



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN - TIARET-

ANNEXE SOUGUEUR

## MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : PHYSIQUE

Spécialité : Physique Energétique & Energies Renouvelables

Par :

SALMI Khaled

## THÈME

Effet du dopage avec Al sur les propriétés structurale, optique et photocatalytique des nanoparticules de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ .

*Soutenu publiquement le :* 20/10/2020

*Devant le Jury composé de :*

Mr Mihoub Soufiane	M. C .A	Université de Tiaret	Président
Mr Yesref Djamel	M. A. A	Université de Tiaret	Examineur
Mr Kharroubi .Abdelmalek	M. C. A	Université de Tiaret	Encadreur
Mr Khiali Aboulkacem	Docteur	Université de Tiaret	Co-Encadreur

PROMOTION 2020

# *Dédicace :*

*Je dédie ce travail à :*

*Le mémoire de mon père qui reste toujours présent dans mon  
cœur رحمه الله.*

*A ma très chère mère*

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point remercier  
comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me  
guide et ta présence à mes cotes a toujours été ma source de force  
pour affronter les différents obstacles.*

*A mes très chères sœurs*

*Puisse dieu vous donne santé, bonheur, courage e surtout  
réussite.*

*A mes amies (kouider , mehdi , djelloul , mokhtar , benyagoube, et  
Abdealkade)*

*A mes collègues de classe merci pour votre aide*

**KHALED**

# Remerciements :

*Tout d'abord et avons tout, je remercie - Allah le Tout Puissant de m'avoir accordé la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail. Cette mémoire a été réalisée au sein de laboratoire de Génie physique : Université Ibn Khaldoun – Tiaret.*

*Je tiens à remercier vivement mes encadreurs Monsieur KHARROUBI Abdelmalek Maître de conférences "A" à l'Université de Tiaret , pour avoir dirigé l'ensemble de mon travail, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de ce travail, et aussi Co-encadreur Monsieur KHALI Aboukacem Docteur assistant à l'Université de Tiaret.*

*Je tiens également à remercier messieurs les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à ma soutenance, tout particulièrement :*

*Monsieur MIHOUB Soufiane, Maître de conférences "A" à l'Université de Tiaret, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.*

*Nous souhaitons exprimer notre gratitude à Monsieur YESREF Djamel, Maître assistant "A" à l'Université de Tiaret, pour avoir fait de lecteur notre mémoire, aller l'examiner et ils peuvent évaluer cette mémoire.*

*Je ne saurais aussi occulter mes sincères remerciements Monsieur le Professeur BELARBI El-habib Directeur de laboratoire synthèse et catalyse de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret qui nous a facilité la tâche pour effectuer des mesures au sein de son laboratoire.*

*Enfin, nombreuses sont les personnes que je voudrais remercier pour leur aide scientifique, moral et leur amitié, que celles que je n'ai pas pu citer me pardonnent*

# TABLE DES MATIERES

Dédicace

Remerciements

Liste de figures : .....i

Liste des tableaux : .....iii

Nomenclatures .....iv

INTRODUCTION GENERALE : .....1

## CHAPITRE 01: MATERIAUX SPINELLES ET LA TECHNIQUE SOL-GEL

I MATERIAUX SPINELLES : ..... 3

I.1 Description de la structure cristalline : ..... 3

I.1.1 Stœchiométrie : ..... 4

I.2 Propriétés de structure de spinelle : ..... 5

I.2.1 propriétés magnétiques : ..... 5

I.2.2 Propriétés électroniques : ..... 6

I.2.3 Propriétés optoélectroniques ..... 6

I.2.4 Propriétés optiques : ..... 7

I.3 Application des oxydes mixtes de type spinelle : ..... 7

I.3.1 Cas particulier  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  : ..... 8

I.3.1.a Structure de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  : ..... 8

I.3.1.b Propriétés physico-chimique de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  : ..... 10

I.3.1.c Applications : ..... 11

II TECHNIQUE SOL-GEL : .....12

II.1 Introduction : ..... 12

II.2 Méthode sol-gel : ..... 12

II.2.1 principe de la procédé sol-gel : ..... 14

II.2.2 mécanisme réactionnels sol-gel : ..... 14

II.3 Transition sol gel : ..... 15

II.4 Paramètres influençant la cinétique des réactions: ..... 15

II.5 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel : ..... 16

II.6 Applications : ..... 17

## CHAPITRE 02 :PROCEDURES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION :	21
I ELABORATION DES COUCHES MINCES :	21
I.1 Préparation de la solution de trempage par la méthode sol-gel :	21
I.2 Choix des substrats :	24
I.3 Etapes d'élaboration des couches :	26
I.4 Procédé trempage-tirage ou dip-coating :	26
I.5 Traitement des couches :	27
I.5.1 Séchage des couches.....	27
I.5.2 Recuit thermique des couches :	28
I.6 Dépôt des films par la technique de trempage-tirage :	28
I.7 Techniques de caractérisation :	30
I.7.1 Mesure des propriétés structurales :	30
I.7.1.a Diffraction de rayons X :	30
I.7.2 Mesure des propriétés optiques :	32
I.7.2.a La spectroscopie UV-visible :	32
I.7.2.b Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR) :	33

## CHAPITRE 03:RESULTATS ET DISCUSSION

INTRODUCTION :	38
I RESULTATS DE LA CARACTERISATION :	38
I.1 Résultats de la caractérisation par DRX :	38
I.1.1 Calcul de La taille des grains :	39
I.2 Résultats de la caractérisation par IR :	41
I.3 Spectrophotométrie UV-Visible :	43
I.3.1 Spectres de transmission :	43
I.3.2 Détermination du gap optique des films :	44
I.4 Spectroscopie d'impédance complexe :	48
I.5 EVALUATION DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE :	51
Conclusion Générale :	53
Références Bibliographiques :	55



## LISTE DES FIGURES :

Page

### CHAPITRE I :MATERIAUX SPINELLES ET LA TECHNIQUE SOL-GEL

<b>Figure I.1:</b> <i>Structure cristalline de type spinelle.</i> .....	03
<b>Figure I.2 :</b> <i>Représentation simplifiée du diagramme de bande</i> .....	06
<b>Figure I.3 :</b> <i>Vue schématique de la structure du spinelle <math>CuMn_2O_4</math>.</i> .....	09
<b>Figure I.4 :</b> <i>Étapes de la voie de synthèse sol-gel.</i> .....	12
<b>Figure I.5 :</b> <i>Schéma général du procédé sol-gel</i> .....	13
<b>Figure I.6 :</b> <i>Description schématique du processus de polymérisation sol-gel</i> .....	14
<b>Figure I.7:</b> <i>Evolution des propriétés mécaniques (viscosité de cisaillement <math>\eta</math> et élasticité d'équilibre <math>G_e</math> en fonct du temps lors de la transition sol-gel.</i> .....	15

### CHAPITRE II : PROCEDURES EXPERIMENTALES

<b>Figure II.1 :</b> <i>Solution de <math>CuMn_2O_4</math></i> .....	21
<b>Figure II.2 :</b> <i>Protocole d'élaboration des couches minces de <math>CuMn_2O_4</math> non dopées</i> .....	22
<b>Figure II.3 :</b> <i>Préparation de la solution de Al</i> .....	22
<b>Figure II.4 :</b> <i>Protocole d'élaboration des couches minces de <math>CuMn_2O_4</math> dopés au Al</i> .....	23
<b>Figure II.5 :</b> <i>Bain à ultrason</i> .....	26
<b>Figure II.6:</b> <i>Dépôt par dip-coating</i> .....	27
<b>Figure II.7:</b> <i>Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating).</i> .....	28
<b>Figure II.8:</b> <i>Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage- tirage</i> .....	29
<b>Figure II.9.</b> <i>Famille de plans cristallins en condition de Bragg.</i> .....	30
<b>Figure II.10 :</b> <i>Diffractomètre MiniFlex600</i> .....	32
<b>Figure II.11:</b> <i>Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible</i> .....	33
<b>Figure II.12:</b> <i>Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR – 8400</i> .....	34
<b>Figure II.13:</b> <i>Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist</i> . .....	36

### CHAPITRE III:RESULTATS ET DISCUSSION

<b>Figure III.1 :</b> Spectres de diffractogrammes des poudres de $\text{CuMn}_2\text{O}_4:\text{Al}$ .....	39
<b>Figure III.2:</b> Spectres infrarouge de films des poudres de $\text{CuMn}_2\text{O}_4:\text{Al}$ .....	41
<b>Figure III.3.</b> Spectrophotométrie UV-Visible :.....	43
<b>Figure III.4.</b> Trajet optique couche mince - substrat.....	43
<b>Figure III.5.</b> Spectres de transmission des films de $\text{CuMn}_2\text{O}_4:\text{Al}$ .....	45
<b>Figure III.6.</b> Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de $\text{CuMn}_2\text{O}_4:\text{Al}$ ,.....	47
<b>Figure III.7 :</b> Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction en fonction de taux de dopage.....	48
<b>Figure III.8.</b> Spectres d'impédance complexe des couches minces de $\text{CuMn}_2\text{O}_4:\text{Al}$ .....	49
<b>Figure III.9. :</b> Activité photocatalytique des poudres calcinées pendant 6 heures .....	50
<b>Figure III.10 :</b> Activité photocatalytique des poudres calcinées pendant 24 heures.....	50



## LISTE DES TABLEAUX :

	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b> : <i>Dénomination et caractéristiques des familles de spinelles.</i> .....	5
<b>Tableau I.2</b> : <i>Des exemples de cations forment des spinelles.</i> .....	5
<b>Tableau I.3</b> : <i>Distances interatomiques dans les spinelles <math>AB_2O_4</math>.</i> .....	6
<b>Tableau I.4</b> : <i>L'information basique de <math>CuMn_2O_4</math></i> .....	10
<b>Tableau III.1</b> : <i>Récapitule les diamètres moyens, les paramètres de maille et les tailles des grains moyens <math>CuMn_2O_4</math> pour différents dopages Al.</i> .....	40
<b>Tableau III.2</b> : <i>Paramètres optiques des films de <math>CuMn_2O_4:Al</math>,</i> .....	46
<b>Tableau III.3.</b> <i>Valeurs de <math>f_c, R_p</math> et <math>C_p</math> en fonction le taux de dopage</i> .....	48

## NOMENCLATURES :

$E_g$	Energie de Gap
$n$	Indice de cœur de fibre.
$nd$	Indice de la gaine.
$P$	porosité
$A$	Constante sans unité.
$\eta$	Viscosité de la solution.
$\rho$	Densité du sol.
$\omega$	Vitesse de rotation du substrat.
$e$	Taux d'évaporation.
$v_o$	Vitesse de tirage.
$g$	Constante de gravité
$\Theta$	Angle de mouillage.
$\gamma$	Tension superficielle du sol.
$r$	Rayon des pores.
$d$	Distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l).
$\lambda$	Longueur d'onde du rayonnement diffracté.
$Z_r$	Partie réelle.
$Z_i$	Partie imaginaire.
$B$	Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.
$\theta$	Angle de diffraction.
$h$	Constante de Planck.
$m$	Masse effective

$f_r$	fréquence
$R_p$	résistance de chaque dopage .
$C_p$	capacité de la couche.
$\tau$	taille des grains .
$P$	force capillaire.

## INTRODUCTION GENERALELE :

La nature multivalente du Mn et du Cu dans  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  la structure en fait des candidats appropriés pour applications d'ingénierie. En outre, l'orientation du site de Mn et Cu dans  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  a un rôle important dans sa propriétés ; Les distributions de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  dans  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  structure sont en sites tétraédriques et octaédriques, respectivement, qui sont connus comme spinelle normal les structures; la formule générale correspondante s'écrit comme  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (Ali Sobhani-Nasab ,2020) .

Dans ce type de matériau a suscité un grand intérêt pour leur diversité propriétés comme les performances électrochimiques, photocatalytiques, propriétés magnétiques, capteur et lithium-ion piles. Le type spinelle des oxydes de manganèse ternaires comme  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  ont été récemment étudiés et signalé (Sumithra 2019).

Les nanostructures  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  ont des propriétés semi-conductrices et peuvent être utilisées dans l'industrie électronique. Il existe plusieurs méthodes de préparation de nanostructures telles que la méthode de combustion, la technique de fusion, le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt de couche atomique, le sol-gel, la méthode hydrothermale. (Enhessari,2019).

Nous nous sommes intéressés à la synthèse par le procédé Sol-Gel de couches minces à base de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ . Cette méthode relativement récente, permettant de produire des matériaux oxydes (verres, céramiques, ...). L'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit la pureté des matériaux synthétisés. La stœchiométrie des différents éléments chimiques peut être facilement contrôlée en mélangeant les différents précurseurs dans la solution initiale. La faible viscosité (en général) permet d'obtenir une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire.

L'objectif de ce travail est :

- Réaliser de dépôts nanométriques au sein du Laboratoire.
- Déterminer des propriétés (structurale, optique, électrique et photocatalytique) afin d'optimiser les conditions de synthèse.
- Prévoir les applications adéquates dans les domaines de l'environnement et les énergies renouvelables.

Le mémoire comporte trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons un aperçu général les matériaux spinelles et nous présentons les réactions misent en joue dans le procédé sol-gel .

- Le deuxième chapitre est consacré à la description des différentes méthodes d'élaboration des couches minces et de caractérisation utilisées dans notre travail et les techniques expérimentales de la synthèse des films par la technique dip-coating.
- Le dernier chapitre sera consacré à une discussion portant sur les résultats obtenus lors de cette étude

# **CHAPITRE 01**

## ***Matériaux spinelles et la technique sol-gel***

## MATERIAUX SPINELLES :

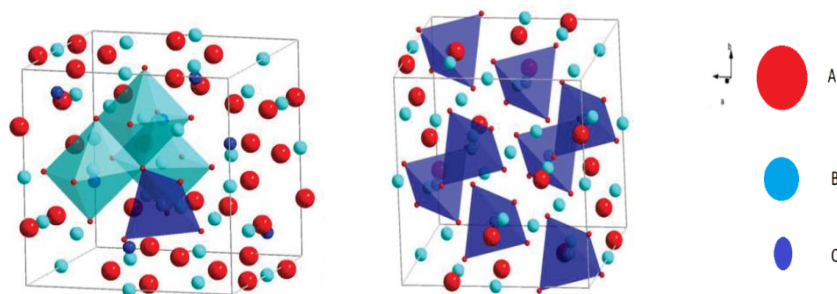
### I.1 Description de la structure cristalline :

Les composés de structure cristalline de type spinelle ont pour formule générale  $AB_2O_4$ . Les cations A et B peuvent présenter différents degrés d'oxydation. Ainsi, pour préserver l'électroneutralité de la composition, trois familles de phases spinelles sont distinguées (Tableau I.1).

**Tableau I.1 :** Dénomination et caractéristiques des familles de spinelles.

Nom de la famille	Degré d'oxydation cation A	Degré d'oxydation cation B
<b>2/3</b>	2+	3+
<b>4/2</b>	4+	2+
<b>6/1</b>	6+	1+

Les matériaux étudiés ici appartiennent à la première famille, les cations A seront divalents et les cations B trivalents. La structure cristalline de type spinelle adopte le groupe d'espace  $Fd-3m$ . Chaque maille élémentaire de paramètre  $a$  proche de 8 Å 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 «  $D3d$  ») (Figure I-1).



**Figure I.1:** Structure cristalline de type spinelle.

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...). La migration cationique entre les deux sites est représentée par le taux d'inversion G. Il représente la proportion de cation A en site de coordinence 6. La formule  $(A_{1-\delta}B_\delta)[B_{2-\delta}A_\delta]O_4$  permet de représenter l'ensemble des possibilités d'inversion. Par la suite et par convention les parenthèses regroupent les cations en sites de coordinence 4 et les crochets ceux de coordinence 6. Pour un spinelle direct ( $G = 0$ ), les sites Td sont occupés par les cations A et les sites Oh par les cations B. Les coordonnées des différentes positions de Wyckoff sont, pour le site Td : 8a (1/8, 1/8, 1/8), pour le site Oh : 16d (1/2, 1/2, 1/2) et pour l'anion  $O^{2-}$  : 32 e (u, u, u). Pour un arrangement cubique faces centrées non déformé, et en prenant pour origine la position de Wyckoff (-3m), la coordonnée u descriptive de la position des anions oxygènes prend la valeur de 0,25. Cette description convient pour les structures dites « normales » ou « directes », mais une structure « inverse » peut aussi être observée. Elle correspond à l'occupation totale des sites tétraédriques par les cations B. Pour une inversion totale ( $G = 1$ ), la formule suivante est utilisée :  $(B)[AB]O_4$  et le spinelle est dit « inverse ». Mais, des structures intermédiaires peuvent être obtenues lorsque l'occupation par les cations B des sites Td est partielle,  $\delta$  est alors compris entre les valeurs 0 et 1. Le taux d'inversion peut être discuté à partir de différents facteurs comme le rayon cationique, la charge, le champ cristallin, ou encore la température. (CORNU, 2014)

### I.1.1 Stœchiométrie :

Une majorité de spinelles d'oxyde simples ont la stœchiométrie  $AB_2O_4$ , avec les cations A et B qui doivent avoir les charges formelles requis par la condition pour la neutralité électrique :

$$Q_A + 2Q_B + 4Q_O = 0 \quad (1.1)$$

Où  $Q_A$  et  $Q_B$  sont les charges des cations A et B,  $Q_O$  pour les anions O (-2 pour l'oxyde spinelle), Le tableau 2 représente quelques cations qui définissent des spinelles. Si

A = 2 et B = 3 (définissant un 2-3 spinelle) A = 4 et B = 2 (définissant un 4-2 spinelle)



**Tableau I.2** des exemples de cations forment des spinelles

valence	+2	+3	+4
<b>Éléments</b>	Mg	Mn	Ti
	Cu	Fe	Ge
	Co	Al	Sn

## I.2 Propriétés de structure de spinelle :

### I.2.1 propriétés magnétiques :

Beaucoup de spinelles possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes .la mesure de la saturation au zéro absolu (par une double extrapolation vers  $T \rightarrow 0$  et  $H \rightarrow \infty$ ) permet de préciser le degré d'inversion du spinelle .En effet , selon la théorie du ferrimagnétisme de Néel (1948) . a condition qu' une qu'une quantité suffisante d'ions magnétique occupent les sites A et B sont couples antiparallèlement de sorte que leur moment magnétique résultant est par maille :  $m_A$   
**Delorme, C. (1958).**

$$m = |m_A - m_B| \quad (\text{I-2})$$

$m_A$ = moment magnétique en valeur absolue des 8 sites A

$m_B$ = moment magnétiques en valeur absolue des 16 sites B

### I.2.2 Propriétés électroniques :

La conduction électronique des spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents. Ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques.

En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle

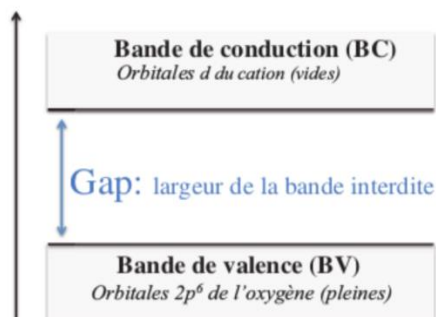
séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente. Les distances intersites dans les spinelles sont données dans le tableau I-3 (Pan Zhang, and all, 2011) .

**Tableau I.3 :** Distances interatomiques dans les spinelles  $AB_2O_4$ .

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

### I.2.3 Propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle (OMT), comme la plupart des oxydes de métaux de transition, sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales  $2p_6$ ) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation  $3d$  vides, suivant la valeur de la bande interdite comme indique dans la Figure 2 (Salek, G, 2013). .



**Figure I.2 :** Représentation simplifiée du diagramme de band). (Salek, G, 2013).

### I.2.4 Propriétés optiques :

Les spinelles sont des matériaux transparents à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge (0.2 – 6  $\mu\text{m}$ ), En plus d'être optiquement isotropes ils ont un indice de réfraction se situant entre 1,712 et 1,736 alors que, les Gahnites possèdent un indice de réfraction plus élevé proche de 1,780. Les spinelles sont allochromatiques, c'est-à-dire colorés par des ions métalliques (éléments de transition), en petites quantités, qui vont faire varier la couleur suivant leur concentration dans le spinelle.

- $\text{Cr}^{3+}$  (en coordination octaédrique) : rouge, rose.
- $\text{Fe}^{3+}$  (en coordination octaédrique) : vert.
- $\text{Fe}^{2+}$  (en coordination tétraédrique) : bleu, violet (**Ahlam, 2018**)

### I.3 Application des oxydes mixtes de type spinelle :

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

- L'application première des céramiques polycristallines transparentes concerne le domaine du militaire. Les applications sont nombreuses : dômes de missiles, blindage transparent, fenêtres de cameras, fenêtres de visée «etc.». Des propriétés mécaniques particulières sont recherchées (résistance à l'abrasion, résistance à l'impact). En effet, si on prend l'exemple d'un dôme, il constitue la pièce la plus importante d'un missile. Il sert à protéger les détecteurs traquant les cibles à traiter. Outre la transparence aux radiations électromagnétiques dans le domaine désiré (majoritairement infrarouge moyen et lointain). Un dôme de missile doit pouvoir résister aux conditions les plus extrêmes :
- Environnements particuliers (impacts de sable, eau ou glace), chocs thermiques échauffements du dôme du fait du frottement dans l'air.
- Les spinelles transparents peuvent également être utilisés pour la joaillerie et l'horlogerie de luxe, dans ce cas seule la transparence dans le domaine de longueurs d'ondes du visible est requise.

- Les ferrites sont intensément employées dans les dispositifs à micro-ondes, les têtes d'enregistrement magnétique <<etc.>>
- On a maintenant découvert que certains oxydes spinelles de métaux de transition à base de fer sont utilisables sous forme de couches minces comme matériau sensible pour des dispositifs de détection de l'infrarouge et de le convertir en chaleur avec un bon rendement A. **(Benameur, N, 2009).**

### I.3.1 Cas particulier $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ :

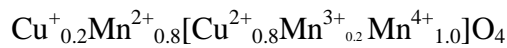
Hopcalite a été initialement développé comme un mélange de 50%  $\text{MnO}_2$ , 30%  $\text{CuO}$ , 15%  $\text{Co}_2\text{O}_3$  et 5%  $\text{Ag}_2\text{O}$  **(Mellor, 2000)**. Les composants individuels de ce composite sont chacun actifs pour l'oxydation du CO, bien que l'oxyde de cuivre n'est pas actif à température ambiante. Hopcalite a été initialement sélectionné sur d'autres produits chimiques pour répondre à un certain nombre de critères, y compris le coût, l'activité, la longévité et la robustesse. Plus de temps, la formule a été affinée **(Yaccato, 2007)**

#### I.3.1.a Structure de $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ :

La structure exacte de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  n'a pas été résolue pendant de nombreuses décennies après sa découverte. La morphologie du catalyseur peut varier selon la préparation. Les premières études **(Dunitz, 1957)** ont prédit la présence de deux ions Jahn-Teller,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ , conduiraient à des propriétés cristallographiques intéressantes. Il on a précédemment supposé que  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  suivrait le modèle établi par  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et ont une « structure pseudo-spinelle tétragonale » Une structure spinelle est définie comme  $\text{A}^{2+} \text{B}_2^{3+} \text{O}_4^{2-}$ , avec les anions oxydes disposés en réseau cubique serré et les cations A & B occupant tout ou partie des sites octaédriques et tétraédriques. Sinha et al... **(A. P. B. Sinha, 1958)** ont rapporté que  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  avait une structure cubique. C'était inattendu, car un cube normal ou inverse la structure deviendrait théoriquement instable. La théorie postule qu'une structure cubique devenir instable lorsqu'une certaine proportion d'ions déformants occupe un site particulier. Dans ce cas, la limite a été fixée à 55% **(A. Waskowska, 2001)**. Pour tenir compte de la formation d'une structure cubique stable par deux des ions instables, Sinha a étudié les intensités des rayons X et les règles de liaison. Il a proposé  $\text{Cu}^+ [\text{Mn}^{3+} \text{Mn}^{4+}] \text{O}_4$  comme structure, avec des cations manganèse présents dans un octaédrique environnement. Il a également été proposé un système de transfert d'électrons décrit dans la réaction :



De nombreuses enquêtes ont rencontré des difficultés pour préparer du  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  pur. Buhl et al ont rapporté que ses spinelles cubiques synthétisés contenaient normalement des impuretés importantes (R. Buhl, 1969).  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  pur tétragonal ne pouvait être formé que par chauffage à  $940^\circ\text{C}$ . On pensait que la préparation de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  pur était impossible à température ambiante. Cela a été soutenu par Vandenberghe (R. E. Vandenberghe, 1978), qui a trouvé que cubique la configuration ne se produirait qu'avec un changement de la stœchiométrie du catalyseur en  $\text{Cu}_{1,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$ . Gillot et al. (B. Gillot, 1997) soutient Sinha dans son étude sur la configuration ionique et le mécanisme d'oxydation de Spinelles  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  préparés à  $850\text{-}930^\circ\text{C}$ . Il a indiqué que les sites octaédriques étaient plus susceptibles être occupés par  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ , tandis que les sites tétraédriques étaient plus susceptibles d'être occupés par Ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^+$ . (A. Waskowska, 2001) rapporte une étude concise détaillant le comportement des  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  sous une pression de 30 GPa. Il rapporte le cristal de pression ambiante comme cubique avec un structure spinelle partiellement inverse



Il explique que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont occupé les sites octaédriques, permettant aux ions  $\text{Mn}^{2+}$  d'occuper la majorité des sites tétraédriques. Cette configuration permet à la molécule de conserver cubique structure, car le nombre d'ions distorsifs occupant chaque site est inférieur à 55%

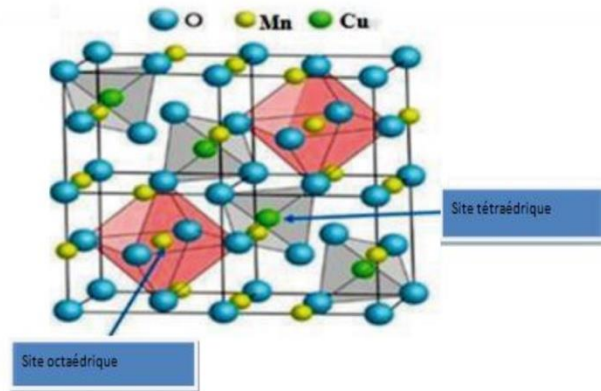


Figure I.3 : Vue schématique de la structure du spinelle  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$

**I.3.1.b Propriétés physico-chimique de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  :**

La facilité de fabrication et des propriétés catalytiques et thermistives intéressantes, ayant une valence flexible dans  $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$  et  $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ , donnant lieu à ses propriétés particulières. La mandanite de cuivre spinelle,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , est largement utilisée comme matériau pour les thermistances coefficient de température négatif (NTC) La température de fusion de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  était à  $1000\text{C}_0 < T < 1200\text{C}_0$ . Le tableau suivant représente l'information basique de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (Liao, 2004) .

**Tableau I.4:** *l'information basique de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (Liao, 2004)*

Formule	$\text{CuMn}_2\text{O}_4$
Nom	Copper dimanganèse(III) tetraoxide Oxyde de Cuivre-Manganèse (Hopcalite )
Nombres de l'élément	3
Nombres des sites	14
Volume	154.31816 A3
Densité	5.10950 g/cm3
Origine	Matériau fabriqué
Couleur	Vert foncé
Moment magnétique final	7.000 $\mu$ B
Energie de formation / Atome	-1,682 eV
Groupe de points	m 3 m
Groupe spatial	Fd3m

**I.3.1.c Applications :**

CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été utilisés pour l'oxydation ambiante du CO, en particulier dans les industries minières. Sont utilisés pour la purification de l'air respirable, la purification de l'air émis et la purification de l'air de procédé. Cette société a indiqué que :

➤ Les catalyseurs mentionnés peuvent être utilisés en tant que matériaux pour éliminer le monoxyde de carbone mortel de sources d'air comprimé respirable. Il prévoit également l'élimination du monoxyde de carbone dans les respirateurs / masques antieffraction, ainsi que dans la production de certains gaz de grande pureté tels que l'azote, l'oxygène et l'argon.

➤ L'utilisation de matériaux à base de hopcalite a permis de détruire efficacement l'ozone émis par diverses émissions de gaz d'échappement, en convertissant l'ozone toxique en oxygène.

➤ Ces matériaux ont entraîné une destruction efficace des composés organiques volatils (COV) tels que les solvants de flexographie et de rotogravure, à des températures considérablement inférieures à celles requises pour les catalyseurs à base de métaux précieux. Le système Cu- Mn-O est utilisé pour détruire efficacement les émissions d'oxyde d'éthylène résultant de la stérilisation du matériel et des fournitures médicales. De plus, le catalyseur convertit l'oxyde d'éthylène toxique à basses températures en dioxyde de carbone et en eau.

➤ Dans les nouvelles sources d'énergie L'approvisionnement illimité en énergie basée sur les combustibles fossiles non renouvelables et les dommages environnementaux causés par l'utilisation excessive de sources d'énergies combustibles sont parmi les problèmes auxquels le monde fait face aujourd'hui. En particulier, les centrales électriques au charbon et au gaz naturel produisant respectivement, 25% et 6% du total des États- Unis. Contrairement aux systèmes d'alimentation traditionnels, les technologies utilisant des sources d'énergie renouvelables produisent très peu d'émissions nocives. Énergie solaire Parmi les différentes formes d'énergie renouvelable, l'énergie solaire représente une vaste ressource pour la génération d'énergie propre et durable. Alors que le gaz naturel émet de 0,6 à 2 litres de carbone équivalents de dioxyde par kilowatt- heure (CO<sub>2</sub>E / kWh), l'énergie solaire émet seulement 0,02 à 0,04 livres de CO<sub>2</sub> E / kWh **(R. W. Cahn & P. Haasen, 1994)**

## II TECHNIQUE SOL-GEL :

### II.1 Introduction :

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen qui constate dès 1846 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Bien que connu depuis plus de 150 ans, ce procédé sol-gel n'a rencontré un véritable essor que depuis les années 1970, à partir desquelles la firme allemande Schott a mis en place un procédé industriel basé sur la chimie du sol-gel. Les applications que couvrent les matériaux élaborés par ce procédé sont désormais multiples car il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles, comme nous pourrons le voir au travers des paragraphes qui vont suivre. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées sur (la figure I.4) (Audrey Caumont-Potdevin, 2012).

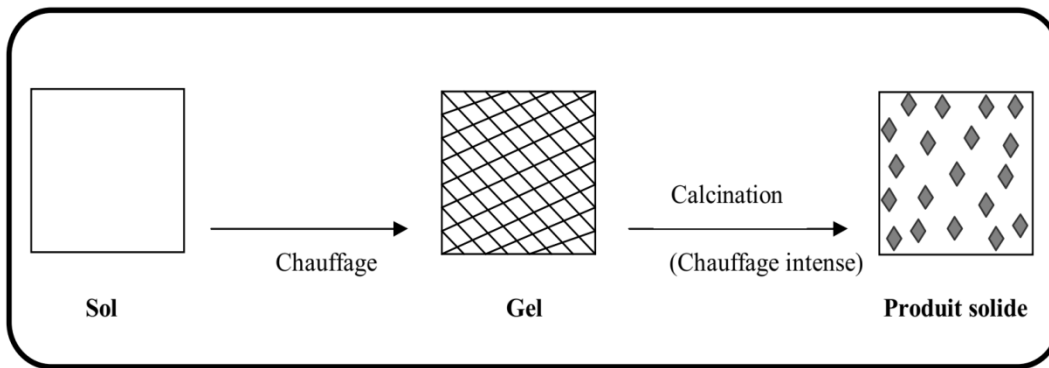


Figure I.4 : Étapes de la voie de synthèse sol-gel.

### II.2 La méthode sol-gel :

L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution-gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable.

Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gel (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont:



- ❖ Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- ❖ Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans dissolutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur (la figure I.5). (CHELOUCHE Salim, 2012)

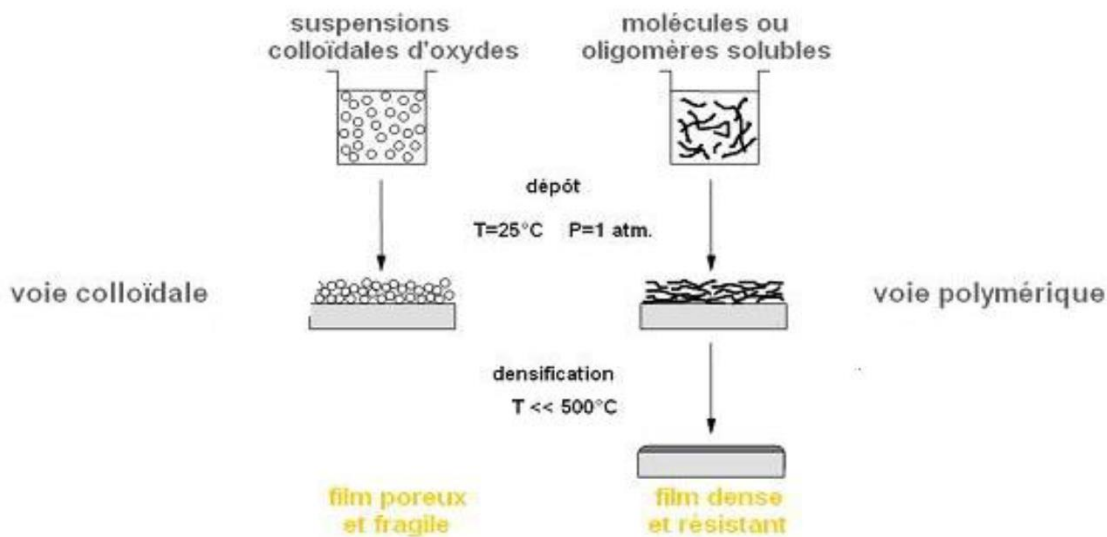


Figure I.5 : Schéma général du procédé sol-gel

### II.2.1 principe de la 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 étape sintermédiaires 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. (. Audrey Caumont-Potdevin, 2012)

## II.2.2 mécanisme réactionnels sol-gel :

La réaction Sol-Gel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « gel »

### ∞ Synthèse du sol :

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».

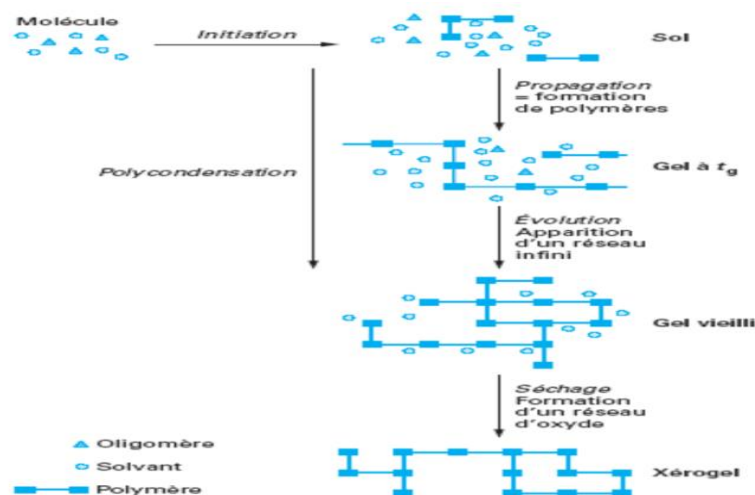
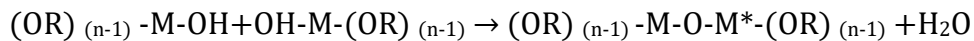
### Réaction d'hydrolyse :



### ∞ La formation du « gel » :

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcogel

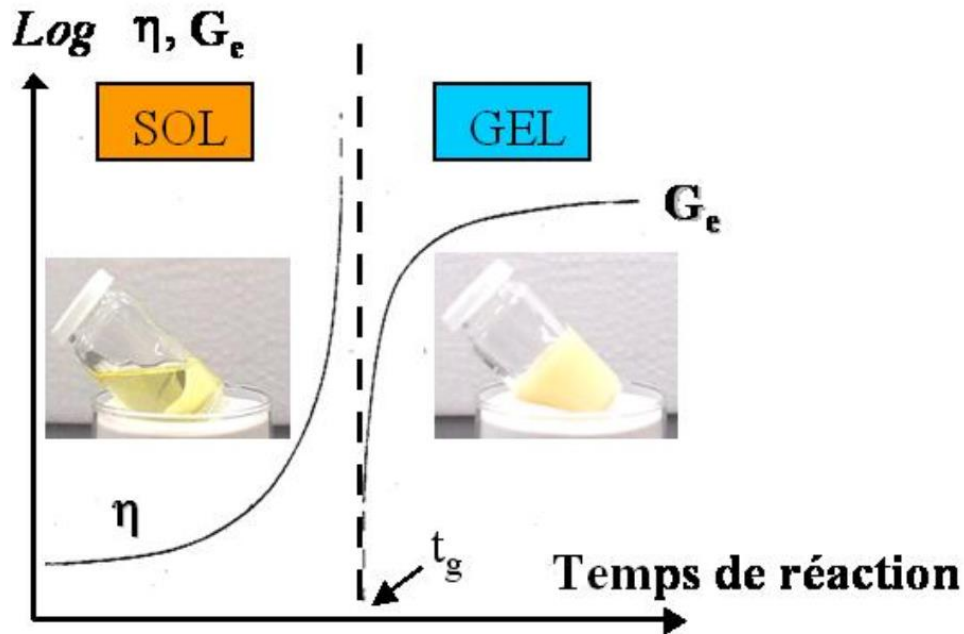
### Réaction de Condensation-polymérisation :



**Figure I.6 :** Description schématique du processus de polymérisation sol-gel (Fatima Belmehdi)

### II.3 La transition sol gel :

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. (Audrey Caumont-Potdevin, 2012)



**Figure I.7:** Evolution des propriétés mécaniques (viscosité de cisaillement  $\eta$  et élasticité d'équilibre  $G_e$  en fonction du temps lors de la transition sol-gel.

### II.4 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 :

- ❖ **La température** : c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Le fait d'augmenter la température accélère les réactions d'hydrolyse et condensation, mais affecte très peu la structure des matériaux formés.
- ❖ **Le type et la concentration en alcoxyde** : 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.
- ❖ **Le solvant** : les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils).
- ❖ **Le pH du sol (choix du catalyseur)**: au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions : 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** et donc l'hydrolyse, tandis que l'anion  $OH^-$  attiré par le métal **M** électro-négatif, privilégie la formation de liaison **M-O-M** par condensation.

**La catalyse** agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques. (Abdelmadjid, 2017)

## II.5 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel :

### Les avantages :

- ✓ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur
- ✓ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération

- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

**Les inconvénients :**

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

- ✓ Coût des précurseurs alcoxydes élevé
- ✓ Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs

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

**II.6 Applications :**

Les applications des matériaux sols-gels sont nombreuses. Comme la chimie sol-gel constitue une méthode « douce », la principale utilisation de ce procédé concerne la réalisation de dépôts en couches minces.

Les revêtements sol-gel ont pour objet la modification des propriétés d'une surface pour lui conférer de nouvelles fonctionnalités (coloration, antireflet, absorption des UV, pouvoir réfléchissant, isolation, auto-nettoyage, etc). De plus, les matériaux hybrides, combinant l'inorganique et l'organique, offrent toute une gamme de possibilités nouvelles et trouvent des applications dans différents domaines.

- **Le BTP :** Vu les propriétés isolantes des aérogels, ces derniers trouvent leur place dans le domaine de la construction. Actuellement, les vitrages des bâtiments possèdent des fonctionnalités nouvelles obtenues par des couches déposées par la technique sol-gel : vitrage anti-réfléchissant, anticaloriques, auto-nettoyant, ...

- **Métallurgie :** Le procédé sol-gel pourrait remplacer la chromatisation comme traitement anti-corrosion. Il peut également conférer des propriétés de protection contre les rayures, anti-salissure, réduction des frictions et par conséquent la diminution de l'usure.

- **La biologie** : Les procédés sol-gel s'ouvrent aussi à la biologie. Il est, par exemple, possible d'encapsuler au sein d'un gel de silice des structures biologiques assez volumineuses telles que des stéroïdes, des peptides, des enzymes, des levures, des cellules végétales ou des bactéries. L'enzyme conserve son activité biologique et se trouve protégée par la matrice de silice poreuse. La « bioencapsulation » par voie sol-gel se développe donc actuellement afin de synthétiser des bio-capteurs et même des bio-réacteurs.
  
- **Optique** : L'optique est un domaine où le procédé sol-gel est très développé, aussi bien pour l'obtention de matériaux massiques que le dépôt de couches minces conférant des propriétés particulières : couche hybride de grande pureté pour des miroirs, optique pour les lasers, protection anti-rayure, UV ....
  
- **Pharmaceutique** : Les traitements sol gel trouvent, également, leur application dans le transport contrôlé de médicaments ou de produits cosmétiques. En effet, de nouveaux traitements médicamenteux sont basés sur l'encapsulation de l'agent actif dans une matrice sol-gel pour contrôler sa libération dans les zones cibles.
  
- **Électronique** : L'électronique offre, elle aussi, un débouché important pour les films sol-gel. Le procédé est compatible avec les technologies modernes et les dépôts sol-gel peuvent être réalisés sur des plaquettes de silicium. Il permet de réaliser notamment des films diélectriques ( $\text{BaTiO}_3$ ) ou des mémoires ferromagnétiques, de 200 nm d'épaisseur, directement sur le silicium.
  
- **Médicale** : Les applications biomédicales incluent l'augmentation de la biocompatibilité des prothèses métalliques et os artificiels par application de dépôt sol gel. Elle concerne, également, les « plombages » et antifissurants dentaires, les phosphates « bioactifs » ainsi que des thérapies anti-cancer...
  
- **Automobile** : Dans le domaine de la construction automobile, le procédé sol-gel concerne, plus particulièrement, les pièces transparentes : pare-brise, vitre, optique, rétroviseur ... L'avantage de la technologie sol-gel par rapport aux procédés classiques est la réduction du temps et des coûts de production. En effet, les procédés de revêtements traditionnels impliquent 5 à 13 étapes.
  
- **Aéronautique** : Dans l'aéronautique, le sol-gel intéresse, principalement, les solutions anti-corrosion pour le fuselage, la protection thermique, les solutions de réparation rapide des impacts subis par les avions...

- **Textile :** Le traitement sol-gel contribue à une amélioration de la résistance mécanique (en particulier de la résistance à l'abrasion) et à la stabilité thermomécanique du textile. La base inorganique du sol-gel peut conférer une protection accrue aux attaques chimiques (**A. Kharoubi 2016.**)

**CHAPITRE 02**  
***Procédures  
Expérimentales***



## INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous avons élaborée des couches minces de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  dopé Al par voie sol-gel et nous avons choisi le procédé Dip-coating ou trempage-retrait nous décrivons aussi les diverses méthodes adoptes pour les caractérisations de leurs propriétés optiques et électriques.

## I ELABORATION DES COUCHES MINCES :

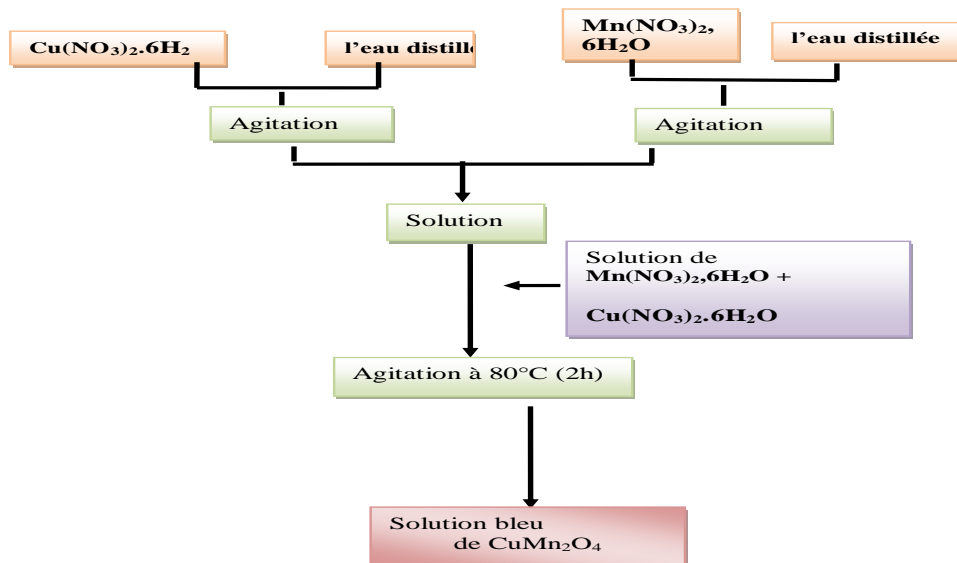
### I.1 Préparation de la solution de trempage par la méthode sol-gel :

Les solutions de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  sont obtenues par le mélange de deux types de préparations. La première préparation est obtenue par la dissolution de 2,41 g d'une poudre de nitrates de cuivre hexahydratées ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans 100 ml dans l'eau distillée. L'agitation magnétique pendant 1 Heure conduit à la formation d'une solution bleue.

La deuxième est une solution de nitrates de manganèse obtenue par dissolution de 5 g de nitrates de manganèse hexahydratées ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans 100 ml dans l'eau distillée, Après mélange des deux préparations, on procède à l'ajout goutte à goutte d'une solution acide citrique préparée par dissolution de 0,21g dans 50 ml d'éthanol. Le mélange est chauffé lentement à  $80^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous agitation magnétique cette solution est caractérisée par une couleur bleu (**Figure II.1**)



*Figure II.1 : Solution de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$*

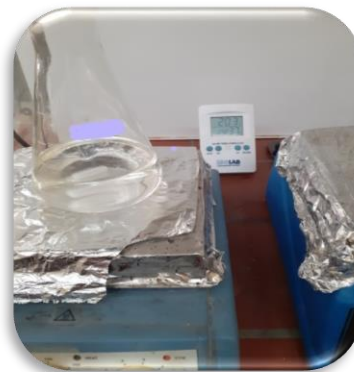


**Figure II.2 :** *Protocole d'élaboration des couches minces de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  non dopées*

Pour l'élaboration des solutions de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ : Al, les solutions précédentes ( $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ) sont mélangées avec des solutions de Al préparées selon le protocole suivant :

2 g de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  est dissoute dans 100 ml éthanol ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{OH}$ ) est rester agiter pendant 1 heure.

Enfin, on obtenir un sol moins visqueux. La solution obtenue est transparente de couleur bleu et légèrement visqueuse. (**Figure II.3**)



**Figure II.3 :** *Préparation de la solution d'Al*

Les deux solutions de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  et Al sont mélangées, le mélange a ensuite été agité pendant 5h ce qui a conduit à la formation d'un sol (Figure II.4).

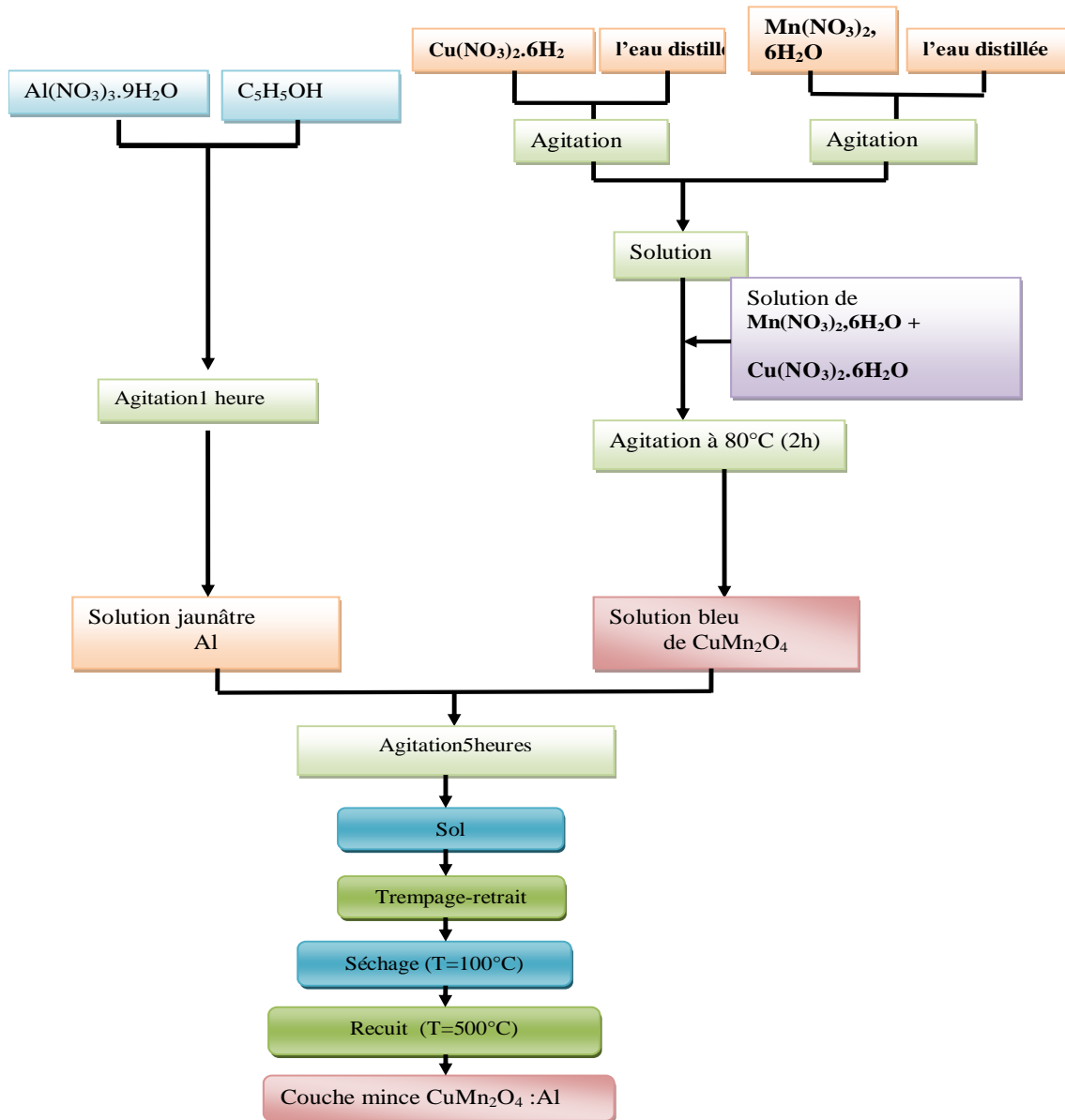


Figure II.4 : Protocole d'élaboration des couches minces de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  dopés au Al

**Les quantités du protocole 2 :**

Dopage(%)	Nitrate d'aluminium(g)	Éthanol (ml)
03	0.3	20
06	0.61	30
09	0.95	40

**Les sources des dopages**

Nous avons utilisé une source de dopants (Nitrate d'Aluminium Nonahydrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ))

**Propriétés physiques :**

Nom systématique : Nitrate d'Aluminium Nonahydrate

Formule moléculaire :  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Masse molaire : 375.13 g/mol

Apparence : incolore à blanc solide, hygroscopique

Densité et phase  $>1 \text{ g/cm}^3$

Solubilité dans l'eau 60.0 du g/100 ml ( $0^\circ\text{C}$ )

Point fondant :  $73^\circ\text{C}$

Le point d'ébullition : se décompose à  $135^\circ\text{C}$

**I.2 Choix des substrats :**

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat/sol et substrat/matériau à déposer (couche mince). Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas contaminer le film mince déposé, et cela par la diffusion d'espèces chimiques au cours des recuits.

Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice de réfraction optique du substrat peut avoir son importance; par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice de réfraction du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée.

### **Les substrats de verre :**

Ces substrats sont couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût ; l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant leur utilisation est

### **Les substrats de silicium :**

Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures aussi élevées que la silice pure. Ces substrats étant complètement opaques dans le domaine visible, leur emploi compliquent parfois l'étude de la caractérisation optique de la couche mince déposée dans le domaine des longueurs d'onde à étudier.

### **Nettoyage des substrats**

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit:

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5min.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.



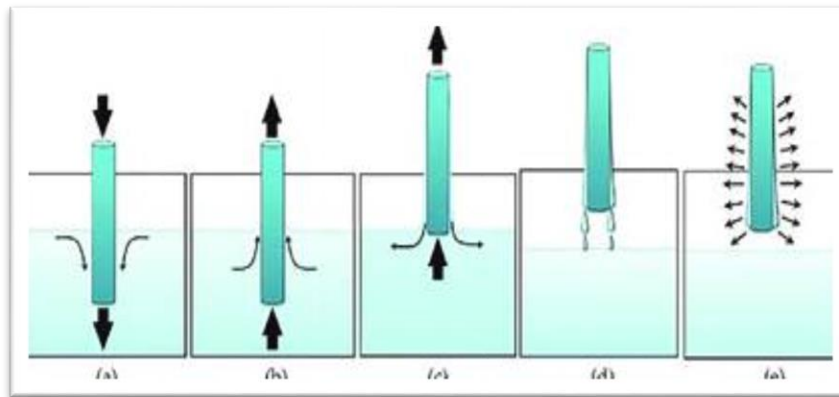
**Figure II.5** : Le bain à ultrason.

### **I.3 Etapes d'élaboration des couches :**

Le procédé Sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres). Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Dans ce travail on a choisi méthode dip-coating.

### **I.4 Procédé trempage-tirage ou dip-coating :**

Son principe consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions contrôlées de vitesse, de température et de taux d'humidité. Lors du retrait, le liquide en excès va s'écouler du substrat vers le récipient contenant la solution. Après écoulement et séchage à l'air, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme . C'est cette technique qui a été utilisée pour élaborer les films minces objet de cette étude. En plus, de sa facilité de mise en œuvre, la technique de trempage tirage permet des dépôts de couches sous champ magnétique, ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée. Les schémas de la figure 10 illustrent cette méthode dite aussi dip-coating.



**Figure II.6:** Dépôt par dip-coating

Lorsque la viscosité du liquide et la vitesse de tirage du substrat sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé est donnée par la relation (II.1) :

$$e = C \left( \frac{u}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.1})$$

Avec une constante empirique,  $\eta$  la viscosité de la solution de dépôt,  $U$  la vitesse de tirage,  $\rho$  la masse volumique de la solution et la constante de gravité. Cette équation a été modifiée par Landau et Levich, afin de tenir compte de la tension de surface liquide vapeur. L'épaisseur du film déposé est alors donnée par la relation (II.2) (Houda, 2013)

$$e = \frac{0.94(\eta U)^{2/3}}{(\rho g)^{1/2} \gamma^{1/6}} \quad (\text{II.2})$$

### I.5 Traitement des couches :

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir les couches minces du matériau souhaité car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes à savoir le séchage et le recuit.

#### I.5.1 Séchage des couches

Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau. Nous nous sommes basés sur les études bibliographiques pour choisir la

température et le temps de séchage adéquats. Ainsi, nos échantillons ont été séchés à 100°C pendant une durée de 15 mn.

### I.5.2 Recuit thermique des couches :

Le recuit des couches minces a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau car après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont à l'origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création de contraintes. Il est important à signaler que la température de recuit est étroitement liée à la dilatation thermique, pour cela le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la couche mince car, comme il est plus épais il va imposer sa déformation ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film. De tels défauts peuvent rendre l'échantillon inutilisable. Alors, nos échantillons ont été recuits à 500°C pendant une durée d'une heure.

### I.6 Dépôt des films par la technique de trempage-tirage :

Le dépôt des couches minces de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ : Al sur un substrat en verre (et en silicium pour les analyses FTIR), par voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage conçu au laboratoire de génie physique (**Figure II.7**).



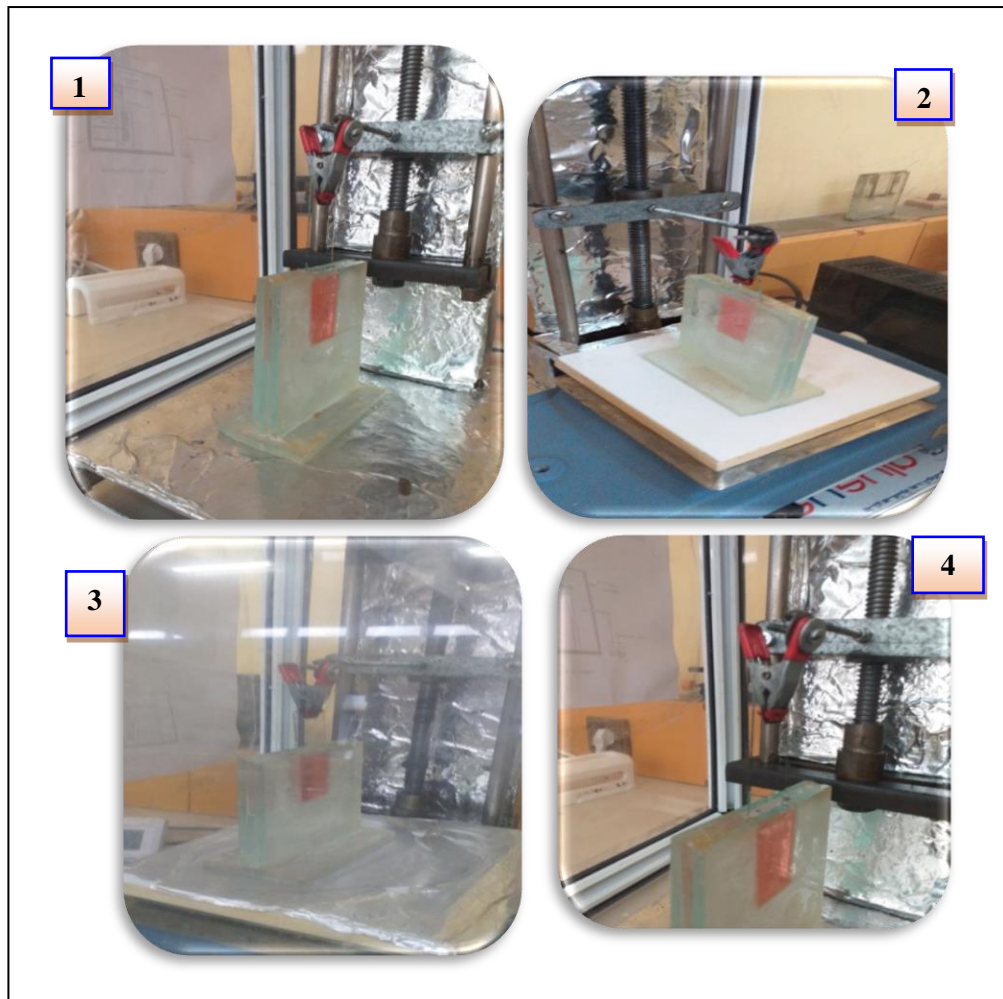
**Figure II.7:** Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating).

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pince et descendu à une vitesse constante (50 mm/min) ; une fois le substrat immergé, on le laisse pendant 2 minutes dans la solution afin de stabiliser la surface de la solution. Puis, nous le remontons à une vitesse constante ; la stabilité de la solution est primordiale pour éviter la



formation des traces sur l'échantillon, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes.

Nous laissons notre échantillon immobile pendant 5 minutes hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. Des photographies des étapes du dépôt sont illustrées sur la figure (III.8). Pour chaque échantillon, les films de gel  $\text{CuMn}_2\text{O}_4:\text{Al}$  séchés à  $100^\circ\text{C}$  pendant 15 min et soumis ensuite à un recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 1 heure.



**Figure II.8:** Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage- tirage.

### I.7 Techniques de caractérisation :

Nous présenterons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  non dopée et dopées Al. Nous étudions en particulier les caractérisations structurales, optiques et électriques de ces échantillons

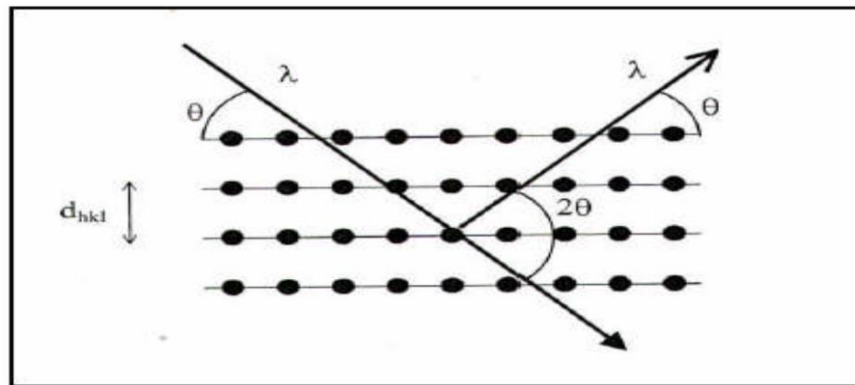
### I.7.1 Mesure des propriétés structurales :

#### I.7.1.a Diffraction de rayons X :

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique des couches de de CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopée et dopées Al

#### - Principe :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la figure(II.9) Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur,



**Figure II.9.** Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.3})$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l),  $\theta$  l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et, enfin,  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro-contraintes et la présence d'une texture.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon (HAFDALLAH, 2007).

Les analyses DRX ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque MiniFlex600 au sein du Laboratoire de synthèse et catalyse à l'université de Tiaret (Figure II.10). Le balayage a été fait pas à pas, entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$ . Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés en utilisant une anticathode de cuivre ( $I = 30 \text{ mA}$  ;  $V = 40 \text{ KV}$  ;  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).



*Figure II.10 : Diffractomètre MiniFlex600*

### **I.7.2 Mesure des propriétés optiques :**

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons transparents. A titre d'exemple elle est fortement utilisée pour mettre en évidence les effets du confinement quantique induit par la faible taille des cristallites et déterminer le gap optique du matériau.

### I.7.2.a La spectroscopie UV-visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines : ultraviolet, visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.11, nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible et proche de l'infrarouge (200-1100 nm). En exploitant ces courbes. Il est possible de calculer des caractéristiques optiques : seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption, largeur de queue de bande de valence... . L'instrument mesure l'intensité de la lumière ( $I$ ) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière avant ce passage ( $I_0$ ) pour donner la transmittance  $T = I / I_0$  habituellement exprimée en (%). (Djebir K ET AL,2018 )

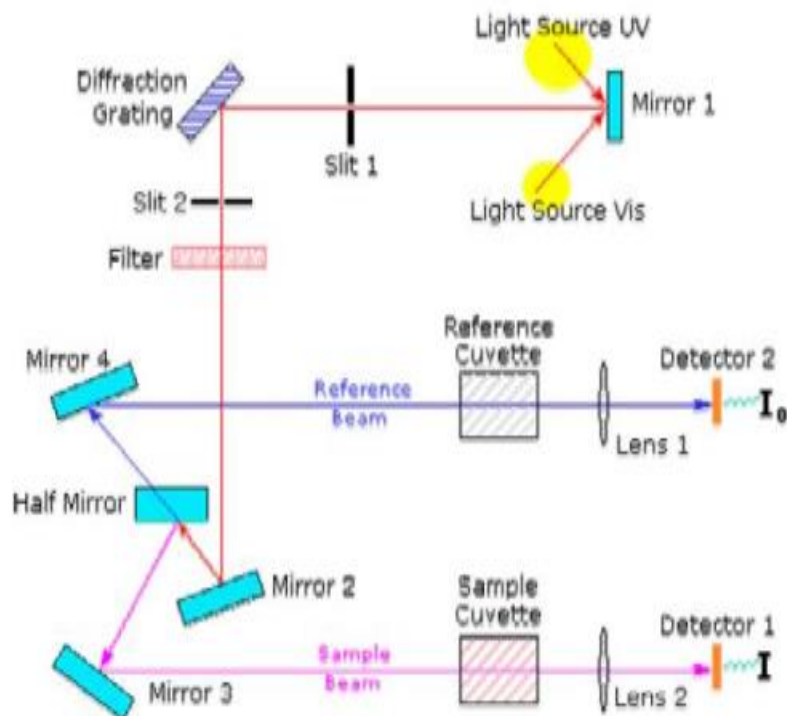


Figure II.11: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible



**Figure II.12:** spectrophotomètre à double faisceaux de marque SHIMADZU (UV 1650 PC).

### **I.7.2.b Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR) :**

La spectroscopie (IRE) infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques les plus communes employées par les chimistes organiques et inorganiques. Simplement, c'est la mesure d'absorption de différentes fréquences IR par un échantillon placé dans le chemin d'un faisceau IR. Le but principal de l'analyse spectroscopique IR est de déterminer les groupes fonctionnels chimiques dans l'échantillon.

Les différents groupes fonctionnels absorbent des fréquences caractéristiques de rayonnement IR. Utilisant de divers accessoires de prélèvement, les spectromètres IR peuvent accepter des spectres de types témoin tels que des gaz, des liquides, et des solides. Ainsi, la spectroscopie IR est un outil important et populaire pour l'élucidation structurale et l'identification des composés.

On utilise un spectromètre IR à transformée de Fourier de type SHIMADZU moyen infrarouge piloté par ordinateur pour obtenir des spectres de vibration infra-rouge qui caractérisent notre échantillon, et afin de traiter ces spectres, il existe un logiciel. Le banc optique de haute sensibilité de ce spectromètre est monté à l'intérieure d'un capot en plexiglas l'isolant totalement de l'atmosphère du laboratoire. Il comprend en outre une cartouche de dessicant zéolite afin de protéger la séparatrice et un indicateur d'humidité. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre IRTF qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.



**Figure II.13:** Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR – 8400

### I.7.2.c Spectroscopie d'impédance complexe (SI)

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, ... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance  $Z$ . Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédance métriques a été introduite en 1960 par Sluyters. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation. Une impédance  $Z(\omega)$  peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnées cartésiennes. La méthode d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale. Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$\Delta E = \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.4})$$

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système électrochimique. Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle  $\phi$  par rapport au potentiel



$$\Delta I = \sin(\omega t - j) \quad (\text{II.5})$$

l'impédance  $Z$  est définie par l'équation suivante :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi))} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{II.6})$$

$|Z|$  étant le module et  $j$  le déphasage. L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (\text{II.7})$$

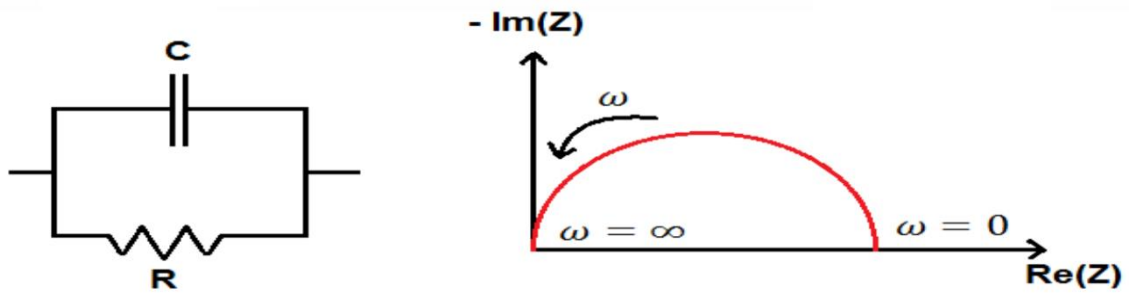
Son module s'écrit alors :

$$|Z| = \sqrt{(\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2} \quad (\text{II.8})$$

Et son angle de déphasage :

$$\varphi = \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right) \quad (\text{II.9})$$

D'où il découle deux types de trace, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Nous savons que le courant est dû à un transport de charge qui donne un courant faradique  $I_F$  et un courant capacitif  $I_C$  du à la variation de charges interfaciales. Il importe donc bien de préciser le rôle des circuits électriques : ils interviennent comme intermédiaire de calculs destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de haute fréquence, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption....) se manifestent à basse fréquence



*Figure II.14:Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist (3).*

Dans l'approche par réseau électrique équivalent (figII.2). L'idée consiste à déterminer le comportement de l'impédance complexe du circuit en fonction d'un schéma simple, par exemple la mise en parallèle d'une capacité et d'une résistance. des modèles plus complexes ont été introduits, comme l'impédance de Warburg (qui modélise des phénomènes de diffusion) pour tenir compte de comportements plus fins.(GASMIA Y, 2017).

## Conclusion

Nous présentons dans ce chapitre la méthode d'élaboration des couches minces  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  par voie sol-gel (dip-coating) à partir d'un protocole expérimental et les principales techniques de caractérisation .



**CHAPITRE 03**  
**RESULTATS ET**  
**DISCUSSION**

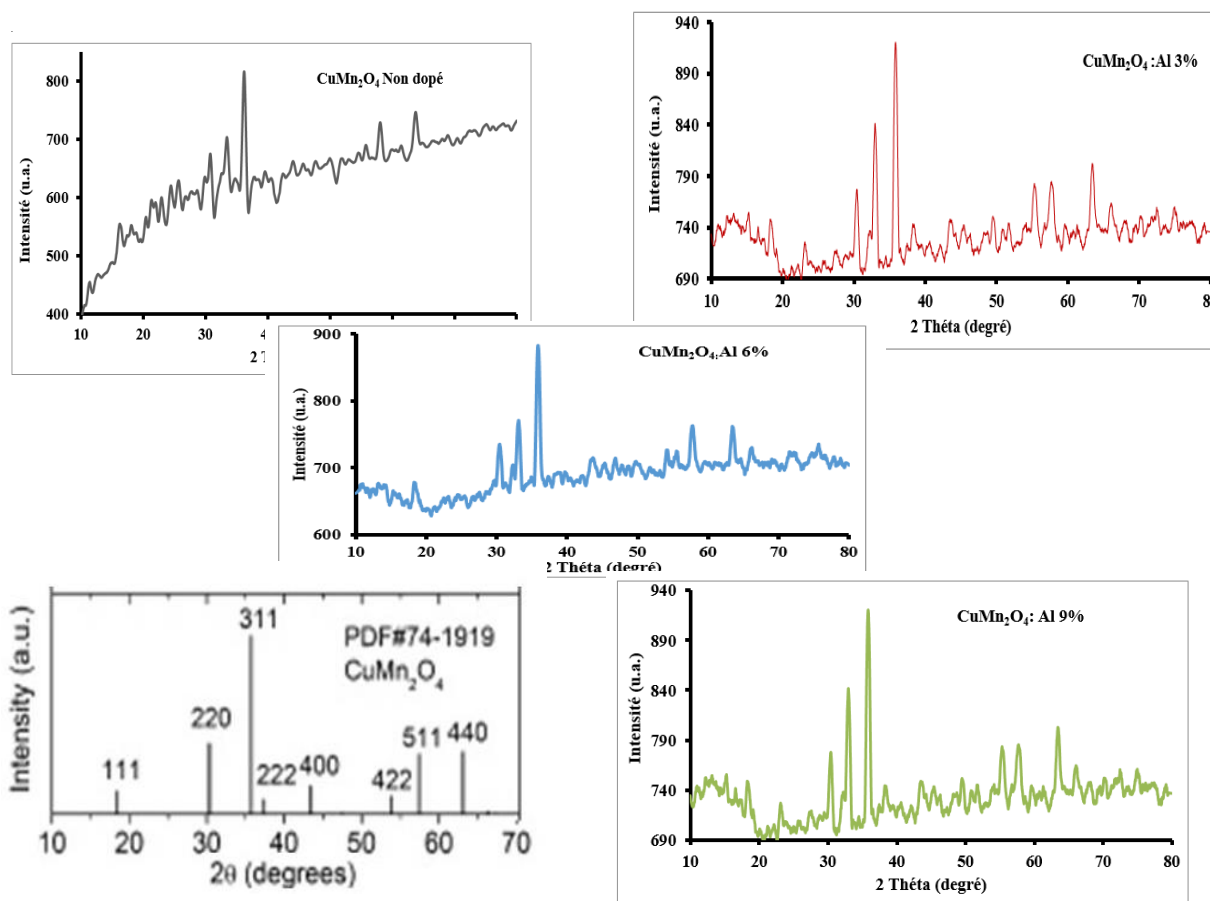
## I INTRODUCTION :

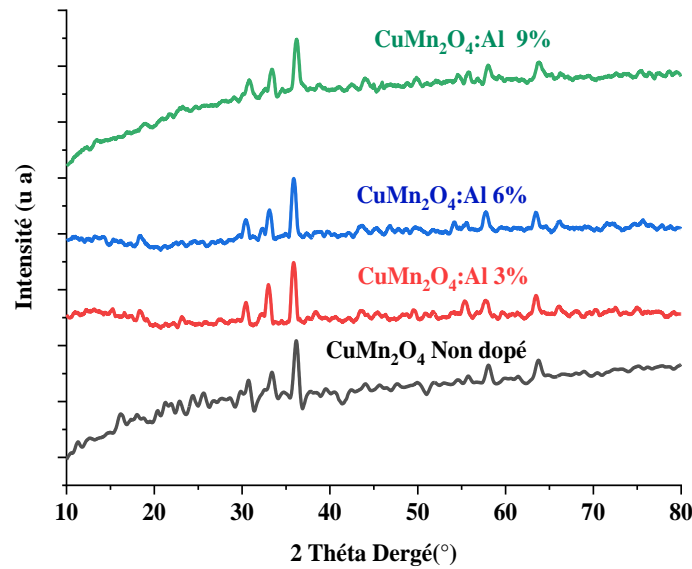
Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés optiques structurales et électriques des couches minces de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  non dopées et dopées au Al, élaborées par le procédé dip-coating sur des substrats en pyrex et silicium et poudre, tout on interprète les résultats obtenus.

## II RESULTATS DE LA CARACTERISATION :

### II.1 Résultats de la caractérisation par DRX :

L'identification des phases cristallines des différents échantillons constituant les poudres des oxydes  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  et Al/  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (3, 6, 9%) élaborées par la technique sol-gel par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée au niveau du Laboratoire Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600 avec une radiation  $\text{Cu.K}_\alpha$  ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ) à une vitesse de balayage de  $5^\circ \text{ min}^{-1}$ , alors que les spectres obtenus ont été identifiés par comparaison à la fiche JCPD correspondantes.





**Figure III.1** : Spectres de diffractogrammes des poudres de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4 : \text{Al}$

Le pic le plus élevé est à un angle de diffraction de  $36,1^\circ$ . Nombreuses d'autres hauts sommets ont également été observés qui concordent avec le diagramme de diffraction de la référence  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  échantillon. Comme le montre la figure 1, les pics caractéristiques de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  sont aux angles  $2\theta$  de  $18,3^\circ$ ,  $30,69^\circ$ ,  $32,82^\circ$ ,  $36,1^\circ$ ,  $38,08^\circ$ ,  $43,88^\circ$ ,  $54,26^\circ$ ,  $57,91^\circ$ ,  $60,23^\circ$ ,  $63,54^\circ$ ,  $75,10^\circ$ , respectivement. Correspondent aux plans (220), (311), (422), (400), (422), (511) et (440) (531) (533) peuvent être attribuées à la structure cubique spinelle de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , caractéristique du groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$  et ayant un paramètre de maille  $a=8,10440 \text{ \AA}$ , avec une orientation préférentielle selon (311) JCPDS No. 84–0543. [Saravana,2017] [Sumithra.2019].

### II.1.1 Calcul de La taille des grains :

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherrer: [Huang,2015]

$$\tau = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (III.1)$$

Où :  $\lambda$  : La longueur d'onde du rayonnement incident ( $\lambda \text{ CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ ),

$B$  : La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,

$\theta$  : L'angle de diffraction.

**Exemple de calcul  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  : Al 6%**

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherrer ou on prend un exemple de calcul pour  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  : Al 6% .

$$\text{On a : } 2\theta = 38.6^\circ \Rightarrow \theta = 18.9^\circ$$

$$3.14 \longrightarrow 180 \quad \mathbf{X=B=(0.43*3.14/180)}$$

$$X \longrightarrow 0.43$$

$$\Rightarrow B = 0.00591 \text{ rd}$$

Application numérique pour l'équation :  $\tau = 0.9 \times 1.5418 / 0.00591 \cos(17.915) \square$

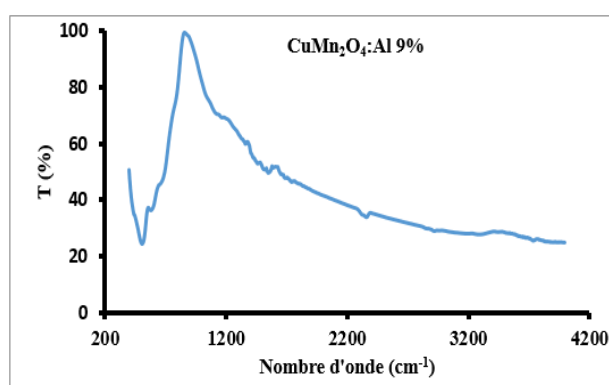
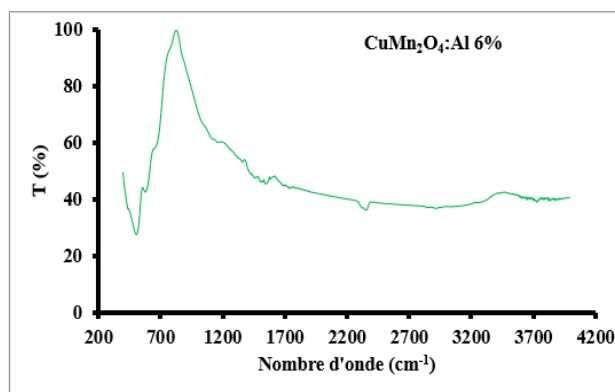
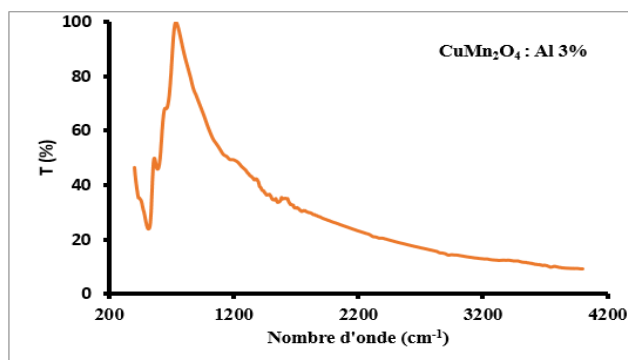
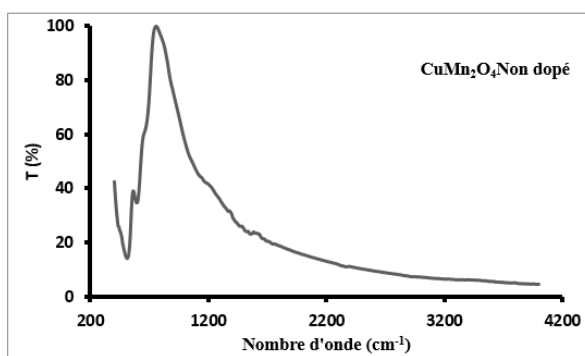
, On trouve :  $\tau = 24.67\text{nm}$

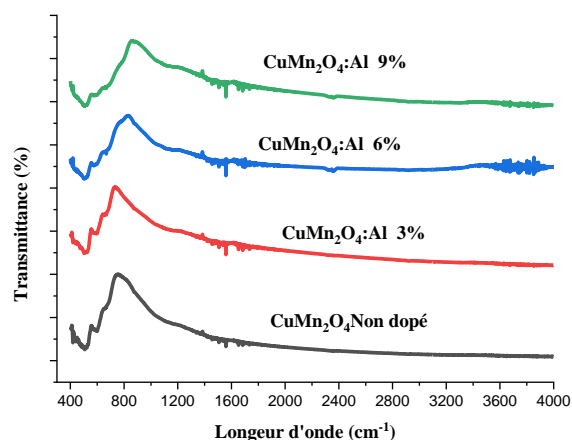
**Tableau III.1** : ci-dessus récapitule les diamètres moyens, les paramètres de maille et les tailles des grains moyens  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  pour différents dopages Al.

Echantillons	2 Thêta (deg)	FWHM (deg)	d	B (rd)	$\tau$ (nm)
<b>CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopé</b>	36.18	0.43	2.481	0.00750	19 .464
<b>CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 3 % Al</b>	35.893	0.41	2.484	0.00750	20.257
<b>CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 6% Al</b>	35.83	0.339	2.5043	0.00591	24.677
<b>CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> :9 % Al</b>	36.13	0.23	2.4999	0.0040	36.46

## II.2 Résultats de la caractérisation par IR :

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





**Figure III.2:** Spectres infrarouge de films des poudres de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4 : \text{Al}$

Du spectre, le pic observé à  $1625 \text{ cm}^{-1}$  provient du groupe carboxylate de  $\text{C} - \text{O}$  et  $\text{C} = \text{O}$  asymétrique étirement des modes de vibration. [Sumithra,2019]

Le pic situé à  $1130 \text{ cm}^{-1}$  est attribué par l'existence du groupe OH dans  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ . [Sumithra,2019]

. Les deux pics à  $528 \text{ cm}^{-1}$  et  $630 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués par la vibration de symétrie de l'oxyde métallique Modes de vibration ( $\text{M} - \text{O}$ ) ( $\text{Mn} - \text{O}$  et  $\text{Cu} - \text{O}$ ) [Sumithra,2019] [Enhessari,2016]. Associées au spinelle  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  [Enhessari,2016]. Tandis que quelques pics intenses d'une semaine à  $1103 \text{ cm}^{-1}$  et  $658 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la vibration d'étirement  $\text{Mn}^{3+}$  en site octaédrique, et à des unités linéaires de  $\text{CuO}_2^{3-}$ , en conséquence [Wang, L,2017].

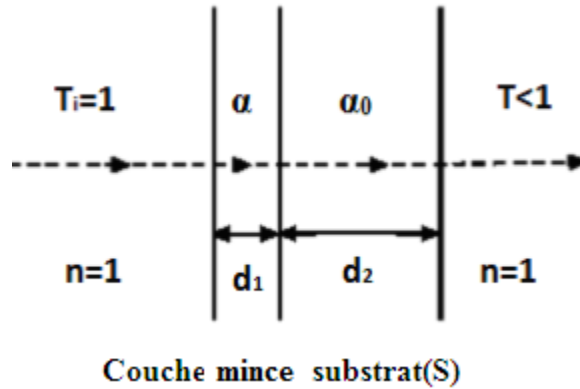
Les bandes à  $1080 \text{ cm}^{-1}$  et  $1600 \text{ cm}^{-1}$  sont associées à la présence d'humidité absorbée sur les échantillons de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  [Pan Zhang,2011].

La bande d'intensité un peu faible est présente dans certains échantillons et non pas dans la totalité à  $2340 \text{ cm}^{-1}$  correspond au  $\text{CO}_2$  présents dans l'atmosphère.

Une autre vers  $3500 \text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à la vibration d'étirement de l'hydroxyle, indiquant qu'il existe une précipitation d'hydroxyde dans les différents échantillons [Pan Zhang,2011].

### II.3 Spectrophotométrie UV-Visible :

La transmission optique dans l'UV-Visible constitue une caractéristique importante qui permet d'évaluer la qualité des couches déposées. La transmission  $T$  étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes obtenues de la transmission en fonction de la longueur d'onde sont appelées les spectres de transmittance.



*Figure III.3. Trajet optique couche mince - substrat*

La **Figure III.3** montre le spectre de transmission des films de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  non dopé et dopés en Al recuits à  $500^\circ\text{C}$  pendant 15 min.,

La **Figure III .4** Montre les spectres de transmission des films minces de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  : Al pour différents taux de dopage(0% ,3% ,6%,9%).

Nous remarquons que les films présentent une bonne transparence dans le visible 85% - 95%, qui varie légèrement avec le dopage en aluminium. Cela indique une bonne qualité optique des couches déposées et montre un effet négligeable de diffusion de la lumière et/ou des pertes due à l'absorption.

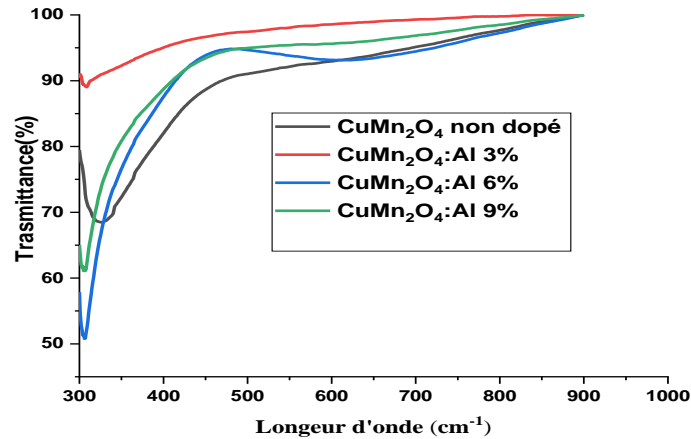


Figure III.4. Spectres de transmission des films de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4:\text{Al}$

Les spectres de transmission présentent deux régions :

- Une région d'une bonne transparence sur une large gamme de longueur d'onde allant de 400 à 900 nm. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  en tant que matériau conducteur transparent.
- Une région de forte absorption ( $\lambda < 350$  nm), ce qui est due à l'absorption des radiations par les porteurs de charge libres dans le film, par des transitions électroniques inter-bandes. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique.

### II.3.1 Détermination du gap optique des films :

Le gap optique ( $E_g$ ) des échantillons peut être obtenu à partir du spectre de transmission en utilisant la relation de Tauc. En effet, la transition d'un électron excité de la bande de valence à la bande de conduction correspond à l'écart énergétique de la bande interdite du semi-conducteur.

Pour des matériaux cristallins, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ), dans le cas d'une transition directe, s'exprime par la relation suivante (Kharroubi, 2020 -Khiali A, 2017) :



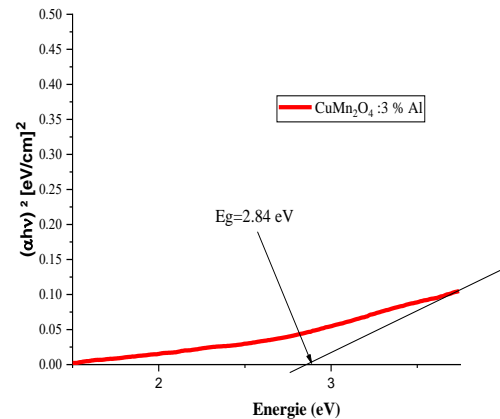
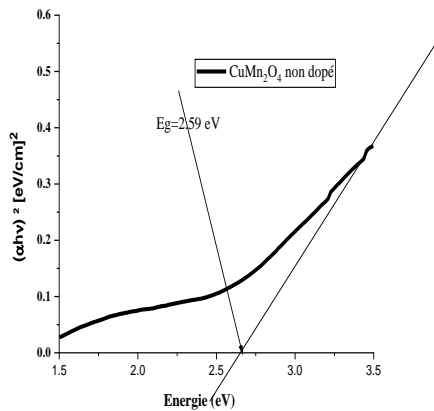
$$\alpha \cdot (h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^2 \quad (\text{III.2})$$

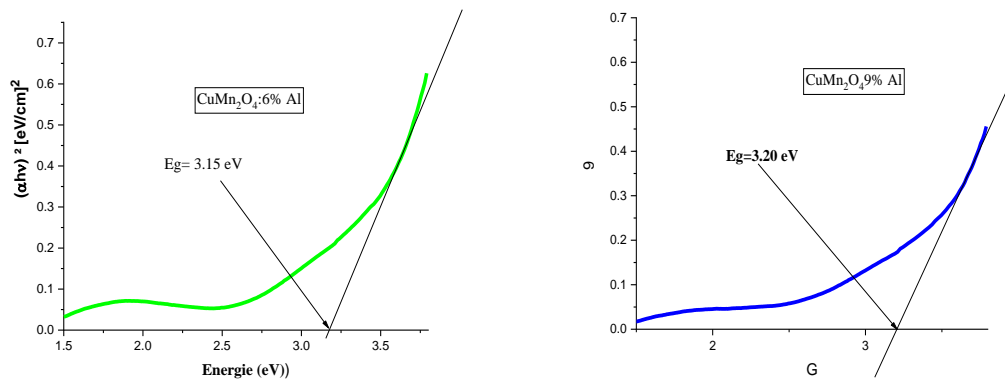
Où :  $A^*$  est une constante et  $\alpha$  le coefficient d'absorption optique. Si on exprime la transmittance  $T$  en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \left[ \frac{100}{T(\%)} \right] \quad (\text{III.3})$$

Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en traçant  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  et par extrapolation de la région linéaire jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  (Kharroubi ,2020 - Khiali A, 2017).

Cependant, le calcul fait appel explicitement à l'épaisseur du film, ce qui nous a été inaccessible pour la mesure. La raison pour laquelle nous avons utilisé une autre approche, dénommée : La densité optique carré  $(OD)^2$ . Cette dernière est définie comme étant :  $\log(100/T)$  où  $T$  est la transmittance du film, proportionnelle au coefficient d'absorption optique. Si on porte alors sur un graphique  $(OD)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  on obtient une droite dont l'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies permet de déterminer la largeur de la bande interdite ou le gap optique du semiconducteur.





**Figure III.5.** Evolution de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$  des films de  $CuMn_2O_4 : Al$ ,

La **figure III.7** montrent les tracés de  $T_{auc}$  des films de  $CuMn_2O_4 : Al$ , pour différents taux de dopage.

Le gap optique des films augmentent de 2,65 eV pour le  $CuMn_2O_4$  pur jusqu'à 3,20 eV pour  $CuMn_2O_4$  dopé à Al 9%. Cette variation du gap optique en fonction du taux de dopage en Al, est due principalement à la concentration des trous libres. Par conséquent, les films préparés avec différents pourcentages du dopage Aluminium renferment une concentration élevée des porteurs de charge.

L'indice de réfraction des échantillons a été déterminé en utilisant la valeur du gap optique, avec la relation suivante (**Kharroubi, 2020**).

:

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{\frac{E_g}{20}}} - 2 \quad (III.4)$$

Où  $n$  est indice de réfraction de la couche et  $E_g$  le gap optique.

La porosité (P%) des films a été déterminé à partir de la valeur de l'indice de réfraction. Elle est calculée en utilisant l'expression suivante (**Khiali A, 2017**) :

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

Où  $n_d$  est l'indice de réfraction du matériau sans pores ( $n_d = 2.52$ ) et  $n$  est l'indice de réfraction des couches minces poreuses.

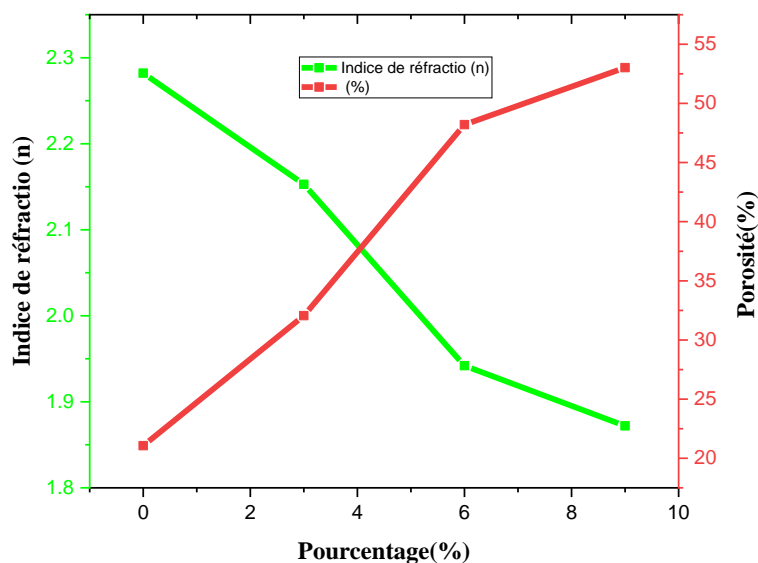
Nous constatons que le seuil d'absorption est décalé vers les grandes énergies sous l'effet du dopage en aluminium. Ce décalage (Blue-shift), s'explique par l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau. Le décalage dans le seuil d'absorption ( $\Delta E_g$ ) est exprimé par la relation suivante :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3 \cdot N_D / \pi)^{2/3} \quad (III.6)$$

Où  $h$ ,  $m^*$  et  $N_D$  sont respectivement la constante de Planck, la masse effective et la concentration des électrons libres. Cette relation montre que la variation du gap est due principalement à la concentration des électrons libres. Par conséquent, les films préparés avec différents pourcentages du dopage cobalt renferment une concentration élevée des porteurs de charge.

**Tableau III.2.** Paramètres optiques des films de  $CuMn_2O_4:Al$ ,

D (%)	$E_g$ (eV)	$n$	P%
Non dopé	2.65	2.282	21.36
3	2.84	2.1528	32.06
6	3.15	1.942	48.02
9	3.20	1.872	53.02



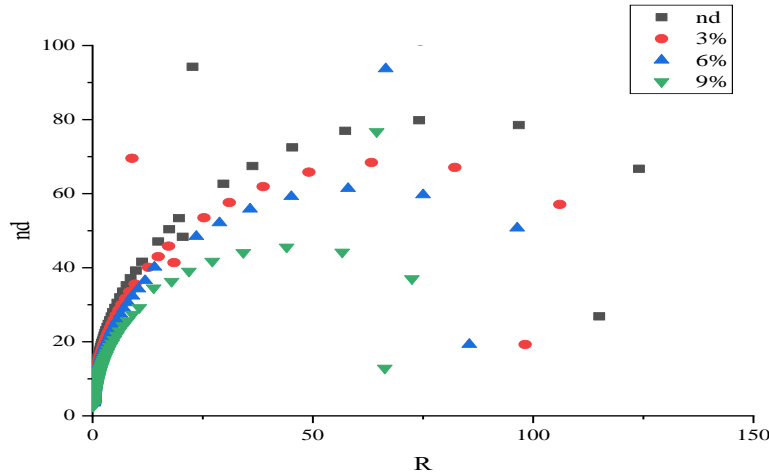
**Figure III.6 :** Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction en fonction de taux de dopage

Les résultats obtenus pour l'indice de réfraction sont en bon accord avec les valeurs de la phase anatase reportée dans la littérature. En effet, l'indice de réfraction varie de 2.27 -2.30. La porosité des films est de 19.55 à 22.63%. Ceci est probablement lié à la cristallisation du matériau, l'élimination des pores et l'élimination des composés organiques.

#### II.4 Spectroscopie d'impédance complexe :

Les mesures d'impédance complexe ont été faites au sein du laboratoire de la synthèse et catalyse, Université Ibn Khaldoun Tiaret. La figure III.4 , est la représentation de Nyquist des films de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  non dopé et dopées en Aluminium recuits à  $500^\circ\text{C}$ . La fréquence de la mesure a été variée entre 75 KHz à 1 MHz sous une température ambiante.

La figureIV.10 est la présentation de Nyquist des couches minces  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  non dopé et dopées (3%, 5%, 8% et 10% ) en aluminium



**Figure III.7.** Spectres d'impédance complexe des couches minces de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4:\text{Al}$ .

On constate que les diagrammes  $Z'$  Vs.  $Z''$ , sont des demi-cercles et par conséquent, le circuit équivalent des échantillons est un circuit RC en parallèle. Le tableau IV.5 représente les paramètres déterminés à partir de l'analyse des diagrammes de Nyquist. L'équation ci-dessus (IV.6) nous a permis de déduire la valeur de la capacité de la couche de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  pour différents dopages en Aluminium.

Les diagrammes des films correspondent à des demi-cercles dont l'équation ci-dessous nous permet de déduire la valeur de la capacité des joints de grains de la couche d'oxyde à partir des tracés de Nyquist (**Khiali A, 2017**) :

$$C_p = \frac{1}{2\pi f_c R_p} \quad (\text{IV.6})$$

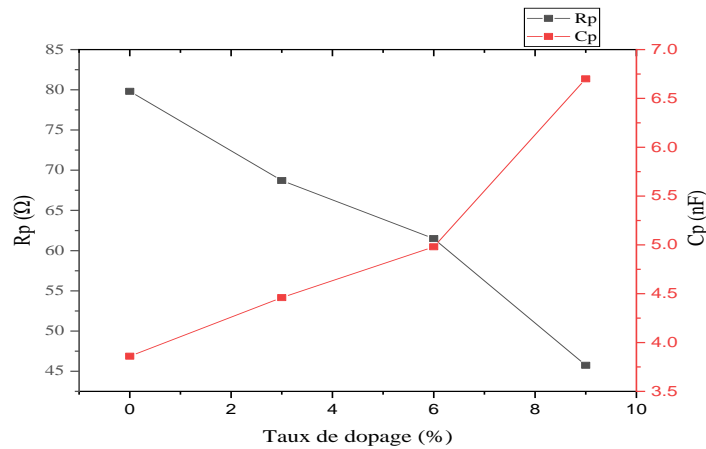
Où :  $f_c$  est la fréquence au maximum du demi-cercle observé.

**Tableau III.3.** Valeurs de  $f_c$ ,  $R_p$  et  $C_p$  en fonction le taux de dopage

Echantillon	CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Al		
	$f_c$ (KHz)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_p$ (nF)
Non dopé	519	79.81	3.84
3%	519	68.72	4.46
6%	519	61.50	4.98
9%	519	45.74	6.70

Les résultats montrent que la résistance des joints de grains diminue lorsque le taux de dopage augmente. Cette variation est due à l'introduction des défauts dans les films, ce qui augmente la barrière de potentielle entre les grains adjacents. La variation de la capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène à l'interface de ces joints de grains.

Par ailleurs, l'augmentation de la capacité est liée à une bonne cristallinité dans le film. Cela correspond à un film plus dense et bien cristallisé tout en réduisant la concentration des défauts d'interfaces sur la surface des grains. La hauteur de la barrière de potentiel entre les joints adjacents se trouve modifié.

**Figure III.8. :** Variation de la  $R$  et  $C$  des couches minces de pure CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Al

A partir du tableau (III.3) et de la figure (III.8), on remarque que la résistance  $R_p$  diminue tout en augmentant le taux de dopage en Al et atteint une valeur de  $45.74\Omega$  pour un taux de dopage de 9% par contre la capacité augmente de  $3.84(nF)$  à  $6.70(nF)$  pour le même dopage 9% en Al. La variation de cette capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène, cela est dû à la substitution de  $(Al^{3+})$  par les ions  $Cu^{2+}$  à la surface des grains.

## II.5 EVALUATION DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE :

L'évaluation de l'activité photocatalytique des poudres de  $CuMn_2O_4$  dopé Al à 3, 6 et 9% et qui ont été calcinées à la température de  $650^\circ C$  pour deux durées différentes 6h et 24h, a été réalisé par la dégradation à température ambiante et sous rayonnement visible du colorant bleu de méthylène choisi comme polluant organique. Les résultats sont représentés sur les figures suivantes.

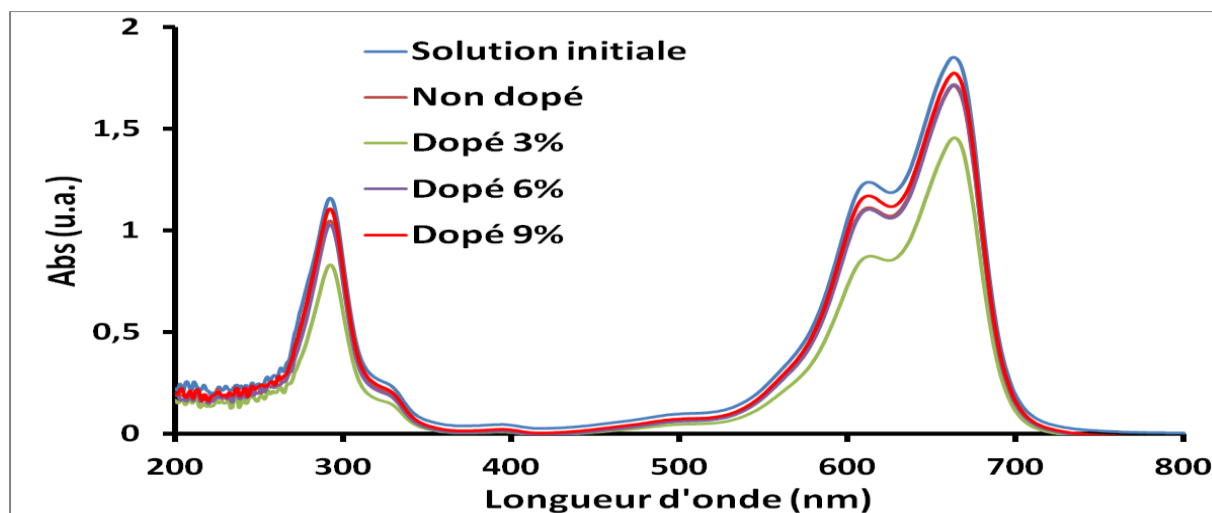
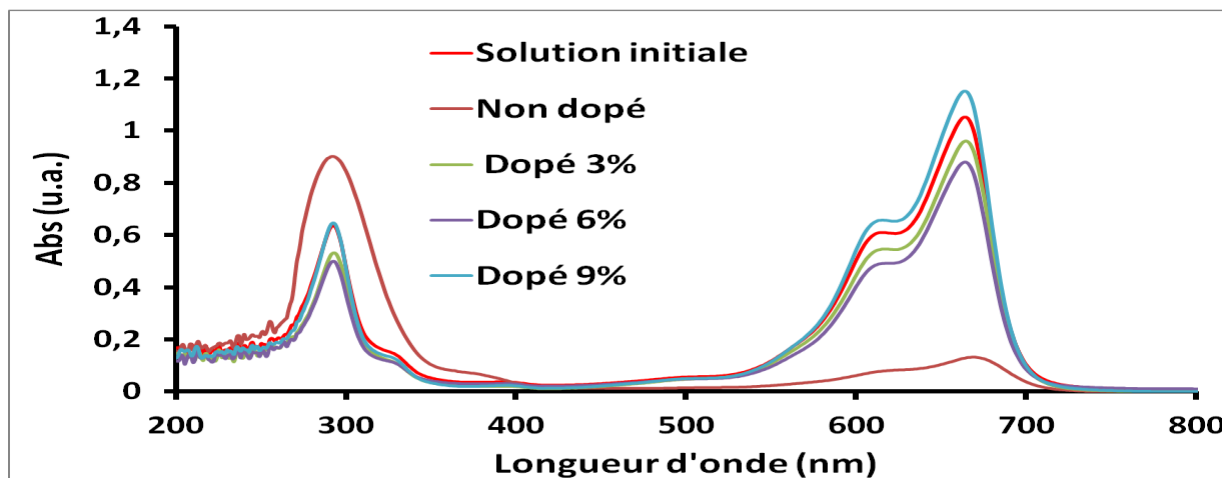


Figure III.9. : *Activité photocatalytique des poudres calcinées pendant 6 heures*



**Figure III.10 :** *Activité photocatalytique des poudres calcinées pendant 24 heures*

Dans le cas des poudres calcinées pendant 6 heures, nous avons enregistré une faible activité à l'exception du dopé 3% qui affiche une activité relativement acceptable. Par contre dans le cas des poudres calcinées pendant 24 heures, l'ensemble des matériaux ont une activité. Nous avons noté aussi que le non dopé possède une excellente activité.

### Conclusion

Ce travail a été consacré à l'effet du dopage par l'Aluminium (Al) sur les propriétés structurales, optiques, thermique et électriques de couches minces de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , recuites à une température de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Pour cela, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales d'investigations, dont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de transmission optique (UV-Visible et Infrarouge IR), et la spectroscopie d'impédance complexe.



## **Conclusion Générale :**

Dans ce travail, nous avons préparé par le procédé sol-gel des couches minces de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  non dopées et dopées 3%, 6%, et 9% au Aluminium. Nous avons ensuite effectué des analyses structurale, optiques et électrique, La caractérisation des échantillons a été réalisée en utilisant la spectroscopie des rayons X (DRX), spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR, la spectrophotométrie UV-visible et la spectroscopie d'impédance complexe.

Les diffractogrammes de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  non dopée et dopées Al après cristallisation montrent des pics de diffraction nets et de forte intensité et les résultats obtenus sont cohérents avec la structure cristalline spinelle de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ .

L'analyse des spectres FTIR, des pics à  $528\text{ cm}^{-1}$  et  $630\text{ cm}^{-1}$  sont attribués par la vibration de symétrie de l'oxyde métallique Modes de vibration (M – O) (Mn – O et Cu – O) associées au spinelle  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ . Les films déposés présentent une bonne transparence dans le visible ~ 85% et qui varie avec le taux de dopage et la durée du recuit.

Le gap optique ( $E_g$ ) varie sensiblement sous l'effet du dopage varie de 2.65eV à 3.20eV ce qui est en accord avec l'introduction des niveaux électroniques dans la bande interdite du matériau.

La spectroscopie d'impédance complexe, a révélé que le schéma équivalent des films est un circuit  $R_p C_p$  parallèle, où  $C_p$  est la capacité de la couche et  $R_p$  sa résistance. La conduction dans le matériau est reliée à l'effet des joints de grains. Les paramètres du circuit équivalent varient sous l'effet du dopage.

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de SEM, de XPS, de  $I = f(V)$ , du MET, de la mesure, de la spectroscopie Raman et l'études de l'effet thermique et le nombre de trempages sont envisagées dans un prochain travail dans le cadre de la recherche au niveau de notre laboratoire.

**Références  
Bibliographiques**

## Références Bibliographiques :

(CORNU, 2014) Lucile CORNU, «Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et elpasolite : relation structure-propriétés», thèse, Université DE BORDEAUX, (2014).

(Ahlam,2018) BENAOUAD Ahlam, « Etude Des Propriétés Electroniques Et Optiques Du Matériaux De Groupe Spinelle (Galaxite)», mémoire, Université, (2018).

**Delorme, C. (1958).** L'asymétrie de l'ion cuivre bivalent dans des combinaisons du «type NaCl» et du «type Spinelle». II—Étude des spinelles  $M_2CuO_4$  et de leurs solutions solides. Bulletin de Minéralogie, 81(4), 79-102.

(Mellor, 2000) A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry,

(Yaccato, 2007) .A. Hagemeyer, Z. Hogan, M. Schlichter, B. Smaka, G. Streukens, H. Turner, A. Volpe, H. Weinberg and K. Yaccato, Applied Catalysis a-General, 2007, 317, 139-148. ongmans, Green & Co., 1932

(Pan Zhang, and all, 2011) Synthesis and optical property of one-dimensional spinel  $ZnMn_2O_4$  nanorods, Nanoscale Research Letters 2011, 6:323.

(Salek, G, 2013). Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) et  $Cu_2O$  (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).

(Benameur, N, 2009). Élaboration et caractérisations d'un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infrarouge. Université des Sciences et Technologies de Lille.

(Dunitz, 1957), Nature, 1957, 179, 462-465.

(A. P. B. Sinha, 1958), Journal of Physical Chemistry, 1958, 62, 191-194.

(A. Waskowska, 2001)Journal of PhysicsCondensed Matter, 2001, 13, 2549-2562

(R. Buhl, 1969) Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1969, 30, 805

(R. E. Vandenberghe, 1978) Physica Status Solidi a-Applied Research, 1978, 50, K85-K88.

**(B. Gillot, 1997)**, Journal of Materials Chemistry, 1997, 7, 2513-2517

**(Liao, 2004)** Liao.Procédures expérimentales,(2004)

**(R. W. Cahn & P. Haasen, 1994)** R. W. Cahn & P. Haasen, E. J. Kramer –Materials Science and Technology- Vol.3B, Ed. VCH (1994)

**(CHELOUCHE Salim, 2012)**«Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS», mémoire, Université Ferhat Abbas – Setif – Ufas (Algérie), (2012).

**(Audrey Caumont-Potdevin, 2012)** Audrey Caumont-Potdevin, «Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres», thèse , Université Blaise Pascal - Clermont Ferrand II, (2012).

**Fatima Belmehdi**, «Sol-gel : Un procédé issu de la chimie douce». Adresse URL : <https://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologies-procedes/304-sol-gel-un-procede-issu-de-la-chimie-douce>

**(Abdelmadjid, 2017)** BAZINE Abdelmadjid, «Elaboration Par Sol-Gel Et Caractérisation D'oxyde Métallique (Type : A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Aux Propriétés Photocatalytiques», mémoire, Université Des Frères Mentouri – Constantine 1 (2017).

**(A. Kharoubi 2016)**, « Développement de Surfaces à Base de Dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>) par Dip-coating pour une Application aux Cellules Solaires », Thèse de Doctorat, Université Ibn Khaldoun de Tiaret, (2016)

**(Houda, 2013)** Mademoiselle AZIZI Houda, «Effets de l'irradiation laser sur les propriétés des films minces d'oxyde de titane obtenus par la méthode sol-gel», mémoire, université Larbi ben m'hidi d'oum el bouaghi, { 2013).

**(HAFDALLAH, 2007)** « Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique», mémoire, Université Mentouri Constantine, (2007).

**(Djebir K ET Al,2018)**Djebir Somia,Slimani Meryem, « élaboration par « spray pyrolyse ultrasonique» et caractérisations optiques de couches minces d'oxydes métalliques: oxydes de

zinc et de fer utilisables en photocatalyse.», mémoire, Université larbi ben m'hidi oum el bouaghi, (2018).

**(GASMIA Y, 2017)**GASMIA Youce. ZABI Abdelouadoud, «Spectroscopie d'impédance électrochimique Etude et Application», mémoire, Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued, (2017).

**(Saravana,2017)** Saravana Kumar B, Muthu Lakshmi S, Ravi G, Ganesh V, Sakunthala A and Yuvakkumar R 2017 Electrochemical properties of rice-like copper manganese oxide (CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles for pseudo capacitor applications J. Alloys Compd. 723 115–22

**(Sumithra.2019)**Sumithra, T., Pearline, C. L., Abel, M. J., Pramothkumar, A., Inbaraj, P. F. H., & Prince, J. J. (2019). Studies on structural and optical behavior of SnO<sub>2</sub>/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite developed via two-step approach for photocatalytic activity. *Materials Research Express*, 6(11), 115047.

**(Huang,2015)**Huang, X., Ni, C., Zhao, G., & Irvine, J. T. (2015). Oxygen storage capacity and thermal stability of the CuMnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> composite system. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(24), 12958-12964.

**(Kharroubi, A, 2020)**, and al. Synthesis and characterization of binary composite ZrO<sub>2</sub>/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films: *Advanced Materials & Applications* . *Adv. Mater. App.* 5 (2020) 24-30.

**(Enhessari,2016)**.Enhessari, M., Salehabadi, A., Maarofian, K., & Khanahmadzadeh, S. (2016). Synthesis and physicochemical properties of CuMn. *Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater*, 5(2), 115-120.

**(Wang, L, 2017)** Wang, L., Arif, M., Duan, G., Chen, S., Liu, X. A high performance quasi-solid-statesupercapacitor based on CuMnO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Power Sources* 2017, 355, 53-61.

**(Khiali A, 2017)** Thermally activated charge transport in modified tetragonal zirconia thin films prepared by sol-gel method”*Jap. J. Appl. Phys.* 57 (2017)045801.

**(Benreguia, 2016)** Benreguia, N., Barnabé, A., Trari, M. Preparation and characterization of thesemiconductor CuMnO<sub>2</sub> by sol-gel route. *Mater SciSemicond Process.* 2016, 56, 14-19.

(Pan Zhang,2011) Pan Zhang, Xinyong Li, Qidong Zhao and Shaomin Liu, Synthesis and optical property of one-dimensional spinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods, Nanoscale Research Letters 2011, 6:323.

## المخلص

في هذه الدراسة تم تحضير أغشية رقيقة من  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  منغانيت النحاس غير المطعمة والمطعمة بكل من الألمنيوم AL بتقنية هلام - سائل (sol-gel) وبطريقة الترسيب بالغمر (Dip-coating) فوق صفائح زجاجية من نوع بيركس (pyrex) وكذلك من السيلسيوم. من خلال تحليل حيود الأشعة السينية للشرائح، تبين أن هياكل بنية spinelle مع توجه مفضل وفق الإنعكاس (311). كما أن متوسط حجم الحبيبات للعينات يتراوح بين 19,46 نانومتر منغانيت النحاس غير المطعم إلى منغانيت النحاس المطعم بالألمنيوم 22.936,46 نانومتر. التحليل الطيفي الضوئي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) يمثل أشرطة متموقعة عند  $528\text{cm}^{-1}$  و  $630\text{cm}^{-1}$  والتي تنسب على التوالي إلى وضع التمدد والاهتزازات غير المتماثلة للروابط Cu-O و Mn-O. كما أظهرت لنا النتائج المتحصل عليها أنها الأغشية تمتاز بنفاذية عالية في المجال المرئي تتجاوز 85 % وفجوة طاقة ( $E_g$ ) تتراوح بين 2.65 eV و 3.20 eV. فيما يخص الممانعة المركبة أثبتت لنا التحاليل للشرائح الرقيقة أنها توافقت دارة  $R_p C_p$  بالتوازي، حيث  $C_p$  هي سعة الطبقة و  $R_p$  هي مقاومتها.

**الكلمات المفتاحية:** هلام- سائل، منغانيت النحاس، المطعم النيكل، الألمنيوم، فجوة طاقة، الممانعة المركبة.

## Résumé

Des films de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  non dopées et dopées 3%, 6%, et 9% au Aluminium ont été préparés en utilisant le procédé Sol-gel et déposées selon la technique dip-coating. Les diffractogrammes de diffraction des rayons X montrent une structure spinelle avec une orientation préférentielle selon la réflexion (311). La taille moyenne des grains des échantillons varie de 19,46 nm pour  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  non dopé et à 36,46 nm pour  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ : 9%Al. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) représentaient des bandes situées à  $528\text{cm}^{-1}$  et  $630\text{cm}^{-1}$  sont attribués par la vibration de symétrie de l'oxyde métallique Modes de vibration (M – O) (Mn – O et Cu – O) associées au spinelle  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ . Tous les films ont présenté une transmittance élevée dans la plage visible supérieure à 85% et la bande interdite (gap optique  $E_g$ ) augmente de 2,65 à 3,20 eV pour  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ : 9%Al. Les mesures d'impédance montrent que le circuit équivalent des échantillons est un  $R_p C_p$  où  $C_p$  est la capacité de la couche et  $R_p$  sa résistance.

**Mots clés :** Sol-gel,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , Dopage (Al), Gap optique, Spectroscopie d'impédance

## Abstract

Films of Al doped  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  were prepared using the sol-gel based dip-coating technique. The X-ray diffraction patterns showed a tetragonal structure with a preferential orientation along the (311) plane. The average grain size of the samples varies from 19,46 nm for Undoped- $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  and 36,46nm  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ :Al 9%. Fourier transform infrared (FTIR) spectra depicted bands located  $528\text{cm}^{-1}$  et  $630\text{cm}^{-1}$ , which are attributed to mode and asymmetric vibrations of Metal-Oxide (M – O) (Mn – O et Cu – O) bonds respectively. All films exhibited high transmittance in the visible range above 85% and the optical band gap ( $E_g$ ) increases from Undoped- $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  2.65 to 3.20 eV for  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ :Al 9%. The impedance measurements show that the equivalent circuit of the samples is an  $R_p C_p$  where  $C_p$  is the capacitance of the layer and  $R_p$  its resistance.

**Keywords:** Sol-gel,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , -doped, Al-doped, Optical band gap, Impedance spectroscopy.