu est un circuit RC en parallèle

Abstract:

Thin layers of undoped and Cd-doped SrMn_2O_4 were prepared by the sol-gel method and deposited by the Dip-coating process on glass substrates (pyrex). The structural and optical properties of the single-layer powder and thin-layer samples undoped and doped with 1%, 3% and 5% cadmium were analyzed by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, infrared spectroscopy and spectroscopy of complex impedance. X-ray diffraction diffractograms show a spinel structure and they appear sharp and strong diffraction peaks. The infrared transmission spectra show well-defined bands between 437 and 620 cm^{-1} which are attributed to the stretching vibrations of Mn-O and Sr-O, associated with spinel SrMn_2O_4 . The transmission rate in the visible ranges from 85% for the 3% doped SrMn_2O_4 film to 72% for an undoped SrMn_2O_4 film and the optical gap varies from 1.82 eV for the pure SrMn_2O_4 to 1.98 eV for the 5% Cd doped SrMn_2O_4 . For complex impedance spectroscopy, it is found that the resistance of SrMn_2O_4 decreases from 54.38Ω for the undoped to 32.20Ω for the 5% doped sample, on the other hand the capacitance increases with the increase in the doping rate and the circuit obtained is a parallel RC circuit.

