



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 :

Guelloula mokhtar

THÈME

**Synthèse et étude des propriétés physiques d'une phase de la fessite en vue d'applications
dans le domaine de l'optoélectronique**

Soutenu publiquement le :

21 / 10 / 2020 devant le Jury composé de :

Mr BOUSMAHA Mohamed	M. C .A	Université de Tiaret	Président
Mr MAHI Khaled	M. A. A	Université de Tiaret	Examineur
Mr KHARROUBI .Abdelmalek	M. C. A	Université de Tiaret	Encadreur
M AMMARI Abdelkader	M. C .B	Université de Tiaret	Co-Encadreur

PROMOTION 2020

REMERCIEMENTS

Ce travail s'est déroulé au sein du laboratoire de recherche de Génie Physique, Université IBN KHALDOUN TIARET.

Tous d'abord, nous remercions le dieu Allah, notre créateur de nos avoir donné Tout la Puissant de nous avoir données la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Je remercie vivement mon directeur de mon mémoire Monsieur KHARROUBI Abdelmalek d'avoir accepté de diriger ce travail de stage de Master 2 ;pour la qualité de son encadrement, pour m'avoir guidée et encouragée dans ce travail, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'il m' a apportées, ainsi que les longs moments passes à corriger et discuter ce manuscrit de mémoire.

Je tiens à remercier également Monsieur AMMARI ABDELKADER Co-encadreur de mon travail, qui a fait tout son possible pour m'aider à corriger ce manuscrit, et me guider durant ce travail, pour avoir encore et toujours signaler les bonnes remarques.

Je voudrai remercier également Monsieur BOUSMAHA Mohamed de me faire l'honneur de présider mon jury de mémoire.

Je présente mes plus sincères remerciements à Monsieur MAHI Khaled qui a accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur et qui a pris la peine de lire ce travail avec attention.

Mes remerciements s'adressent à toutes les personnes, qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail, Je les remercie tous, particulièrement, Monsieur Belarbi Elhabib pour les mesures de l'impédance complexe.

Je remercie également mes enseignants qui ont fait de grands efforts afin de parfaire ma formation.

Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles .

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail en premier lieu à mes parents
qui m'ont soutenus pour me permettre de réaliser tous
mes objectifs et qu'ils trouvent ici toute ma
reconnaissance et ma gratitude.

A mes frères ,khaled ,gana, kelouche ,djeloul ,mehdi et tous
les membres de ma promotion énergétique et énergies
renouvelables.

A tous mes enseignants depuis le primaire jusqu'à
maintenant surtout les enseignants du département
physique

Table des matières

REMERCIEMENTS	2
DEDICACES	3
SOMMAIRE	4
LISTES DES FIGURES	7
LISTES DES TABLAUX.....	8
LISTE DES SYMBOLES.....	9
INTRODUCTION GENERALE.....	11
CHAPITRE I :	13
PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE DELAFOSSITE (CuFeO ₂).....	13
I.1 INTRODUCTION.....	14
I.2 HISTORIQUE.....	14
I.3 LA STRUCTURE DELAFOSSITE (CuFeO ₂).....	14
I.4 PROPRIETES OPTIQUES DES DELAFOSSITES.....	16
I.5 REACTION A L'ETAT SOLIDE	17
I.6 PROPRIETES ELECTRIQUES	18
I.7 STABILITE THERMIQUE DELAFOSSITE (CuFeO ₂)	18
I.8 APPLICATIONS	19
CHAPITRE II :	21
LE PROCEDE SOL-GEL.....	21
II.1.INTRODUCTION :	22
II.2. LA METHODE SOL-GEL :.....	22
II.3. PROCEDE SOL-GEL :.....	23
II.3.1. Mécanismes réactionnels :	23
II.3.1.1 Réaction d'hydrolyse :.....	23
I.3.1.2 Réaction de condensation :	24
II.3.2. Paramètres influant sur les cinétiques de réaction :	24

II.3.3. Séchage et traitement thermique :	26
II.3.4. Transition sol–gel :	27
II .4 : Avantages et inconvénients du procédé sol-gel.....	28
II.5. Applications	29
CHAPITRE III :	31
TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	31
III.1 INTRODUCTION	32
III.2 PROCEDURES EXPERIMENTALES :	32
III.2.1 Choix et préparation du substrat :	32
III.2.2 Préparation des matériaux	33
III.2.2.1 Préparation des solutions de CuFeO ₂	33
III.2.2.2 Dépôt des films par la technique de trempage-tirage.....	36
III.2.3. Traitement des couches	38
III.2.3.1. Séchage des couches	38
III.2.3.2. Recuit thermique des couches :	39
III.3 METHODES D'ANALYSE DES COUCHES MINCES ELABOREES:	39
III.3.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	39
II.3.2 Caractérisation optique	40
II.3.2.1 Spectrophotométrie Uv-Visible	40
III.4 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)	41
III.4.1- Principe	41
III.4.2 Spectroscopie d'impédance complexe (SI).....	42
CHAPITRE IV :	44
RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	44
IV.1 INTRODUCTION.....	45
IV.2 ETUDES STRUCTURALES.....	45
IV 2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	45

IV.3 ETUDE OPTIQUES.....	47
IV.3.1 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	47
IV.3.2 Analyse par Spectroscopie de transmission UV-Visible	49
IV.3.3 Détermination du gap optique des films de CuFeO_2	50
IV.3.4 Détermination de l'indice de réfraction et la porosité	52
IV.4 ETUDES ELECTRIQUE.....	54
IV.4.1 Spectroscopie d'impédance complexe	54
Conclusion Générale	57
Références Bibliographiques	58

LISTES DES FIGURES

<i>Figure I-1 : Représentation en perspectives de la structure delafossite 3R (a) et 2H (b).</i>	15
<i>Figure I.2 Représentation en perspectives de la structure delafossite 3R. A droite, projection de polytype s 2H et 3R</i>	19
<i>Figure II.1: Procédé sol gel</i>	24
<i>Figure II.2 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie sol-gel.</i>	26
<i>Figure II. 3. : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel; ..</i>	27
<i>tg correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte</i>	27
<i>Figure III.1 Bain à ultrason utilisé</i>	33
<i>Figure III.2 : Montage de préparation de solution de CuFeO_2</i>	34
<i>Figure III.4 : Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating).</i>	36
<i>Figure III.5 : Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de ..</i>	38
<i>trempage-tirage</i>	38
<i>Figure III.6 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage</i>	38
<i>Figure III.7: Diffractomètre de marque MiniFlex 600</i>	40
<i>Figure III.8 : spectrophotomètre à double faisceaux de marque SHIMADZU (UV 1650 PC)</i>	41
<i>Figure III.10: Représentation de Nyquist</i>	43
<i>Figure III.11 : Générateur fréquentiel de marque AGILENT 4285A LCR-METER.</i>	43
<i>Figure IV.1 : Diffractogrammes des poudres de CuFeO_2 recuites en (15 min ,30 min , ...</i>	45
<i>1 heure,2 heures) à 500°C.</i>	45
<i>Figure IV.2: Spectres de transmission infrarouge des films de CuFeO_2 recuites en (15</i>	48
<i>min , 30 min ,1 heure, 2 heures) à 500°C.</i>	48
<i>Figure IV.3: Spectres de transmission des films de CuFeO_2 recuites en (15 min , 30 min</i>	50
<i>,1 heure, 2 heures) à 500°C</i>	50
<i>Figure IV.4 : Evolution de $(ah\nu)^2$ en fonction de E_g des films de CuFeO_2 recuites en (15</i>	51
<i>min , 30 min , 1 heure, 2 heures) à 500°C.</i>	51
<i>Figure IV.5 : Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction en fonction de</i>	53
<i>traitement de recuit</i>	53
<i>Figure IV.6: spectre d'impédance des couches minces de CuFeO_2 en fonction de la durée</i>	54
<i>de recuit</i>	54

LISTES DES TABLAUX

Tableau I.1 : Données cristallographiques de CuFeO_2Error! Bookmark not defined.

*Tableau I.2 : Propriétés optiques de couches minces de delafossites CuMO_2 Error!
Bookmark not defined.*

*Tableau IV.1 Diamètres moyens, les paramètres de maille et les tailles des grains
moyens CuFeO_2 recuites en (15 min, 30 min , 1 heure, 2 heures) à 500°C 47*

*Tableau IV.2 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la durée de recuit des couches
minces de CuFeO_252*

*Tableau IV.3. Valeurs de l'indice de réfraction, de la porosité en fonction de traitement de
recuit.....53*

*Tableau IV.4 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces de CuFeO_2 en
fonction de la durée de recuit55*

LISTE DES SYMBOLES

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

n	Concentration des électrons libres.
f_r	fréquence
R_p	résistance de chaque dopage .
C_p	capacité de la couche.
τ	taille des grains .
P	force capillaire.

INTRODUCTION GENERALE

Les oxydes à structure delafossite représentent une famille intéressante de matériaux relativement peu étudiés au cours du XXe siècle malgré l'intérêt à la fois fondamental et appliqué qu'ils peuvent représenter. Les delafossites sont des composés de type AMO_2 où A est un élément monovalent qui adopte une coordinence (II) linéaire ($A = Ag, Cu, Pd$ ou Pt) et le cation M peut être constitué de la plupart des métaux de transition trivalents, des éléments du groupe III, des terres rares ou des paires compensées en charge (par exemple M^{2+}/M^{4+}). Une particularité de cette structure est que le rayon ionique de l'élément trivalent M qui est stabilisé en coordinence (VI) octaédrique peut varier dans de larges proportions.

La structure delafossite AMO_2 peut être visualisée comme étant constituée de deux couches alternées: une couche planaire de cations A dans un motif triangulaire et une couche d'octaèdres MO_6 , reliés entre eux par les arêtes, aplatie par rapport à l'axe c.

Ainsi, cette structure est constituée de doubles couches d'empilement compact d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les ions M^{3+} et dont la cohésion interne (entre couches) est assurée par des ions A^+ .

Ces derniers sont associés linéairement à deux oxygènes appartenant aux couches d'octaèdres MO_6 de deux couches consécutives, supérieure et inférieure, pour former des groupements AO_2^{3-} . Chaque ion A^+ possède six proches voisins A^+ dans le plan parallèle à celui des doubles couches d'oxygènes. L'ion oxygène est en coordination pseudo-tétraédrique avec un cation A et trois M.

Le présent travail a pour objectif d'élaborer une phase delafossite et d'étudier ses propriétés structurelles, optiques et électriques.

La possibilité de l'utilisation de cette phase dans cellules photovoltaïques ou comme électrode dans les composants électroniques sera discutée.

Le mémoire comporte quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons un aperçu général des propriétés physico-chimiques de delafossite ($CuFeO_2$) .
- Le deuxième chapitre, nous décrivons les méthodes d'élaboration des couches minces et nous présentons les réactions mises en jeu dans le procédé sol-gel.

- Le troisième chapitre est consacré à la description des différentes méthodes 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 I :

**PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE
DELAFOSSITE (CuFeO₂)**

I.1 INTRODUCTION

Les delafossites sont des oxydes ternaires de formule de base ABO₂, où A représenté des cations monovalents tels que Cu ou Ag, et B représente des métaux trivalents allant d'Al.

Les composés de delafossite ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés magnétiques et conductrices inhabituelles pendant de nombreuses années. Les oxydes ternaires cuivreux de delafossite (CuBO₂) présentent des propriétés semi-conductrices et les valences de cuivre dans CuI ou CuII régissent les propriétés de transport dans les composés de delafossite. Le CuFeO₂ est un TCO de type p qui a une conductivité électrique relativement plus élevée que la plupart des delafossites et a été largement étudié en raison de leurs applications prometteuses dans les diodes transparentes et les cellules solaires.

Peu de chercheurs ont tenté de préparer des couches minces de CuFeO₂ en utilisant des techniques telles que le dépôt laser pulsé, la pulvérisation radiofréquence (RF) et le sol-gel. Pour la première fois, la présente étude rapporte le dépôt et la caractérisation de couches minces de CuFeO₂ de type p sur des substrats en verre en utilisant un procédé de pyrolyse par pulvérisation. [E. ASHLYN KIRUPA ET ALL(2016)].

I.2 HISTORIQUE

En 1873, Charles Friedel a rapporté pour la première fois l'existence d'un oxyde mixte de cuivre et de fer, CuFeO₂ lors de l'observation d'un échantillon de graphite provenant de Sibérie. Ce minéral fut baptisé delafossite en l'honneur du minéralogiste et cristallographe français Gabriel Delafosse (1795-1878).

Plus tard, les travaux de Rogers confirmèrent l'existence de ce minéral dans un certain nombre de mines de cuivre aux Etats-Unis. La structure cristalline de la delafossite fut établie en 1935 par Soller et Thompson sur un échantillon synthétique puis confirmée par Pabst sur un échantillon nature [A.BARNABE ET ALL (2010)].

I.3 LA STRUCTURE DELAFOSSITE (CuFeO₂)

Certains oxydes de formule A⁺B³⁺O₂ où A est un élément monovalent qui adopte une coordination II linéaire (A = Ag, Cu, Pd ou Pt), cristallisent avec la structure delafossite. Une particularité de cette structure est que le rayon ionique de l'élément trivalent B qui est stabilisé en coordination VI octaédrique peut varier dans de larges proportions allant de celui

de l'aluminium ($r_{Al^{3+}} = 0.53 \text{ \AA}$) à celui du lanthane ($r_{La^{3+}} = 1.03 \text{ \AA}$) entraînant une augmentation importante du volume de maille. La structure delafossite (Figure I-1) peut être décrite comme une alternance de couches de cations A⁺ et de couches d'octaèdres BO₆ reliés entre eux par les arêtes. Chaque cation A⁺ est linéairement coordonné à deux atomes d'oxygène appartenant aux couches d'octaèdres B³⁺O₆ supérieure et inférieure.

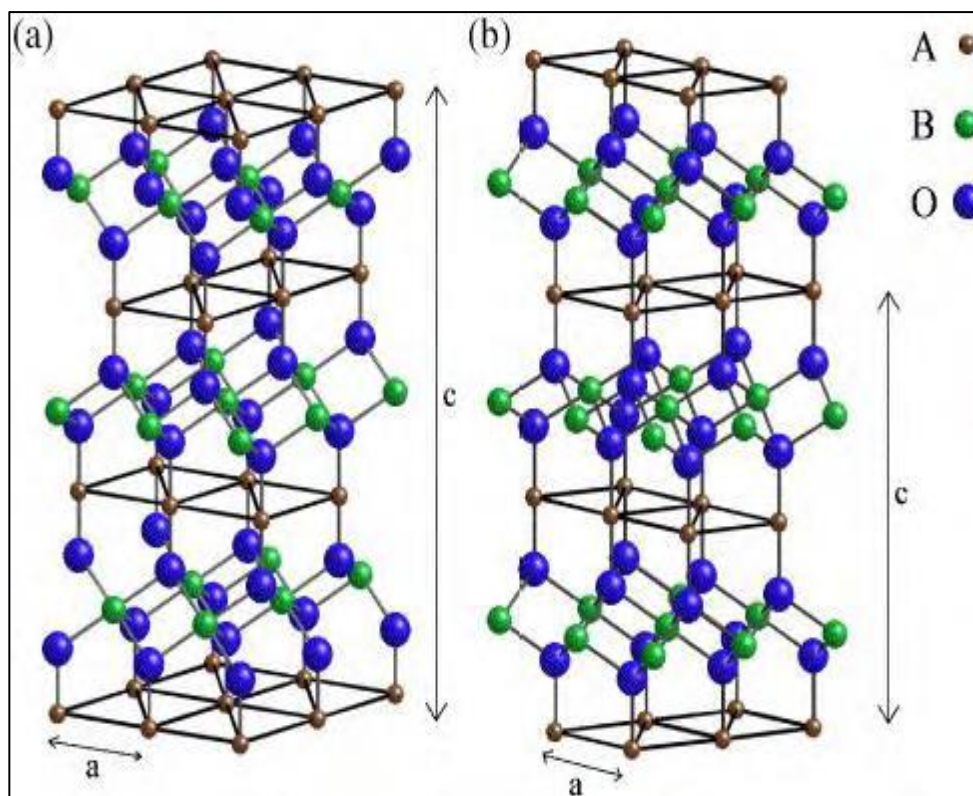


Figure I-1 : Représentation en perspectives de la structure delafossite 3R (a) et 2H (b).

Tableau I.1 : Données cristallographiques de CuFeO₂.

	3R	2H
Structure	Rhomboédrique	Hexagonal
Groupe d'espace	<i>R3m</i>	<i>P6₃/mmc</i>
Paramètre de maille (Å)	a = 3.0351 c = 17.166	a = 3.035 c = 11.449
Volume (Å ³)	135.73	91.33
Masse volumique (g.cm ⁻³)	5.510	5.505
Z	3	2

Selon la séquence d'empilement des plans compacts d'atomes d'oxygène, deux polytypes sont essentiellement formés : le polytype rhomboédrique 3R (Figure I-1a) et le polytype hexagonal 2H (Figure I-1b), dont les données cristallographiques sont présentées dans le tableau I-1 pour la delafossite CuFeO₂.

Le polytype le plus fréquemment rencontré est le polytype 3R correspondant au groupe d'espace $R\bar{3}m$, et seulement quelques delafossites présentent également le polytype 2H comme CuAlO₂, CuScO₂ ou encore CuYO₂ correspondant au groupe d'espace $P63/mmc$. Les delafossites peuvent être des semiconducteurs de type p ou n. Concernant CuFeO₂, la plupart des travaux reportent un type p pour CuFeO₂ en film, poudre et massifs. Notons que certains travaux reportent une semiconduction de type n dans les cristaux de CuFeO₂. Contrairement à la phase spinelle, aucune non-stœchiométrie cationique n'est possible pour la delafossite. Un excès de cuivre entraîne immédiatement la formation de Cu₂O ou de Cu ou de CuO en fonction de la quantité d'oxygène présente, alors qu'un excès de fer entraîne la formation de phase spinelle. Enfin, il est intéressant de noter que la phase delafossite se transforme en phase spinelle à la fois en atmosphère oxydante (CuFe₂O₄ + CuO) et en atmosphère réductrice (Fe₃O₄ + Cu).

La rupture des liaisons O-Cu-O de la structure delafossite due, soit à l'insertion d'oxygènes excédentaires, soit à la migration des espèces cuivre dans ces plans de cuivre, génère des glissements des couches les unes par rapport aux autres et permet de stabiliser ainsi la structure spinelle. Les dépôts de delafossite CuFeO₂ sous forme de films minces présentent des conductivités faibles (10⁻⁶ S/cm) comparées à celles obtenues pour des échantillons massifs [A .BARNABE ET ALL (2015)].

I.4 PROPRIETES OPTIQUES DES DELAFOSSITES

Pour qu'un matériau puisse être transparent, son gap E_g (c'est-à-dire l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction) doit être supérieur ou égal à 3,1 eV, énergie maximale d'un photon dans le domaine du visible, proche du domaine ultra-violet. Lorsque $E_g = 3,1$ eV, un électron présent dans la bande de valence ne peut en effet absorber un photon "visible". Le matériau est alors transparent.

Tableau I.2 : Propriétés optiques de couches minces de delafossites CuMO₂.

Composé	Épaisseur de la couche (nm)	Transmission(%)	(cm^{-1})	E_g (eV)
CuAlO ₂	230	70	15.5	3.5
CuCrO ₂	250	40	36.7	~ 3,1
CuCr _{1-x} Mg _x O ₂	270	50	25.7	3.1
CuGaO ₂	500	80	4.5	3.6
CuIn _{1-x} Ca _x O ₂	170	70	21.0	~ 3,9
CuScO ₂	110	40	83.3	~ 3,3
CuSc _{1-x} Mg _x O ₂	220 - 250	80	10.1-8.9	3.3 – 3.6

Les propriétés optiques de couches minces de delafossites sont listées dans le tableau I.2. Les valeurs de transmission rapportées sont des valeurs moyennes obtenues dans le domaine du visible ($400 < \lambda < 800$ nm). Par ailleurs, plus l'épaisseur de la couche sera faible, plus la transmission sera élevée. Afin de comparer les transmissions moyennes des divers composés, l'épaisseur moyenne des couches minces est alors précisée. Le coefficient d'absorption pourrait nous permettre une comparaison directe des propriétés optiques des différentes delafossites, malheureusement les données bibliographiques se réfèrent en général uniquement à des valeurs de transmission. [A.BARNABE ET ALL (2010)].

I.5 REACTION A L'ETAT SOLIDE

La méthode conventionnelle de préparation de la delafossite CuFeO₂ utilise une réaction à haute température dans Atmosphère déficiente en oxygène, où la delafossite CuFeO₂ semble thermodynamiquement stable. Le delafossite CuFeO₂ peut se former à des températures supérieures à 650 °C, mais dans de nombreux travaux antérieurs des températures allant jusqu'à plus de 1000 °C ont été utilisées. [AXEL FORSLUND, (2016)].

I.6 PROPRIETES ELECTRIQUES

Le comportement électrique des phases ABO₂ de type delafossite varie du type métallique, observé pour des composés dont lesquels A peut-être le Platine ou le Palladium (Ex.: PtCoO₂: $\sigma = 3 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$), au caractère isolant pour les phases dont A est le cuivre ou l'argent (Ex. AgBO₂ : $\sigma = 5 \cdot 10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$). Toutefois, d'autres compositions présentent des conductivités intermédiaires avec un comportement de type semi-conducteur de type n (Ex. AgNiO₂ : $\sigma = 6 \text{ S.cm}^{-1}$) ou de type p (Ex. : CuAlO₂ : $\sigma = 0.95 \text{ S.cm}^{-1}$). L'importance du cation A dans la détermination des propriétés électriques des delafossites réside dans la domination des orbitales *d* du cation A dans la bande de valence accompagnée d'une petite contribution des orbitales *s* de ce même cation, confirmant l'hybridation $2z d - s$ proposée par la bande de valence compte une autre orbitale hybride entre $2z d - s$ et l'orbitale $2p$ de l'oxygène. La participation des cations B à la conduction est réduite, sauf pour les cations B de grande taille.

Al³⁺ et Ga³⁺ dans CuAlO₂ et CuGaO₂ étaient électroniquement inactifs, contrairement à CuYO₂ pour lequel les états *4d* de Y³⁺ apparaissent dans le bas de la bande de conduction, influençant ainsi la largeur de l'écart *E_g* entre la bande de conduction et la bande de valence. Le mode de conduction dans les delafossites dépend du degré de remplissage des orbitales *d* des cations A, ces orbitales peuvent présenter deux configurations électroniques soit *d⁹* (PtBO₂ et PdBO₂) ou *d¹⁰* (CuBO₂).

L'orbitale hybride $2z d - s$ créée à partir des orbitales *d* de la première configuration est à moitié remplie, permettant une conduction de type métallique de ces oxydes. Au contraire, CuBO₂ et AgBO₂ sont semi-conducteurs en raison du remplissage de l'orbitale $2z d - s$ [LIONEL PRESMANES ET ALL (2009)].

I.7 STABILITE THERMIQUE DELAFOSSITE (CuFeO₂)

La phase CuFeO₂ a été très étudiée. La figure I.3 représente le diagramme de phase du système Cu-Fe-O en fonction de la pression d'oxygène à 1000 °C.

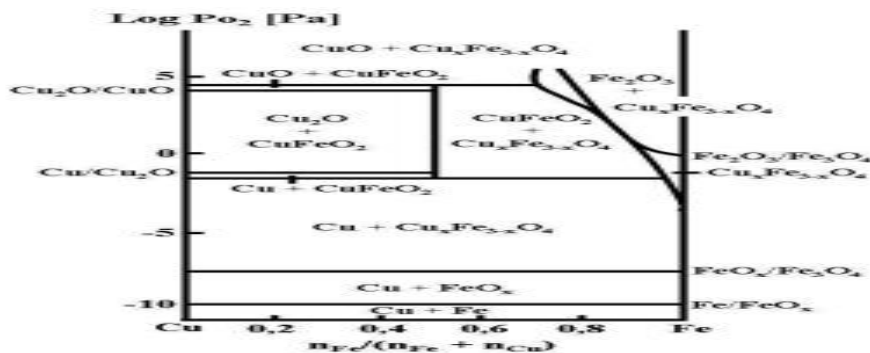


Figure I.2 Représentation en perspectives de la structure delafossite 3R. A droite, projection de polytypes 2H et 3R

D'après ce diagramme, les espèces présentes sont : les deux métaux Cu et Fe, les oxydes simples de cuivre et de fer Cu_2O , CuO , FeO_x , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 , et deux oxydes mixtes CuFeO_2 et CuFe_2O_4 . On peut cependant noter l'existence d'une solution solide de type spinelle $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ entre CuFe_2O_4 ($x = 1$) et Fe_3O_4 ($x = 0$). Au cours de ces travaux, nous nous intéresserons exclusivement aux composés pour lesquels $\text{Cu}/\text{Fe} = 1$, c'est-à-dire principalement la delafossite CuFeO_2 et les composites $\text{Cu}/\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{CuO}/\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. D'après le diagramme de phase (Figure 17), nous pouvons remarquer que la phase CuFeO_2 se réduit à faible pression partielle d'oxygène pour donner le cuivre métallique Cu_0 et la phase spinelle ($\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$). En revanche, à forte pression partielle d'oxygène, elle se décompose pour donner l'oxyde de cuivre (CuO) et la phase spinelle. Les travaux réalisés par E. Mugnierau CIRIMAT 83, ont montré que le bombardement d'une cible de delafossite effectué lors d'une expérience de pulvérisation cathodique radiofréquence permet d'obtenir des nanocomposites $\text{Cu}_0/\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ compte tenu des conditions réductrices engendrées généralement par ce procédé d'élaboration. [LIONEL PRESMAÑESE ET ALL (2009)].

I.8 APPLICATIONS

Le Delafossite CuFeO_2 aurait une bande interdite optique d'environ 1,1 eV à 1,6 eV avec la bande de conduction positionnée à environ -0,4 eV par rapport à RHE à pH 13,6, selon Prévot et al. . C'est environ 3,2 V en dessous du niveau de vide et est dans la même région, comme mesuré précédemment .

Il s'agit d'une position appropriée pour la réduction de l'eau en hydrogène comme photocathode dans une cellule tandem de séparation d'eau. L'un des plus grands avantages du delafossite CuFeO_2 est sa stabilité chimique à long terme sous conditions neutres et alcalines . Il a été testé pour montrer une légère baisse de la photoactivité dans les mesures électrochimiques après des heures et même des mois de fonctionnement . Il pourrait également éventuellement être utilisé comme conducteur de trou dans les appareils photovoltaïques.

Cependant, la conductivité présente une certaine anisotropie avec une bonne conductivité perpendiculaire à l'axe c, mais pire conductivité parallèle à l'axe c [Axel Forslund 2016] .

Conclusion

Dans ce chapitre, on a donné une synthèse bibliographique détaillée consacrée à la présentation des propriétés physico-chimiques du matériau delafossite (CuFeO₂) et ses caractéristiques et ses applications dans l'industrie.

CHAPITRE II :

LE PROCEDE SOL-GEL

II.1.INTRODUCTION :

Plusieurs équipes ont manifesté leurs intérêts ces dernières années aux recherches sur la préparation de couches minces des oxydes métalliques par des méthodes simples de fabrication (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique,.....).

Ces méthodes ont l'avantage d'être moins coûteuses, faciles à manier et permettant de déposer des films minces de grande surface ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt. La méthode sol-gel permet d'élaborer une large variété d'oxydes sous différentes configurations films minces, poudres ... etc. Ce procédé est très attractif, car il donne la possibilité de mise en forme diversifiée des matériaux [Bourahla,2017].

II.2. LA METHODE SOL-GEL :

Avant de discuter du procédé sol-gel, plusieurs concepts et termes couramment utilisés dans le domaine se doivent d'être expliqués. Tout d'abord, qu'est-ce qu'un colloïde !. De manière générale, un colloïde peut être décrit comme étant un mélange de deux phases dans laquelle l'une d'entre elles est en suspension au sein de la deuxième. Pour ne pas être affectée par les lois de la gravité et ainsi former un précipité, la phase dispersée doit être sous forme de particules de petite taille, typiquement d'un diamètre variant entre 1 nm et 1000 nm. Lorsque les particules en suspension sont suffisamment petites, la gravité est contrebalancée par le mouvement brownien. Dans ce cas, les principales interactions qui régissent le comportement de ces particules sont les forces dominantes à courtes distances comme les forces de Van der Waals et celles de London.

Il existe différents types de suspensions colloïdales qui portent des noms différents. Un sol est une suspension de particules solides dans un milieu liquide. Un exemple concret de la vie courante est une eau sablonneuse. Le brouillard ou encore la fumée provoquée par un incendie sont deux colloïdes faisant partie de la catégorie des aérosols. Dans le cas du brouillard, il s'agit d'une suspension liquide dans un gaz alors que pour la fumée, il s'agit d'une suspension solide dans un gaz. Finalement, le dernier type de suspension colloïdale est décrit par un exemple typique comme de la vinaigrette. Dans ce cas précis, de petites bulles de gaz sont en suspension dans un liquide visqueux et cette suspension colloïdale est appelée émulsion.

Il existe plusieurs procédés permettant la conversion d'une suspension colloïdale en polymères ou en agrégats de différentes tailles et ces derniers peuvent ultimement être transformés en céramiques. Une céramique est un matériau solide inorganique qui n'est pas un

métal. Les céramiques font partie de la catégorie des matériaux réfractaires ce qui signifie qu'elles résistent aux températures élevées. D'ailleurs, les céramiques sont généralement conçues suite à une transformation chimique irréversible de terres argileuses à haute température. Elles sont le plus souvent des oxydes, des carbures ou encore des nitrures et sont fréquemment utilisées dans la fabrication de fours à haute température ou encore de réacteurs chimiques [danny brouard, 2008] .

II.3. PROCEDE SOL-GEL :

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation solution - gélification) est qu'une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température et pression ambiantes.

- Un sol est une dispersion stable de particules au sein d'un liquide.
- Un gel est un réseausolide tridimensionnel.

II.3.1. Mécanismes réactionnels :

Par la voie monomérique, la synthèse est effectuée de précurseurs organométalliques, de formule $M(OR)_n$ où M est un métal et R un groupement organique alkyle de formule générique C_nH_{2n+1} . Un des intérêts de cette voie est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et de non-métaux. Ils sont soit liquides, soit solides. Dans ce dernier cas les précurseurs sont pour la plupart solubles dans des solvants courants. Le procédé sol gel repose fondamentalement sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

II.3.1.1 Réaction d'hydrolyse :

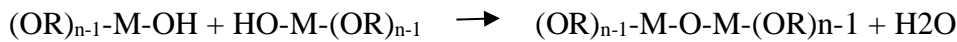
Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles (OH-) selon la réaction 2 :



En fonction de la quantité d'eau présente dans la solution et de la présence d'éventuels catalyseurs, la réaction d'hydrolyse peut se poursuivre jusqu'au remplacement de tous les radicaux libres (-OR) par groupements hydroxyles (OH-). L'alcoxydes peut également rester partiellement hydrolysé.

I.3.1.2 Réaction de condensation :

Les molécules hydrolysées ; partiellement ou totalement ; peuvent se lier entre elles par une réaction de condensation ou de polymérisation. Cette réaction produit de l'eau ou de l'alcool, selon les réactions 3 et 4.



Si la condensation produit une molécule d'eau, elle peut être qualifiée d'oxolation ; si elle produit une molécule d'alcool, elle est peut-être qualifiée d'alcoxolation. Les réactions chimiques qui sont à l'origine de l'hydrolyse et de la condensation sont dans la plupart des cas des mécanismes de substitution. **AZIZI Houda, 2013.**

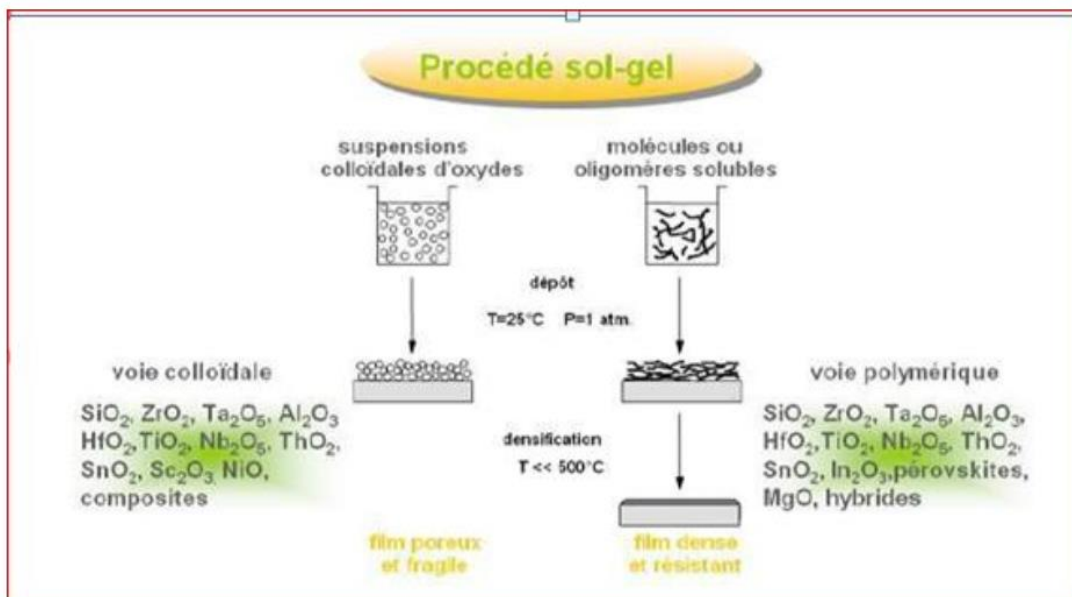


Figure II.1: Procédé sol gel

II.3.2. Paramètres influant sur les cinétiques de réaction :

Dans le cas des précurseurs alkoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. Etant donné que la structure finale du gel se met en place au moment des réactions, leurs cinétiques auront une grande importance quant à la détermination des propriétés futures de la couche mince.

L'influence de la température :

La température et l'humidité de l'air sont les premiers paramètres à considérer lors de la préparation de la solution de dépôts. En effet, ils influent grandement sur les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation.

Le choix du précurseur et la concentration :

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde et de la nature du matériau 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. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand $-OR$ de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

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) :

Etant donnés les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet les radicaux libres, hydronium $-(H_3O)^+$ et hydroxyle $-(OH)^-$, n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation hydronium $-(H_3O)^+$ attiré par l'oxygène facilitera la substitution des groupements $-(OR)^-$ par $-(OH)^-$ donc la présence d'ions hydroniums $-(H_3O)^+$ favorisera la réaction d'hydrolyse. Alors que l'anion hydroxyle $-(OH)^-$ attiré par le cation métallique M privilégiera la formation de liaisons $M-O-M$, donc la présence d'anions hydroxydes $-(OH)^-$ favorisera la réaction de condensation [BOUZIDI,2017]

II.3.3. Séchage et traitement thermique :

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

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

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

- Aérogel : séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes. Dans le cas d'un séchage supercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas d'un séchage classique, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité très importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent, finalement, à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « xérogel » [RESCOLL,2009].

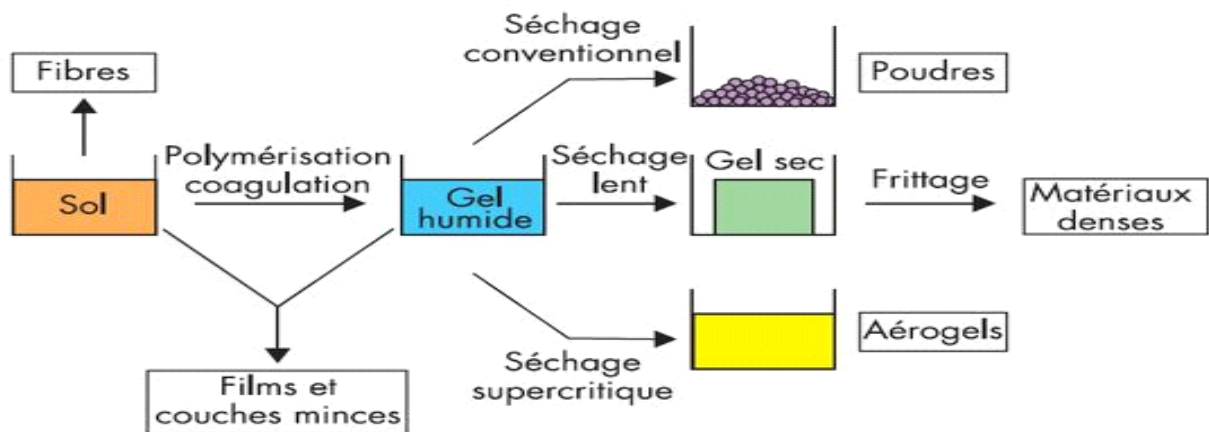


Figure II.2 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie sol-gel [RESCOLL,2009]

Le séchage s'effectue à la température 100 °C pendant 15 mn, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit

destiné à le transformer en un film céramique dense. Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces opérations a été réalisée, afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variables.

II.3.4. Transition sol-gel :

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition sol-gel (**D. F. Torres ,2014**).

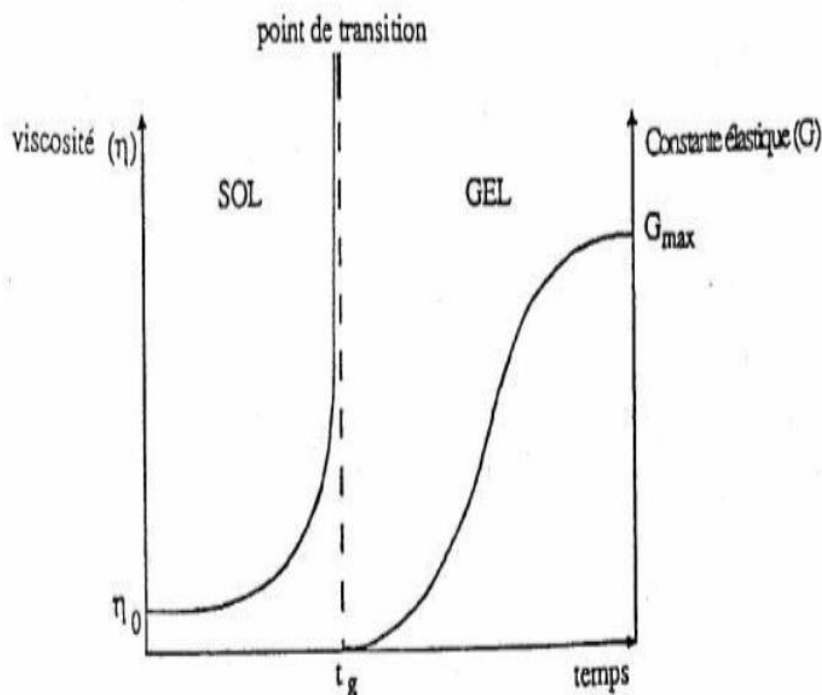


Figure II. 3. : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel;

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

A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel» continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance du constant élastique en phase gel G (ou module de coulomb).

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure I.2, en fonction du temps: à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées (D. F. Torres ,2014).

II .4 : Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

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 [M. C. Benachour,2011].

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 [M. C. Benachour,2011].

II.5. 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 **Fatima Belmehdi**).

- **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 « bio encapsulation » par voie sol-gel se développe donc actuellement afin de synthétiser des biocapteurs et même des bioréacteurs.

- **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 (BaTiO₃) 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 [M. C. Benachour, 2011].

Conclusion

Nous présentons de manière assez détaillée la dernière voie développée, à savoir la méthode sol-gel. On a consacré une analyse de cette méthode ainsi que les étapes de formation des couches minces, ce chapitre s'avère nécessaire, pour préciser les possibilités et les limites de cette technique expérimentale.

CHAPITRE III :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les démarches de l'élaboration des couches minces de CuFeO_2 par la méthode sol-gel (Dip-coating) et les techniques de caractérisation employées.

III.2 PROCEDURES EXPERIMENTALES :

III.2.1 Choix et préparation du substrat :

Les lames de pyrex rectangulaires de dimensions $70 \times 25 \times 1\text{mm}^3$ sont les substrats transparents qui sont le plus souvent utilisés. Le pyrex étant un verre borosilicate, sa température de ramollissement se situe vers 650°C . Son indice optique est plus faible que celui des lames de verre puisqu'il est de 1,457 à une longueur d'onde de 632,8nm [S.S. PARK ET ALL(1993)].

La structure du film étant fortement dépendante de la nature du substrat, nous choisissons d'effectuer nos dépôts sur des substrats amorphes à base de verre pyrex. Avant de tremper les substrats dans la solution, ils sont d'abord nettoyés selon le protocole suivant :

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ✓ Immersion dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 15 minutes à la température ambiante.
- ✓ Rinçage à Trichloréthylène.
- ✓ Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 15 minutes
- ✓ Rinçage à l'acétone.
- ✓ Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 15 minutes.
- ✓ Rinçage à l'éthanol.
- ✓ Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 15 minutes.
- ✓ Rinçage à l'eau déminéralisée.
- ✓ Bain ultrason (figure III.1) avec eau déminéralisée pendant 15 minutes.
- ✓ Séchage à l'abri de la poussière.
- ✓ Après le séchage, les lames sont conservées à l'abri de toute sorte d'impuretés (dans un bécher couvert avec un papier aluminium).



Figure III.1 Bain à ultrason utilisé

III.2.2 Préparation des matériaux

III.2.2.1 Préparation des solutions de CuFeO_2

Les solutions de CuFeO_2 ont été obtenues par le mélange de deux types de préparations. La première préparation est obtenue par la dissolution de 1,208g d'une poudre de nitrates de cuivre trihydratés ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dans 25 ml d'éthanol. L'agitation magnétique pendant 60 minutes conduit à la formation d'une solution caractérisée par une couleur marron foncée (Figure III.1). La deuxième est une solution de nitrates de fer obtenue par dissolution de 2,43 g de nitrates de fer nonahydratés ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) dans 50 ml d'éthanol. L'agitation magnétique pendant 60 minutes conduit à la formation d'une solution caractérisée par une couleur bleu (Figure III.1).

Après mélange des deux préparations, on procède à l'ajout goutte à goutte d'une solution de l'acétate de sodium préparée par dissolution de 13,7g $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ dans 25ml d'éthanol est chauffé lentement à 40°C pendant 1 heures sous agitation magnétique cette solution incolore

(Figure III.1).Le mélange est pendant 2 heures sous agitation magnétique cette solution est caractérisée par une couleur noire foncée (Figure III.2).



Figure III.2 : Montage de préparation de solution de $CuFeO_2$

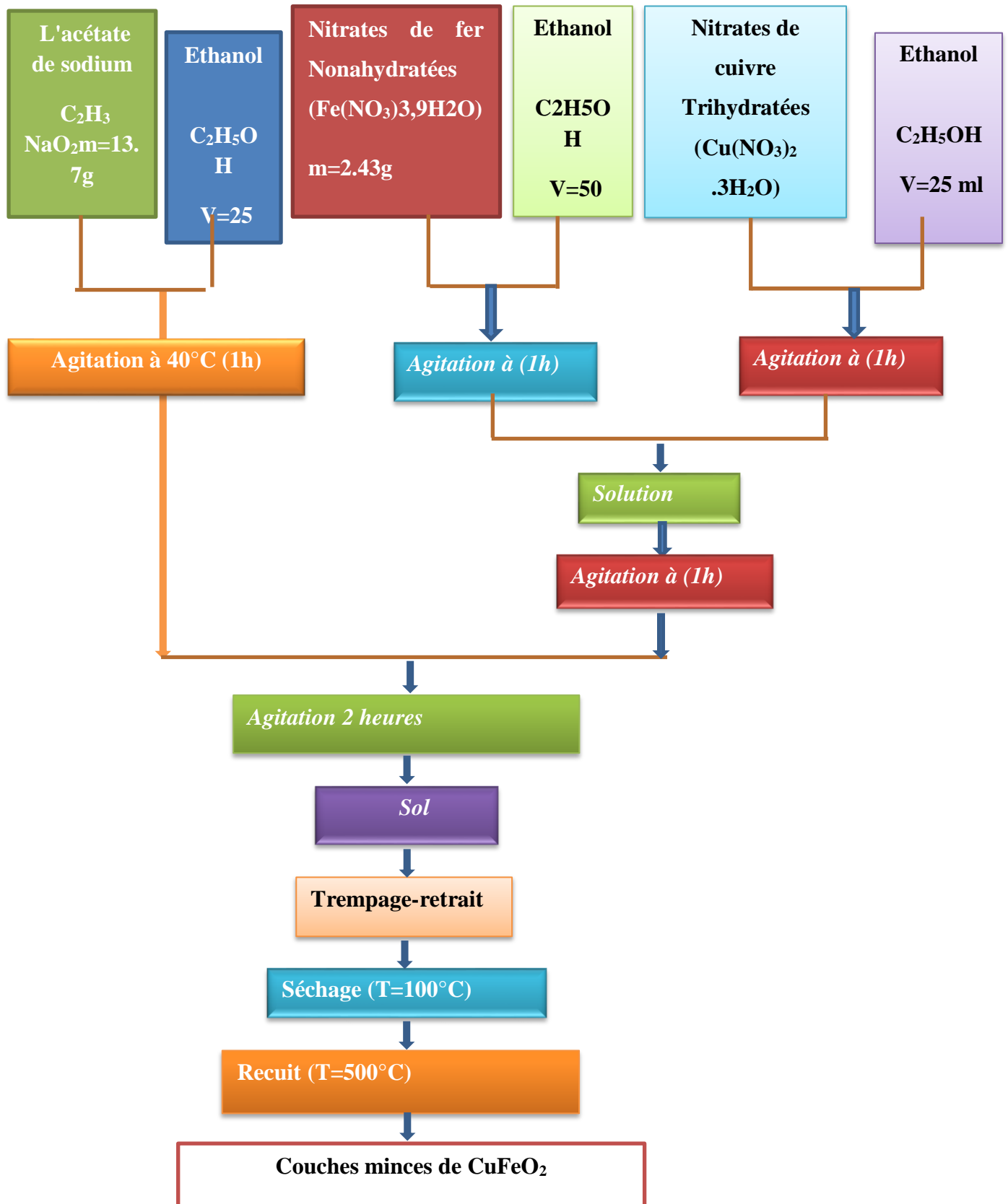


Figure III.3: *Protocole d'élaboration des couches minces de CuFeO₂*

Paramètre de dépôt :

- Pression, Humidité atmosphérique (40%) :
- Température ambiante (25°C)
- Vitesse de trempage et de tirage : $V = 50 \text{ mm /min.}$
- Temps d'émersion : $t = 2\text{min.}$ Le substrat reste dans la solution entre 1min et 2min
- Substrat : Verre en pyrex et en Silicium (pour l'infrarouge).

III.2.2.2 Dépôt des films par la technique de trempage-tirage

Le dépôt des couches minces de CuFeO₂ 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 (Figure III.4).

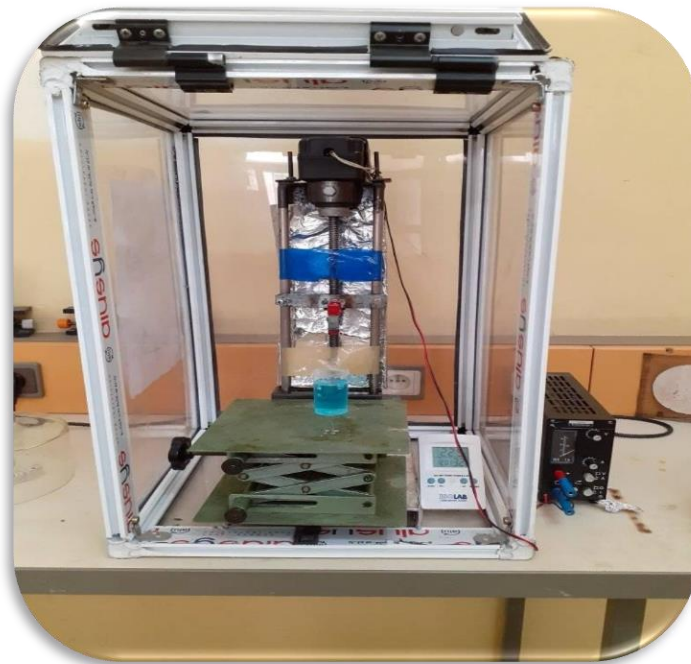


Figure III.4 : *Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating).*

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 (3.3). Pour chaque échantillon, les films de gel d'oxyde, étaient séchés à 100°C pendant 30 min et soumis ensuite à un recuit à 500°C pendant(15 min,30 min et de 1heures.2heures).

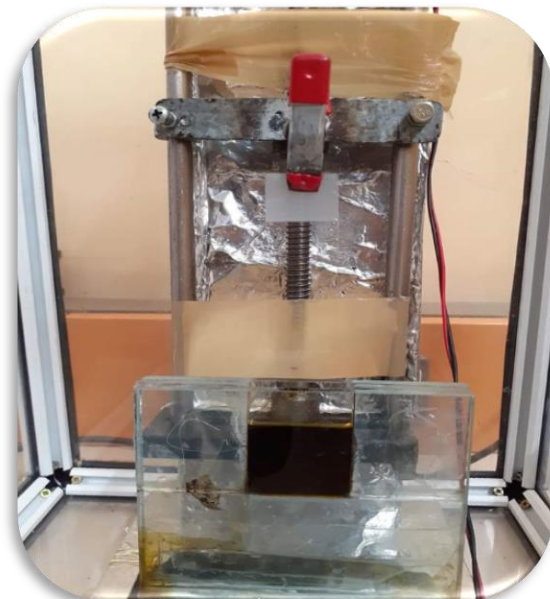
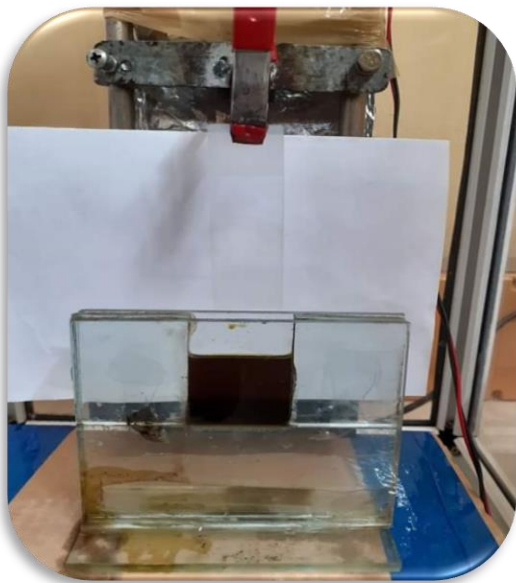
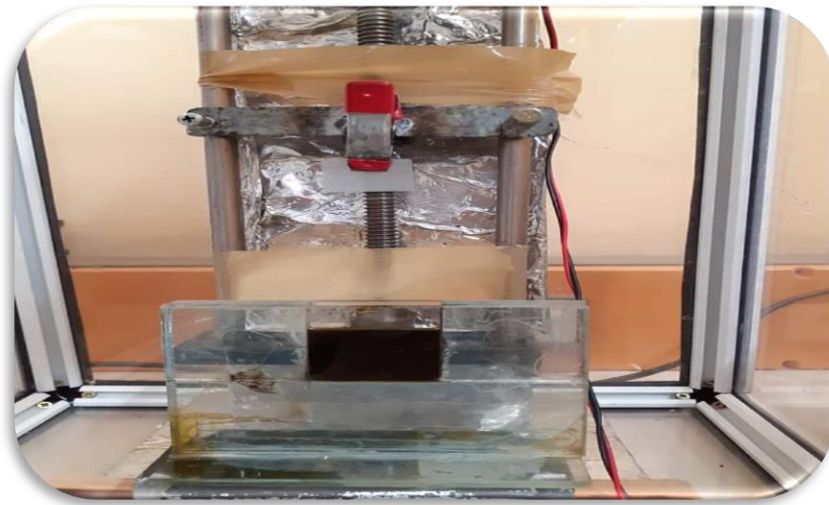


Figure III.5 : Différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage-tirage.

III.2.3. 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.

III.2.3.1. Séchage des couches

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires P induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores comme l'illustre la figure III.6, où les forces capillaires sont données par la relation suivante :

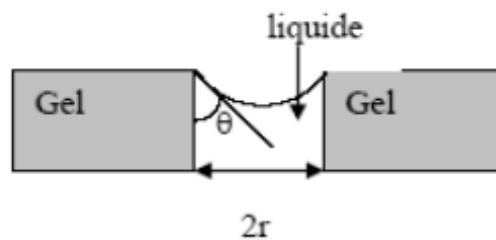


Figure III.6 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{II.2})$$

où θ est l'angle de mouillage, γ la tension superficielle du sol et r le rayon des pores.

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa, même pour des sols ayant une faible tension de surface.

Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront [mohamed,2011] .

III.2.3.2. Recuit thermique des couches :

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau.

C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures.

Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit. La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives[**mohamed,2011**].

III.3 METHODES D'ANALYSE DES COUCHES MINCES ELABOREES:

Nous présenterons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces de CuFeO_2 non dopée. Nous étudions en particulier les caractérisations structurales, optiques et électriques de ces échantillons.

III.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une méthode de caractérisation spectroscopique qui permet de déterminer les différentes formes cristallines d'un échantillon, son principe consiste en un faisceau de rayons X de longueur d'onde comprise entre 0.1 et 10 nm, tombant avec une incidence sur une famille de plans cristallins définis par leur distance interarticulaire [**K.Khider(2005)**].

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 III.8). Le balayage a été fait

pas à pas, entre 20° et 80°. 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 III.7: Diffractomètre de marque MiniFlex 600

II.3.2 Caractérisation optique

II.3.2.1 Spectrophotométrie Uv-Visible

La spectroscopie Ultraviolet-Visible (ou spectrométrie) est une technique de spectroscopie qui s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm).

Les molécules sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Chacune des transitions (ou saut d'énergie), nécessite l'absorption d'un quantum d'énergie et si cette énergie provient d'une radiation électromagnétique, il y aura une relation directe entre la longueur d'onde et la transition particulière qu'elle génère [O. FELLAHI(2014)].

Cette technique de caractérisation permet la détermination de la largeur de la bande interdite (gap) et les indices optiques. À l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible on arrive à tracer des courbes expérimentales de transmission et d'absorption.

Les spectres de transmittance UV– visible des films CuFeO_2 , ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre à double faisceau de marque SHUMADZU (UV-1650PC) au niveau de notre laboratoire de Génie Physique (Figure III.8).

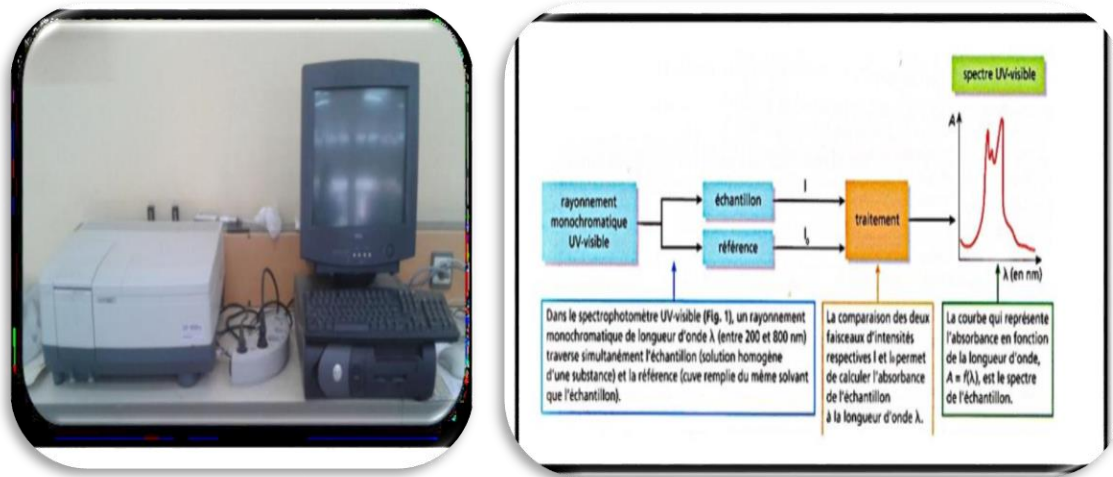


Figure III.8 : spectrophotomètre à double faisceaux de marque SHIMADZU (UV 1650 PC)

III.4 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)

III.4.1- Principe

Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25 \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des Groupes.

La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. [R.M. SILVERSTEIN ET ALL]

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



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

III.4.2 Spectroscopie d'impédance complexe (SI)

La spectroscopie d'impédance complexe (SIC) est une technique d'analyse largement utilisée pour les mesures des propriétés électriques des matériaux à base d'oxydes. Elle permet d'étudier les phénomènes de transport de charges électriques susceptibles d'apparaître dans les matériaux lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique.

Cette technique consiste à appliquer au système étudié une tension sinusoïdale (U) de faible amplitude et à mesurer le courant résultant (I), l'impédance est représentée par le nombre complexe suivant [E. BARSOUKOV ET ALL (2005)]

$$Z^* = \frac{U}{I} = Z' + jZ''$$

Z' : la partie réelle de l'impédance.

Z'' : la partie imaginaire de l'impédance $J^2 = -1$

La représentation de Bode comprend deux graphiques où le module de l'impédance $|Z|$ et la phase (θ) sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différents mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist.

A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist [G. J. BRUG ET ALL (1984)].

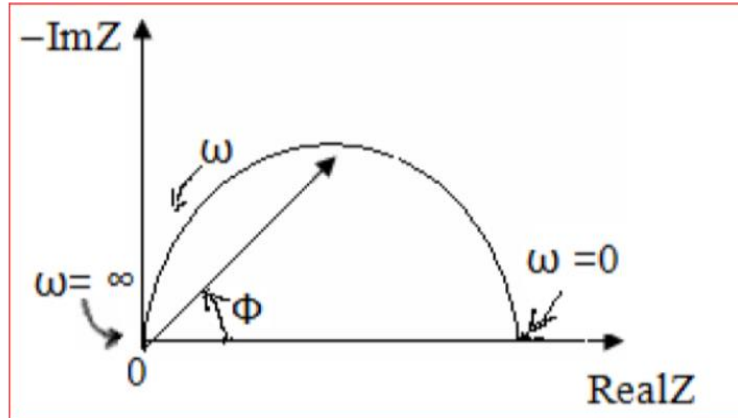


Figure III.10: Représentation de Nyquist.



Figure III.11 : Générateur fréquentiel de marque AGILENT 4285A LCR-METER.

Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous présentons une étude générale sur les couches minces et les mécanismes mis en jeu, ainsi la présentation du principe de fonctionnement pour tous les appareils de mesure et de caractérisations utilisées pour nos échantillons.

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés optique, structural et électrique des couches minces de CuFeO_2 recuites en (15 mn ,30 mn , 1 heure,2 heures) à 500°C , élaborées par le procédé dip-coating sur des substrats en pyrex et silicium.

IV.2 ETUDES STRUCTURALES

IV 2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses de diffraction des rayons (X) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque d'un diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600 avec une radiation $\text{Cu.K}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) à une vitesse de balayage de 5° min^{-1} au sein du Laboratoire de Chimie Catalyse à l'université Ibn Khaldoun –Tiaret .

La figure V.10 montre le diffractogramme de poudre de delafossite recuites en (15 min ,30min 1 heure, 2 heures) à 500°C .

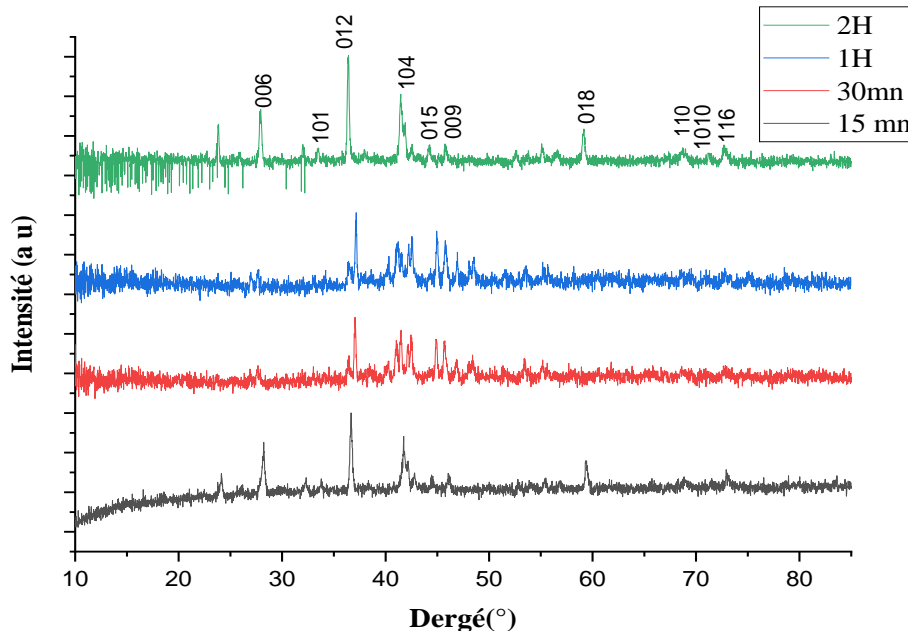


Figure IV.1 : Diffractogrammes des poudres de CuFeO_2 recuites en (15 min ,30 min , 1 heure,2 heures) à 500°C .

La phase représentée sur les diffractogrammes montre les angles de diffraction caractéristiques à $27,74^\circ$; $34,11^\circ$; $36,37^\circ$; $41,29^\circ$; $44,17^\circ$; $45,61^\circ$; $59,97^\circ$; $68,62^\circ$; $71,28^\circ$, $72,73^\circ$ correspondent aux plans (006), (101), (012), (104), (015), (009), (018), (110),(1010) (116) ,toutes les réflexions peut être indexé comme une seule phase delafossite rhomboédrique de CuFeO_2 avec une orientation préférentielle selon (012)group R-3m (JCPDS-85-0605). Pas de pics de diffraction supplémentaires des impuretés sont détectables, suggérant la grande pureté du produit final ; ces résultats sont en accord avec les travaux [OMEIRI ET ALL. (2008)].[ZHANG, L ET ALL (2019).]

Calcul de La taille des grains

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherer [G. W. SCHERER,1993] :

$$\tau = 0.9\lambda / B \cos(\theta) \quad (\text{VI-1})$$

Ou :

λ : 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,

θ : L'angle de diffraction.

Exemple de calcul pour CuFeO_2 recuit pendant 30 min.

- La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherrer

$$2\theta = 37.02^\circ \Rightarrow \theta = 18.51^\circ$$

$$\text{alors: } B = 0.165^\circ \Rightarrow B = 0.002878 \text{rd}$$

$$\text{La taille des grains est donnée par la relation suivante: } \tau = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)}$$

Application numérique :

$$\tau = \frac{0.9 \times 1.5418}{0.002878 \cos(18.51)} \quad \text{On trouve: } \tau = 427.70 \text{ \AA}$$

Le tableau IV.1 ci-dessus récapitule les diamètres moyens, les paramètres de maille et les tailles des grains moyens CuFeO_2 recuites en (15 min, 30 min, 1 heure, 2 heures) à 500°C .

Echantillons	2 Theta	FWHM	d(°)	B(rd)	τ (nm)
15 min	29.373	0.196	3.0383	0.00458	31.87
30 min	30.020	0.165	2.9742	0.00341	42.72
1H	30.122	0.173	2.9644	0.00301	50.23
2H	29.644	0.263	3.0111	0.002878	50.84

Tableau IV.1 Diamètres moyens, les paramètres de maille et les tailles des grains moyens CuFeO_2 recuites en (15 min, 30 min, 1 heure, 2 heures) à 500°C.

D'après le tableau (IV.1), on remarque l'augmentation de la taille de cristallite avec l'augmentation de la durée de traitement thermique de 31.87 nm pour le CuFeO_2 recuite en 15 mn, à 50.84 pour le CuFeO_2 recuites en 2 heures à 500°C.

L'augmentation de la durée de traitement thermique induit pas un changement significatif dans la valeur de la taille moyenne des cristallites de Delafossite, ce qui est en accord avec une étude antérieure.

IV.3 ETUDE OPTIQUES

IV.3.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

La plupart des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infra Rouge (IR) du rayonnement électromagnétique.

Ainsi, si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison.

Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, le nombre d'onde σ variant de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Chaque fréquence absorbée caractérise un type de vibration d'un type de liaison.

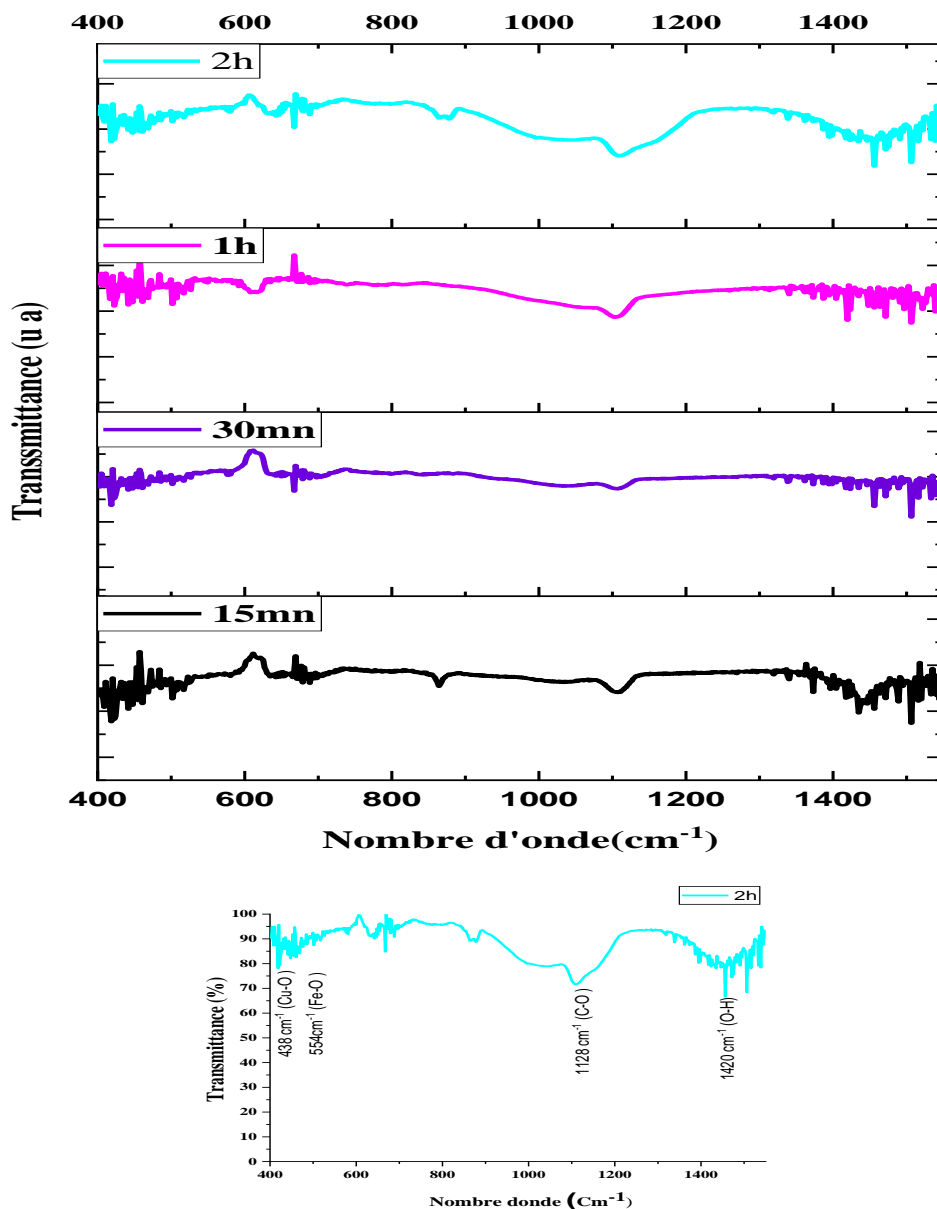


Figure IV.2: Spectres de transmission infrarouge des films de CuFeO_2 recuites en (15 min , 30 min ,1 heure, 2 heures) à 500°C .

La figure V.2 représente les spectre de transmission infrarouge des échantillons déposés par la technique trempage-tirage (Dip-coating) sur des substrat en silicium et recuites en (15 min , 30 min , 1 heure,2 heures) à 500°C .

Nous avons clairement observé, la vibration de liaison du delafossite CuFeO_2 est de l'ordre de 590 à 1020 cm^{-1} [A. N. BANERJEE, ET ALL (2004)].

Tous les pics de transmission sont attribués aux pics des vibrations de liaison Cu–O et Fe – O deux très fortes bandes dans la gamme de fréquences inférieure, c'est-à-dire ~ 460 nm et ~ 554 nm [C. K. Ghosh et al (2009)].

La bande de déformation de la liaison C=O peut être observée à 1028 cm⁻¹ [Hosseini, S et al (2016)].

La bande de vibration d'élongation de liaison O-H alcool à 1420 cm⁻¹ [HOSSEINI, S ET ALL (2016)].

Le pic d'adsorption autour de 1530 cm⁻¹ peut être attribué aux vibrations d'étirement du squelette en carbone non oxydé [RUTTANAPUN, C (2013)]

IV.3.2 Analyse par Spectroscopie de transmission UV-Visible

Les mesures optiques consistent à tracer les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de CuFeO₂ obtenues. Rappelons seulement que la transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes T(λ) ainsi obtenues sont appelées spectres de transmittance.

Les mesures de transmission en fonction de la longueur d'onde λ ont été effectuées au sein de laboratoire de recherche de génie physique, Université Ibn Khaldoun- Tiaret.

L'appareil qu'on a utilisé dans ce travail est un spectromètre UV-Visible de marque SHIMADZU 1650 Pc) à double faisceau. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm.

La figure, ci-dessous représente, les spectres de transmittance UV-Visible des couches minces de CuFeO₂ déposées sur du pyrex et traitées en différentes durées (15min, 30min, 1H, 2H).

Les films présentent une bonne transmittance dans le visible supérieur à 80%. La variation de la transmission des films avec la durée du recuit thermique est liée à l'épaisseur du film comme le montre la relation précédente, mais aussi aux changements microstructuraux induits par le traitement thermique.

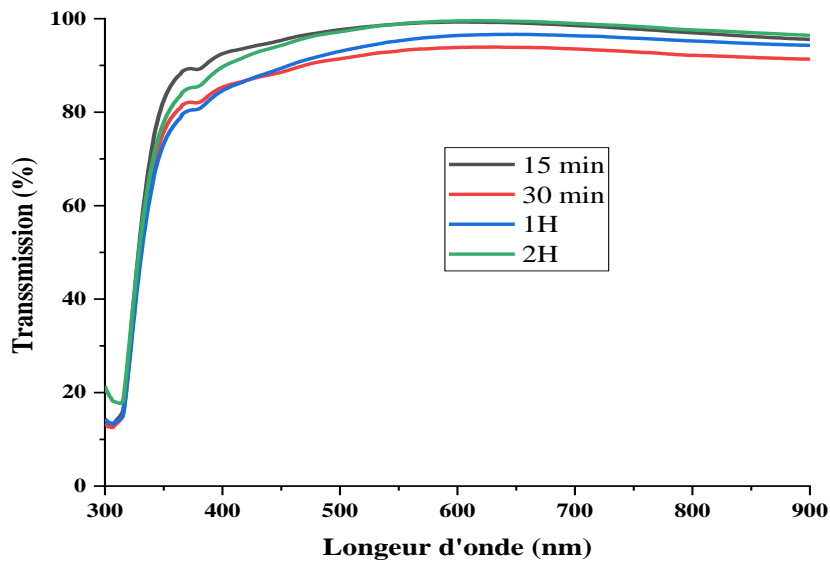


Figure IV.3: Spectres de transmission des films de CuFeO_2 recuits en (15 min , 30 min ,1 heure, 2 heures) à 500°C

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 CuFeO_2 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.

IV.3.3 Détermination du gap optique des films de CuFeO_2

Le gap optique (E_g) de ces échantillons peut être obtenu à partir des spectres de transmission et en se basant sur la relation de Tauc [CHEN, H. ET ALL (2014)].

La transition d'un électron excité de la bande de valence à la bande de conduction qui correspond à l'absorption peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande d'un semi-conducteur. Pour des matériaux cristallins, le coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon $h\nu$, dans le cas d'une transition directe, s'exprime de la manière suivante :

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

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

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

Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillons en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (figure V..) et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [CHEN, H. ET ALL 2014] [PIZA-RUIZ, P(2019)].

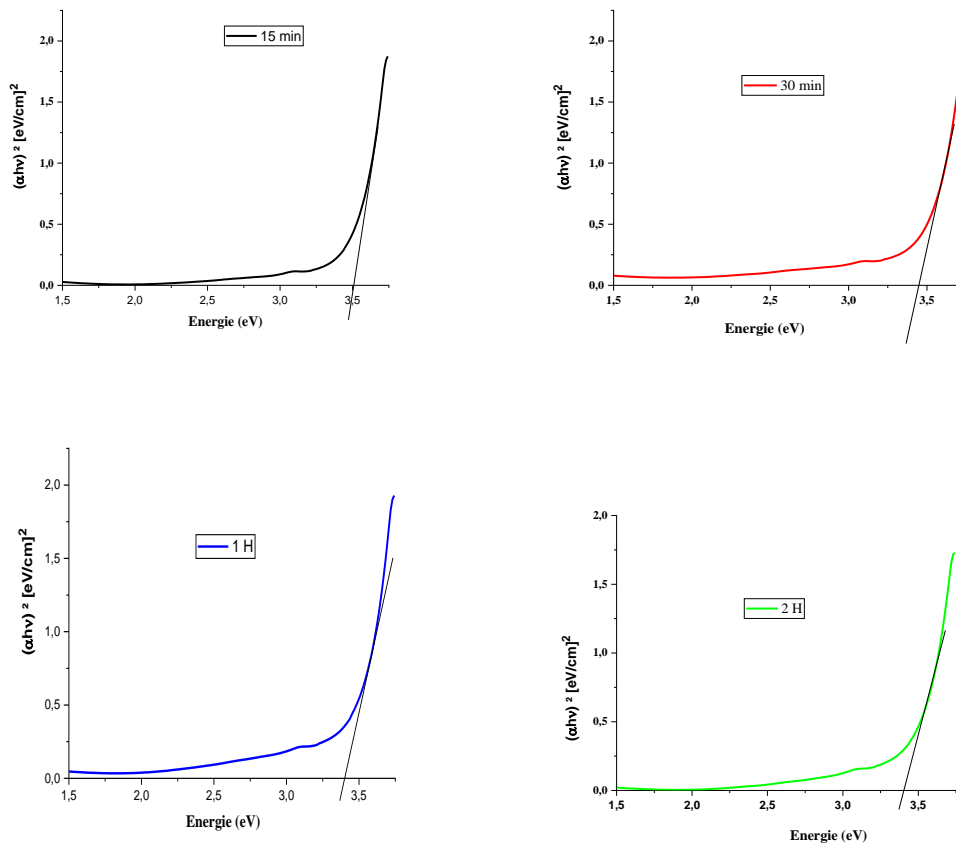


Figure IV.4 : Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de E_g des films de CuFeO_2 recuites en (15 min , 30 min , 1 heure , 2 heures) à 500°C .

Le Tableau V.1représente la variation du gap optique en fonction de la durée de traitement thermique des couches minces de delafossite à 500°C ;

Tableau IV.2 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la durée de recuit des couches minces deCuFeO₂

Durée du recuit	15 min	30min	1H	2H
E g (eV)	3.50	3.44	3.42	3.39

D'après le tableau(IV.2), on constate que la valeur du gap optique diminue avec l'augmentation de la durée de traitement ,de la valeur 3.50 eV pour le CuFeO₂pour une durée de 15 min jusqu'à la valeur de 3.39 eV pour le CufeO₂recuit à 2heures ., Nous pouvons dire que la durée de recuit contribue à la réorganisation de la structure lorsque celle-ci s'élève et la taille des grains qui augmente avec la durée. Ces résultats sont accord avec les littératures[M.M. MOHARAM ET ALL ,(2014)] .[H.-Y. CHEN ET ALL (2012)]

IV.3.4 Détermination de l'indice de réfraction et la porosité

▪ La région de faible absorption permet de déterminer l'indice de réfraction de la couche par la formule suivante [W. D. KINGERY (1977)] :

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

▪ La porosité (P) des films est déterminée à partir de la valeur de l'indice de réfraction calculé. Elle est calculée à partir de l'expression suivante [K. ABOULKACEM ET ALL (2018)] :

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

Ou :

n_d : est l'indice de réfraction sans pores ($n_d = 2.52$) [Y. LAN, Y. LU (2013)].

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

Le tableau V.2 représente les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité

Tableau IV.3. Valeurs de l'indice de réfraction, de la porosité en fonction de traitement de recuit

	E_g (eV)	n	P%
15 min	3.50	2.27	22.38
30min	3.44	2.28	21.53
1H	3.42	2.29	20.50
2H	3.39	2.30	19.73

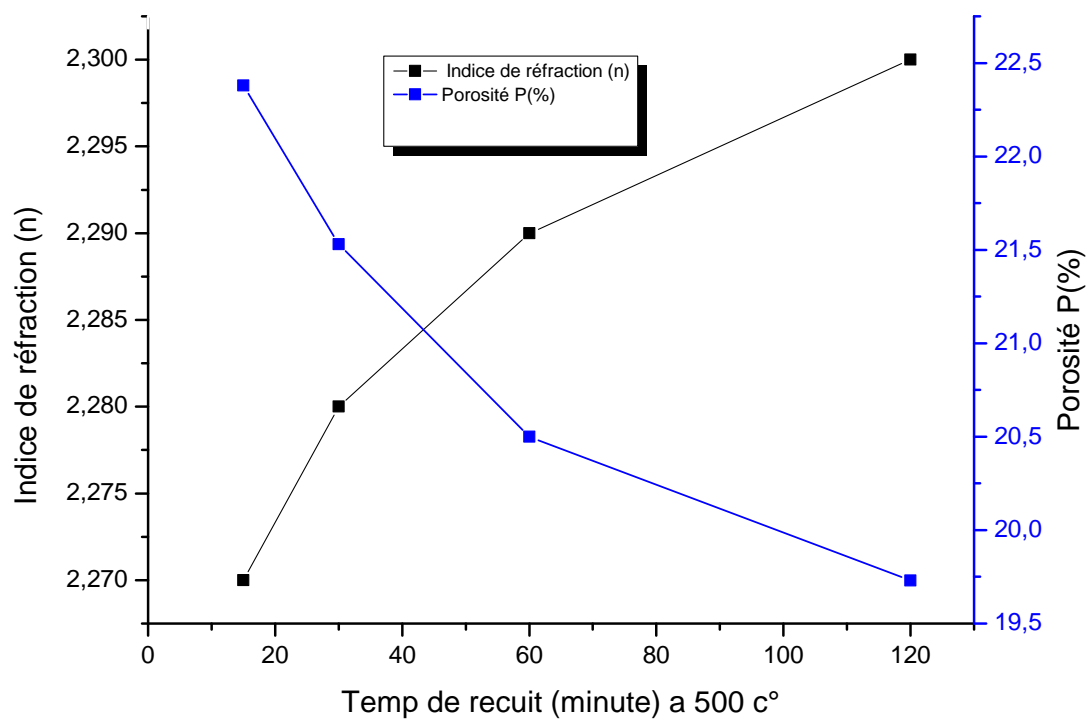


Figure IV.5 : Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction en fonction de traitement de recuit

La figure (IV.9), montre les résultats obtenus pour l'indice de réfraction (n) et la porosité (p). On constate que l'indice de réfraction des couches minces CuFeO_2 augmente en fonction de l'augmentation du en fonction de traitement de recuit d'une part, et que d'autre part la porosité diminue avec en fonction de traitement de recuit, ceci est probablement liés à la cristallisation du matériau, l'élimination des pores et à la densification du film associé ainsi qu'à l'élimination des composé organique [H. ZHANG ET ALL (2015)], [U. DIEBOLD (2003)].

IV.4 ETUDES ELECTRIQUE

IV.4.1 Spectroscopie d'impédance complexe

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode-électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Le circuit ainsi obtenue est un circuit composé d'une résistance et d'une capacité branchés en parallèle [ZHAO, S. ET ALL (2018)].

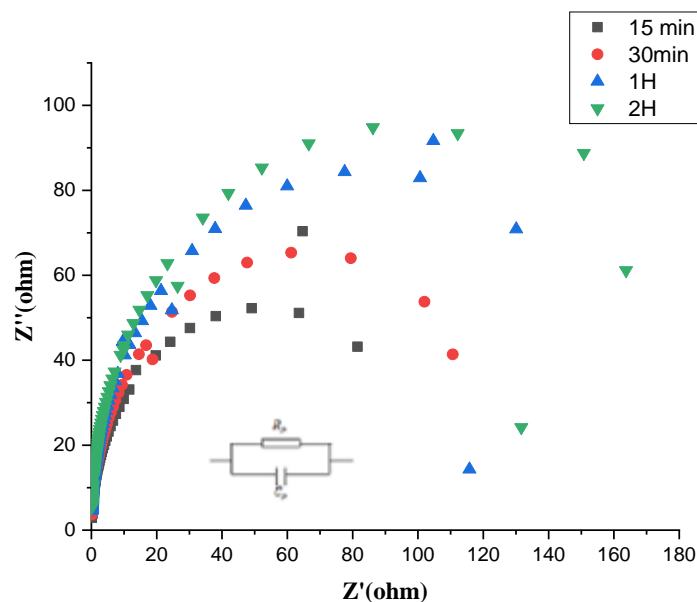


Figure IV.6: spectre d'impédance des couches minces de CuFeO_2 en fonction de la durée de recuit

L'interprétation de ces résultats se refaire aux mécanismes de conduction dans les films. Deux mécanismes de conduction sont présent e même temps, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains.

L'équation ci-dessous nous permet de de la capacité de la couche delafossite pour différents durée de traitement thermique[A. KHAROUBI ET ALL (2015)] :

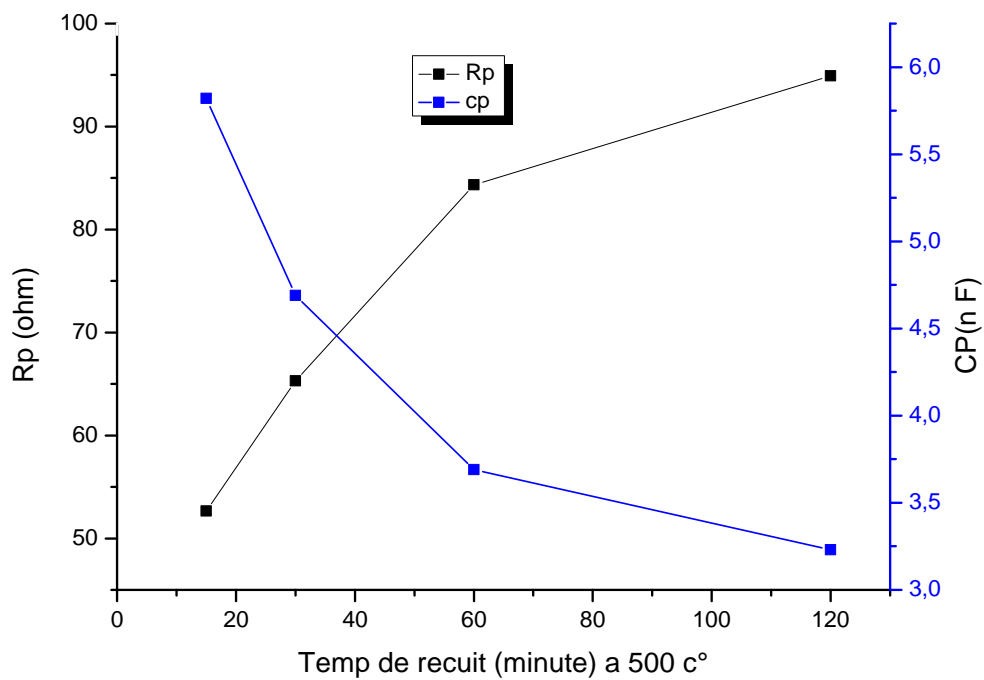
$$C_p = \frac{1}{2\pi f_c R_p} \quad (IV. 6)$$

Où: f_c : fréquence maximale(Hz), R_p : résistance parallèle (Ω).

Tableau IV.4 : Variation de la résistance et la capacité des couches mincesde CuFeO₂ en fonction de la durée de recuit

Echantillons	f(KHz)	R (Ω)	C _p (nF)
15 min	519	52.66	5.48
30 min	519	65.31	4.69
1H	519	84.34	3.63
2 H	519	94.93	3.23

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



FigureIV.7 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces de CuFeO_2 en fonction de la durée de recuit

A partir du tableau V.4 et figure V.14, on remarque que la résistance R_p augmente tout en augmentant la durée de traitement thermique de valeur $52,66 \Omega$ à pour une 15 min à une valeur de $94,93\Omega$ pour une durée de 2 heures par contre la capacité diminue de $5,82 \text{ nF}$ à $3,23\text{nF}$ pour les mêmes valeurs de durée de recuit. La diminution des films des échantillons recuits pour une longue durée, permet une d'avoir une bonne croissance cristalline et la taille des cristallites croît progressivement sous l'effet des recuits à 500°C pendant 2h. Le nombre des joints de grain diminue et la concentration des défauts est suffisamment réduite.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le présent travail a permis tout d'abord d'ajuster les paramètres d'élaboration par voie sol-gel de trempage tirage de durée de traitement thermique de delafossite afin d'obtenir des couches homogènes.

Le taux d'humidité relative dans l'enceinte de trempage – tirage des substrats, est apparu comme un paramètre très important pour l'état des films. Il a été estimé dans nos expériences à 40%.

Ce travail a été consacré à l'effet de la durée de traitement thermique (15 min , 1 heure, 2 heures) sur les propriétés structurales, optiques, et électriques de couches minces de delafossite, recuites à une température de 500 °C. Pour cela, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales d'investigations, dont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de transmission optique (UV-Visible et Infrarouge), la spectroscopie d'impédance complexe. Notre étude fait ressortir les résultats suivants : Les couches déposées CuFeO_2 ont phase delafossite rhomboédrique de CuFeO_2 avec une orientation préférentielle selon (012).

Les couches obtenues montrent une bonne transmission de l'ordre de 75 à 90% dans le visible et le gap optique de la valeur 3.50 eV pour le CuFeO_2 pour une durée de 15 min jusqu'à la valeur de 3.39 eV pour le CuFeO_2 recuit à 2heures. Les spectres infrarouges obtenus pour différents recuits , la vibration de liaison du delafossite CuFeO_2 est de l'ordre de 590 cm^{-1} , à 1020 cm^{-1} , La spectroscopie d'impédance complexe indique que l'effet des joints de grains est dominant dans le mécanisme de conduction, on constate aussi, que le schéma équivalent des films de CuFeO_2 est un circuit RC en parallèle.

Notre étude a montré que la durée du recuit thermique est très importante pour l'élaboration des films minces de qualité optique et stables.

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de SEM, de XPS, de MET, et l'étude de l'effet de dopage sont envisagées dans un prochain travail dans le cadre de la recherche au niveau de notre laboratoire.

Références Bibliographiques

CHAPITRE I

[E. ASHLYN KIRUPA ET ALL(2016)], E. ASHLYN KIRUPA ET ALL «*Characterization of polycrystalline p-type transparent conducting CuFeO₂ thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique*» Journal of Applied Science and Engineering Methodologies Volume.2, No.3, (2016): Page.311-316.

[A.BARNABE ET ALL (2010)], A.BARNABE ET P.DEMONT, «*Etude de phases de la phase CuFe_{1-x}CrXO₂ vers de nouveaux TCO de type P* », thèse, Université Toulouse , (2010).

[A .BARNABE ET ALL (2015)], A .BARNABE ET ALL , «*Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensibles pour la réalisation de capteurs de CO₂*», thèse ,Université Toulouse ,(2015).

[AXEL FORSLUND (2016)] AXEL FORSLUND«*Synthesis and characterisation of delafossite CuFeO₂ for solarenergy applications*»Examensarbete 30 hp Juni 2016.

[LIONEL PRESMANES ET ALL (2009)] LIONEL PRESMANES ET ALL, « *couches minces d'oxydes spinelles et de Nanocomposites spinelle-cuo a proprietes semiconductrices Destinees a la realisation deCapteurs de gaz*»thèse, Université de Toulouse ,(2009).

CHAPITRE II

[Bourahla,201]Bourahla Meriem, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel.», mémoire, Université M'hamedBougara de Boumerdès, (2017).

[danny brouard, 2008] danny brouard, , «utilisation du procédé sol-gel pour la détermination élémentaire à l'état de trace par spectrométrie de plasma optique induit par laser», thèse ou mémoire, université laval québec, (2008).

[AZIZI Houda,2013]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).

[BOUZIDI,2017] BOUZIDI AMEL, « Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel», thèse ou mémoire, université mohamed boudiaf - m'sila, (2017).

[RESCOLL,2009],CentreTechnologique ,<https://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>

[D. F. Torres, and all, 2014] « Time-dependent modeling of TeV-detected, young pulsar wind nebulae », J. High Energy Astrophys., vol. 1, p. 31–62, 2014.

[Fatima Belmehdi]. 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>

[M. C. Benachour, 2011] « Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs » mémoire de magister , Université Mentouri-Constantine, 2011.

CHAPITRE III

[S.S. PARK ET ALL (1993)] S.S. Park, H. Zheng et J.D. Mackenzie, Materials Letters, 17, pp. 346, 1993.

[K. Khider (2005)] K. Khider «*Élaboration de support membranaire à base d'argile Algérienne et étude comparative de membranes minérales en ultrafiltration*» Thèse de doctorat, Universités M'hamed Bougara, Boumerdes, 2005

[O. FELLAHI (2014)] FELLAHI «*Élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal : caractérisation et application en photocatalyse hétérogène de l'oxyde de graphène, du chrome (VI) et de la rhodamine B*» Thèse de Doctorat, Université Sétif 1, (2014).

[R.M. SILVERSTEIN ET ALL] O. FELLAHI «*Élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal : caractérisation et application en photocatalyse hétérogène de l'oxyde de graphène, du chrome (VI) et de la rhodamine B*» Thèse de Doctorat, Université Sétif 1, (2014).

[E. BARSOUKOV ET ALL (2005)] E. BARSOUKOV ET ALL, Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. John Wiley and Sons, (2005). [G. J. BRUG ET ALL (1984)] G. J. BRUG ET ALL, « The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 176, no 1-2, p. 275-295, sept. 1984.

[mohamed, 2011] mohamed CHERIF BENACHOUR, « Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs », mémoire, université mentouri-constantine , (2011).

CHAPITRE IV

[OMEIRI ET ALL. (2008).] OMEIRI, S ET ALL. «*photoelectrochemical characterization of the delafossite CuFeO₂*» Application To Removal Of Divalent Metals Ions. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 614(1-2), 31-40. 2008

- [ZHANG, L ET ALL (2019)] ZHANG, L., ET ALL «*Magnetic Transitions In Delafossite CuFeO₂*» A Magnetocaloric Effect Study. PHYSICS LETTERS A, 383(26), 125834. (2019).
- [G. W. SCHERER, 1993] G. W. Scherer, «*Freezing gels*», *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 155, n° 1, p. 1-25, mars 1993.
- [A. N. BANERJEE, ET ALL (2004)] A. N. BANERJEE, ET ALL, *Mater. Lett.* 58, 10–13 (2004).
- [C. K. GHOSH ET ALL (2009)] C. K. GHOSH, ET ALL «*Sol-Gel Sci*»*Technol.* 52, 75–81 (2009).
- [HOSSEINI, S ET ALL (2016)] HOSSEINI, S. ET ALL «*Selective oxidation of hydrocarbons under air using recoverable silver ferrite–graphene (AgFeO₂–G) nanocomposite: A good catalyst for green chemistry*» *Inorganic Chemistry Communications*, 67, 72-79.(2016)
- [RUTTANAPUN, C (2013)] RUTTANAPUN, C ET ALL «*Electrical and optical properties of p-type CuFe_{1-x}Sn_xO₂ (x= 0.03, 0.05) delafossite-oxide*» *Journal of Applied physics*, 113(2), 023103.(2013)
- [CHEN, H. ET ALL (2014)] CHEN, H. ET ALL «*Influences of post-annealing conditions on the formation of delafossite–CuFeO₂ thin films*» *Applied surface science*, 288, 258-264. (2014).
- [PIZA-RUIZ ET ALL P(2019)] PIZÁ-RUIZ ET ALL «*Delafossite CuFeO₂ thin films via aerosol assisted CVD synthesis and characterization*». *Ceramics International*, 45 (1), 1156-1162. (2019).
- [M.M. MOHARAM ET ALL ,(2014)] M.M. MOHARAM ET ALL «*a facile novel synthesis of delafossite cufeo2 powders*». *electron.* 25 (2014) 1798–1803
- [W. D. KINGERY ET ALL (1977)] W.D.KINGERY ET ALL «*Introduction to ceramics*», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, no 3, p. 152C–152C, 1977.
- [K. ABOULKACEM ET ALL (2018)] K. ABOULKACE ET ALL, «*Thermally Activated Charge Transport In Modified Tetragonal Zirconia Thin Films Prepared By Sol–Gel Method*», *JPN. J. APPL. PHYS.*, VOL. 57, NO 4, P. 045801, MARS 2018.
- [Y. LAN, Y. LU (2013)] Y. LAN, Y. LU, AND Z. REN, *NANO ENERGY* 2, 1031 (2013).
- [H. ZHANG ET ALL (2015)] H ZHANG ET ALL., *CHEM. MATER.* 17, 3421 (2005).
- [U. DIEBOLD (2003)] U. DIEBOLD, *SURF. SCI. REP.* 48, 53 (2003) 3131 (1998).
- [ZHAO, S. ET ALL (2018)] ZHAO, S ET ALL. «*Enhanced Oxygen Electroreduction Over Nitrogen-Free Carbon Nanotube-Supported CuFeO₂ Nanoparticles*». *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A*, 6(10), 4331-4336.(2018)

[**A. KHAROUBI ET ALL** (2015)]]A. KHAROUBI, ET ALL, « characterization of ni-doped tio2 thin films deposited by dip-coating technique », *EUR. PHYS. J. APPL. PHYS.*, VOL. 72, N° 3, P. 30301, DÉC. 2015.

المخلص

في هذه الدراسة تم تحضير أغشية رقيقة من **delafossite (CuFeO₂)** أكسيد النحاس والحديد من خلال تأثير وقت المعالجة الحرارية (15 دقيقة، 30دقيقة، 1 ساعة، ساعتين) ببتقنية 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 هذات بنية **delafossite** مع توجه مفضل وفق الإنعكاس (012). كما أن متوسط حجم الحبيبات للعينات يتراوح بين يتراوح متوسط حجم الحبوب للعينات من 31.87 نانومتر بالنسبة لـ **CuFeO₂** المعالج حراريا في 15 دقيقة ، إلى 50.84 لـ **CuFeO₂** المعالج حراريا في ساعتين عند 500 درجة مئوية. التحليل الطيفي الضوئي للأشعة تحت الحمراء (**FTIR**) يمثل أشرطة متموقعة عند 590cm^{-1} و 1020cm^{-1} والتي تنسب على التوالي إلى وضع التمدد والاهتزازات غير المتماثلة للروابط. كما أظهرت لنا النتائج المتحصل عليها أنها الأغشية تمتاز ببنفاذية عالية فيالمجال المرئي تتجاوز 85 % وفجوة طاقة (E_g) تتراوح بين 3.50 eV و 3.39 eV . فيما يخص الممانعة المركبة أثبتت لنا التحليل للشرائح الرقيقة أنها توافق دارة $R_p C_p$ بالتوازي، حيث C_p هي سعة الطبقة و R_p هي مقاومتها.

الكلمات المفتاحية: هلام-سائل، أكسيد النحاس والحديد، وقت المعالجة الحرارية، فجوة طاقة، الممانعة المركبة.

Résumé

Le présent travail a permis tout d'abord d'ajuster les paramètres d'élaboration par voie sol-gel de trempage tirage de durée de traitement thermique (15mn ;30mn ;1H ;2H) de delafossite(CuFeO₂) afin d'obtenir des couches homogènes. Les diffractogrammes de diffraction des rayons X montrent une structure delafossite avec une orientation préférentielle selon la réflexion (012). La taille moyenne des grains des échantillons varie de 31.87 nm pour le CuFeO₂recuite en 15 mn, à 50.84pour le CuFeO₂ recuites en 2 heures à 500°C. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) représentaient une vibration de liaison du delafossite CuFeO₂ est de l'ordre de 590 cm^{-1} , à 1020 cm^{-1} . Tous les films ont présenté une transmittance élevée dans la plage visible supérieure à 85% et la bande interdite (gap optique E_g) diminue de la valeur 3.50 eV pour le CuFeO₂ pour une durée de 15 min jusqu'à la valeur de 3.39 eV pour le CufeO₂ recuit à 2heures. 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, CuFeO₂,traitement thermique, Gap optique, Spectroscopie d'impédance

Abstract

The present work made it possible first of all to adjust the elaboration parameters by the sol-gel soaking process, heat treatment duration (15mn; 30mn; 1H; 2H) of delafossite (CuFeO₂) in order to obtain homogeneous. The X-ray diffraction patterns showed a delafossite structure with a preferential orientation along the (012) plane. The average grain size of the samples varies from 31.87 nm for CuFeO₂ annealed in 15 min, to 50.84 for CuFeO₂ annealed in 2 hours at 500 ° C. Fourier transform infrared (FTIR) spectra depicted bands represented a binding vibration of delafossite CuFeO₂ is of the order of 590 cm^{-1} , at 1020 cm^{-1} . All films exhibited high transmittance in the visible range above 85% and the optical band gap (E_g) decreases from the value 3.50 eV for the CuFeO₂ for a period of 15 min to the value of 3.39 eV for the CufeO₂ annealed at 2 hours. 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, CuFeO₂,Optical band gap, heat treatment, Impedance spectroscopy.

