



FACULTÉ DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE

Présentée par :

Mr. SADOUKI Bellal

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT 3^{ème} cycle

Spécialité : Physique de la Matière condensée

Domaine : Science de la Matière

THÈME

Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Dioxyde de Manganèse Dopés Préparées par la Technique Sol-gel

Soutenu le 24 /11 /2022 devant le Jury composé de :

| | | |
|------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| Président | Pr : DEHBI Abdelkader | Université Ibn Khaldoun - TIARET |
| Examineur | Pr : KADARI Ahmed | Université Ibn Khaldoun - TIARET |
| Examineur | Pr : ADNANE Mohamed | USTMB - ORAN |
| Examineur | Pr : BELFEDAL Abdelkader | Université Stambouli - MASCARA |
| Directeur de Thèse | Pr : BENRABAH Bedhiaf | Université Ibn Khaldoun TIARET |
| Co- Directeur de Thèse | Pr : BENHEBAL Hadj | Université Ibn Khaldoun TIARET |

Année Universitaire 2022 – 2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ IBN KHALDOUN DE TIARET



FACULTÉ DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE

Présentée par :

Mr. SADOUKI Bellal

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT 3^{ème} cycle

Spécialité : Physique de la Matière condensée

Domaine : Science de la matière

THÈME

Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Dioxyde de Manganèse Dopés Préparées par la Technique Sol-gel

Soutenu le 24 /11 /2022 devant le Jury composé de :

| | | |
|------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| Président | Pr : DEHBI Abdelkader | Université Ibn Khaldoun - TIARET |
| Examineur | Pr : KADARI Ahmed | Université Ibn Khaldoun - TIARET |
| Examineur | Pr : ADNANE Mohamed | USTMB - ORAN |
| Examineur | Pr : BELFEDAL Abdelkader | Université Stambouli - MASCARA |
| Directeur de Thèse | Pr : BENRABAH Bedhief | Université Ibn Khaldoun TIARET |
| Co- Directeur de Thèse | Pr : BENHEBAL Hadj | Université Ibn Khaldoun TIARET |

Année Universitaire 2022 – 2023

Remerciements

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein des Laboratoires de Génie Physique de L'université de Tiaret.

Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant de m'avoir donné la foi, la patience, la volonté et le courage afin d'arriver à faire ce modeste travail.

*Je souhaiterais tout d'abord remercier et exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse Monsieur **BENRABAH Bedhiaf** Professeur et directeur du Laboratoire de Génie Physique à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret. Je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance pour nous avoir fait confiance, nous avoir laissé toute la liberté de gérer et d'organiser ce travail et aussi pour ses conseils judicieux et son aide précieuse.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **BENHABAL Hadj** Professeur à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret Co-directeur de ces travaux pour ses conseils, ses encouragements, son dynamisme et pour les orientations et les précieux conseils et surtout pour sa patience et ses compétences scientifiques qui m'ont permis de mener à bien cette étude.*

*Je voudrais remercier également Monsieur **DEHBI Abdelkader** Professeur de la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*Je suis très reconnaissant également à Monsieur **KADARI Ahmed** Professeur à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant d'examiner mon travail de thèse.*

*Je présente mes plus sincères remerciements à Monsieur **ADNANE Mohamed** Professeur de l'université USTMB - ORAN qui a accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur et qui a pris la peine de lire ce travail avec attention.*

*Nous tenons à remercier également Monsieur **BELFEDAL Abdelkader** Professeur de l'université Stambouli - MASCARA pour nous avoir honorés par*

sa participation aux membres de notre jury, et qui a pris la peine de lire ce travail avec attention.

***Je** présente mes plus sincères remerciements au Professeur **BELARBI El-habib** Directeur du laboratoire de synthèse et catalyse de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret pour les mesures d'impédance complexe et de DRX au sein de son laboratoire.*

Nous n'oublions pas de remercier les enseignants de Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret pour nous avoir offert, ainsi qu'à tous nos camarades de la promotion, une bonne formation au bout des cinq années qu'on a passées ensemble sous le toit de notre Faculté.

Dédicaces

Je dédie cette thèse de Doctorat à tous ceux avec qui je partage même un grain de joie et d'amitié, Particulièrement :

Ames très chers parents. Que dieu les garde pour moi.

Ma chère femme oum Nouh.

Ames frères et mes sœurs.

Ames amis:

Fouzi, Aladine, Atman, Rabah, Abdeldjalil, chikhsidahmed, chikh abdekadar...

A la promotion de physique de la matière condensée 2017/2022.

Et à tous mes amis que je ne peux pas citer.

BELLAL SADOUKI

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur le dioxyde de manganèse.

| | |
|--|----|
| Figure I. 1 : L'oxyde de manganèse. | 5 |
| Figure I. 2 : Etapes de la synthèse de la birnessite selon le procédé Sol-gel..... | 11 |
| Figure I. 3 : (a) Structure cristallographique de la bixbyite Mn_2O_4 et (b) sa morphologie . | 14 |
| Figure I. 4 : (a) Structure cristallographique de la hausmannite Mn_3O_4 et (b) sa morphologie | 14 |
| Figure I. 5 : Spectres de diffraction de rayons X de la hausmannite Mn_3O_4 et la bixbyite Mn_2O_3 | 14 |
| Figure I. 6 : (a) Structure cristallographique de la β - MnO_2 et (b) sa morphologie | 15 |
| Figure I. 7 : (a) Structure cristallographique de la ramsdellite R- MnO_2 et (b) sa morphologie | 16 |
| Figure I. 8 : (a) Structure cristallographique de la Lan suite γ - MnO_2 et (b) sa morphologie | 16 |
| Figure I. 9 : (a) Structure cristallographique de la α - MnO_2 et (b) Sa morphologie | 18 |
| Figure I. 10 : Spectres de diffraction de rayons X de la β - MnO_2 (La pyrolusite), α - MnO_2 , γ - MnO_2 (Lan suite) et la R- MnO_2 (La ramsdellite)..... | 18 |
| Figure I. 11 : (a) Structure cristallographique de la δ - MnO_2 (birnessite) et (b) sa morphologie | 19 |
| Figure I. 12 : Spectres de diffraction de rayons X de la β - MnO_2 (birnessite). | 19 |
| Figure I. 13 : Diagramme de Pourbaix à 25°C pour une concentration en manganèse de 1.10^{-6} mol L ⁻¹ | 22 |

Chapitre II : Généralités sur le procédé Sol-gel.

| | |
|--|----|
| Figure II. 1 : Etapes suivies lors du procédé Sol-gel | 36 |
| Figure II. 2 : Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie Sol-gel | 37 |
| Figure II. 3 : Caractérisation macroscopique de la transition Sol-gel | 41 |
| Figure II. 4: Méthodes générales de dépôt des couches minces..... | 42 |
| Figure II. 5: Les étapes de la technique Dip-coating. | 43 |
| Figure II. 6: Formation d'un film par «Dip-coating » | 45 |
| Figure II. 7: Aspect physique du dépôt du film par “Dip-coating” | 46 |
| Figure II. 8: Réalisation de couches minces par la technique Spin-coating | 47 |
| Figure II. 9: Représentation schématique du procédé Spray pyrolyse ultrasonique | 48 |

| | |
|---|----|
| Figure II. 10: Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé. | 48 |
| Figure II. 11: Dépôt de couches minces par enduction laminaire | 49 |
| Figure II. 12: Illustration des diverses étapes du procédé CVD..... | 50 |
| Figure II. 13: Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage. | 51 |
| Figure II. 14: Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces | 52 |

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des couches minces de dioxyde de manganèse.

| | |
|---|----|
| Figure III. 1: a-Bain ultrasonique, b-Substrats verre pyrex utilisées. | 59 |
| Figure III. 2: a- Gel de MnO ₂ dopé et non dopé ; b- Poudre de MnO ₂ ; c- Couche mince de MnO ₂ | 60 |
| Figure III. 3: Processus d'élaboration des couches minces de MnO ₂ dopées Co. | 63 |
| Figure III. 4: Processus d'élaboration des couches minces de MnO ₂ dopées Cd. | 64 |
| Figure III. 5: Dispositif expérimental de Trempage-tirage (Dip-coating) | 65 |
| Figure III. 6: Diffractomètre Rigaku miniflex 600 X-ray. | 67 |
| Figure III. 7: Principe du diffractomètre des rayons X(DRX) | 68 |
| Figure III. 8: Schéma de photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650PC)..... | 69 |
| Figure III. 9: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux. | 70 |
| Figure III. 10: Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400..... | 71 |
| Figure III. 11: Microscope à force atomique (AFM). | 71 |
| Figure III. 12: Schémas de principe d'un AFM [77]. | 72 |
| Figure III. 13: Spectroscopie d'impédance complexe AGILENT 4285A LCRMETER..... | 73 |
| Figure III. 14: Schéma d'une fonction de transfert..... | 73 |
| Figure III. 15: Représentation de Nyquist..... | 75 |

Chapitre IV : Résultats expérimentant : Interprétation et Discussion

| | |
|---|----|
| Figure IV. 1: Diffractogrammes des poudres de MnO ₂ non dopées et dopées au cobalt recuites à 400°C..... | 79 |
| Figure IV. 2: Spectres de transmittance des films α -MnO ₂ pur et dopés Co. | 83 |
| Figure IV. 3: Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de MnO ₂ pour différents dopages en Co..... | 84 |
| Figure IV. 4: L'évolution des valeurs de gap optique E_g pour les films élaborés en fonction du taux de dopage en cobalt. | 85 |
| Figure IV. 5: L'évolution des valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du taux de dopage en cobalt. | 86 |

| | |
|---|------------|
| Figure IV. 6: Spectres infrarouges de films de α-MnO₂ non dopés et dopés au cobalt pour différents taux de dopage. | 87 |
| Figure IV. 7: Images AFM de surface ($2,5 \times 2,5\mu\text{m}^2$) des films minces de α-MnO₂ non dopés et dopés au cobalt pour différents taux de dopage. | 89 |
| Figure IV. 8: Spectres de Nyquist des films α-MnO₂ non dopé et dopés Co. | 90 |
| Figure IV. 9: Variation de la capacité et de la résistance du α-MnO₂ en fonction du taux de dopage en Co. | 91 |
| Figure IV. 10: Diffractogrammes des poudres de MnO₂ non dopé et dopés au cadmium recuites à 400°C. | 93 |
| Figure IV. 11: Spectres de transmittance des films α-MnO₂ pur et dopés Cd. | 96 |
| Figure IV. 12: Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de α-MnO₂ pour différents dopages en Cd. | 97 |
| Figure IV. 13: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. | 97 |
| Figure IV. 14: L'évolution des valeurs de gap optique E_g pour les films élaborés en fonction du taux dopage en cadmium. | 98 |
| Figure IV. 15: L'évolution des valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du taux de dopage en cadmium. | 99 |
| Figure IV. 16: Spectres infrarouges de films de α-MnO₂ non dopé et dopés au cadmium pour différents taux de dopage. | 100 |
| Figure IV. 17: Images AFM de surface ($2,5 \times 2,5\mu\text{m}^2$) des films minces de α-MnO₂ non dopés et dopés au cadmium pour différents taux de dopage. | 102 |
| Figure IV. 18: Diagramme de Nyquist des films minces de α-MnO₂ non dopé et dopés Cd pour différents taux de dopage. | 103 |
| Figure IV. 19:: Variation de la capacité et de la résistance du α-MnO₂ en fonction du taux de dopage en Cd. | 104 |
| Figure IV. 20: Spectres de diffraction de rayons X de α-MnO₂ non dopé et dopé (Co et Cd). | 106 |
| Figure IV. 21: Spectres UV-Visible des films de α-MnO₂ non dopé et dopés avec un métal de transition (Co et Cd). | 107 |
| Figure IV. 22: Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de α-MnO₂ non dopé et dopés avec un métal de transition (Co et Cd). | 108 |
| Figure IV. 23: Spectres FTIR des films de α-MnO₂ non dopé et dopés Co et Cd. | 109 |
| Figure IV. 24: Diagramme de Nyquist des films minces de α-MnO₂ non dopé et dopés Cd pour différents taux de dopage. | 110 |

**Figure IV. 25: Variation de la capacité et de la résistance du α -MnO₂ non dopé et dopés
Co Cd..... 111**

Liste des tableaux

| | |
|--|------------|
| Table I. 1: Les oxydes de manganèse (MnO₂ et autres suboxydes) différenciés par l'ajout d'une lettre grecque. | 6 |
| Table I. 2 : synthèses, caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques d'oxydes de manganèse | 8 |
| Table I. 3 : Structures cristallines des oxydes de manganèse | 21 |
| Table I. 4: Récapitulatifs des propriétés des oxydes de manganèse les plus courants ou étudiés..... | 25 |
| Tableau III. 1: Calcul des quantités du sulfate de cobalt (II) tétrahydrate (CoSO₄, 4H₂O) pour différents dopages. | 61 |
| Tableau III. 2: Calcul des quantités du sulfate de cadmium (II) tétrahydrate (CdSO₄, 4H₂O) pour différents dopages. | 62 |
| Tableau IV. 1: Propriétés structurales de α-MnO₂ non dopé et dopés Co. | 82 |
| Tableau IV. 2: Valeurs du gap optique du MnO₂ pour différents dopages en Co..... | 85 |
| Tableau IV. 3: valeur de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du taux de dopage en cobalt..... | 86 |
| Tableau IV. 4: Variation de la résistance et la capacité des couches minces α-MnO₂ en fonction du taux de dopage en cobalt..... | 91 |
| Tableau IV. 5: Propriétés structurales de α-MnO₂ non dopé et dopés Cd..... | 95 |
| Tableau IV. 6 : Valeurs du gap optique du MnO₂ pour différents dopages en Cd..... | 98 |
| Tableau IV. 7 : Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du taux de dopage en cadmium. | 99 |
| Tableau IV. 8: Variation de la résistance et la capacité des couches minces α-MnO₂ en fonction de taux de dopage en cadmium..... | 104 |
| Tableau IV. 9: Paramètres structurels de α-MnO₂ dopé Co et Cd. | 106 |
| Tableau IV. 10: Valeurs du gap optique des films de α-MnO₂ dopé et dopés avec un métal de transition (Co et Cd)..... | 108 |
| Tableau IV. 11: Variation de la résistance et la capacité des couches minces α-MnO₂ en fonction de la nature de dopant. | 110 |

Table des matières

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION GENERALE | 2 |
| Chapitre I: Synthèse bibliographie sur le dioxyde de manganèse. | |
| I. Généralités sur le dioxyde de manganèse | 5 |
| I.1. Introduction et généralités | 5 |
| I.2. Nomenclatures des oxydes de manganèse..... | 6 |
| I.3. Différentes sources de MnO ₂ | 6 |
| I.3.1. Minerais naturels (NMD) | 8 |
| I.3.2. Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (CMD) | 9 |
| I.3.3. Oxydation des sels manganeux | 10 |
| I.3.4. Réduction des permanganates | 10 |
| I.3.5. Synthèse de composite de MnO ₂ /C par oxydation des sulfates de manganèse..... | 12 |
| I.3.6. Synthèse hydrothermale du dioxyde de manganèse | 12 |
| I.3.7. Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD)..... | 13 |
| I.4. Structures de dioxyde de manganèse. | 13 |
| I.4.1. Structure Compacte | 13 |
| I.4.2. Structure de type "Tunnel" | 15 |
| I.4.3. Les phyllo manganates..... | 18 |
| I.5. Propriétés physico-chimiques du dioxyde de manganèse | 20 |
| I.5.1. Propriétés physiques | 20 |
| I.5.2. Propriétés magnétiques | 20 |
| I.5.3. Propriétés chimiques..... | 21 |
| I.5.4. Propriétés électrochimiques | 22 |
| I.5.5. Propriété électriques (semi-conducteur) | 23 |
| I.5.6. Propriétés d'adsorption | 23 |
| I.5.8. Les propriétés colorantes d'un pigment..... | 24 |
| I.5.9. Propriétés d'échange d'ions | 26 |
| I.6. Domaine d'application du dioxyde de manganèse..... | 26 |
| I.6.1. Systèmes de stockages d'énergie | 26 |
| I.6.2. Capteurs pH..... | 27 |
| I.6.3. Dépollution..... | 27 |
| I.6.4. Coloration / Pigments noirs au paléolithique supérieur | 27 |
| I.6.5. Application biomédicale des nanomatériaux de dioxyde de manganèse | 28 |

| | |
|----------------------------------|----|
| Conclusion | 29 |
| Bibliographie du Chapitre I..... | 30 |

Chapitre II : Généralités sur le procédé Sol-gel.

| | |
|--|----|
| II.Introduction..... | 35 |
| II.1. La chimie du procédé Sol-gel | 35 |
| II.2. principes physico-chimiques | 37 |
| II.2.1. Les précurseurs..... | 37 |
| II.2.2. Le Sol | 38 |
| II.2.5. Les facteurs physico-chimiques influençant la cinétique des réactions..... | 40 |
| II.2.6. La transition Sol-gel | 40 |
| II.3. Réalisation des films de couches minces..... | 42 |
| II.3.1 Les différentes méthodes de dépôt de couches minces | 42 |
| II.4. Densification des couches minces..... | 50 |
| II.4.1. Le séchage des couches minces | 51 |
| II.4.2. Le recuit des couches minces | 51 |
| II.5 Avantages et inconvénients de la technique Sol-gel | 52 |
| II.5.1. Avantages | 52 |
| II.6.2. Inconvénients Et Limites | 53 |
| II. Conclusion | 54 |
| Bibliographie du Chapitre II | 55 |

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des couches minces de dioxyde de manganèse.

| | |
|--|----|
| III. Introduction..... | 58 |
| III. Procédure expérimentale..... | 58 |
| III.1. Réalisation des couches minces par voie Sol-gel | 59 |
| III.1.1 Choix et préparation des substrats..... | 59 |
| III.1.2 Préparation de la solution de trempage | 60 |
| III.1.3 Détermination des quantités de cobalt et de cadmium..... | 60 |
| III.1.6 Trempage-tirage (Dip-coating) | 65 |
| III.2. Techniques de caractérisation | 66 |
| III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) | 66 |
| III.2.2 Spectroscopie UV-Visible | 69 |
| III.2.3 Spectroscopie infrarouge..... | 70 |
| III.2.4 Microscopie a force atomique(AFM) | 71 |

| | |
|--|-----|
| III.2.5 Spectroscopie d'impédance complexe (SI) | 72 |
| III. Conclusion..... | 75 |
| Chapitre IV: Résultats expérimentaux : Interprétation et Discussion | |
| IV. Introduction | 78 |
| IV.1 Dioxyde de manganèse dopé au cobalt (α -MnO ₂ :%Co)..... | 78 |
| IV.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)..... | 78 |
| IV.1.2 Analyse par Spectroscopie Ultraviolet –Visible | 82 |
| IV.1.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) | 87 |
| IV.1.4. Analyse par Microscope à force atomique (AFM) | 88 |
| IV.1.5. Analyse par Spectroscopie d'impédance complexe | 90 |
| IV.2 Dioxyde de manganèse dopé au cadmium (α -MnO ₂ :%Cd) | 92 |
| IV.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)..... | 92 |
| IV.2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) | 100 |
| IV.2.4. Analyse par Microscope à force atomique (AFM) | 101 |
| IV.2.5. Analyse par Spectroscopie d'impédance complexe | 102 |
| IV.3.Etude comparative..... | 105 |
| IV.3.1 Analyse par Diffraction des rayons X (DRX) | 105 |
| IV.3.2 Analyse par Spectroscopie Ultraviolet –Visible | 106 |
| IV.3.3. Analyse par Spectroscopie infrarouge (FTIR) | 108 |
| IV.3.4. Analyse par Spectroscopie d'impédance | 109 |
| IV. | 112 |
| CONCLUSION GENERALE | 114 |

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, la science des nanomatériaux et les nanotechnologies sont apparues comme l'un des domaines les plus attractifs sur le plan aussi bien fondamental que technologique en raison de la large gamme d'applications possibles. En particulier, les oxydes conducteurs transparents (TCO) ont suscité un intérêt considérable dans la communauté de la recherche en raison de leurs propriétés originales. Ils combinent la conductivité électrique et la transparence optique dans la gamme visible. Les (TCO) présentent un très grand intérêt pour de nombreuses applications potentielles touchant des domaines très variés. Citons d'abord celui des technologies à haut rendement telles que les cellules solaires, les supercondensateurs, les capteurs électrochromiques et enfin les composants optoélectroniques dans pratiquement toute la gamme du spectre électromagnétique optique et en particulier dans les domaines infrarouge et visible. Parmi les meilleurs oxydes conducteurs transparents (TCO) la famille des oxydes de métaux de transition.

Les couches minces solides représentent une classe de matériaux qui suscite un intérêt tant du point de vue fondamental que technologique de plus en plus grandissant depuis le début des années 80. Elles peuvent être élaborées à partir de matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères. L'épaisseur des films déposés sur des substrats peut varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt. Actuellement, un des oxydes qui est très étudié en couches minces est le dioxyde de manganèse (MnO_2) à cause de ses propriétés physiques très intéressantes.

Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film. Actuellement, l'un des oxydes qui est très étudié sous forme de couches minces est le MnO_2 à cause de ses propriétés très intéressantes.

Le procédé Sol-gel est apparu comme une technique de choix pour la préparation des céramiques et depuis une dizaine d'années, on assiste à un développement très important de cette technique. Cette méthode est une technique de synthèse chimique de matériaux par voie douce. Par rapport aux techniques conventionnelles, cette méthode se réalise à basse température, en phase liquide (assurant une bonne homogénéité) et conduit à des matériaux très purs. Elle fait appel à des précurseurs moléculaires de type alcoxydes ou à des sels

métalliques. Ce procédé permet aussi de faire varier la porosité des matrices et de les obtenir sous formes de films minces. En effet depuis plusieurs années, le procédé sol-gel est de plus en plus appliqué à la réalisation de capteurs à fibres optiques et donne des résultats satisfaisants.

Parmi les différents procédés d'élaboration de couches minces MnO_2 notre choix s'est porté sur le procédé Sol-gel qui est largement utilisé actuellement, vu les nombreux avantages qu'il peut offrir. Il est équipé d'un dispositif de dépôt appelé (Dip-coating).

Dans notre travail expérimental, on va utiliser un appareil de trempage-tirage appelé Dip-coating disponible au Laboratoire de génie physique de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, qui permet de déposer un film mince du sol sur substrat de pyrex et de silicium, avant que la gélification n'ait lieu. Après un ou plusieurs traitements thermiques, le film densifié constitue un guide d'onde optique. On peut, en adoptant le traitement thermique, déposer de nombreuses couches et d'obtenir des guides d'épaisseur importantes.

La thèse comporte quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique du dioxyde de manganèse ; dans ce chapitre nous développons une étude détaillée sur le MnO_2 , ses caractéristiques et ses applications dans la vie quotidienne.
- ✓ Dans le deuxième chapitre, on décrit le procédé Sol-gel
- ✓ Le troisième chapitre est consacré aux différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail. Nous avons étudié, d'une part les techniques de synthèses des couches minces de MnO_2 non dopée et dopées cobalt et cadmium, déposées sur différents substrats et d'autre part la présentation des méthodes mises en œuvre dans le cadre de ce travail pour la caractérisation des couches minces de MnO_2 .
- ✓ Le quatrième chapitre est consacré aux différents résultats obtenus et leurs interprétations.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur le dioxyde de manganèse

I. Généralités sur le dioxyde de manganèse

I.1. Introduction et généralités

L'oxyde de manganèse(IV), MnO_2 est connu sous le nom de dioxyde de manganèse ou pyrolusite qui est la principale source du manganèse. C'est également cet oxyde qui est présent dans les nodules fonds métalliques des océaniques. C'est un oxyde de couleur noire, légèrement bleutée. Sa densité est $d = 4,83$, sa masse moléculaire $M = 86,9$ et il se présente sous deux formes α et β , cette dernière quadratique de type rutile est la cristallines plus courante [1].

Les oxydes de manganèse sont assez nombreux, les plus connus sont au nombre de quatre et suivent les divers états de valence du manganèse caractérisés par des états électroniques stables : $[\text{Ar}] 3d^5, 4s^2$ (Mn^0), $[\text{Ar}] 3d^5$ (Mn^{2+}), $[\text{Ar}] 3d^4$ (Mn^{3+}), $[\text{Ar}] 3d^3$ (Mn^{4+}). Les oxydes de manganèse, composés stables, sont des minéraux noirs assez communs sur terre [2].



Figure I. 1 : L'oxyde de manganèse.

Les principaux pays producteurs et exportateurs de minerais de manganèse sont l'Afrique du Sud (régions de Postmasburg et de Kurmann-Kalahari), la Chine, l'Ukraine, le Gabon(Moanda), l'Australie (Groote Eylandt) et le Brésil (Carajas, en Amazonie). La France est un important producteur d'alliages ferromanganèses, elle n'exploite pas de minerais (bien qu'il existe d'importantes réserves en Nouvelle Calédonie) mais en importe surtout du Gabon. Notons aussi les importantes réserves non exploitées de manganèse dans les nodules polymétalliques dans les océans Indien et Pacifique [3].

I.2. Nomenclatures des oxydes de manganèse

La nomenclature historique pour les oxydes de manganèse est basée sur les noms des minéraux naturels attribués au fur et à mesure de leur découverte. L'inconvénient majeur est que l'on ne peut pas associer de façon univoque une formule chimique et une structure cristallographique à chacun des noms.

Plus tard, une nomenclature attribuant à chaque oxyde de manganèse MnO_2 stœchiométrique ou non une lettre grecque a été mise en place. (Giovanelli, 1969) mentionne que pas moins de 14 lettres grecques (α , β , β' , γ , γ' , γ'' , δ , δ' , δ'' , ϵ , η , η' , η'' et ρ) ont été introduites (Sorem and Camaron, 1960 ; Glemser, 1961). Il en va de même pour distinguer les différents suboxydes Mn_2O_3 et $MnO(OH)$. Mais son utilisation n'est pas aisée, car elle ne semble pas toujours univoque. Un essai de synthèse des noms les plus courants est proposé dans la Table I.1. L'usage montre que finalement les noms historiques restent les plus commodes, l'usage de la nomenclature basée sur les lettres grecques semblant se perdre [4].

| Nomenclature | Nom usuel | Nomenclature | Nom usuel |
|---|---|----------------------|----------------------------|
| α - MnO_2 | Hollandite [2,2] | α - Mn_2O_3 | Bixbyite (100% Mn^{3+}) |
| β - MnO_2 | Pyrolusite [1,1] = polianite | c - Mn_2O_3 | Forme cubique |
| γ - MnO_2 (stœchiométrique) | Ramsdellite [1,2], nsutite | γ - Mn_2O_3 | Hausmannite |
| δ - MnO_2 | Phyllomanganates | β - $MnO(OH)$ | Feitknechtite |
| ϵ - MnO_2 | Forme hexagonale compacte : akhtenskite | γ - $MnO(OH)$ | Manganite |
| λ - MnO_2 | Forme cubique (spinelle lacunaire) | | |

Table I. 1: Les oxydes de manganèse (MnO_2 et autres suboxydes) différenciés par l'ajout d'une lettre grecque [4].

I.3. Différentes sources de MnO_2

Le dioxyde de manganèse a quatre principales sources qui sont : les minerais naturels (NMD: Natural Manganèse Dioxyde), les produits obtenus par oxydations chimique (CMD: Chemical Manganese Dioxide) de sels manganeux ou électrochimique (EMD: Electrolytic Manganese Dioxide) et les produits activés obtenus par traitement de minerais naturels (AMD : Activated Manganese Dioxide) [5].

| Technique de synthèse | Conditions de synthèse | morphologie | Structure cristalline | Surface BET (m ² /g) | Capacitance (F/g) + régime et électrolyte |
|------------------------------------|--|--------------------------------|--|---------------------------------|--|
| Electrodépôt sur acier [32] | MnSO ₄ + K ₂ SO ₄ | Couches homogènes, agglomérats | Birnessite δ-MnO ₂ | 200-370 | 72 à 148 F/g <u>Electrolyte</u> : K ₂ SO ₄ 0,5M |
| Hydrothermale [45,46] | MnSO ₄ .H ₂ O + KMnO ₄ , 140 °C | Plaques, nanorods | α-MnO ₂ | 100-150 | 72 à 168 F/g (à 200 mA/g) <u>Electrolyte</u> : Na ₂ SO ₄ 1M |
| Hydrothermale [34] | KMnO ₄ + acide sulfurique et lambeaux de cuivre, 110°C | Sphères creuses, oursins creux | α-MnO ₂ | 52-108 | 147 F/g (à 5 mA/cm ²) <u>Electrolyte</u> : Na ₂ SO ₄ 1M |
| Hydrothermale [37] | α-NaMnO ₂ + acide nitrique, 120 °C | lamellaire | δ-MnO ₂ | - | 242 F/g (à 2 mA/cm ²) <u>Electrolyte</u> : (NH ₄) ₂ SO ₄ 2M |
| Hydrothermale [35] | KMnO ₄ + acide nitrique, 110 °C | oursins | α-MnO ₂ | 80-119 | 86-152 F/g (à 500 mA/g) <u>Electrolyte</u> : Na ₂ SO ₄ 1M |
| Hydrothermale [47] | Mn(CH ₃ COO) ₂ + K ₂ S ₂ O ₈ , 120 °C | Cubes, nanofils | Mn ₃ O ₄ , MnOOH | - | 170 F/g (à 500 mV/s) <u>Electrolyte</u> : Na ₂ SO ₄ 1M |
| Réduction à basse température [38] | KMnO ₄ + formamide, 40 °C | nanofleurs | MnO ₂ cubique | 225,9 | 122 F/g (à 1 A/g) <u>Electrolyte</u> : LiOH 1M |
| Réduction à basse température [48] | KMnO ₄ ou NaMnO ₄ en milieu acide à 20-100°C | couches | Structure rancieite | 11-206 | 17-112 F/g (à 2mV/s) <u>Electrolyte</u> : K ₂ SO ₄ 0,1 M |

| | | | | | |
|--|---|--------------------------------|--|-------|--|
| Méthode sol-gel [49] | Acétate de manganèse + acide citrique, 80°C | nanotiges | γ -MnO ₂ | - | 317 F/g (à 100 mA/g) <u>Electrolyte :</u> LiOH 1M |
| Emulsion assistée par micro-onde [50] | KMnO ₄ + acide oléique + micro-onde | Forme de ceinture, lanières | δ -MnO ₂ | - | 277 F/g (à 0,2 mA/cm ²) <u>Electrolyte :</u> Na ₂ SO ₄ 1M |
| Précipitation à température ambiante [51] | MnSO ₄ + K ₂ S ₂ O ₈ | bâtonnets | δ -MnO ₂ | - | 201 F/g (à 1 mV/s) <u>Electrolyte :</u> Li ₂ SO ₄ 0,5M |
| Combustion en solution [52] | Mn(NO ₃) ₂ + C ₂ H ₅ NO ₂ | plaques | ϵ -MnO ₂ | 23-43 | 71-123 F/g (à 1 A/g) <u>Electrolyte :</u> Na ₂ SO ₄ 1M |
| Ultrasons et micro-onde [41] | MnSO ₄ + KMnO ₄ + copolymère + éthanol | Sphères + nanotiges en surface | α -MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ | 245 | 214 F/g (à 2 mA/cm ²) <u>Electrolyte :</u> Na ₂ SO ₄ 0,5M |

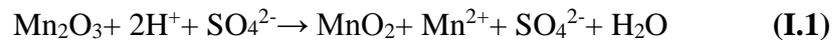
Table I. 2 : synthèses, caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques d'oxydes de manganèse [5].

Le tableau précédent montre que les possibilités d'élaboration des oxydes de manganèse sont extrêmement variées et qu'il n'existe pas une méthode qui se dégage précisément pour obtenir les matériaux les plus performants pour les applications super condensateurs. Le lien entre conditions de synthèses, caractéristiques physicochimiques et performances électrochimiques reste donc un sujet à explorer pour améliorer les performances de super condensateurs à base de MnO₂ [6].

I.3.1. Minerais naturels (NMD)

Les gisements de manganèse sont relativement importants, les principaux minerais caractérisés par une teneur en MnO₂ élevée existe au Ghana, au Caucase (ex-URSS), en Grèce (mine de SKALISTIRI), au Maroc (gisement d'Imine et BOURAFA), au Mexique (Piedra Negra) et au Gabon (Moanda jusqu'à 80% de γ -MnO₂ [5]). Si la teneur en Mn⁴⁺ du minerai est insuffisante, le composé subit une réduction par traitement chimique entre 600°C et 800°C en présence ou non d'agent réducteur. Les oxydes obtenus Mn₂O₃ et Mn₃O₄, sont ensuite solubilisés dans l'acide sulfurique ou perchlorique chaud, la dismutation de solutions

aqueuses obtenues entraîne la formation d'un dioxyde électro-chimiquement actif et d'un sel manganéux en solution dans l'acide utilisé, cette réaction peut s'écrire :



Pour augmenter les performances électrochimiques des NMD, un nombre important de procédés industriels chimiques ou électrochimiques ont été brevetés permettant la synthèse de matériaux appelés CMD « Chemical Manganese Dioxide » ou EMD « Electrochemical Manganese Dioxide » [7,8]. Ces matériaux possèdent une symétrie hexagonale, mais ils sont en général peu cristallisés, et ils sont toujours la résultante d'un inter croissance pyrolusite ramsdellite.

La morphologie, la structure et la composition des oxyde de manganèse peuvent être modifiées sous l'effet d'un traitement thermique E.Chalmin a pu synthétiser plusieurs variétés d'oxydes de manganèse à partir de manganite naturelle (MnOOH) qu'il a porté à différents températures [9].

I.3.2. Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (CMD) :

Différentes variétés cristallographiques de MnO₂ peuvent être obtenues au laboratoire par divers procédés physico-chimique, chimique et électrochimiques. La réactivité du MnO₂ dépend de la méthode de son obtention [10]. Un très grand nombre d'auteurs ont synthétisé des dioxydes de manganèse par différentes réactions chimiques, les procédés les plus adoptés sont [5] :

I.3.2.1. Dismutation des oxydes Mn₂O₃ et Mn₃O₄ :

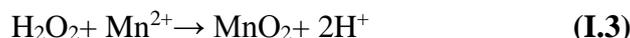
La dismutation des oxydes Mn₂O₃ et Mn₃O₄, dont le principe est utilisé pour l'activation des minerais naturels, est également une méthode de synthèse chimique. Giovanelli et ses collaborateurs [11] ont synthétisé des dioxydes par dismutation de solutions de Mn³⁺ dans un excès d'acide nitrique [5].

I.3.2.2. Oxydation de l'hydroxyde de manganèse Mn(OH)₂ [6] :

Plusieurs chercheurs ont synthétisé du MnO₂ par l'oxydation du Mn(OH)₂ dans l'air en l'absence de Cl₂ ou l'oxygène gazeux. La méthode adoptée est un bullage du gaz oxydant à travers l'hydroxyde en suspension aqueuse. Le bilan suivant correspond à l'oxydation de l'hydroxyde manganéux par l'oxygène en milieu basique :



Charton a également utilisé l'oxydation de l'hydroxyde par l'eau oxygénée, réaction peut s'écrire :



I.3.3. Oxydation des sels manganoux:

L'oxydation des sels manganoux en solution aqueuse par divers agents oxydants a été utilisée par de nombreux auteurs pour synthétiser différents dioxydes. Elle est généralement réalisée en milieu acide pour agents oxydants des chlorates, des borates, des sulfates. Un procédé de synthèse chimique est basé sur la décomposition thermique du carbonate de manganèse MnCO_3 . La réaction est réalisée à l'air à des températures voisines de 300°C [12,13]. Le MnO obtenu par la décomposition thermique du MnCO_3 est oxydé en MnO_2 en utilisant une solution d'hypochlorite de sodium NaOCl à 10%. Le MnO_2 catalytique (CMD) peut être synthétisé par oxydation du MnO_3 à 300°C . Cette variété de dioxyde de manganèse n'est pas demandée dans l'industrie des piles vu sa faible densité ($1,23 \text{ g.cm}^{-3}$) [9,14].

I.3.4. Réduction des permanganates :

Un grand nombre de réduction agit sur les permanganates pour former des dioxydes. Le MnO_2 actif peut aussi être synthétisé par réduction de manganates de potassium avec le tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) en milieu alcalin. Sachant que chaque méthode de synthèse conduit à un dioxyde de manganèse « légèrement différent ». Le γ - MnO_2 peut être obtenu par réduction des permanganates dans une solution de MnSO_4 portée à ébullition. La synthèse de α , σ - MnO_2 peut être obtenue par addition de goutte à goutte de HCl à la solution de permanganate de potassium porté à ébullition. Un très grand nombre de CMD est donc disponible, leurs caractéristiques tant structurales que physico-chimiques sont différentes, rendant leur classification très ardue [5, 9,15].

I.3.4.1. Synthèse par réduction de Mn(VII) par Mn^{2+} ou un solvant organique

Luo et al. (1999) proposent une synthèse à partir du mélange KMnO_4 (60 ml – 0.1M) + MnCl_2 (40 ml – 0.5M) + NaOH (50 ml – 5M) à 25°C ou 110°C pendant 7 jours. De leur côté Ma et al (1999a) remplacent le sel de manganèse par un solvant organique en utilisant le mélange réactionnel KMnO_4 ou NaMnO_4 (150 ml – 2.1M) + éthanol (50 ml) + KOH ou NaOH (50 ml .5M ou 7.5M) à 60°C pendant 40 jours. Ces deux voies de synthèses, relativement similaires, permettent d'obtenir des matériaux purs et de bonne qualité cristalline.

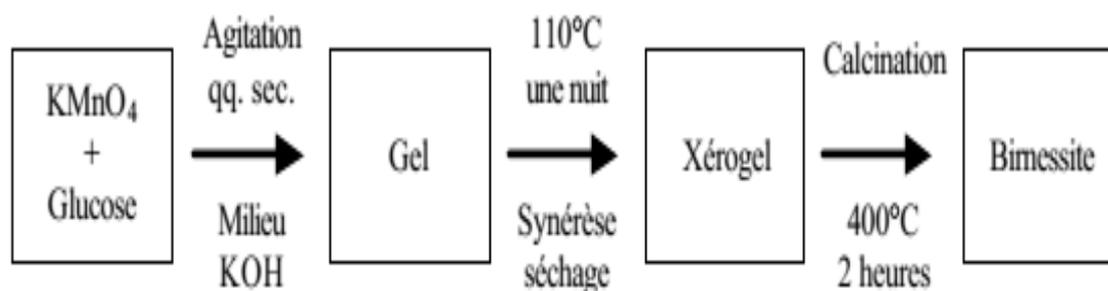


Figure I. 2 : Etapes de la synthèse de la birnessite selon le procédé Sol-gel [4].

En revanche, le mélange $\text{KMnO}_4 + \text{MnCl}_2 + \text{HCl}$ à 25°C (milieu acide) utilisé par McKenzie (1971) et Golden et al. (1986) semble conduire, d'après la littérature, à un matériau de très faible cristallinité, et n'a donc pas été pris en compte [4].

I.3.4.2. Procédé Sol-gel : réduction de Mn^{7+} par un sucre ou un acide organique

Le procédé Sol-gel est une voie de synthèse particulière. Les mécanismes réactionnels mis en jeu sont moins intuitifs. Le permanganate de sodium ou potassium est réduit en milieu très basique. Deux réducteurs ont été proposés : le glucose (Ching et al., 1995; Ching et al., 1997a) ou l'acide fumarique ou maléique $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (Bach et al., 1991; Baffier et Bach, 1991; Bach et al., 1993; Bach et al., 1996).

La synthèse selon le procédé Sol-gel a lieu en quatre étapes (**Figure I.2**). Tout d'abord un gel marron est réalisé en quelques minutes en mélangeant, sous forte agitation, une solution de permanganate de potassium ou sodium (50 mL–0.38M) avec du glucose (20mL–1.4M). Puis une synérèse se met en place, avec expulsion de l'eau des pores du gel. Celui-ci est alors déshydraté à l'étuve à 110°C pendant une nuit : on obtient ce que l'on appelle un « xérogel ». Enfin, le « caramel » sec obtenu est calciné à 400°C pendant deux heures pour obtenir un « soufflé » de cendres grises de birnessite [4].

Pour une synthèse à partir du permanganate de potassium, (Ching et Suib, 1997) rapportent l'importance du rapport des concentrations glucose / KMnO_4 . Seul un rapport de concentration élevé assure la formation d'une phase lamellaire, mais pas toujours pure. Dans le cas contraire, le matériau obtenu est un cryptomélane [4], ou une phase amorphe MnO_x . La synthèse sodique, au contraire, ne présente aucune sensibilité aux concentrations globales et relatives des solutions. Une agitation prolongée de la poudre obtenue dans de l'eau pure est cependant nécessaire afin de réhydrater totalement la birnessite, et supprimer la phase à 5.5\AA . La réduction par l'acide fumarique conduit à un gel flocculant qui, après l'étape de séchage, donne un matériau noir extrêmement dur. Le broyage nécessaire de ces grains est fatal pour la qualité cristalline, rendant impossible toute étude structurale.

I.3.5. Synthèse de composite de MnO₂/C par oxydation des sulfates de manganèse

On peut synthétiser un mélange de γ -MnO₂ /carbone par oxydation des sulfates de manganèse en présence de persulfates de sodium et de carbone graphite dispersé dans une solution d'acide sulfurique et nitrique La réaction de synthèse est le suivant :



L'analyse du produit obtenu par la diffraction de rayon X(DRX), confirme qu'il est composé de MnO₂, de structure gamma, et de graphite. Le γ -MnO₂/C obtenu possède une capacité de décharge meilleure que celle du γ -MnO₂ obtenu par le procédé électrochimie EMD [9, 16,17].

Des oxydes de manganèse actifs peuvent être aussi synthétisés par oxydation des sels de manganèse en présence d'agents oxydants tels que les chlorates de sodium. Le γ - MnO₂ est obtenu par oxydation du MnSO₄.H₂O avec HNO₃ en ajoutant en petites quantités de persulfate d'ammonium, le mélange est porté à la température de 60°C [17].

I.3.6. Synthèse hydrothermale du dioxyde de manganèse

La synthèse hydrothermale diffère des autres voies chimiques d'élaboration d'oxydes métalliques par des conditions de température et de pression mises en œuvre. Le mécanisme de base de ces réactions et la dissolution des précurseurs suivie d'une précipitation des produits. La solubilité des réactifs, sels et hydroxydes, la nature chimique des précurseurs et les réactions mises en jeu sont parfois semblables à celles des autres méthodes à pression atmosphérique, mais l'influence des facteurs pression et température consiste à favoriser la cristallinité des particules solides formées par nucléation et croissance. De plus, la synthèse des matériaux par des réactions à l'état solide est habituellement exécutée à température élevée, par conséquent seules les liaisons ions-covalents fortes sont alors impliquées dans la formation des composé, menant thermodynamiquement aux phases stables et dense [18].

Le dioxyde de manganèse (γ -MnO₂) peut être synthétisé par voie hydrothermale par un mélange de solution de MnSO₄.H₂O et (NH₄)₂S₂O₈ à 120°C pendant 24 - 46h. Les poudres obtenues sont filtrées, rincées à l'eau distillée afin d'enlever les sulfates d'ammonium (NH₄)₂SO₄, produits par la réaction puis séchées à 60°C pendant 24h [9].

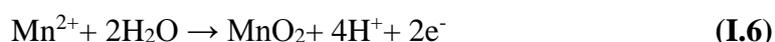
I.3.7. Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD)

La méthode de synthèse électrochimique a fait l'objet de plusieurs travaux. Le MnO_2 peut être obtenue par une oxydation anodique des sels de manganèse en milieu acide (H_2SO_4 , HCl et HNO_3).

Les sulfates de manganèse $MnSO_4$ sont d'abord préparés à partir d'un minerai de $MnCO_3$. Le minerai subit une opération de broyage et de séchage. Par la suite, le contenu est dissous dans l'acide sulfurique selon la réaction suivante [5,15] :



La réaction globale de formation de MnO_2 par voie électrochimique s'écrit :



Le MnO_2 obtenu par oxydation anodique des sels de manganèse a fait l'objet de plusieurs travaux avec une densité de courant variable et en utilisant différents substrats comme par exemple : le titane, le carbone vitreux et le platine [5, 10,19].

I.4. Structures de dioxyde de manganèse.

Nombre de ces oxydes sont communs dans le milieu naturel (Post, 1999). La famille des oxydes de manganèse se divise en trois groupes : les structures compactes, les structures tunnel (tectomanganates) et les structures lamellaires (phyllo manganates). La plupart d'entre eux apparaissent à l'état finement divisé, ce qui rend difficile leur étude cristallographique.

Il existe des oxydes de manganèse de composition simple contenant exclusivement de l'oxygène et du manganèse, et d'autres peuvent contenir différents cations étrangers (Ba, Ca, Co, K, Pb, Na, Mg, Zn, Al, Li) ainsi que des molécules d'eau dans le cas de structure à large tunnel ou en couche.

I.4.1. Structure Compacte

Parmi les oxydes ayant cette structure on distingue l'akhtenskite ϵ - MnO_2 , la hausmannite Mn_3O_4 (**Figure I.3**) et la bixbyite Mn_2O_3 ou $(Fe, Mn)_2O_3$ (**Figure I.4**) [6]. Dans cette dernière, deux types d'octaèdres de Mn^{3+} (distingués par la distance Mn-O) sont reliés par les sommets, pour former une structure complexe. L'oxyde pur MnO_3 est une phase synthétique pouvant être obtenue par traitement thermique du manganite et de la pyrolusite. A noter que le degré d'oxydation du Mn est III et celui de Fe est III. Le système cristallin de cet oxyde est orthorhombique ou cubique.

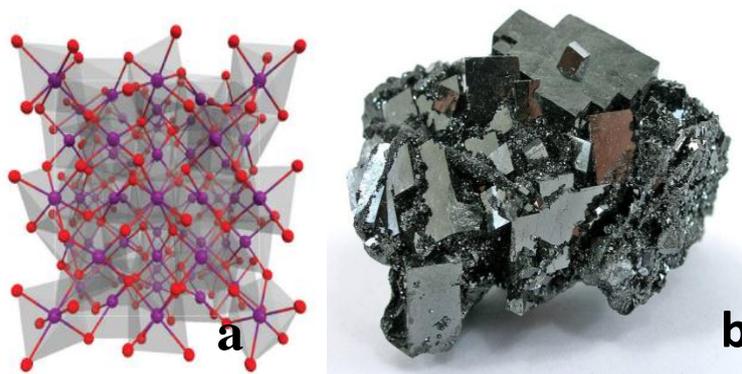


Figure I. 3 : (a) Structure cristalllographique de la bixbyite Mn_2O_4 et (b) sa morphologie [6].

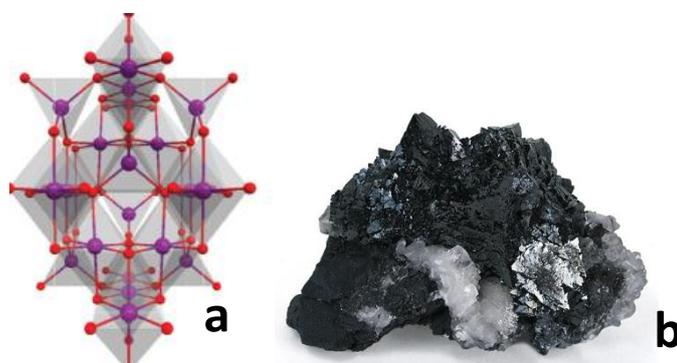


Figure I. 4 : (a) Structure cristalllographique de la hausmannite Mn_3O_4 et (b) sa morphologie [6].

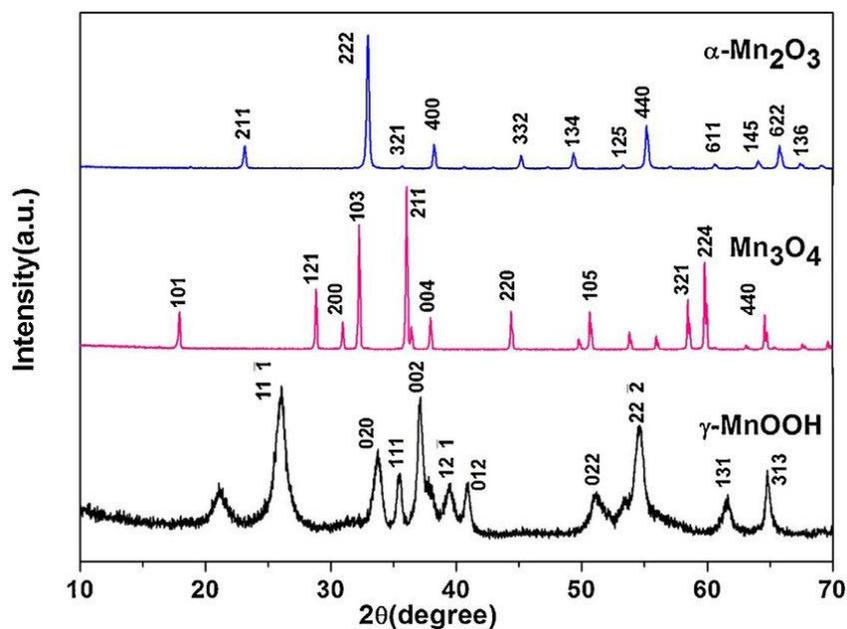


Figure I. 5 : Spectres de diffraction de rayons X de la hausmannite Mn_3O_4 et la bixbyite Mn_2O_3 [6].

I.4.2. Structure de type "Tunnel"

Les oxydes de manganèse OMS (« octahedral molecular sieve ») à structure tunnel sont appelés *tectomanganates*. Ces oxydes se différencient par les dimensions [nm] de leurs cavités tunnel, où n et m représentent le nombre d'octaèdres formant la cavité, et par la nature chimique des cations qui occupent ces cavités.

I.4.2.1. β -MnO₂ (La pyrolusite)

La pyrolusite est le bioxyde de manganèse le plus stable thermodynamiquement. Elle possède une symétrie quadratique et comporte des tunnels de (1x1) dans une structure de type rutile où les octaèdres MnO₆ se partagent leurs sommets avec 4,4 Å de côté. Tous les octaèdres sont équivalents, la moyenne de la distance Mn - O est de 1,88 Å. Le paramètre de maille c'est de 2,87 Å qui représente la distance interatomique Mn-Mn.

La structure est basée sur un réseau hexagonal compact d'oxygènes. La synthèse de la pyrolusite est assez simple car à partir d'un recuit à 250°C, de nombreux oxydes de manganèse s'oxydent en présence d'O₂ pour former cette phase de degré d'oxydation + IV. La pyrolusite peut aussi être préparée par l'oxydation de précurseurs au manganèse [20].

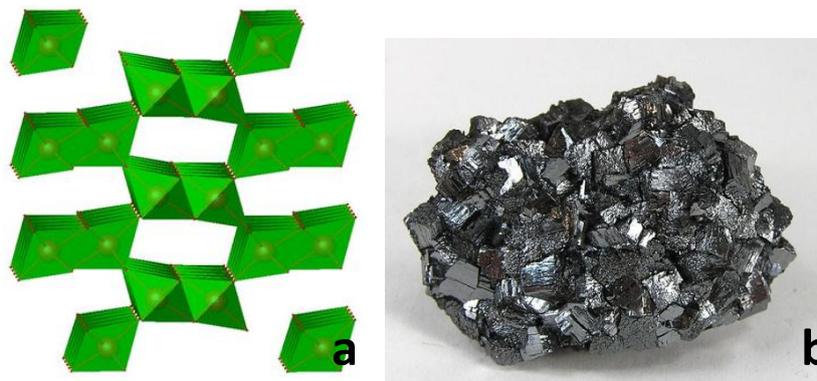


Figure I. 6 : (a) Structure cristallographique de la β -MnO₂ et (b) sa morphologie [6].

I.4.2.2. R- MnO₂ (La ramsdellite)

La ramsdellite possède une symétrie orthorhombique, elle est formée d'octaèdres MnO₆ reliés par leurs sommets et arrêtes pour former un ensemble de tunnels (2x1). Contrairement à la pyrolusite, deux types d'oxygènes sont rencontrés dans la ramsdellite, les oxygènes pyramidaux et les oxygènes planaires. Les paramètres de la maille sont : (a = 4,53 Å, b = 9,27 Å et c = 2,86 Å) La ramsdellite pure n'existe qu'à l'état naturel, il est effectivement très difficile de l'obtenir par synthèse chimique ou électrochimique. La synthèse de ramsdellite mène très souvent à une autre phase de faiblement ordonnée, c'est Lan suite (\hat{U} - MnO₂) [21].



Figure I. 7 : (a) Structure cristallographique de la ramsdellite R- MnO_2 et (b) sa morphologie [6].

I.4.2.3. γ - MnO_2 (Lan suite)

Lan suite est une phase composée de tunnels (1x1) et (2x1). Cette phase peut être considérée comme l'inter croissance aléatoire de blocs pyrolusite et de blocs ramsdellite. Elle est souvent confondue avec la ramsdellite. Le phénomène d'inter croissance dans Lan suite a été mis en évidence par De Wolff [22] et est depuis ça, ce défaut est appelé le défaut De Wolff.

La synthèse de Lan suite peut se faire par voie chimique ou électrochimique. Dans le premier cas le composé est appelé CMD (Chemical Manganese Dioxide) et peut s'obtenir par média mutation ou oxydation de précurseurs au manganèse [23]. Dans le second cas le composé est dénommé EMD (Electrochemical Manganese Dioxide) et est obtenu par oxydation électrochimique de précurseurs au manganèse [24]. Ce type de synthèse permet de contrôler les valeurs de Pr et Tw grâce aux conditions expérimentales [25]. Il est possible de classer les différents types de \hat{U} - MnO_2 en fonction de leur Pr.

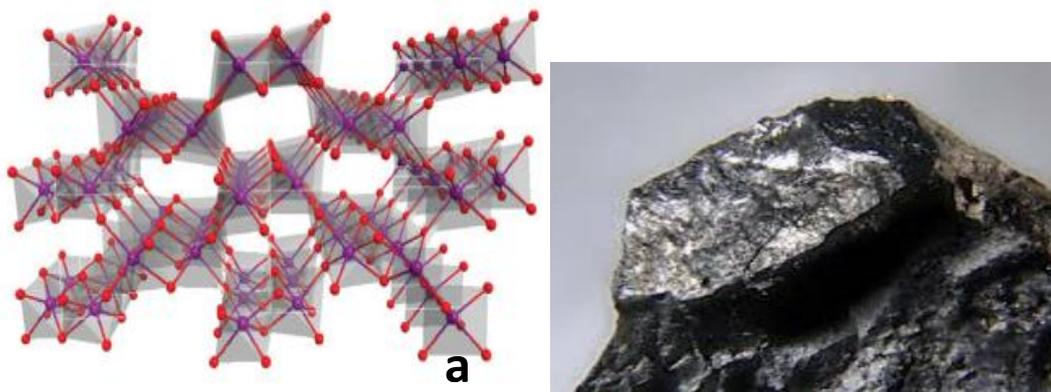


Figure I. 8 : (a) Structure cristallographique de la Lan suite γ - MnO_2 et (b) sa morphologie [6].

I.4.2.4. α - MnO₂

La variété α -MnO₂ est un terme générique retenu pour décrire les phases AxMn₈O₁₆, mH₂O avec An⁺ est le cation Ba²⁺ pour l'hollandite, K⁺ pour la cryptomélane, Pb²⁺ pour la coronadite [26]. Ces matériaux possèdent de larges tunnels de sites vacants de section quatre fois plus grande que ceux de la pyrolusite, où s'insèrent les cations An⁺. Comme par exemple la cryptomélane qui est un oxyde de manganèse à valence mixte entre III et IV dopé par le cation de potassium possède une symétrie quadratique, les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes doubles ou triples parallèle à l'axe de b. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (2x2), soit 4,4 Å de côté [27], avec des paramètres de la maille (a = b = 9,87 Å et c = 2,85 Å). Cette phase, du fait de sa structure peu dense à valence mixte est souvent rencontrée dans les domaines de la catalyse [28], le stockage de l'énergie [29] ou pour la séparation d'espèces ioniques en solution [30].

La synthèse de ce type de composé a largement été reportée dans la littérature [31], nous retiendrons trois techniques de synthèse, la première est la média mutation d'espèces au manganèse par une réaction d'un oxydant et d'un réducteur pour donner une espèce de degré d'oxydation intermédiaire, la deuxième est l'oxydation de précurseurs au manganèse et la troisième technique est l'échange d'ions. Dans le premier cas il s'agit de la réaction entre deux précurseurs au manganèse de degré d'oxydation différents pour donner un composé de degré d'oxydation intermédiaire comme nous l'avons réalisé dans ce travail, par réduction de KMnO₄ en MnO₂.

La synthèse par oxydation consiste à oxyder une espèce de degré d'oxydation inférieur à l'aide de diverses espèces comme l'acide fumarique étudié par Abuzeid et al. Ou des ions peroxodisulfates. Finalement, la synthèse par échange d'ions consiste en un échange ionique d'une cryptomélane contenant un type d'ion dans une solution contenant un autre type d'ion [32].

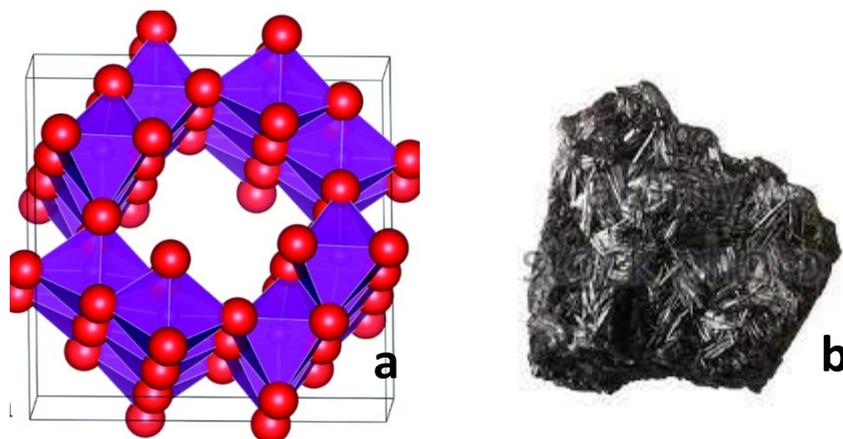


Figure I. 9 : (a) Structure cristallographique de la α -MnO₂ et (b) Sa morphologie [6].

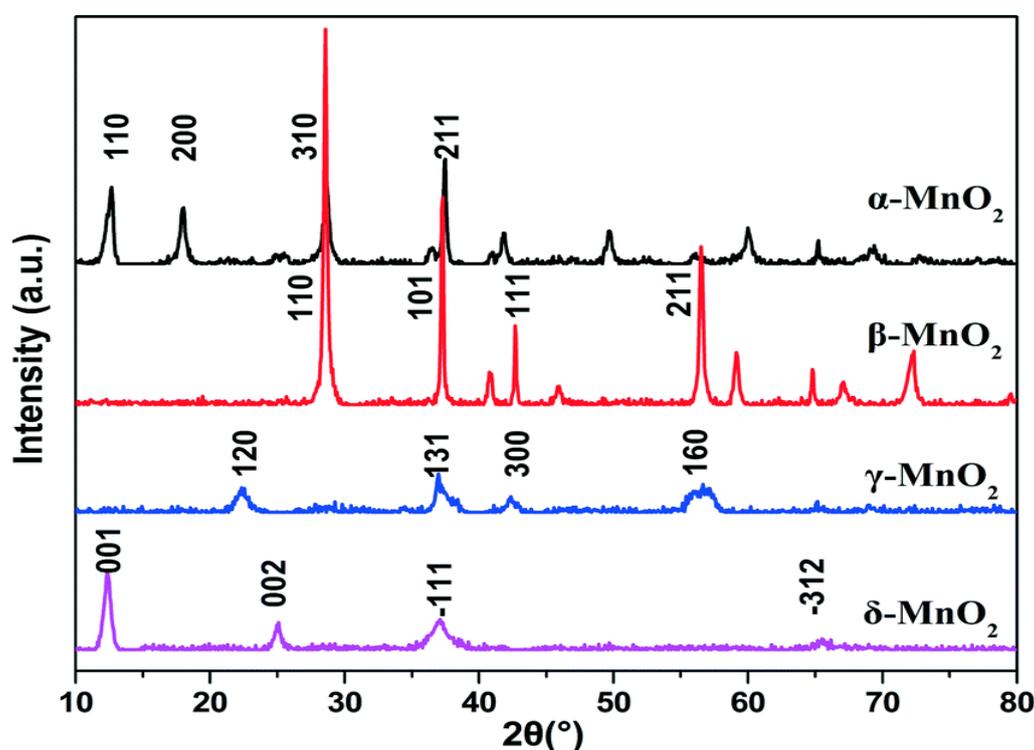


Figure I. 10 : Spectres de diffraction de rayons X de la β -MnO₂ (La pyrolusite), α -MnO₂, γ -MnO₂ (Lan suite) et la R-MnO₂ (La ramsdellite) [20].

I.4.3. Les phyllo manganates

Les phyllo manganates sont des oxydes mixtes également nommés δ -MnO₂ et sont constitués d'une alternance de couches d'octaèdres [MnO₆] bien structurées et de couches de nature variable selon le minéral mais plutôt désordonnées. Les différences de formule chimique proviennent de la nature du cation inter couche, du nombre de molécules d'eau, du taux de lacunes de Mn intra couche et de la valence du Mn. Composés non stœchiométriques, ils sont de composition très variable et le manganèse peut se trouver sous divers états de

valence (IV, III, II) et souvent en mélange. La vernadite, symbolisée δ - MnO_2 , est un oxyde peu cristallin et naturellement finement divisé de structure non déterminée) [9].

Le groupe birnessite illustré sur la Figure I.11 représente la majeure partie des phyllo manganates et apparaît dans une large variété d'environnement géologique. Les birnessites (monoclinique) sont souvent faiblement cristallines ou possèdent des cristaux de très petite taille, ce qui rend leur détermination difficile. Leur composition chimique peut être très variable. Un certain nombre de ces phyllo manganates est obtenu de manière synthétique et n'existe pas à l'état naturel. On peut citer, entre autres, différents types de birnessite [9].

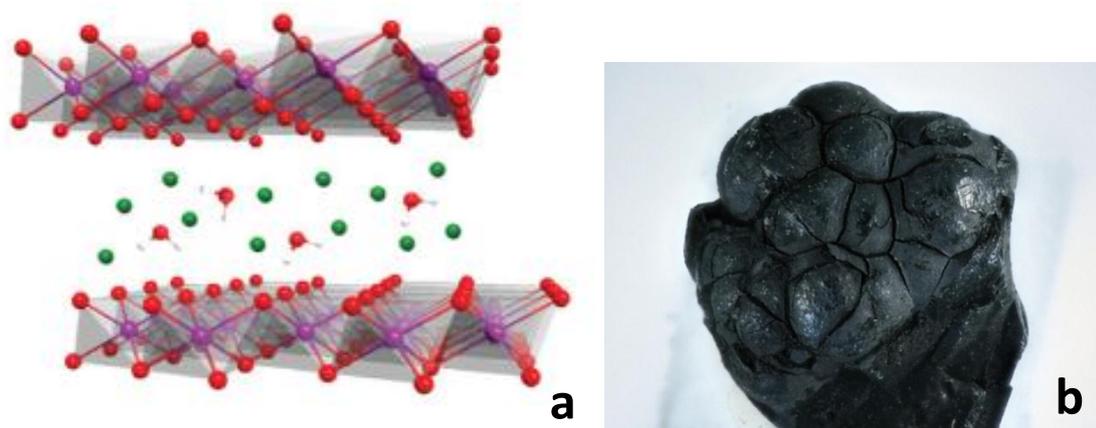


Figure I. 11 : (a) Structure cristallographique de la δ - MnO_2 (birnessite) et (b) sa morphologie [6].

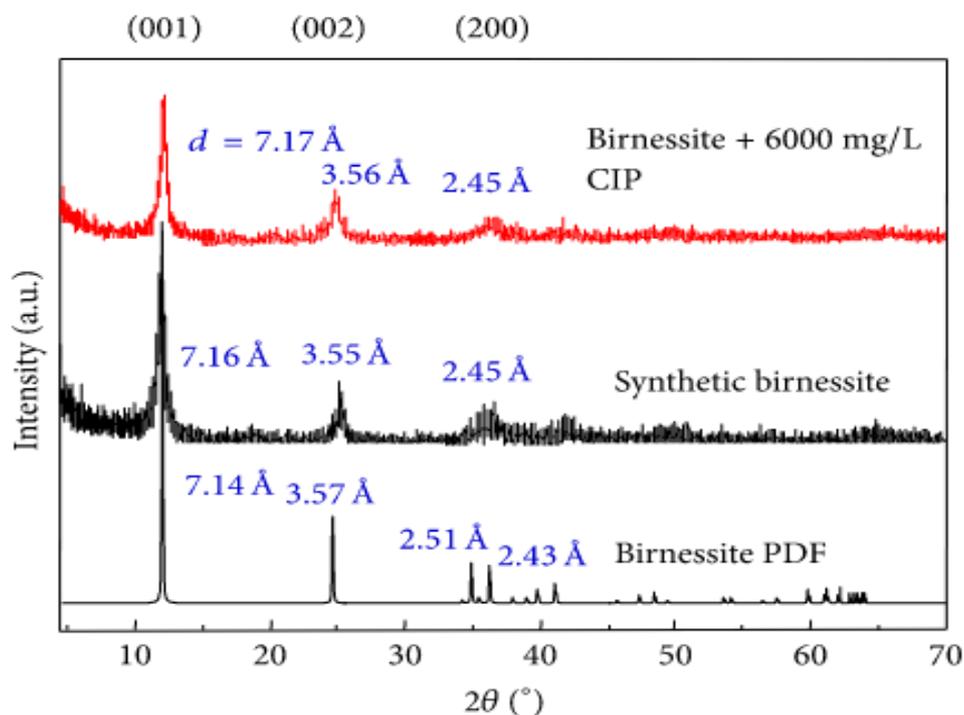


Figure I. 12 : Spectres de diffraction de rayons X de la β - MnO_2 (birnessite) [9].

I.5. Propriétés physico-chimiques du dioxyde de manganèse

Le dioxyde de manganèse est utilisé à l'heure actuelle pour ses propriétés spécifiques conduisant à de nombreuses applications. Ces propriétés dépendent du mode de préparation et par conséquent de la structure du dioxyde de manganèse [33].

I.5.1. Propriétés physiques

Les dioxydes de manganèse sont des semi-conducteurs. La conductivité électrique croît avec l'augmentation de la température selon la relation :

$$\sigma = A \cdot \exp(-B/T) \quad (\text{I.7})$$

σ : conductivité en Sigma ,

B : induction magnétique en Tesla ,

A : constante,

T : température en Kelvin.

La conductivité augmente exponentiellement quand la teneur en eau présente dans la structure cristalline de MnO_2 diminue [34,35].

Le dioxyde de manganèse existe sous au moins 6 variétés allotropiques distinctes, avec des formes cristallines et des états d'hydratation différents.

La variété la plus courante (β), présente dans la pyrolusite naturelle, se caractérise par un haut degré de cristallinité (structure tétragonale), la composition la plus proche de la constitution stœchiométrique et une faible réactivité. Sa coloration est gris acier pour les produits massifs, noir pour les poudres. Sa densité est de 5,026.

Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique et sulfurique. Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore [34 ,35].

I.5.2. Propriétés magnétiques

Les dioxydes de manganèse sont des éléments paramagnétiques à cause de l'existence de trois électrons célibataires sur la sous couche 3d de l'ion Mn^{4+} . L'étude des propriétés magnétiques des dioxydes de manganèse montre que la susceptibilité magnétique peut être utilisée pour identifier les différents types de MnO_2 . Un classement par ordre décroissant de la susceptibilité paramagnétique est donné selon l'ordre suivant [33] :

$$\sigma - \text{MnO}_2 > \gamma - \text{MnO}_2 > \alpha - \text{MnO}_2 > \beta - \text{MnO}_2$$

| Type | Structure cristalline, description |
|--|---|
| MnO | Sel de roche, cubique face centrée |
| Mn ₂ O ₃ (bixbyite) | Cubique centré |
| Mn ₃ O ₄ (hausmannite) | Spinelle, tétragonale |
| α - MnO ₂ (psilomelane) | monoclinique |
| β - MnO ₂ (pyrolusite) | Structure rutile |
| β - MnO ₂ (ramsdellite) | Proche de structure rutile |
| γ - MnO ₂ (nsutite) | Enchevêtrement irrégulier de couches de pyrolusite et ramsdelite |
| η - MnO ₂ | Variante de γ - MnO ₂ |
| δ - MnO ₂ (phyllomanganate) | birnessite |
| ε - MnO ₂ | Regroupement hexagonal d'anions avec Mn ⁴⁺ statistiquement répartis sur la moitié des interstices octaédriques disponibles |

Table I. 3: Structures cristallines des oxydes de manganèse [36].

I.5.3. Propriétés chimiques

Le dioxyde de manganèse présente les propriétés chimiques suivantes [36] :

- Le dioxyde de manganèse, de masse molaire 86,94 g. mol⁻¹, existe sous au moins 6 variétés allotropiques, avec des formes cristallines et des états d'hydratation différents lesquelles sont illustrée dans le Tableau I.1.
- Dans la nature, le manganèse possède de nombreux états d'oxydation : +II, +III, +IV et +VII. L'état d'oxydation le plus stable en solution est +II. Quant à l'état d'oxydation +III, il n'est pas stable en solution aqueuse et ne se rencontre que sous la forme d'hydroxydes à pH élevés. Le Mn +IV existe essentiellement sous la forme d'oxydes de manganèse (Figure I.13) [36].
- Le manganèse se trouve sous forme de Mn²⁺ dans les minéraux primaires et il est l'un des premiers éléments rejetés au cours de l'altération de ces minéraux. L'élément Mn²⁺ reste en solution jusqu'à un pH de 6 et un potentiel de 0,6V, d'après la **Figure I.14**. Le Mn²⁺ est plus soluble que le fer dans des conditions "classiques" (le fer précipite à pH = 4 pour un potentiel de 0,6 V) et possède une plus grande mobilité.

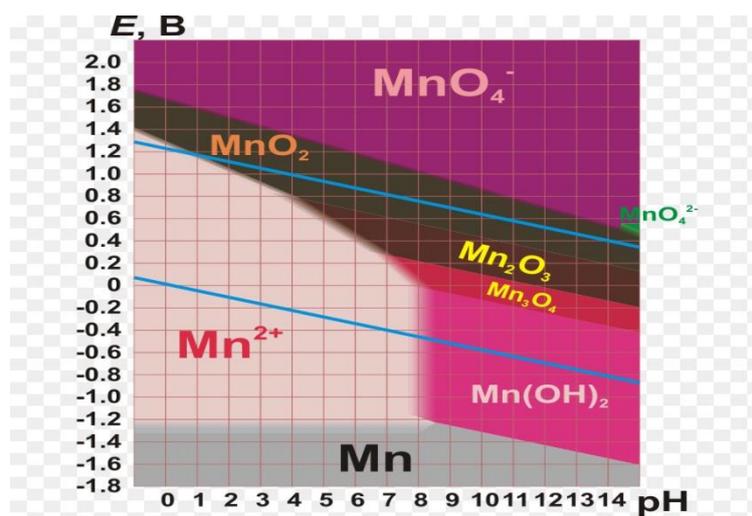


Figure I. 13 : Diagramme de Pourbaix à 25°C pour une concentration en manganèse de $1.10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

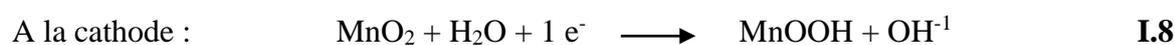
- Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l’eau et dans les acides nitrique et sulfurique ;
- Il se dissout lentement dans l’acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore
- Le dioxyde de manganèse se décompose vers 535 °C avec dégagement d’oxygène et formation de sesquioxyde de manganèse (Mn_2O_3) ;
- C’est un composé très réactif en raison de son pouvoir oxydant puissant ;
- Il peut réagir vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d’hydrogène, les sulfures, ... etc. Il joue également un rôle d’oxydant vis-vis de certains acides ;
- Les chlorates, le peroxyde d’hydrogène, l’acide peroxosulfuriques peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse [36].

I.5.4. Propriétés électrochimiques

Le dioxyde de manganèse est utilisé comme cathode dans les piles salines ou alcalines, en présence du carbone (graphite naturel ou noir d’acétylène) qui augmente la conductivité électrique [37].

La pile est constituée de deux couples redox dont l’association donne naissance à une force électromotrice. La présentation électrochimique de la pile est la suivante :

(-) Zn (s) / électrolyte / MnO_2 , C(+). Les réactions électrochimiques qui se déroulent à la cathode et à l’anode sont :



La réaction globale est : $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{MnOOH} + 2\text{OH}^- + \text{Zn}^{2+}$ [37] **I.10**

I.5.5. Propriété électriques (semi-conducteur)

Il est connu que le dioxyde de manganèse est semi-conducteur avec une conductivité qui varie d'une espèce et d'une autre de 10^{-6} à 10^{+3} cm^{-1} . La résistance électrique de MnO_2 dépend de la composition et de la forme cristalline de ce dernier [6].

I.5.6. Propriétés d'adsorption

Le dioxyde de manganèse possède une grande capacité d'adsorption des ions métalliques et attire ainsi l'intérêt scientifique. Cette propriété est un phénomène important car très présent dans l'environnement. Il se traduit par l'enrichissement en métaux lourds des sédiments riche en manganèse. Le dioxyde de manganèse peut également agir comme adsorbant et oxydant pour de nombreuses espèces organique naturelle ou synthétique. L'adsorption des espèces organique est l'étape initiale conduisant à la réduction des oxydes de manganèse en ions manganoux. L'oxyde des matières organique par MnO_2 jouerait un rôle important dans les processus de dégradation des composés organiques [38].

I.5.7. Propriétés catalytiques

Le dioxyde de manganèse est souvent utilise comme catalyseur d'oxydation de nombreuses études ont montré une bonne activité catalytique pour l'oxydation des polluants organiques contenus dans les sols et dans l'environnement aquatique. Le MnO_2 est aussi utilisé pour la décomposition catalytique de l'eau oxygénée, la production de chlore par décomposition de l'acide chlorhydrique et comme matériau la filtration catalytique pour l'élimination de fer et du manganèse dans le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine.

Ce matériau catalytique joue à la fois le rôle d'adsorbant et d'échangeur d'électrons. Les ions manganoux, présent dans les eaux souterraines, sont oxyde en oxyde de manganèse retenus dans le filtre. Compte tenu du pouvoir oxydant des oxydes de manganèse, les ions iodures sont susceptibles d'être oxyde en iode actif. Les oxydes de manganèse joueraient en effet le rôle de catalyseur en polarisant la molécule d'iode ce qui augmente la réactivité des molécules vis-à-vis des composes organique. Des réactions d'oxydation peuvent également se produire avec les matières organiques naturelles [39].

I.5.8. Les propriétés colorantes d'un pigment.

De manière générale, les oxydes de manganèse sont dits noirs, mais il existe une grande gamme de teintes variant du brun au gris en passant par le noir. Ils sont tous opaques. Le Tableau I.4 présente les variations de couleur possibles pour chacun des oxydes, celles-ci étant définies par les minéralogistes. Ils ont souvent un aspect métallique ou semi-métallique surtout pour les phases bien cristallisées, sinon ils sont mats [3].

Voici la liste d'un certain nombre de qualificatifs de couleur de ces oxydes cités dans le Tableau I.4 : noir (N1), noir gris, noir grisâtre, gris noir, gris acier, gris argent, gris bleu, gris brunâtre, gris brun foncé, gris pourpré, brun foncé, bronze foncé, noir brunâtre. La trace est également un moyen d'évaluer les propriétés colorantes d'un pigment.

Le pouvoir colorant est défini comme la faculté qu'un pigment a de communiquer à une peinture sa propre couleur. Il est établi par des critères comparatifs. Les différentes phases d'oxyde de manganèse ayant des couleurs et des propriétés variables, leur pouvoir colorant varie également en fonction de leur nature. Une évaluation de cette notion sera réalisée d'un point de vue expérimental dans la dernière partie de ce mémoire entre différents types d'oxyde [3].

| Minéral | Formule | Couleur | Dureté | Densité | Trace | Autres |
|------------------|---|--|----------------------------------|----------------|---|--|
| Pyrolusite* | MnO ₂ | Gris acier, noir | 6 à 6,5 (7 pour la polianite) | 5 | Noir, noir bleuâtre | Fragile, cassant Clivage parfait (110, 010) |
| Manganite | MnOOH | Gris noir, gris acier, brun foncé, noir | 4 | 4,33 | Gris, noir, brun rougeâtre, brun | Fragile, cassant Clivage |
| Romanéchite * | Ba ₂ Mn ₃ O ₁₀ .xH ₂ O | Noir, gris acier, noir gris | 5 à 5,5 | 6,45 | Noir, brunâtre, noir brunâtre | Fragile, non clivable, cassure inégale |
| Hollandite* | (Ba) _{1,2} Mn ₈ O ₁₆ .xH ₂ O | Noir, noir grisâtre, gris argent | 6 | 4,95 | Noir | Fragile, cassant Clivage |
| Cryptomélane* | (K) _{1,2} Mn ₈ O ₁₆ .xH ₂ O | Gris acier, gris brunâtre, noir, noir grisâtre, gris bleu | 6 à 6,5 | 4,36 | Noir brunâtre | |
| Coronadite | (Pb) _{1,2} Mn ₈ O ₁₆ .xH ₂ O | Noir grisâtre, gris foncé, noir | 4,5-5 | 5,44 | Noir brunâtre | |
| Manjiroite | (Na,K) _{1,2} Mn ₈ O ₁₆ .xH ₂ O | Noir grisâtre, gris foncé, gris brun foncé | 7 | 4,29 | Noir brunâtre | |
| Todorokite* | (Ca,Na,K) (Mg,Mn ²⁺)Mn ₃ O ₁₂ , xH ₂ O | Gris pourpré, brun foncé, noir brunâtre, noir, noir gris | 1,5 | 3,49 à 3,82 | Noir brunâtre, brun foncé | Clivage |
| Birnessite | Na ₄ Mn ₁₄ O ₂₇ , 9H ₂ O | Noir, brun, gris foncé | 1,5 | 3 | | |
| Bixbyite | Mn ₂ O ₃ (Mn,Fe) ₂ O ₃ | Noir, bronze foncé | 6 à 6,5 | 4,94 à 4,95 | Noir | Fragile cassant, clivage imparfait |

Table I. 4: Récapitulatifs des propriétés des oxydes de manganèse les plus courants ou étudiés [3].

I.5.9. Propriétés d'échange d'ions

De nombreux chercheurs ont confirmé que les potentiels d'électrodes de MnO_2 sont reliés à leur propriété d'échange d'ion où les surfaces des particules de MnO_2 peuvent être hydroxylées par hydratation des sites en surface. La présence de groupes hydroxyle sur la surface des particules de MnO_2 favorise la réaction d'échange d'ion, un cation est alors adsorbé et un ion hydrogéné est libéré ; un équilibre de réaction d'échange d'ion s'établit entre le groupement OH^- et les ions en solution ; ce mécanisme d'échange propose ne considéré que l'échange superficiel. La quantité des groupements OH^- de surface pourrait influencer les propriétés semi-conductrice des électrodes de MnO_2 et donc leurs performances électrochimique plus la surface spécifique des particules MnO_2 est élevée, plus des groupements OH^- peuvent être introduit, c'est peut être une des raisons pour lesquelles les performances de décharge de MnO_2 de taille nanométrique sont améliorées par rapport à celles de MnO_2 de taille normale avec les mêmes formes cristallines [40].

I.6. Domaine d'application du dioxyde de manganèse

Le MnO_2 attire de plus en plus l'intérêt scientifique comme matériau peu coûteux et non toxique pour des applications potentielles dans la dépollution, les systèmes de stockage d'énergie et comme capteur pH [10].

I.6.1. Systèmes de stockages d'énergie

Le stockage de l'énergie est le fait de préserver une quantité d'énergie afin de l'utiliser ultérieurement. Il est au cœur des enjeux actuels et apparaît comme une technologie essentielle permettant d'ajuster la production ainsi que la consommation d'énergie en minimisant les pertes.

Il existe différents moyens de stockage. Les sources d'énergies fossiles comme le pétrole ou le charbon peuvent, une fois extraites, être facilement isolées, stockées et transportées. Cependant, cela s'avère plus difficile pour les énergies intermittentes (énergies renouvelables qui ne sont pas disponibles en permanence comme l'énergie solaire ou l'énergie éolienne) ce qui va nécessiter des systèmes de stockage d'énergie spécifiques (accumulateurs, super condensateurs, piles à combustible...).

Technologiquement, le développement des équipements portables et des véhicules hybrides (et « tout électrique ») nécessite également des dispositifs de stockage permettant l'obtention de fortes densités d'énergie dans un volume limité et pouvant la restituer rapidement [6].

L'utilisation principale du dioxyde de manganèse reste celle destinée à l'industrie des piles notamment les piles alcalines 1,5 V. Ce type de piles a une durée de vie plus longue que celle des piles Leclanché plus connues sous le nom de piles salines ou piles sèches. Le dioxyde de manganèse (Li-MnO_2) est aussi utilisé dans les piles primaires au lithium commerciales. Leur Tension délivrée varie de 1,5 à 3,7 V soit plus du double de celle délivrée par les piles salines et alcalines. Elles sont de consommation courante, utilisées dans les appareils électroniques, les appareils photos, ...etc. Les applications des batteries secondaires au lithium concernent le marché des portables électroniques de grande consommation à savoir le téléphone, l'ordinateur, ...etc. [10].

I.6.2. Capteurs pH

La mesure du pH joue un rôle très important dans les laboratoires, l'industrie et en médecine. Des efforts continus traitant de l'élaboration des capteurs plus petits, moins coûteux et moins fragiles pour fournir des réponses stables. Il est aussi important de proposer des méthodes de synthèse rapides et reproductibles de ces capteurs ainsi que d'élargir leur domaine de stabilité en fonction du pH et de la température [10].

I.6.3. Dépollution

Il a été reporté que le dioxyde de manganèse synthétisé par différents procédés peut être utilisé comme un matériau catalytique pour la dépollution des effluents organiques et des métaux lourds [10] :

➤ **Métaux lourds**

Traitement des eaux chargées en métaux lourds et déchets radioactifs ($\delta\text{-MnO}_2$ Hydrothermal). Le dioxyde de manganèse est également utilisé pour la décomposition de H_2O_2 (nano tiges de $\beta\text{-Mn}$ produites par décomposition thermique), ou encore la réduction de l'oxygène (MnO_2 chimique) et comme filtre pour l'élimination des polluants atmosphériques.

➤ **Effluents organiques**

On distingue l'oxydation des glucides (MnO_2 électrolytique), l'oxydation du phénol (nano fils de $\beta\text{-MnO}_2$ hydrothermal), la dégradation des colorants phénoliques contenus dans les eaux résiduaires ($\delta\text{-MnO}_2$ électrochimique et hydrothermal) [38, 40,41].

I.6.4. Coloration / Pigments noirs au paléolithique supérieur.

L'utilisation d'oxyde de manganèse en tant que pigment après son apogée au Paléolithique supérieur paraît beaucoup plus restreinte. Il semble que l'oxyde de manganèse

ait perdu de son intérêt aux yeux des hommes au cours des siècles. La littérature n'est pas abondante dans ce domaine, soit par faute d'intérêt, soit par reflet de la réalité. Il faudra attendre les poteries étrusques, pour voir évoquer des décors à base d'hématite (Fe_2O_3) et de pyrolusite (MnO_2) [Schweizer et Rinuy, 1982]. L'article indique que le décor a été réalisé avant cuisson, celle-ci ayant conduit à la formation d'un oxyde mixte fer-manganèse : la jacobsite (MnFe_2O_4). Une phase de bixbyite (Mn_2O_3) issue de la chauffe de la pyrolusite a également été identifiée.

Ensuite, l'utilisation d'oxyde de manganèse est signalée comme pigments bruns et noirs dans les poteries pré-romanes (7^{ème} à 4^{ème} siècle av. JC). Ces poteries ont été découvertes sur le site de Canossa en Italie [Sabbatini *et al*, 2000].

Il faut attendre le 19^{ème} siècle pour retrouver la présence de ceux-ci dans une collection de pigment d'un artiste suisse, Arnold Böcklin [Richter et Herling, 1974]. Cette perte d'intérêt pour l'oxyde de manganèse est due à la suprématie du noir de carbone de fabrication industrielle.

I.6.5. Application biomédicale des nanomatériaux de dioxyde de manganèse

En tant qu'oxyde de métal de transition fonctionnel vital, le dioxyde de manganèse (MnO_2) est devenu l'un des matériaux inorganiques les plus attrayants en raison de ses excellentes propriétés physiques et chimiques.

Dans les recherches passées, le MnO_2 a été largement utilisé pour le criblage de molécules ou d'ions, les catalyseurs, les matériaux d'électrode, les supercondensateurs et l'élimination des ions de métaux lourds.

Les nanomatériaux de dioxyde de manganèse ont une excellente compatibilité environnementale, un faible coût, une forte oxydabilité, une forte adsorption. Et en raison de sa bonne compatibilité biologique et de ses propriétés physiques optiques spéciales, il est devenu un matériau biomédical populaire et a un grand potentiel pour le traitement anticancéreux et la détection du cancer.

Ces dernières années, les chercheurs ont réussi à synthétiser une variété de structures de nanomatériaux de dioxyde de manganèse, comme la structure unidimensionnelle des nanoparticules de dioxyde de manganèse, la structure bidimensionnelle de nano-feuilles de dioxyde de manganèse, les méso pores / tamis moléculaires de dioxyde de manganèse et les structures ramifiées et les structures multidimensionnelles telles que l'agrégation ou la floraison. Cela indique que le nanomatériau de dioxyde de manganèse présente une variété de structures.

Les nanomatériaux de dioxyde de manganèse ont été largement utilisés dans les applications biomédicales, et différentes structures ont différentes fonctions, telles que la construction de diverses nano-plateformes de bio détection à fluorescence directe et à transfert d'énergie par résonance de fluorescence (FRET), des quenchers fluorescents efficaces ou un corps dépendant de l'énergie, la thérapie par bio-imagerie et comme support de médicament [42].

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents systèmes de l'oxyde de manganèse et en particulier le dioxyde de manganèse MnO_2 .

En raison de ses propriétés photocatalytiques, et de ses applications potentielles pour le stockage d'énergie, ainsi que de sa simplicité et de son faible coût de fabrication, dioxyde de manganèse apparaît comme le matériau de l'avenir pour la résolution de problèmes de stockage d'énergie.

Par la suite, nous avons présenté différentes sources de dioxyde de manganèse dans d'innombrables domaines et différentes propriétés physico-chimiques spécifiques conduisant à de nombreuses applications. Ces propriétés dépendent du mode de préparation et par conséquent de la structure du dioxyde de manganèse.

L'importance de dioxyde de manganèse MnO_2 ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique.

Bibliographie du Chapitre I

- [1] N. Cherchour « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », Thèse de Doctorat Université de Bejaïa et université Pierre et Marie curie- Paris VI, 2012
- [2] A De Kocka, M. H. Rossouwa, L. A. De Picciottoa, M. M. Thackeray, W. I. F. David, R. M. Ibersen, *Materials Research Bulletin*, Volume 25, Issue 5, May 1990, Pages 657.
- [3] Emilie Chalmin. *Caractérisation Des Oxydes De Manganèse Et Usage Des Pigments Noirs Au Paléolithique Supérieur. Géologie appliquée. Université de Marne la Vallée, 2003.*
- [4] Anne-Claire Gaillot. *Caractérisation structurale de la birnessite : Influence du protocole de synthèse. Géologie appliquée. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002.*
- [5] F. Moulai, « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques de type commercial », mémoire de magister, université Ferhat Abbas-Sétif (2010).
- [6] M. Adrien, « Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de super condensateurs », thèse de doctorat, l'université François – Rabelais de Tours (France) (2016).
- [7] C.M. Julien, M. Massot, *Proceedings of the International Workshop, Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing, Sofia, Bulgaria (2004) 1-17.*
- [8] M. Makhloufi « l'élaboration et la caractéristique de matériaux nanostructurés, à savoir de Mn et le composite PPy /Ti en vue d'application aux générateurs électrochimiques et à la dépollution», mémoire de magister, université de Bejaia (2016).
- [9] N. Mimi ; « Les Nanomatériaux : Contribution à la Synthèse et à la Caractérisation du Bioxyde de Manganèse Nanostructuré», mémoire de magister, université de Bejaia (2006).

[10] Bounab Lamia & Teffah Meriem, «Synthèse de MnO₂ par voie hydrothermale en vue de son application comme matériau de dépollution », mémoire de master, université Abderrahmane Mira Bejaia (2019).

[11] R. Giovanoli, U. Lenzenberger, *Chim. Acta* 52 (1969) 2333-2347.

[12] K.J. Takahashi, *J. Metals* 22 (1971) 64-66.

[13] K.J. Takahashi, *Electrochem. Acta* 26 (1981) 1467-1470.

[14] S. Chabanne, Y. Bourbia « Synthèse et contribution à l'étude physico-chimique du bioxyde de manganèse », mémoire d'ingénieur, université de Bejaia (1994).

[15] M. Fadil, B. Ihssan, T. Haloui, S. Rachiq, « Optimisation of paramètres influencing the hydrodistillation of *rosmarinus officinalis* L. by response surface methodology », *Journal of Materials Environmental Science* 6 (8) (2015) 2346-2357.

[16] X. Zhang, H. Li; « Preparation of γ -MnO₂/carbon composite material by a wet Chemical méthode », *Material Research Bulletin* 36 (2001) 541.

[17] L. Benhaddad, « Les nanomatériaux : Synthèse chimique et électrochimique du bioxyde de manganèse en présence du pyrrole », mémoire de magister, université de Bejaia (2007).

[18] W. Maalaj, « Synthèse, caractérisations physicochimique et structurales, propriété et structures magnétique de silicates et molybdates basiques de métaux de transition, thèse de doctorat, université de Strasbourg (France) (2011).

[19] N. Cherchour, C. Deslouis, B. Messaoudi, A. Pilleret, « pH sensing in aqueous solutions using a MnO₂ thin film electrode deposited on a glassy carbon electrode », *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 9746-9755.

[20] X. M. Liu, S. Y. Fu, C. J. Huang, *Powd. Tech.*, 154 (2005) 120.

[21] A. M. Byström, *Acta Chem. Scandina.*, B29 (1975) 687.

[22] P.M. De Wolff, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 341.

[23] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin J. P. Jolivet, *J. Mat. Chem.*, 19 (2009) 2407.

- [24] S. Sarciaux, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, J. P. Source, 81. (1999)
- [25] A. Le Gal La Salle, S. Sarciaux, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 945.
- [26] J. E. Post, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A, 96 (1999) 3447.
- [27] A. Byström, A. M. Byström, Acta Crystallogr., 3 (1950) 146.
- [28] Z. Dai, J. Zhang, J. Bao, X. Huang, X. Moa, J. Mater. Chem, 17 (2007) 1087.
- [29] A. M. Hashem, R. S. El-Taweel, H. M. Abuzeid, A. E. Abdel-Ghany, A. E. Eid, H. Groult, A. Mauger, Ionics, 18 (2012) 1.
- [30] Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, Chem. Mater., 7 (1995) 1226.
- [31] Y. Chen, W. Qin, R. Fan, J. Wang, B. Chen, J. Nanosci. Nanotech, 15 (2015) 9760.
- [32] L. Li, D.L. King, Chem. Mat., 17 (2005) 4335.
- [33] K. Belhamel, « Matériaux d'électrode pour la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse », thèse de magister, université de Sétif (1994).
- [34] Kirk-Othmer. Encyclopedia of chemical technology, 5 e éd. Vol.15. New York, John Wiley & sons, 2005.
- [35] Pascal P. - Nouveau traité de chimie minérale, vol. XVI. Paris, Masson, 1960, pp. 758-779.
- [36] INRS, Fiche Toxicologique N°52, Edition (1997).
- [37] L. Ramdani, H. Bouchene, « Contribution à l'électrosynthèse, à l'échelle nanométrique, du dioxyde de manganèse et à la recherche de la performance de la pile Zn/MnO₂ », mémoire de master, université de Bejaia (2013).
- [38] S. Belabani et T. Madi, « Modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation du méthylorange par la poudre de dioxyde de manganèse », mémoire de master, université de Bejaia (2018).

[39] O. Gimeno, M. Carbajo, F. J. Beltrán, F. Javier Rivas, « Phenol and substituted phenols AOP remediation », *Journal of Hazardous Materials B* 119 (2005) 99-108.

[40] F. Announ, K. Chaou, « Modélisation par les plans d'expérience d'un procédé d'oxydation électrochimique du méthylorange sur une électrode de MnO₂/Ti », mémoire de master, université de Bejaia (2018).

[41] Z. Benboudjema, K. Nedjma, « Contribution à la dépollution d'effluents organiques (bleu de méthylène, méthyle orange et jaune brillant) par voie électrochimique », mémoire de master, université de Bejaia (2016).

[42] Yang Chen, Hailin Cong, Youqing Shena, Bing Yu, 2020 *Nanotechnology* 31 202001.

Chapitre II

Généralités sur le procédé Sol-gel

Introduction

La technique Sol-gel a été largement utilisée pour produire des matériaux cristallins et poreux aux propriétés physico-chimiques accordables pour de nombreuses applications, telles que les catalyseurs, les verres, les céramiques (composites ou non), les dépôts en couches minces, les fibres, ...etc. Le premier brevet fut déposé en 1939 pour la fabrication de rétroviseurs par la société Schott-Glaswerke.

Depuis la fin des années 1970, de nombreux groupes de recherche dans le monde utilisent les procédés Sol-gel pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique. L'idée de base de ces méthodes [43] consiste à partir d'un mélange de précurseurs liquides, et donc homogène à l'échelle moléculaire, puis de transformer ce liquide en solide par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante ou au voisinage de cette température.

Cette technique présente de nombreux avantages ; Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques [44]. Dans ce chapitre nous nous intéressons à préciser les possibilités et les limites de cette technique expérimentale.

II.1. La chimie du procédé Sol-gel

La technique Sol-gel permet de produire une grande variété de verres, de céramiques ou d'oxydes métalliques de grande pureté et une meilleure homogénéité sous différentes configurations que les procédés conventionnels à hautes températures. L'usage du procédé Sol-gel est devenu très courant et très attractif aujourd'hui à cause de la grande diversité des formes : Ses champs d'application sont très vastes, ils vont de la fibre jusqu'au double vitrage en passant par les couches minces.

Le point de départ est donc le suivant : une solution à base de précurseurs (appelé sol) en phase liquide (suspension de particules solide dans un liquide) qui se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques.

La méthode Sol-gel passe par différentes étapes. La première étape est la polymérisation, elle consiste l'obtention d'un réseau en phase solide contenue dans une phase fluide. Si le réseau atteint des dimensions macroscopiques, on peut dire que le sol se transforme en gel (Transition Sol-gel) après la gélification, une étape de séchage conduit à un

matériau poreux et amorphe. Le Xérogel (ou Aérogel suivant les conditions de recuit), que l'on peut éventuellement transformer en verre par densification. Dans la suite nous allons détailler ces différentes étapes et voir l'influence des paramètres chimiques sur les caractéristiques physiques du gel obtenu, et distinguer les processus d'élaboration propres à chaque type d'échantillon. Les Figures II.1 et II.2 schématisent [45] les étapes nécessaires à l'obtention d'un verre par voie Sol-gel.

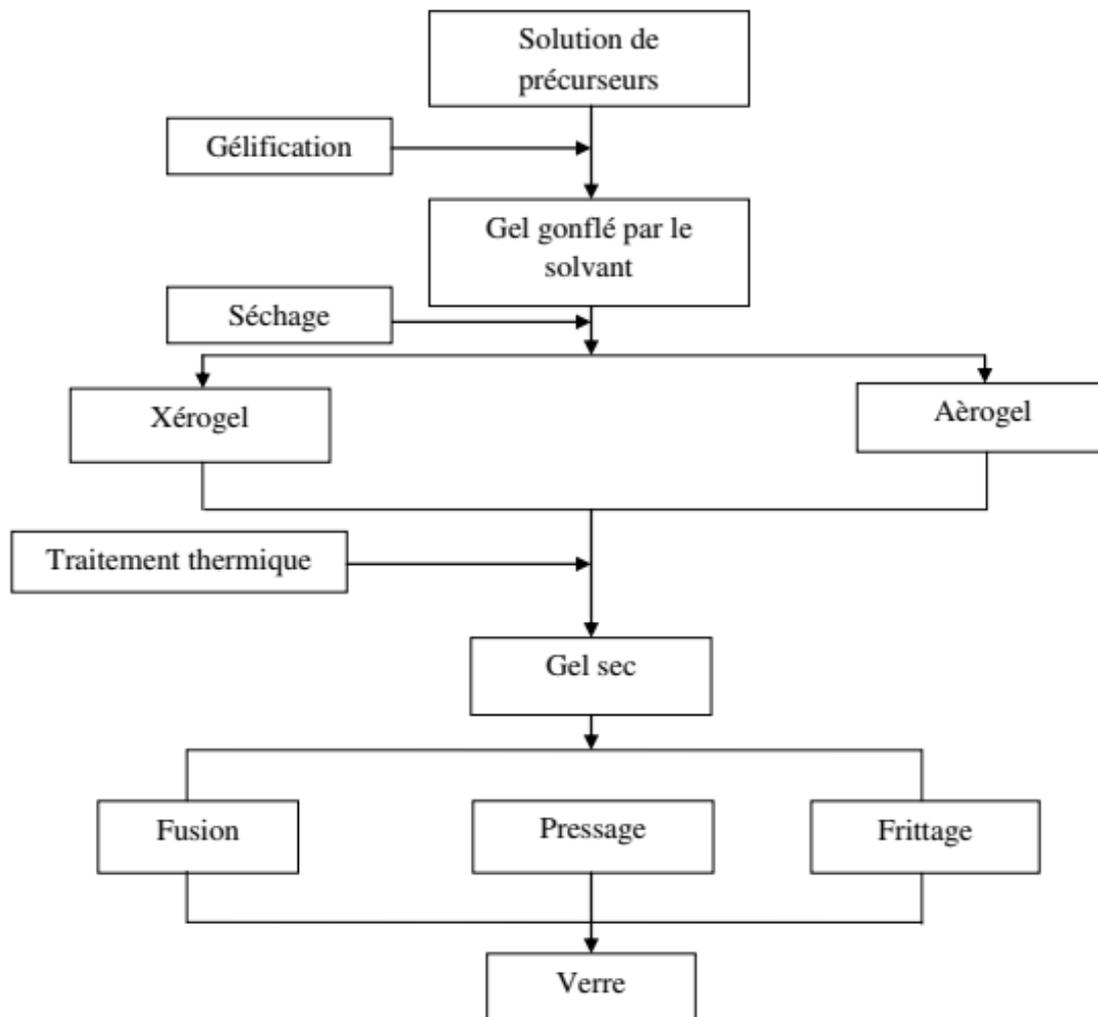


Figure II. 1 : Etapes suivies lors du procédé Sol-gel [46].

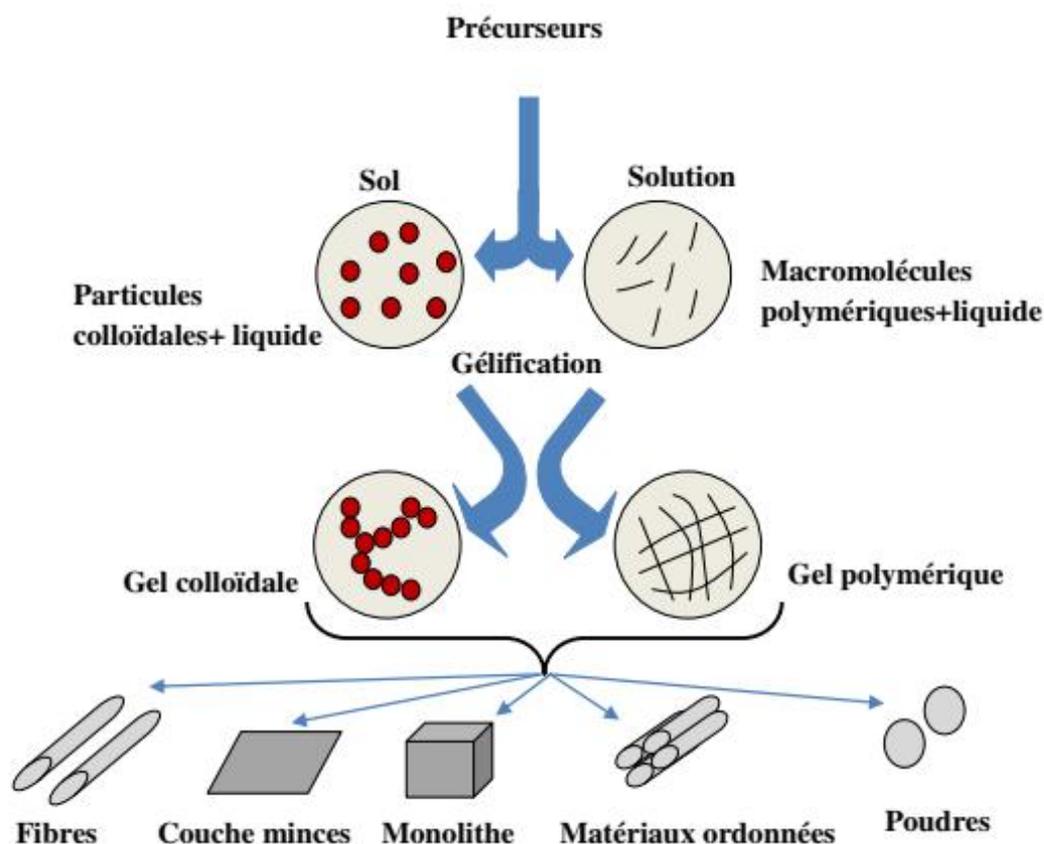


Figure II. 2 : Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie Sol-gel [45].

II.2. Principes physico-chimiques

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [47].

II.2.1. Les précurseurs

Les précurseurs constituant le sol peuvent être de deux natures. Ce sont soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant. C'est l'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs qui conduisent à un réseau solide stable.

II.2.2. Le Sol

Un Sol est défini comme une suspension de particules solides dans un solvant. En fonction de la taille des espèces, il s'agira d'un sol vrai (espèces moléculaires), ou d'une solution colloïdale (particules de l'ordre d'une centaine d'Angstrom) [46-47].

Un Sol est dit stable s'il ne se forme pas d'agrégats dans le temps ; les interactions entre les espèces solvates et les molécules de solvant sont plus importantes que les interactions entre les espèces empêchant ainsi toute agrégation, précipitation ou floculation. Ces interactions sont de trois types :

- Electrostatique : forces coulombiennes entre espèces chargées ;
- Chimiques : liaisons hydrogènes avec complexations du soluté et du solvant ;
- Physiques : liaisons de Van Der Waals faibles entre espèces neutres.

II.2.3. Le gel

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans le réseau solide [47]. Lorsque le liquide est l'eau on parle d'un aquagel ou hydrogel. Si c'est de l'alcool on parle d'alcogel. Selon les conditions de préparation, la nature de la cohésion entre les particules constituant le matériau varie ; on définit alors deux types de gels.

1- Les gels physiques (déstabilisation d'une solution colloïdale) : le système est figé par des interactions électrostatiques. Sous l'effet d'une action mécanique (agitation), les liaisons interarticulaires peuvent être rompues pour retrouver l'état sol. Ceci favorise la formation de gels à propriétés thixotropes (passage réversible du gel au sol). Les précurseurs sont des oxydes ou des hydroxydes métalliques [48]. Elles sont soumises à des répulsions électrostatiques qui empêchent leur agrégation et sont à l'origine de la stabilité du sol. Lorsque l'état d'équilibre est rompu (déstabilisation), les particules voisines peuvent s'assembler, augmentant la viscosité du sol jusqu'à figer le système à l'état gel. Ce gel peut être obtenu en diminuant l'espace interparticulaire soit par évaporation du solvant soit par augmentation des sphères de coordination qui rapproche les particules. Ce gel est de type physique. Cette voie est surtout utilisée dans les procédés industriels de fabrication des poudres.

2- Les gels chimiques (voie polymérique) : les particules constituant le réseau solide sont liées par des liaisons chimiques : l'état sol est alors irréversible. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Leur formule chimique est $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R un radical d'une chaîne alkyle de type (C_nH_{2n+1}) [49].

Les alkoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [50].

La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [48], c'est pourquoi, il ne sera rappeler que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alkoxydes en solution.

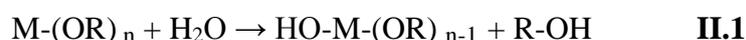
II.2.4. Mécanismes réactionnels

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

1. L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
2. La condensation qui est l'étape de croissance des chaînes.

II.2.4.1. L'hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements $-OR$ doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles $-OH$: il s'agit de l'étape d'initiation ou de l'hydrolyse partielle.



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ à un ligand $-OR$. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool pour la formation de monomères réactifs. Au cours de cette étape on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation [51].

II.2.4.2. La condensation

Les groupements $-OH$ générés au cours de l'hydrolyse sont des nucléophiles et vont, au cours de l'étape de condensation, entraîner la création de ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal $M-O-M$) [13]. Deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation.

1. L'alcoxolation

Cette réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé.



2. L'oxolation

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés.



Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition Sol-gel.

II.2.5. Les facteurs physico-chimiques influençant à la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition Sol-gel n'est pas réversible. Les réactivités des différents précurseurs peuvent être gouvernées par plusieurs paramètres physicochimiques présentés ci-dessous :

II.2.5.1. La température

C'est un paramètre qui intervient dans toute réaction chimique. La vitesse de la réaction d'hydrolyse et de la condensation dépend directement de la température, évidemment plus la température est élevée, plus les réactions sont rapides.

II.2.5.2. Le PH du sol

Le PH joue un rôle important dans l'évolution des réactions, [53] les deux types de réactions sont influencées par les ions H_3O^+ et OH^- . En effet, le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), donc un milieu acide favorise l'hydrolyse. Tandis que l'anion OH^- attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation), alors un milieu basique accélère la condensation.

II.2.5.3. La nature des solvants

Les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau, il est nécessaire d'ajouter un solvant commun au mélange précurseurs et l'eau. Le choix du solvant est également dicté en fonction des exigences du processus tel que la facilité de séchage et l'intégrité du matériau final.

II.2.6. La transition Sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent 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. 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 de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [54]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure II.3, 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 [55]. Leurs éliminations se fait par évaporation.

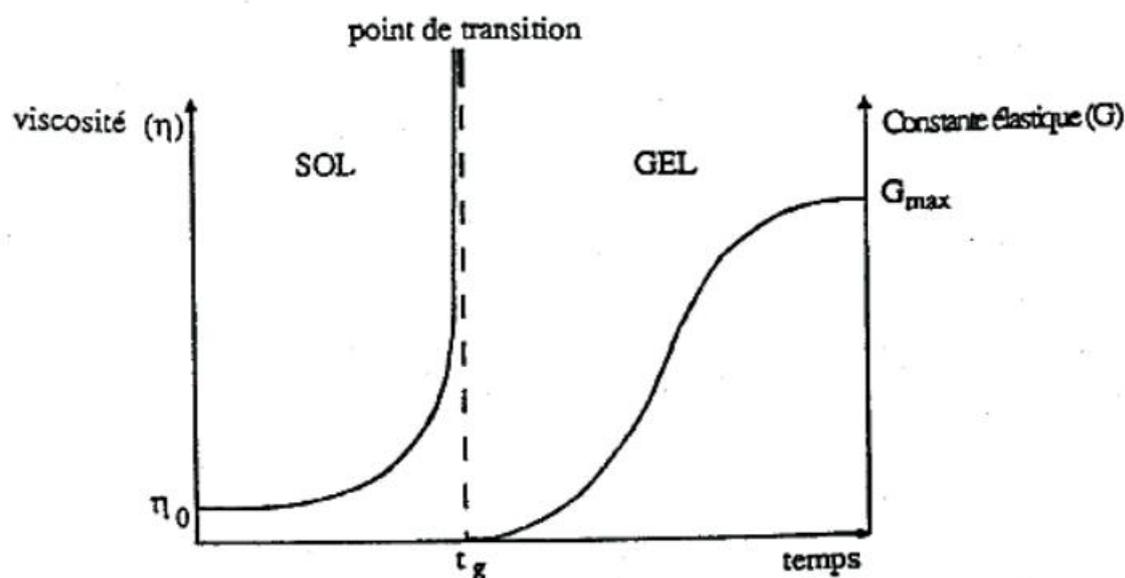


Figure II. 3 : Caractérisation macroscopique de la transition Sol-gel [55].

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

II.3. Réalisation des films de couches minces

Le domaine des couches minces par voie Sol-gel [56] offre des perspectives intéressantes comparées aux procédés de traitement classiques (traitements sous vide) car il apporte une alternative pour un certain nombre d'applications. On peut citer le traitement de grands composants pour un faible cout d'équipement et de procédé ou encore l'introduction de nouvelles fonctionnalités issues de composés organiques (intérêt biologique [57]...), ou le mélange des phases organique-inorganique qui constituent la famille de matériaux hybrides [58].

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel décrite ci-dessus, permet l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre 1nm et 1 μ m. Cette caractéristique géométrique est notamment possible grâce à la souplesse du procédé, qui sera détaillée ci-dessous.

II.3.1 Les différentes méthodes de dépôt de couches minces

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille Figure II.4.

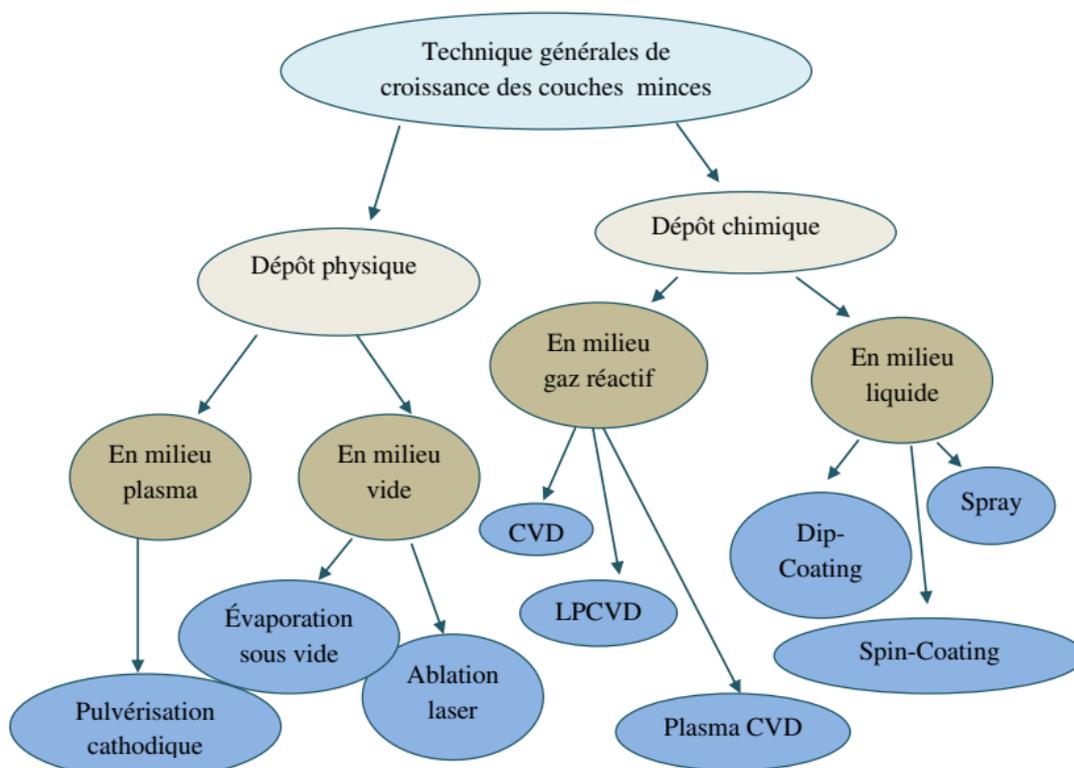


Figure II. 4: Méthodes générales de dépôt des couches minces [66].

Parmi les méthodes de dépôt de films Sol-gel, seules trois méthodes permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée. Les techniques utilisées sont le "Spin-coating", le "Dip-coating" et le "Meniscus-coating". Cette dernière est moins connue et permet le dépôt de couches sur des substrats plats de taille industrielle [59].

II.3.1.1 Le procédé de dépôt dit « Trempage-tirage » ou « Dip-coating »

Nous présenterons dans cette partie la technique de dépôt utilisée dans ce travail. Cette méthode est convenable pour les dépôts réalisés sur des substrats présentant une symétrie de translation. Le principe de la méthode Dip-coating consiste à tremper le substrat dans une solution visqueuse et à le retirer à vitesse constante dans des conditions contrôlées et stables pour obtenir un film homogène d'épaisseur régulière. La remonté du substrat, entraîne un écoulement de la solution sur les deux faces, A la fin de l'écoulement, le substrat est couvert par un film uniforme. La figure II.5 montre les différentes étapes du « Dip-coating ».

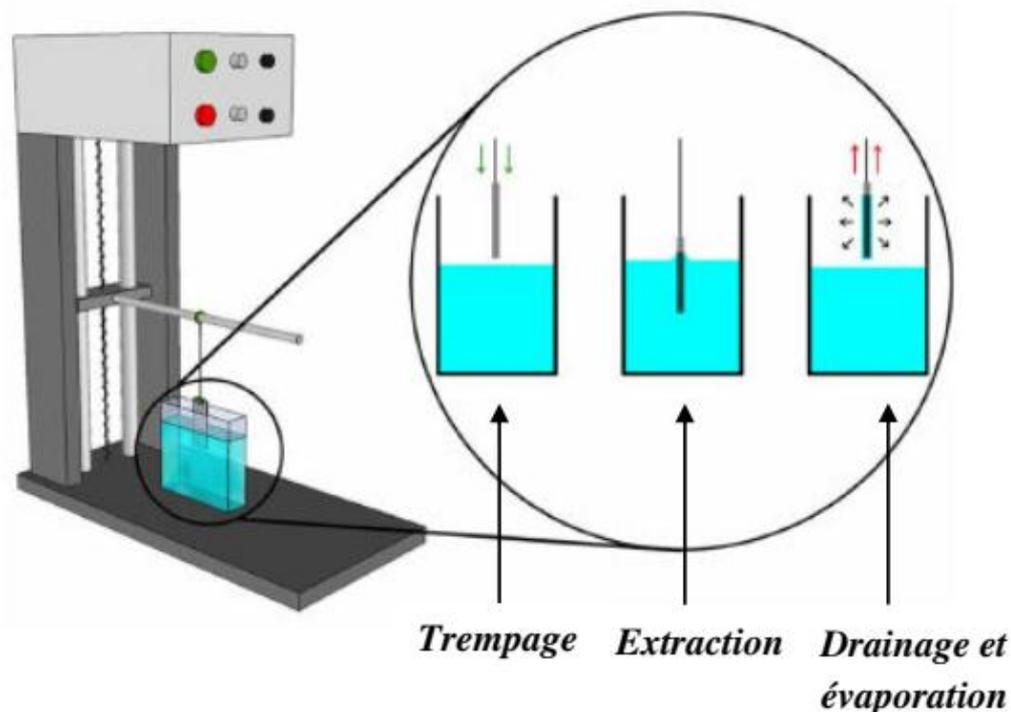


Figure II. 5: Les étapes de la technique Dip-coating.

Lors de la remontée, la solution est drainée et le solvant s'évapore. Les films déposés passent par différents changements structuraux pour être uniforme. Ces changements sont le résultat de plusieurs processus, tel que le drainage de la solution, l'évaporation du solvant, la condensation et les forces capillaires. Tous ces processus sont simultanés [60].

Le dépôt des couches minces par la technique Dip-coating s'effectue en trois étapes :

- ❖ La préparation des substrats (nettoyage).
- ❖ Le dépôt du film par la technique Dip-coating.
- ❖ Le séchage et le traitement thermique.

Il y a plusieurs paramètres qui interviennent dans le dépôt des couches minces par Dip-coating, on peut le séparer en deux types :

- Les paramètres liés à la solution : la rhéologie, la viscosité, la tension de surface et la densité du sol.
- Les paramètres physiques liés à l'appareil de tirage qui consistent essentiellement en la vitesse de tirage.

Le processus Dip-coating commence par le filtrage de la solution (filtre 0.20 mm) pour éliminer toutes les impuretés, la poussière éventuelle et la formation éventuelle de précipité. Cette étape est nécessaire, car l'élaboration des sols n'étant pas réalisée dans une boîte à gant ou en salle blanche. Après le filtrage, la solution est placée dans un récipient immobile afin déstabiliser le liquide perturbé par l'immersion du substrat. La lame est immergée dans la solution et retirée par une vitesse constante (50mm/mn), puis reste immobile pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. Pour éviter les fluctuations de l'air ambiant et la contamination des couches par les poussières extérieures, les opérations de dépôt sont effectuées sous boîte à gants.

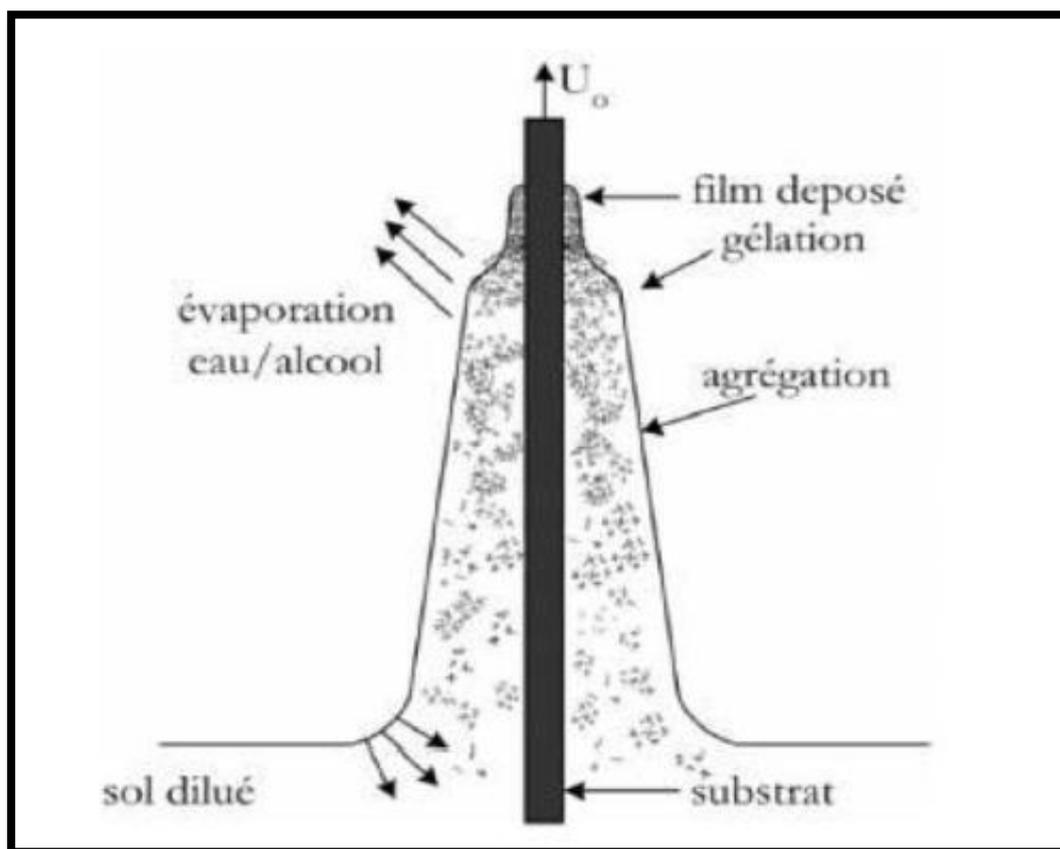


Figure II. 6: Formation d'un film par «Dip-coating » [61].

Ils y'a plusieurs paramètres influençant à l'épaisseur de la couche mince, tels que la viscosité du sol, la pression, la vitesse de tirage, la force de gravitation, la tension superficielle, et le gradient de tension de surface. Il est possible en principe, d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée. L'épaisseur du film déposé, notées d , est donnée par la relation :

$$d = C \sqrt{\frac{\eta v_t}{\rho g}} \quad \text{II.3}$$

Où : η est la viscosité, ρ la densité, g la constante de gravité [62] et C est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides newtoniens et v_t la vitesse de tirage. Dans le procédé Dip-coating, où la viscosité et la vitesse de tirage du substrat sont faible, il y a un autre paramètre qui tient compte de la tension de surface γ [63] :

$$d = 0.94 \frac{\eta v_t^{2/3}}{\gamma^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad \text{II.4}$$

Dans notre cas, cette relation semble mieux adaptée. La relation précédente offre la possibilité de l'ajustement de l'épaisseur du film obtenue par une légère modification de la

vitesse de tirage par exemple. Pour des vitesses de remontée de l'ordre du décimètre par minute, on peut élaborer des couches minces, dont les épaisseurs sont de quelques dizaines de nanomètres.

La physique du procédé de "Dip-coating" a été largement étudiée par Brinker et Scherer [64]. La figure (II.7) en rappelle les principaux aspects. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé.

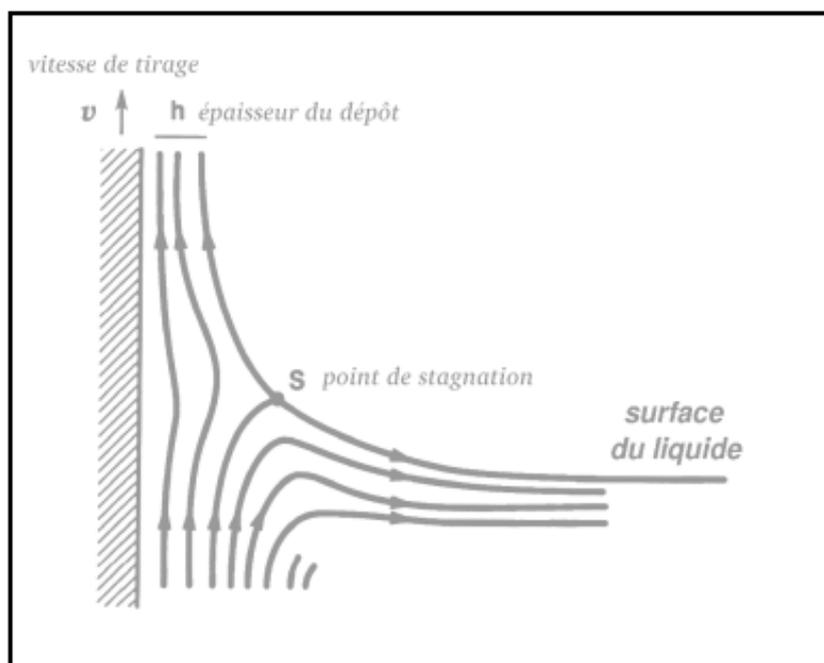


Figure II. 7: Aspect physique du dépôt du film par "Dip-coating" [64].

II.3.1.2 Centrifugation « Spin-coating »

La méthode Spin-coating, est une technique de déposition des couches minces à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La surface plane du substrat est maintenue horizontale et peut tourner autour d'un axe vertical. Les étapes principales de cette technique commencent par le dépôt de la solution sur un substrat fixe, puis le substrat tourne rapidement autour de lui-même. Cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat, elle est suivie par une rotation uniforme du substrat qui permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon

uniforme. L'étape finale, est l'évaporation des solvants les plus volatils qui est dominante, ce qui diminue l'épaisseur des couches déposées. La Figure II.8 ci-dessous présente les étapes de la technique Spin-coating :

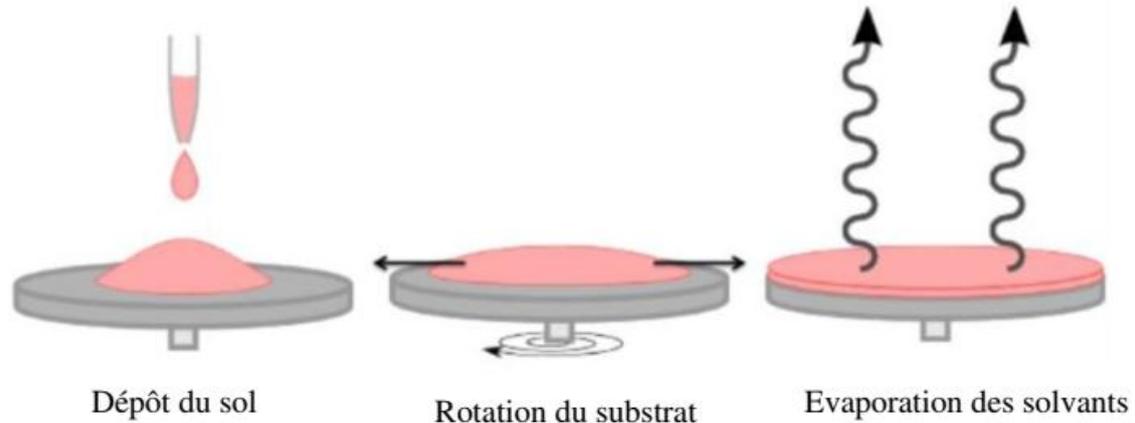


Figure II. 8: Réalisation de couches minces par la technique Spin-coating [60].

Cette technique offre la possibilité de control de l'épaisseur du film déposé à travers différents paramètres. L'épaisseur déposée dépend de différents paramètres comme le montre la relation empirique [60].

$$d = A. \left(\frac{3\mu e}{2\pi\omega^2} \right)^{1/3} \quad \text{II.5}$$

Avec

A : Constante.

e: Vitesse d'évaporation.

μ : Viscosité de la solution.

ω : Vitesse de rotation.

II.3.1.3 Le Spray pyrolyse ultrasonique

Le Spray pyrolyse, est une technique de croissance non séquentielle de couches minces de haute qualité, tout en assurant une excellente couverture de la surface, qu'elle soit plane ou non. Le principe du spray pyrolyse, consiste en la pulvérisation d'une solution (sel précurseur dissout dans un solvant) sur un substrat chauffé. Parmi les avantages de cette technique, le faible cout d'équipement, l'homogénéité des couches déposées quel que soit la géométrie du substrat. La figure II.9 présente le principe de la technique spray pyrolyse ultrasonique.

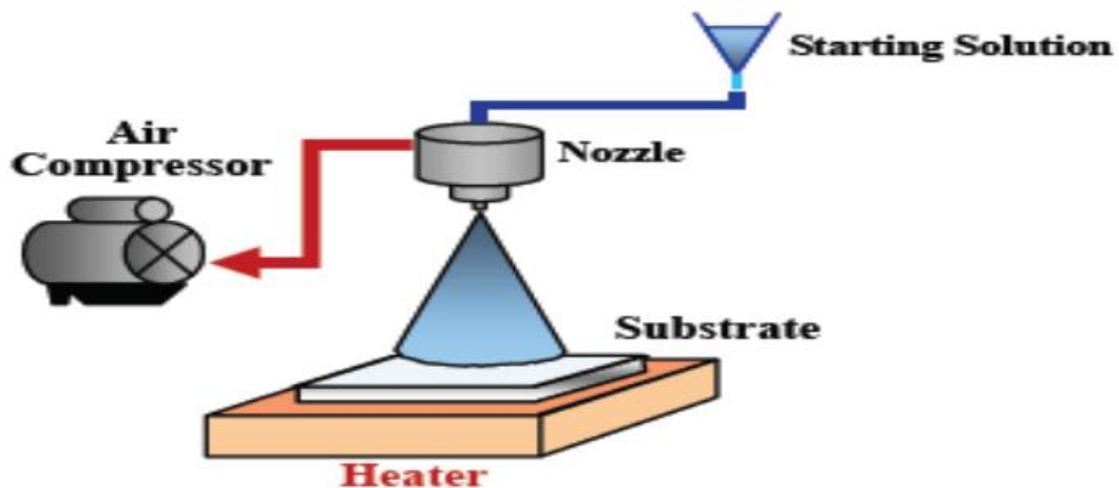


Figure II. 9: Représentation schématique du procédé Spray pyrolyse ultrasonique [65].

II.3.1.4 L'Ablation laser pulsé (PLD)

L'ablation laser pulsé, est une méthode de dépôt en couches minces utilisant un laser de très forte puissance. Le principe de cette technique basée sur l'interaction entre le matériau cible que l'on souhaite déposer et un faisceau laser impulsionnel de forte énergie. Les espèces éjectées sont condensées sur le substrat. La PLD est une méthode puissante d'élaboration de couches minces, mais son coût reste cependant encore très élevé. Le principe de la technique PLD est schématisé dans la figure II.10.

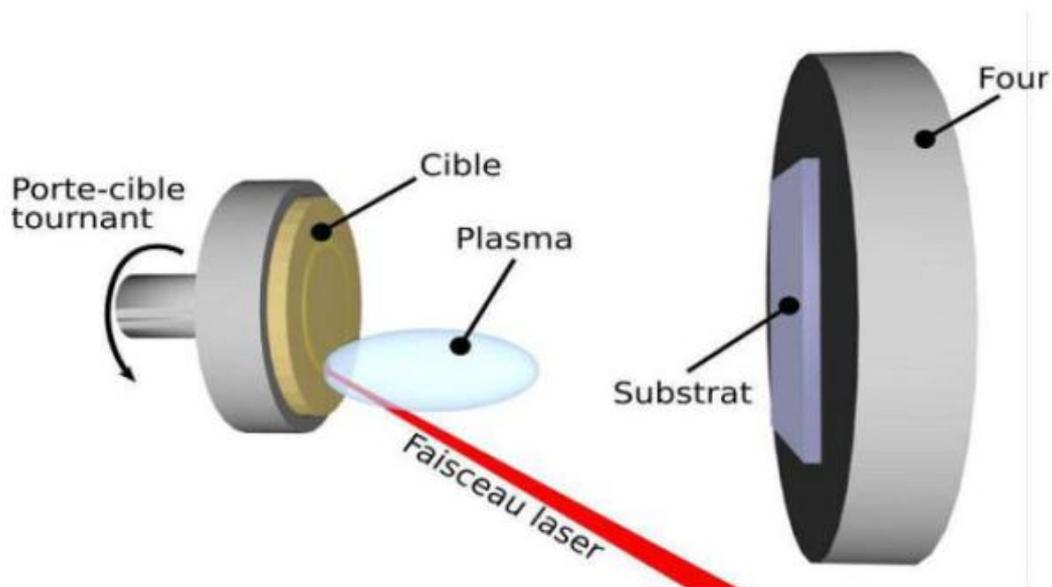


Figure II. 10: Principe de l'Ablation par faisceau laser pulsé.

II.3.1.5. Autres méthodes

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur un substrat donné. Ayant chacune des caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille.

❖ L'enduction laminaire

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [67]. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

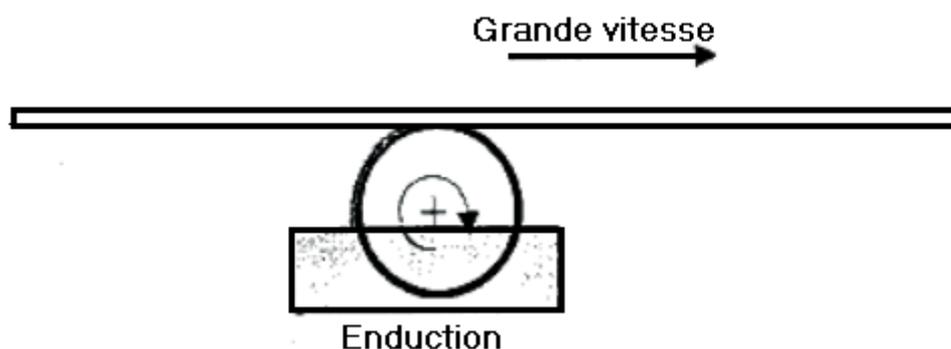


Figure II. 11: Dépôt de couches minces par enduction laminaire [67].

❖ Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), est une voie d'élaboration des couches minces à partir des précurseurs gazeux. Cette technique consiste à transporter en phase vapeur des molécules en les faisant réagir sur la surface du substrat chauffé. La décomposition au niveau du substrat est thermiquement activée par le chauffage du substrat [59]. Lorsque la température du substrat est élevée, la réaction chimique déclenche et entraîne la diffusion dans ce substrat des atomes apportés à la surface. La diffusion assure généralement une bonne adhérence du film formé. La vitesse de dépôt de cette méthode est très importante. Elle peut s'adapter à des surfaces assez grandes et complexes mais les précurseurs peuvent être chers, difficiles à produire et dangereux à manipuler. Les étapes élémentaires de la technique CVD, sont indiquées sur la figure II.12.

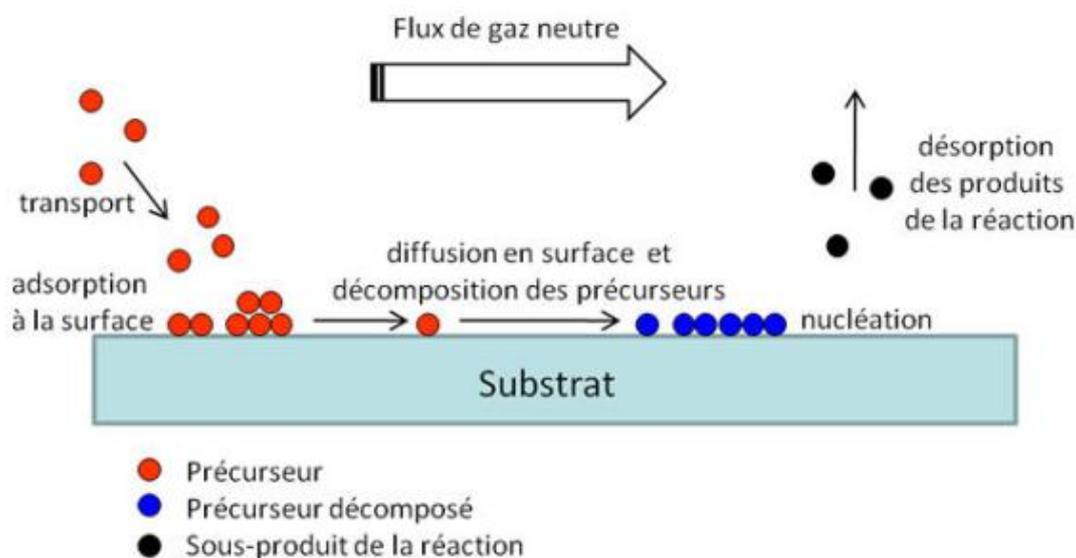


Figure II. 12: Illustration des diverses étapes du procédé CVD.

Malgré ses avantages, la méthode CVD présente toujours des inconvénients. Parmi ces inconvénients, nous citons :

- ❖ La lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse des couches minces assez onéreuse.
- ❖ Elle ne traite que de petites surfaces de l'ordre du centimètre carré.
- ❖ Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) regroupe différentes techniques (L'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes). La PVD est un procédé de revêtements de dépôts à partir d'une vapeur métallique ionisée. Cette vapeur va former une couche mince de composition déterminée sur le substrat. La température de dépôt pour les revêtements PVD est généralement comprise entre 250 et 450°C. Dans certains cas, les revêtements des couches minces par PVD peuvent être déposés à des températures allant de 70°C jusqu'à 600 °C, selon la nature du substrat et le type d'application. Parmi les avantages de cette technique, on peut citer sa faible contamination, et la facilité de control.

II.4. Densification des couches minces

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à 100°C, 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 deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donnée, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables.

II.4.1. Le séchage des couches minces

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 [68], comme l'illustre la figure II.7, où les forces capillaires sont données par la relation suivant :

$$p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad \text{II.6}$$

Avec :

θ : l'angle de mouillage;

γ : la tension superficielle du sol;

r : le rayon des pores.

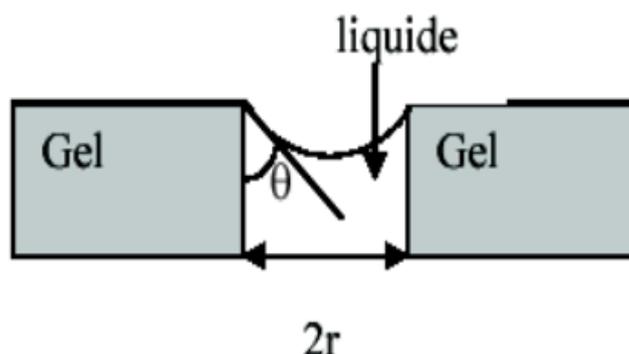


Figure II. 13: Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

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.

II.4.2. Le recuit des couches minces

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales :

l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [69]. 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.

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.

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 peut apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

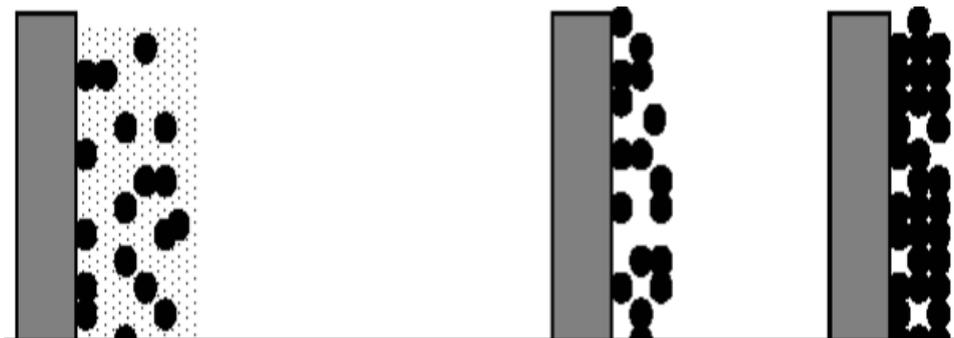


Figure II. 14: Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces

II.5 Avantages et inconvénients de la technique Sol-gel

II.5.1. Avantages

Le procédé Sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé Sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ses principaux avantages sont :

- ✓ La simplicité : Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du dépôt du film.
- ✓ Le coût peu élevé des équipements de dépôt : Ce procédé se présente d'être peu coûteux, à des coûts inférieurs à ceux des méthodes PVD [70].
- ✓ La rapidité (du dépôt sans parler d'autres étapes) : il dure quelques secondes.
- ✓ Le revêtement simultané des deux faces (Dip-coating).
- ✓ La possibilité de former des multicouches.

✓ Il permet également de réaliser des revêtements multi-composants en mélangeant simplement les précurseurs correspondants dans la solution de départ en une seule opération.

✓ Il est aussi possible d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées.

✓ Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents : verres, céramiques, métaux, polymères et les plaquettes de silicium. Il ouvre, de ce fait, la porte à des applications très variées pour les technologies modernes.

✓ Possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.

✓ Elle permet de réaliser des couches d'épaisseur variable et contrôlable en fonction de la concentration du sol précurseur.

✓ Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce des températures basses (peu élevée) qui sont compatibles avec la chimie organique.

✓ Homogénéité et reproductibilité éventuelles des films obtenus

✓ Il est aussi possible de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé ainsi qu'une grande homogénéité dans le sol précurseur à une échelle moléculaire, voire atomique.

✓ 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.

✓ Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la synthèse de matériaux, dopés par des ions actifs et plus particulièrement par des lanthanides dits *terres rares*.

II.6.2. Inconvénients ET Limites

✓ Coût très élevé de certains précurseurs.

✓ Globalement le temps d'élaboration est relativement long.

✓ Ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique.

✓ Le plus grand inconvénient de cette méthode type Spin-coating réside dans le rendement de la solution utilisée. En effet, le procédé Spin-coating utilise seulement 2 à 5% de la solution versée sur le substrat, alors que le reste est éjecté en dehors du substrat, d'où on peut parler de l'inconvénient majeur de cette méthode est l'épaisseur faible du dépôt qui est de l'ordre de 50 nm après une passe du procédé. Ainsi, une itération des étapes d'étalement à la tournette et d'évaporation du solvant doit être effectuée afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres,

ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent tous les recuits successifs d'évaporation. Ceci augmente ainsi les risques de court-circuits lors des tests électriques [71].

II. Conclusion

La méthode Sol-gel a été choisie pour la facilité de sa mise en œuvre, son coût de revient modéré et pour la qualité des produits obtenus. Elle permet de synthétiser un grand nombre de composés à basse température.

Ces nombreux avantages expliquent l'expansion considérable des applications du procédé sol-gel dans tous les domaines des céramiques : fibre, dépôt en couches minces, matériaux pour l'électronique, l'optique et les membranes...etc.

Nous avons cité dans ce chapitre les différentes méthodes d'élaborations des couches minces. Après une brève description de ces techniques, nous avons présenté de manière assez détaillée la technique Sol-gel (Dip-coating) que nous avons utilisé.

Bibliographie du Chapitre II

- [43] M. Yoshimura, J. Livage, Soft processing for advanced inorganic materials. Material Research Society Bulletin, 25 (2000), 12.
- [44] ZANOUNE Kheira«Synthèse, caractérisation et mise en œuvre de membranes composites à base d'oxyde de titane», Mémoire de Magister, Université de chlef(2011).
- [45] Pierre, A. C. Introduction aux procédés sol-gel. Project forceram.(1992).
- [46] PHALIPPOU, J. Une nouvelle voie de synthèse d'oxydes. Application aux verres. L'Industrie céramique, (813), 131-138.(1987).
- [47] S. Rabaste, Thèse doctorat, Claude Bernard Lyon1 (2003).
- [48] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P.Gaur, Metal Alkoxides, Academic Press, London, (1978).
- [49] Wilson G. and Patel A., Materials Science and Technology, 9 (1993) 937.
- [50] D. Gallagher, T.A. Ring, Sol-gel processing of ceramics films, Chimia 43 (1989) 298.
- [51] D.C. Bradley: Nature (1958), 182, 1211.
- [52] Roy P., L'actualité chimique, (2002), 3, 79-82
- [53] Xu, L., Chen, K., Zhu, J., Chen, H., Huang, H., Xu, J., & Huang, XCore-shell structure and quantum effect of CdSe/HgSe/CdSe quantum dot quantum well. Superlattices and microstructures, 29(1), 67-72. (2001)
- [54] M. Bathat, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (1992).
- [55] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, J. Mater. Chem. 7 (1997), 859.
- [56] H.G. Floch, P.F. Belleville, and J.J. Priotton, Sol-Gel optical coatings for lasers I, II and III, American Ceramic Society Bulletin vol. 74, (1995), 10-12.
- [57] R.A. Doong, H.M. Shih, S.H. Lee, Sol-gel-derived array DNA biosensor for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and biological samples, Sens. Actuators, B 111-112 (2005) 323.
- [58] M. Oubaha, R. Copperwhite, B. Murphy, B. Kolodziejczyk, H. Barry, K. O'Dwyer, B.D. MacCraith, Development of photo-patternable organo-mineral hybrid films from the solgel condensation of alkoxysilanes, Thin Solid Films, (2006), 334, 510 .
- [59] L.C. Klein, Sol-gel Optics: Processing and applications, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [60] Fernandes, P. Nouvelles études structurales de cristaux liquides par réflectivité et diffraction résonante des rayons X(Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I). (2007).

- [61] Scherer, G. W. Theory of drying. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1), 3-14.(1990).
- [62] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.(2013).
- [63] Spiers, R. P., Subbaraman, C. V., & Wilkinson, W. L. Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface. *Chemical Engineering Science*, 29(2), 389-396.(1974).
- [64] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol-gel Processing*, Academic press, San Diego (1990)
- [65] bhargande sk and patil ps, structural, optical investigation of manganese oxide thin films by spray pyrolysis technique, pure and applied physics, india(2013).
- [66] Mathieu, H. J., Bergmann, E., & Gras, R. *Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie (Vol. 4)*. PPUR presses polytechniques.(2003).
- [67] P. Gastaldo, thèse de doctorat, Grenoble (1999).
- [68] R.P. Spiers, C.V. Subaraman, W.L. Wilkinson, *Chem.Eng.Sci.* (1974), 29, 389
- [69]A.C. Pierre., *Introduction aux procédés Sol-Gel.*, Paris : Septima., page 199 (1992)
- [70]D. R. Ulrich., *Sol-gel processing*. Chemtec, pages 242-249 (1988).

CHAPITRE III

*Synthèse et caractérisations
des couches minces de
dioxyde de manganèse*

III. Introduction

Le développement des méthodes chimiques d'élaboration des matériaux oxydes à hautes performances, binaires ou multi métalliques, par procédé Sol-gel, a entraîné la nécessité d'un meilleur contrôle et donc d'une meilleure compréhension des différentes étapes permettant de passer d'un composé moléculaire au matériau ciblé. Les méthodes d'élaboration des matériaux et nanomatériaux à partir des précurseurs moléculaires redonnent à la chimie une place de choix dans le domaine des matériaux. Elles offrent la possibilité de contrôler toute la chaîne, élaboration structure et morphologie-propriétés, ce qui permet d'élaborer les matériaux sur mesure particulièrement bien adaptés aux besoins de la technologie moderne [72].

Nous avons évoqué dans ce chapitre, la voie Sol-gel comme technique d'élaboration des nanoxydes. Le type Dip-coating opté pour l'élaboration de nos couches est présenté dans ce chapitre. Il regroupe les différentes conditions sous lesquelles les dépôts et les caractérisations ont été réalisées. Ainsi, il aura pour but de définir les paramètres optimums pour l'élaboration des films minces purs de MnO_2 et dopés par deux éléments : le cobalt et le cadmium.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des protocoles établis pour la détermination des conditions de préparation des précurseurs, les mécanismes impliqués dans la formation et les paramètres de dépôt par la méthode Dip-coating des films minces étudiés, Compte tenu du caractère nanométrique et cristallin des produits manufacturés dans cette étude, l'utilisation de nombreuses méthodes expérimentales a été nécessaire. La seconde partie détaille les instruments utilisés pour analyser les propriétés physico-chimiques et morphologiques de ces couches minces.

III. Procédure expérimentale

Dans le présent travail, nous rechercherons les conditions optimales de préparation des couches minces de MnO_2 de bonne qualité. Aussi, afin d'obtenir des couches minces de MnO_2 reproductibles et ayant une bonne adhérence, Nous évaluerons dans cette partie l'influence de dopage par un métal de transition sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

III.1. Réalisation des couches minces par voie Sol-gel

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

- ❖ La préparation du substrat sur lequel la couche va être déposée,
- ❖ Le dépôt de la couche "Dip-coating",
- ❖ La densification du matériau par traitement thermique [73].

III.1.1 Choix et préparation des substrats

Les substrats utilisés dans notre travail sont des lames rectangulaires d'environ 70mm x 25 mm, d'un mm d'épaisseur. Cette géométrie est bien adaptée au dépôt par trempage. Leur nature est fonction de la température de recuit, de l'utilisation ultérieure du film, et parfois de la technique de caractérisation utilisée. L'indice optique et la qualité surfacique du substrat sont également à prendre en compte pour l'obtention d'une structure guidant (Figure III.1). Ce choix nous permet d'effectuer une bonne caractérisation optique et électrique des couches. Nous choisissons d'effectuer nos dépôts sur des substrats amorphes à base de pyrex.



Figure III. 1: a-Bain ultrasonique, b-Substrats verre pyrex utilisés.

Le nettoyage des substrats est une étape très importante, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées, ainsi que l'uniformité de leurs épaisseurs. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de poussières et de rayures. Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant :

- ❖ Dégraissage (nettoyage) à l'eau savonneuse (pour débarrasser les traces de graisse et d'impuretés accrochés à la surface de substrat), ensuite rinçage à l'eau distillée ;
- ❖ Lavage pendant 20 min dans un bain d'acétone activé aux ultrasons ;
- ❖ Lavage pendant 20 min dans un bain d'éthanol activé aux ultrasons ;
- ❖ Rinçage pendant 20 min dans un bain à l'eau distillé ;
- ❖ Séchage à l'abri de la poussière.

III.1.2 Préparation de la solution de trempage :

Une solution contenant 0.158 g de permanganate de potassium KMnO_4 dans 10 ml d'eau (0,1M) a été ajoutée dans un flacon contenant 0.253g de sulfate de manganèse monohydrate ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dissous dans 10 ml d'eau (0.15 M) [74,75]. Après 20 minutes d'agitation à température ambiante, on ajoute lentement 3 ml de glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (0.69 M) comme chélateur efficace pour produire de fines particules, la solution résultante a été agitée pendant 6 heures afin d'obtenir la solution homogène brun foncé qui est ensuite transformée en gel épais. La réaction d'équilibre stœchiométrique entre le sulfate de manganèse et KMnO_4 utilisé dans cette étude peut être décrite comme suit :



Pour réaliser le dopage au Co ou Cd, du sulfate de cobalt (II) tétrahydrate ($\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ou du sulfate de cadmium(II) tétrahydrate ($\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) est ajouté à la solution des précurseurs avec différentes concentrations (1%, 3%, 5% et 7%) pour les échantillons dopés. Ce mélange (précurseur+dopant) a été également agité et vieillisse pendant 24 heures pour obtenir une solution visqueuse. Le gel visqueux obtenu a été séché à 100°C dans l'air, ensuite calciné dans un four à moufle à 400°C dans une atmosphère d'air statique pour obtenir des couches et des poudres de MnO_2 : Co et MnO_2 : Cd (figure III.2).



Figure III. 2: a- Gel de MnO_2 dopé et non dopé ; b- Poudre de MnO_2 ; c- Couche mince de MnO_2 .

III.1.3 Détermination des quantités de cobalt et de cadmium.

$$169.016 \text{ g } (\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightarrow 54.94 \text{ g } (\text{Mn})$$

$$0.253 \text{ g } (\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightarrow m (\text{Mn}) \Rightarrow m (\text{Mn}) = \frac{0.253 \times 54.94}{169.016} \quad \text{III.2}$$

$$\text{D'où : } m(\text{Mn}) = 0.082 \text{ g}$$

❖ Exemple de calcul pour le dopage en Co X(%) :

MnO_2 : Co (%)

$$X (\%) = \frac{m_{Co}}{m_{Mn} + m_{Co}} \quad \text{III.3}$$

On remplace (1) dans (2): $X(\%) = \frac{m_{Co}}{0.082 + m_{Co}} \Rightarrow m(Co) = \frac{0.082 \times X(\%)}{1 - X(\%)} \quad \text{III.4}$

227g ($CoSO_4 \cdot 4H_2O$) \rightarrow 58.93g (Co)

$$m(CoSO_4 \cdot 4H_2O) \rightarrow m(Co) \Rightarrow m(CoSO_4 \cdot 4H_2O) = \frac{227 \times 0.082 \times X(\%)}{58.93 \times (1 - X(\%))}$$

D'où : $m(CoSO_4 \cdot 4H_2O) = \frac{0.315 \times X(\%)}{(1 - X(\%))}$

Tableau III. 1: Calcul des quantités du sulfate de cobalt (II) tétrahydrate ($CoSO_4 \cdot 4H_2O$) pour différents dopages.

| X (% Co) | KMnO ₄ (g) | MnSO ₄ · H ₂ O (g) | CoSO ₄ · 4H ₂ O (g) |
|----------|-----------------------|--|---|
| Non dopé | 0.158 | 0.253 | 0 |
| 1 | 0.158 | 0.253 | 0.0031 |
| 3 | 0.158 | 0.253 | 0.0097 |
| 5 | 0.158 | 0.253 | 0.0165 |
| 7 | 0.158 | 0.253 | 0.0237 |

❖ Exemple de calcul pour le dopage en Cd X(%) :

MnO_2 : Cd (%)

$$X (\%) = \frac{m_{Cd}}{m_{Mn} + m_{Cd}} \quad \text{III.5}$$

On remplace (1) dans (2) : $X(\%) = \frac{m_{Cd}}{0.082 + m_{Cd}} \Rightarrow m(Cd) = \frac{0.082 \times X(\%)}{1 - X(\%)} \quad \text{III.6}$

280.48g ($CdSO_4 \cdot 4H_2O$) \rightarrow 112.41g (Cd)

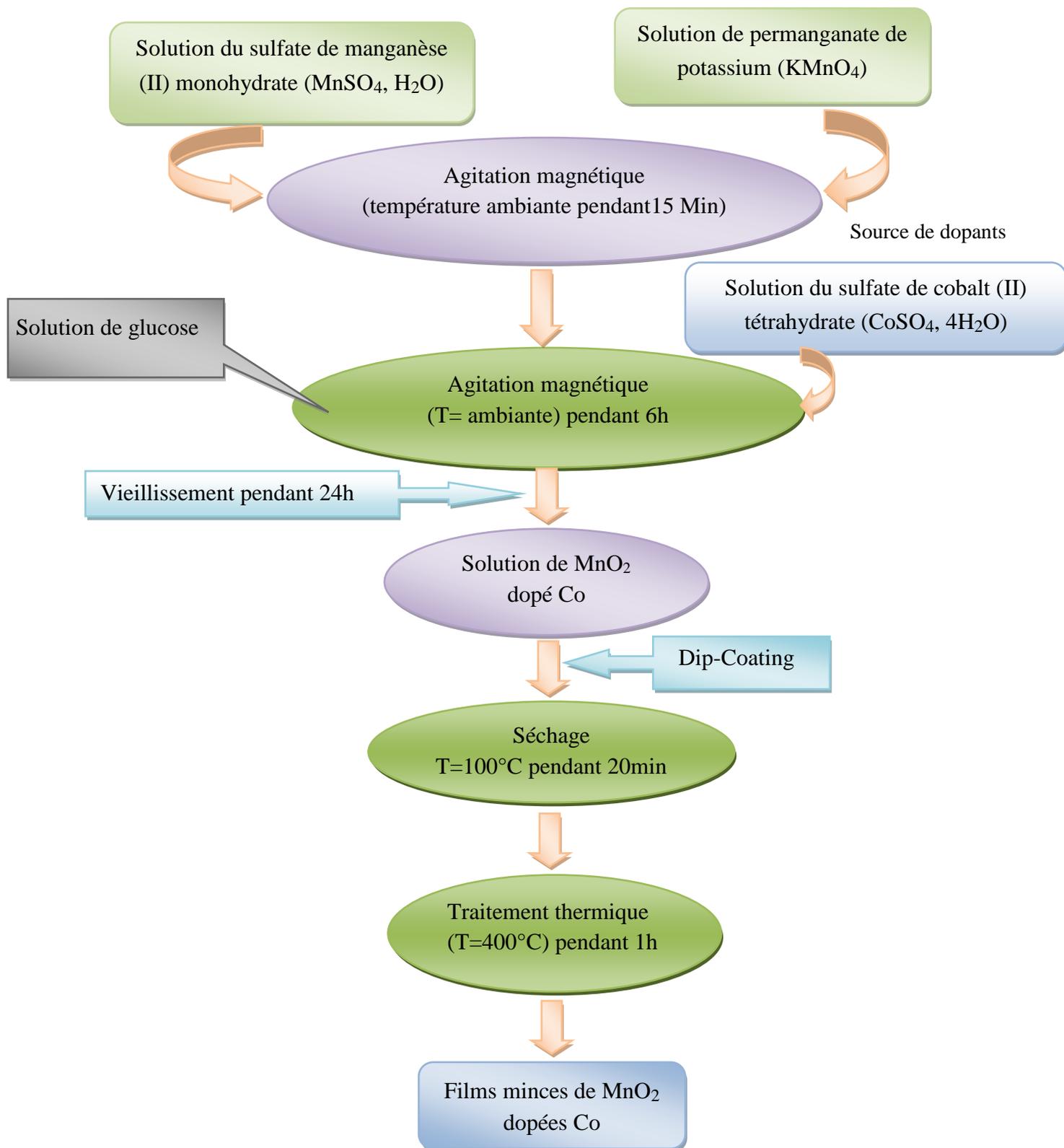
$$m(CdSO_4 \cdot 4H_2O) \rightarrow m(Cd) \Rightarrow m(CdSO_4 \cdot 4H_2O) = \frac{280.48 \times 0.082 \times X(\%)}{112.41 \times (1 - X(\%))}$$

D'où : $m(CdSO_4 \cdot 4H_2O) = \frac{0.204 \times X(\%)}{(1 - X(\%))}$

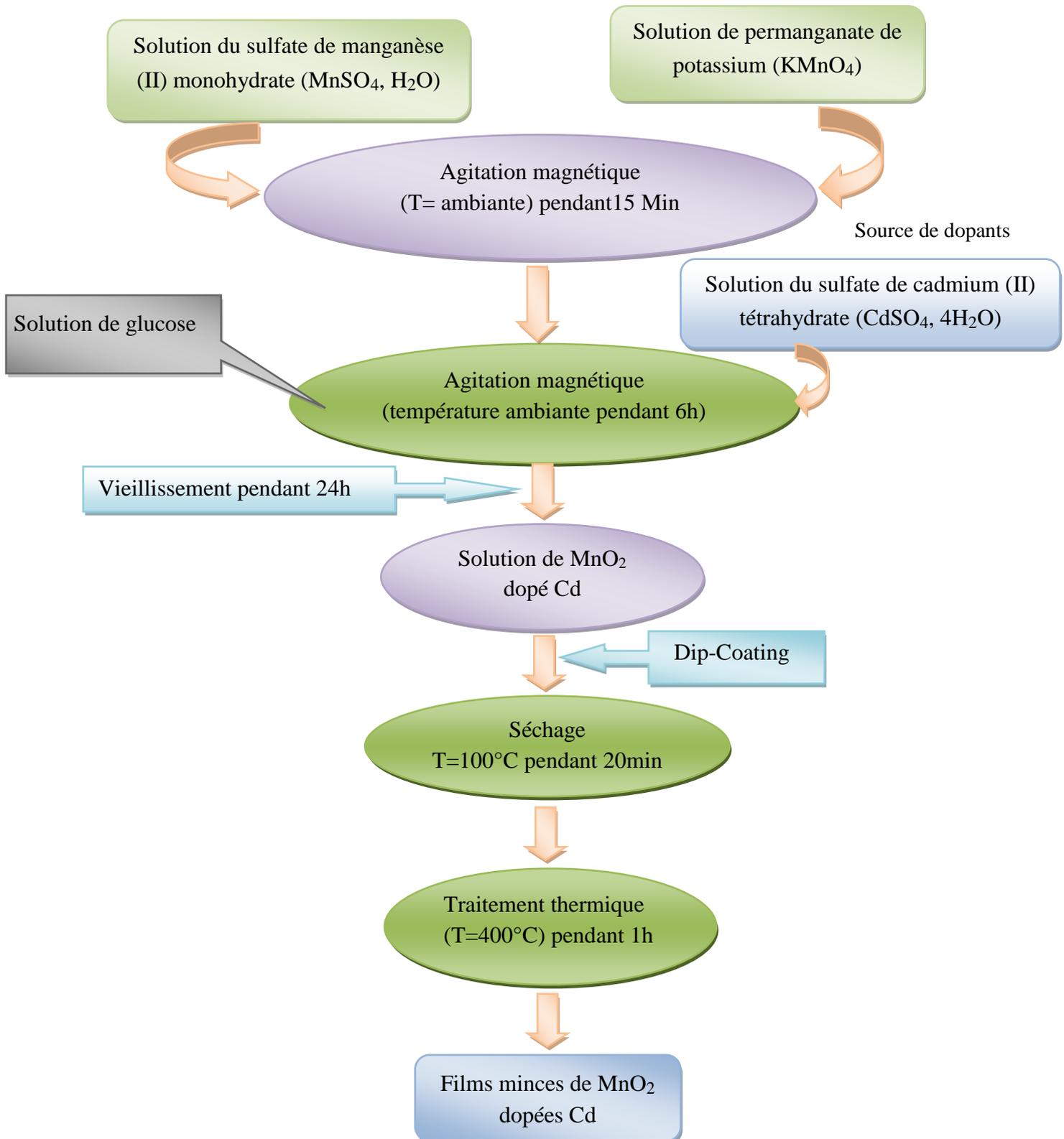
**Tableau III.2 : Calcul des quantités du sulfate de cadmium (II) tétrahydrate ($\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
pour différents dopages.**

| X (% Cd) | KMnO_4 (g) | $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g) | $\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g) |
|-----------------|---------------------------------------|--|---|
| Non dopé | 0.158 | 0.253 | 0 |
| 1 | 0.158 | 0.253 | 0.0020 |
| 3 | 0.158 | 0.253 | 0.0063 |
| 5 | 0.158 | 0.253 | 0.0107 |
| 7 | 0.158 | 0.253 | 0.0153 |

III.1.4 Protocole 01

Figure III. 3: Processus d'élaboration des couches minces de MnO₂ dopées Co [74,75].

III.1.5 Protocole 02

**Figure III. 4:** Processus d'élaboration des couches minces de MnO₂ dopées Cd [74,75].

III.1.6 Trempage-tirage (Dip-coating) :

Pour notre travail expérimental, le dépôt de films de la solution a été effectué à l'aide du dispositif trempage-retrait représenté sur la figure III.5. Les substrats (plaquettes de pyrex) étaient lavés, séchés et plongés dans la solution, puis retirés lentement du récipient à une vitesse de 50 mm/min avec un taux d'humidité relative 35%.

Les plaques de pyrex sont plongées puis tirées une seule fois de la solution préparée afin d'obtenir un dépôt monocouche. Pour chaque échantillon, les films de gel d'oxyde, étaient séchés à 100°C pendant 20 min et soumis ensuite à un recuit à 400°C pendant 1h pour éliminer les résidus organiques et pour la densification.

Dans ce travail, la caractérisation des échantillons de MnO₂ dopés (cobalt, cadmium) préparés par la méthode trempage - tirage, est réalisée en utilisant la Diffractomètre des rayons X (DRX), la spectrophotométrie (ultraviolet-visible), Spectroscopie infrarouge (IRTF), Microscope à force atomique (AFM) et Spectroscopie d'impédance complexe (SI).

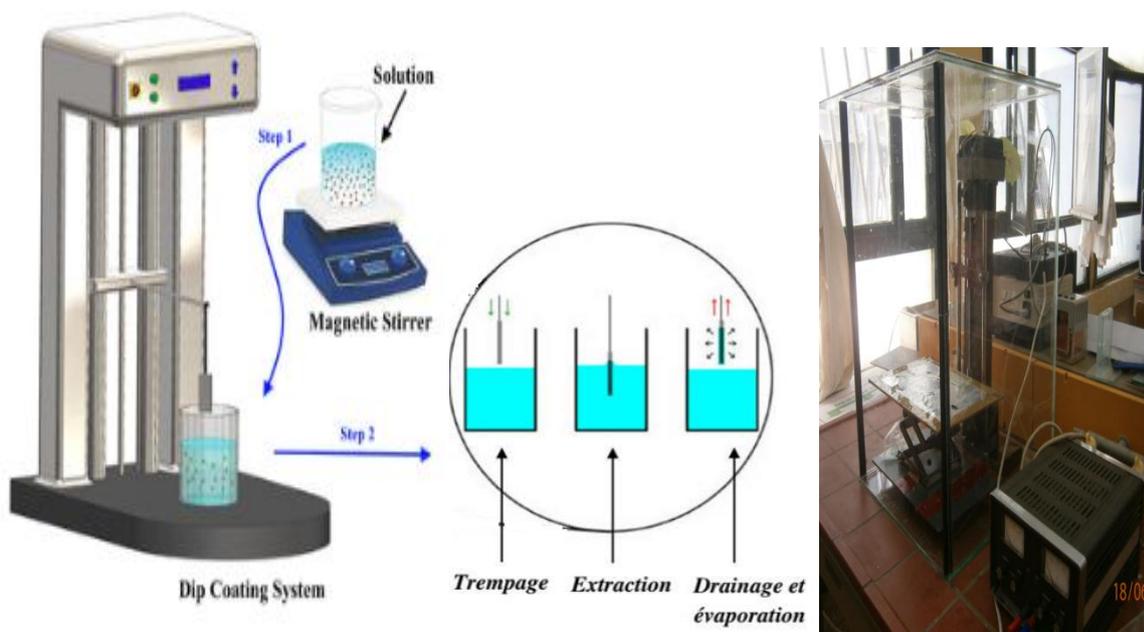


Figure III. 5: Dispositif expérimental de Trempage-tirage (Dip-coating)

III.2. Techniques de caractérisation

Les échantillons obtenus ont été soumis à une analyse microstructurale, optique et électrique. Dans cette partie nous présenterons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisée pour la caractérisation des films minces et la poudre de dioxyde de manganèse.

III.2.1 Diffractomètre des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée pour étudier les matériaux cristallins. Cette technique non destructive est basée sur les interactions des atomes composants l'échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde (rayons X). Elle permet à la fois l'identification du réseau cristallin des matériaux étudiés ainsi que les arrangements atomiques, la position des atomes, paramètre de maille, distance inter-réticulaire, taille et forme des domaines cohérents, etc. [76,77].

Dans notre étude, les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type Rigaku miniflex 600 X-ray du laboratoire de synthèse et catalyse à l'Université de Tiaret (figure III.2). Les conditions d'utilisation sont les suivantes:

- ❖ La source de rayons X est produite par une anticathode de cuivre.
- ❖ La radiation $\text{CuK}\alpha$ est séparée au moyen d'un monochromateur de germanium ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).
- ❖ Les diffractogrammes des échantillons, sont enregistrés sur un domaine angulaire allant de 20° à 80° avec un pas de 0.008° à 0.02° .
- ❖ L'identification des phases existantes (dépouillement des diffractogrammes) est effectuée en comparant les pics de diffraction à ceux de JCPDS.



Figure III. 6: Diffractomètre Rigaku miniflex 600 X-ray.

III.2.1.1 Principe

L'interaction des rayons X avec la matière permet dans la gamme d'énergie et de longueur d'onde des photons X, la mise en évidence de certaines propriétés structurales de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Ainsi, dans certaines conditions géométriques et physiques [78] dites de diffraction résumée par la loi de Bragg, un plan cristallin du réseau (famille de plans d'indice de Miller (hkl) de distance inter - réticulaire d_{hkl}) diffracte dans la direction 2θ par rapport au faisceau X incident selon :

$$2d_{hkl} \sin \theta = m\lambda \quad \text{III.7}$$

Avec :

d_{hkl} : La distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l);

θ : Représente l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié ;

m : L'ordre de la diffraction ;

λ : Longueur d'onde du faisceau des rayons X.

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle θ puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . Ainsi, comme l'énergie des photons X est comparable à l'énergie de liaison des électrons des couches internes de l'atome, il devient possible grâce à l'effet photoélectrique de remonter à la nature des atomes du matériau sondé et donc à sa composition.

Plusieurs facteurs déterminent les intensités diffractées dus à la réflexion des plans réticulaires, si l'on considère le balayage d'un faisceau monochromatique sur le cristal (matériau cristallin). Cependant nous pouvons constater que l'évolution de ces intensités

permet de remonter à l'analyse quantitative d'une part, de la composition structurale (phases cristallines, défauts ...) de l'échantillon et d'autre part, de sa texture cristallographique (orientation préférentielle, taille de grains ...). Elle permet ainsi de connaître la taille et l'orientation des cristaux, et de distinguer les produits amorphes (verres,...) des produits cristallisés.

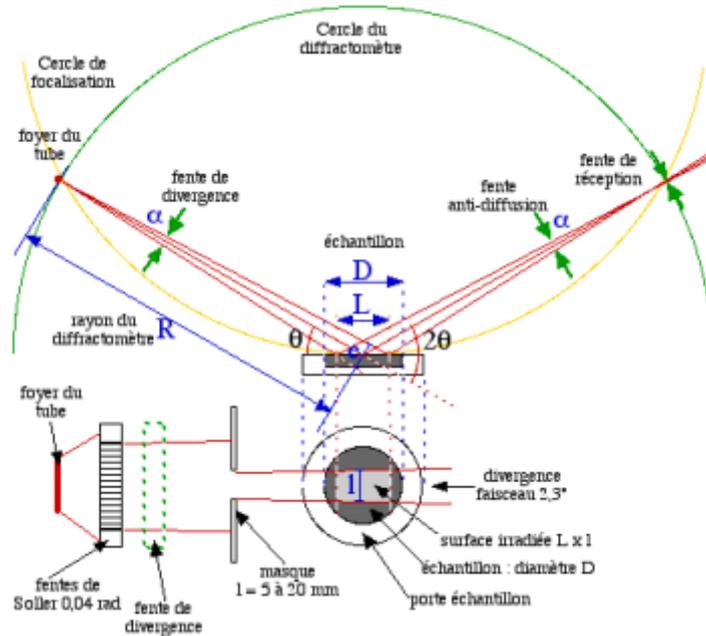


Figure III. 7: Principe du diffractomètre des rayons X(DRX)

La figure 3 présente le schéma de principe du diffractomètre. Il comprend une source de rayonnement X, un porte échantillon, un système de détection et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Lorsqu'un faisceau électromagnétique de longueur d'onde λ est envoyé sur un cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance d , il est focalisé sur un échantillon à caractériser, le rayonnement interagit avec le nuage électronique des atomes. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés diffractogrammes qui représentent l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter-réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

III.2.2 Spectroscopie UV-Visible

La technique de spectrophotométrie UV-Visible est basé sur les propriétés de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optique des matériaux tel que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction.

Les spectres de transmittance optique des couches investis dans le cadre de notre travail ont été réalisés à température ambiante par un spectrophotomètre UV-Visible UV1650 PC type SHIMADZU à double faisceau au sein du Laboratoire de Génie Physique, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 300 nm à 900nm. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure (Figure III.8).



Figure III. 8: Schéma de photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650PC).

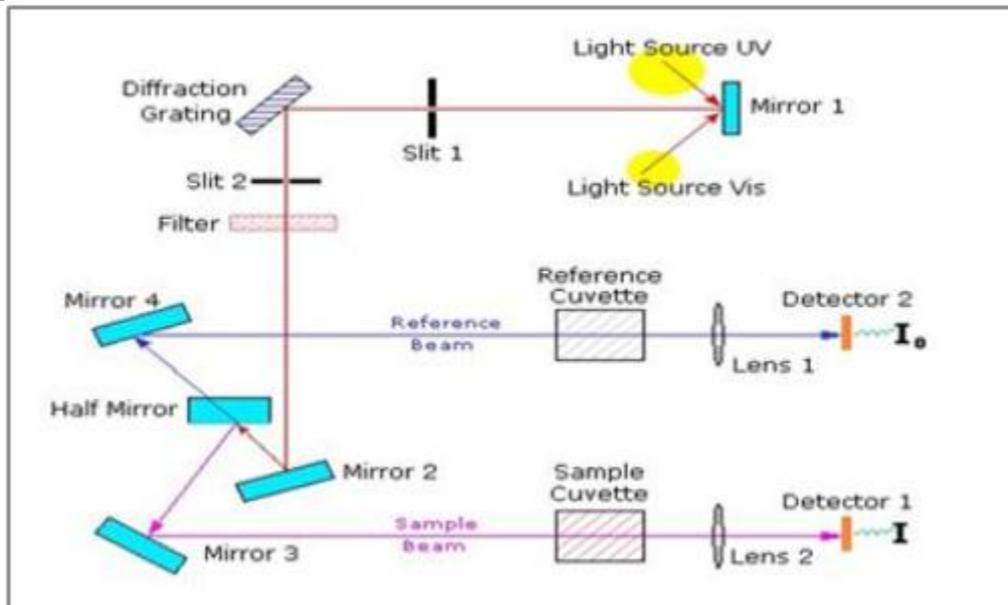


Figure III. 9: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

III.2.3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet d'obtenir entre autres les spectres d'émission et d'absorption d'un échantillon à l'état solide, liquide ou gazeux dans le domaine de l'infrarouge.

Le but de la spectroscopie d'absorption en générale, est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon à une longueur d'onde donnée. Dans le cas de la spectroscopie IRTF, un faisceau contenant de multiples fréquences de la lumière (dans le domaine de l'infrarouge) est envoyé sur l'échantillon à analyser et l'absorption est mesurée. La lumière passe par un interféromètre de Michelson (constitué de miroirs réfléchissants ou semi réfléchissants). L'un des miroirs est déplacé par un moteur de sorte à modifier le trajet parcouru par la lumière. Lors du déplacement du miroir, l'absorption de la lumière par l'échantillon est mesurée de multiples fois (pour de multiples longueurs d'ondes). Une fois les données enregistrées, un ordinateur reprend toutes ces dernières et calcule l'absorption pour chaque longueur d'onde grâce à un algorithme mathématique : la transformation de Fourier. Un spectre d'absorption est obtenu sur toute la gamme de fréquence étudiée.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400 au sein du Laboratoire de Génie Physique, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}]$, (Figure III.10).



Figure III. 10: Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400.

III.2.4 Microscopie à Force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est très adaptée à la caractérisation de la surface des matériaux, cette technique permet d'obtenir une information quantitative des morphologies locales et sous certaines conditions de déterminer la taille des grains [79].

L'étude en microscopie à force atomique (AFM) a été effectuée au Laboratoire de microscope électronique et sciences des matériaux de l'Université d'Oran USTO.



Figure III. 11: Microscope à force atomique (AFM).

III.2.4.1 Principe :

Le principe de l'AFM utilisé repose sur la mesure de la force qu'exerce une pointe placée à l'extrémité d'un micro levier (cantilever) sur un échantillon au cours d'un balayage à sa surface. Un faisceau laser illumine le micro levier avant d'être réfléchi sur une photodiode. Ce détecteur mesure alors la déflexion du micro levier (Figure III.12).

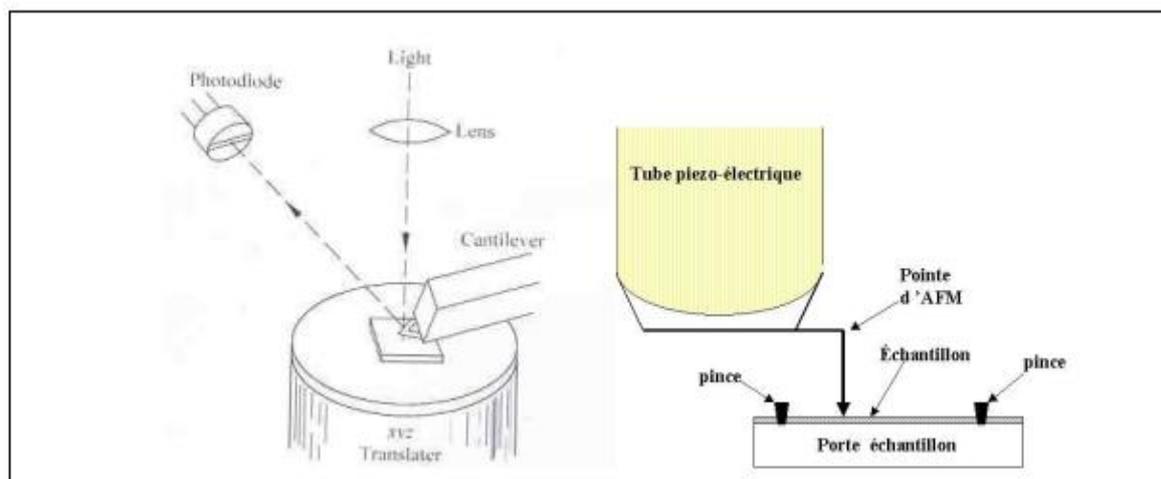


Figure III. 12: Schémas de principe d'un AFM [77].

Lorsqu'une surface est balayée, les atomes en bout de pointe et les atomes à la surface de l'échantillon interagissent par apparition de micro répulsion. Cette force de répulsion (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) qui respecte parfaitement la topographie de l'échantillon est proportionnelle à la déflexion du micro levier. Les images de la surface sont ainsi obtenues par des déplacements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon.

III.2.5 Spectroscopie d'impédance complexe (SI)

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

Le spectroscope d'impédance complexe utilisé dans notre travail est de type Agilent 4285A LCRMETER présenté sur le schéma de la (Figure III.13).



Figure III. 13: Spectroscopie d'impédance complexe AGILENT 4285A LCRMETER.

La spectroscopie d'impédance repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié [5]. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure III.14). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega) \cdot X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

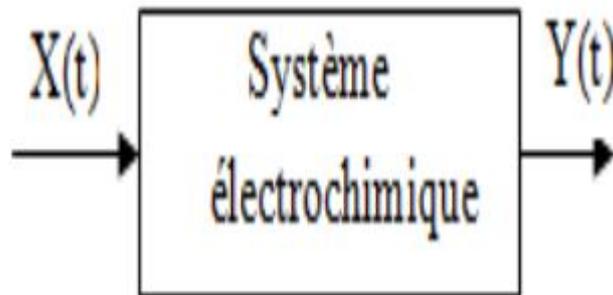


Figure III. 14: Schéma d'une fonction de transfert.

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

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

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

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{i\phi\omega} \quad \text{III.8}$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) = |Z| \cos\phi + j |Z| \sin \phi \quad \text{III.9}$$

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

ϕ : Déphasage,

Z_r : Partie réelle,

Z_j : Partie imaginaire.

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

$$|Z| = \sqrt{(Z_r^2 + Z_j^2)} \quad \text{III.10}$$

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

$$\Phi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad \text{III.11}$$

Il est possible de définir une autre grandeur Y appelée l'admittance ou : $Y = \frac{1}{Z}$

Il existe deux représentations qui permettent de décrire la variation de la fonction de transfert en fonction de la fréquence imposée [75-76].

III.2.5.1 Représentation graphique de l'impédance :

Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique [79].

1. La représentation de Nyquist

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

- ❖ La résistance de l'électrolyte R_e ou chute ohmique (domaine haute fréquence).
- ❖ La résistance de transfert de charge R_t (domaines bas fréquence).
- ❖ La capacité $C = 1/2\pi f_{\max} R_t$.

2. La représentation de Bode

Dans le plan de Bode, on peut observer deux graphiques où le module de l'impédance $|Z|$ et la phase (θ) sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires [80]. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

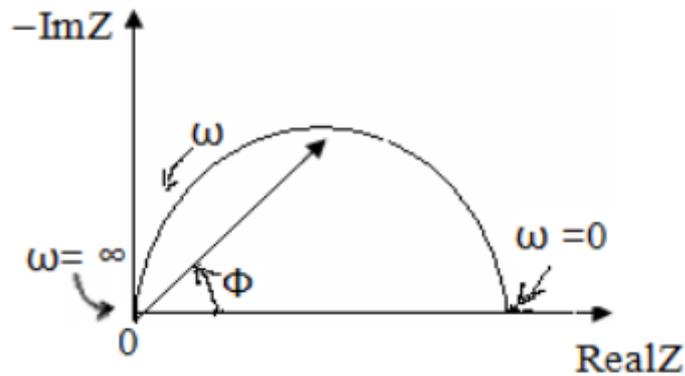


Figure III. 15: Représentation de Nyquist.

III. Conclusion

Dans un premier temps, nous avons décrit dans ce chapitre les processus d'élaboration des couches minces de dioxyde de manganèse pure et dopés au cobalt et au cadmium par voie Sol-gel.

Dans un deuxième temps, nous avons rappelé le principe les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail pour analyser les propriétés structurales, optiques, vibrationnels et électriques nos échantillons. Ainsi que les calculs permettant d'atteindre les constantes physiques.

Bibliographie du Chapitre III

- [72]M. Kato, K. Sakai-Kato, T. Toyooka, J. Sep. Sci. 28 (2005) 1893-1908
- [73]A. Tsunashima et al, J. Mater. Sci, 21; 2731 (1986).
- [74] S. Devaraj, N. Munichandraiah, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 4406
- [75] Abhimanyu Sarkar, Ashis Kumar Satpati , Vikram Kumar, Sanjiv Kumar, Electrochimica Acta 167 (2015) 126–127
- [76]S. Pei, Q. Wei, K. Huang, H.-M. Cheng, W. Ren, Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation, Nature Communications, 9 (2018) 145.
- [77]S. Mohan Bhagyaraj, O.S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas (Eds.) Applications of Nanomaterials, Woodhead Publishing2018, pp. 23-43
- [78]R.W. James, Optical principles of the diffraction of X-rays, London (1958).
- [79]I. Kanté, Thèse de l'Université d'Orléans (2004).
- [80]Broll, N. (1996). Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Ed. Techniques Ingénieur.

Chapitre VI

**Résultats expérimentaux :
interprétation et discussion**

IV. Introduction

Ce chapitre est consacré aux caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques de nos couches minces.

Afin d'obtenir des couches minces de haute qualité avec des caractéristiques souhaitées, il est indispensable au préalable de maîtriser et optimiser les paramètres de dépôt, puis les caractériser par différentes techniques qui sont déjà décrits dans le deuxième chapitre.

Ces caractérisations sont importantes car elles conditionnent directement les applications des échantillons élaborés. Pour cela et avant l'opération du dopage, nous avons élaboré plusieurs séries d'échantillons en variant le type du solvant, le nombre de couches afin, et la température de recuit afin d'optimiser les paramètres de dépôt.

Et enfin nous avons ensuite étudié, discuté et comparé les propriétés des couches minces de MnO_2 pures, dopés cobalt ou cadmium élaborées.

IV.1 Dioxyde de manganèse dopé au cobalt ($\alpha\text{-MnO}_2$:%Co)

IV.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La figure IV.1 DRX montre les diffractogrammes des poudres de MnO_2 non dopées et dopées au Cobalt après calcination dans un four à moufle à 400°C pendant 8 heures.

Toutes les poudres obtenues montrent que de multiples pics de diffraction coïncident bien avec la phase allotropique $\alpha\text{-MnO}_2$ (JCPDS 44-0141; structure tétragonal; groupe spatial $I4/m$; $a = 9.7847$, $c = 2.863$), la présence des pics de réflexion associés aux plans (110), (200), (310), (211), (301), (411), (600), (521), (002) et (541) à $2\theta = 12.79^\circ$, 18.1° , 28.78° , 37.68° , 42.11° , 49.83° , 56.14° , 60.26° , 65.32° et 69.54° respectivement. Sachant que (211) comme orientation préférentielle. Ces résultats ont déjà été confirmés par plusieurs auteurs [79-80]. Nous observons en plus l'apparition d'un autre pic correspondant aux plans (400) lorsque la concentration de cobalt (Co) augmente.

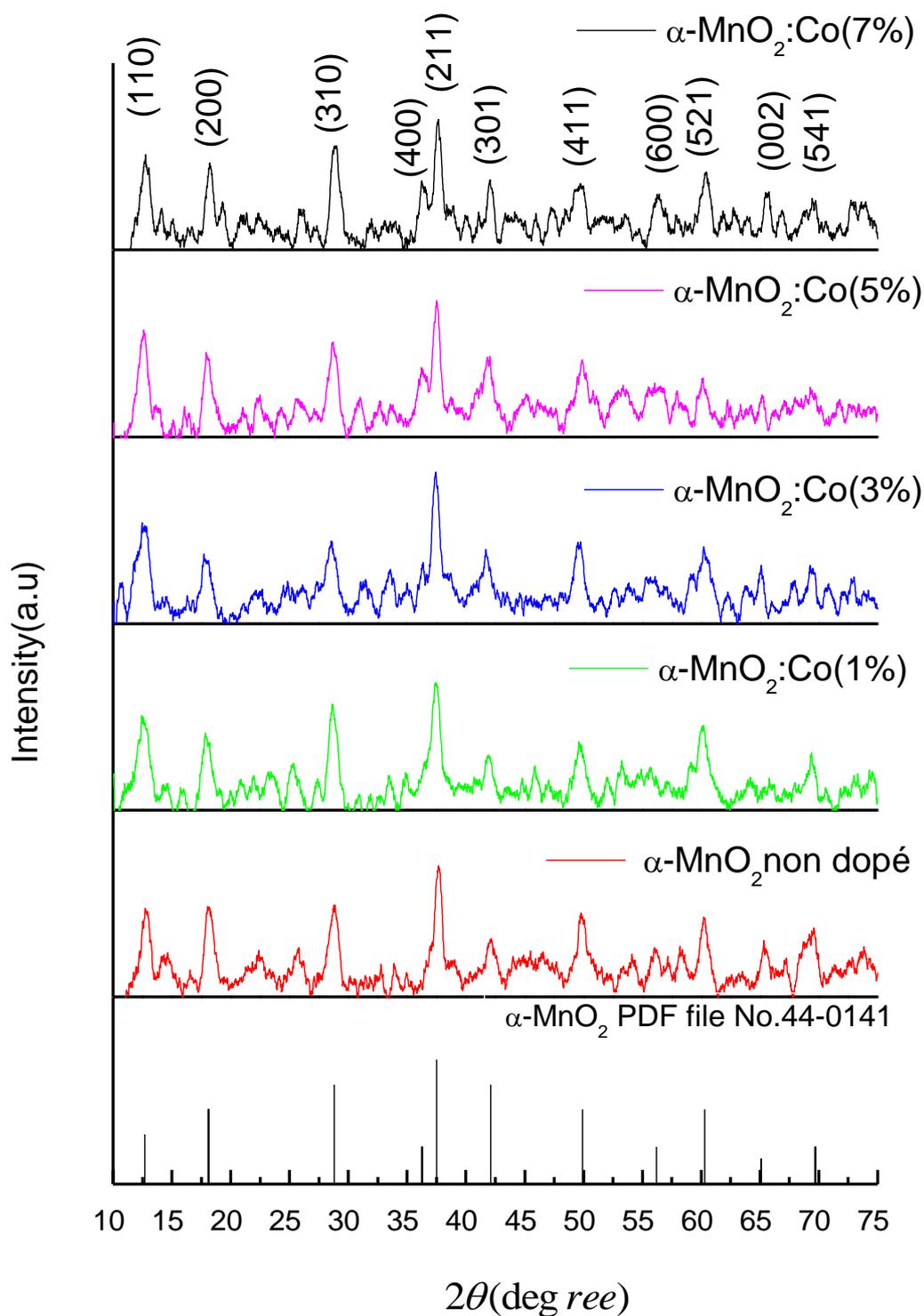


Figure IV. 1: Diffractogrammes des poudres de MnO_2 non dopé et dopés au cobalt recuites à 400°C .

IV.1.1.1 Calcul de la taille des grains

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherrer [81]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{IV.1}$$

Où :

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$)

β : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

θ : Angle de diffraction.

Calcul de la taille des grains pour l'échantillon α -MnO₂ non dopé :

$$2\theta = 37.68^\circ \Rightarrow \theta = 18.84^\circ$$

La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de l'échantillon α -MnO₂ non dopé.

$$\beta = 0.681^\circ = 11.8810^{-3} \text{ rd}$$

Application numérique:

$$D = \frac{0.9 \times 1.5406}{(11.8810^{-3}) \cos 18.84}$$

On trouve : $D = 123.25 \text{ \AA}$

IV.1.1.2 Calcul des paramètres de maille a et c et la distance inter-réticulaire d_{hkl}

La phase cristalline du MnO₂ non dopé et dopé Co est identique à la phase tétragonale (quadratique) du α -MnO₂. Lorsque les atomes de Co introduits dans la matrice, il peut soit « substituer » ou « interstitier » dans le réseau. La distance interréticulaire a été calculée à partir de loi de Bragg du système tétragonal.

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad [82] \quad \text{IV.2}$$

θ : Angle de diffraction.

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$)

n : ordre de diffraction (n=1).

Calcul de la distance inter-réticulaire d_{211} pour l'échantillon α -MnO₂ non dopé :

$$2\theta = 37.68^\circ \Rightarrow \theta = 18.84^\circ$$

Application numérique :

$$d_{211} = \frac{1 \times 1.5406}{2 \sin 18.84}$$

On trouve $d_{211} = 2.385 \text{ \AA}$.

Les paramètres de la maille (a,c) se calcule en utilisant la relation de la distance interréticulaires d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2}} \quad [83] \quad \text{IV.3}$$

(hkl) : les indices de Miller.

d_{hkl} : distance inter-réticulaire.

Application numérique :

$$a = d_{110} \sqrt{2}$$
$$c = \frac{\sqrt{a^2 \times d_{211}^2}}{\sqrt{a^2 - 5d_{211}^2}}$$

On trouve $a = 9.818 \text{ \AA}$ et $c = 2.841 \text{ \AA}$.

Le tableau ci-dessous, résume les valeurs du paramètre de maille, de la distance interréticulaires, de la largeur à mi-hauteur et des tailles des grains moyens pour différents taux de dopages en Co. On trouve que la taille des cristallites des échantillons était de l'ordre de 10.99-13.57 nm, et que le paramètre de maille varie dans un intervalle compris entre $a = (9.788-10.07 \text{ \AA})$ et $c = (2.836 - 2.844 \text{ \AA})$.

Dans le cas d'un dopage léger en Co (1 %), On remarque une réduction dans la taille moyenne enregistré par rapport à celle de l'échantillon $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopé. Cette réduction peut être due à l'incorporation des ions Co^{2+} qui provoque une distorsion dans le réseau cristallin des films de $\alpha\text{-MnO}_2$, d'une part, et d'autre part, une diminution du taux de nucléation accompagnée d'une diminution du taux de croissance [84].

Alors, pour un dopage en cobalt supérieur à (3%), la taille moyenne des cristallites est nettement supérieure à celle de l'échantillon non dopé. Cette augmentation est probablement causée par la substitution des ions Co^{2+} sur la surface du réseau de MnO_2 [85].

Tableau IV. 1: Propriétés structurales de α -MnO₂ et dopés Co.

| Echantillon | (h k l) | 2 θ | d _{hkl} (Å) | Paramètres de maille | | Largeur à mi-hauteur β (°) | Taille des grains D (nm) |
|--------------------------------------|---------|------------|----------------------|----------------------|------|----------------------------------|--------------------------|
| | | | | a(Å) | c(Å) | | |
| α -MnO ₂ non dopé | (211) | 37.68 | 2.38 | 9.82 | 2.84 | 0.68 | 11.73 |
| α -MnO ₂ : Co (1%) | (211) | 37.44 | 2.40 | 10.07 | 2.83 | 0.77 | 10.99 |
| α -MnO ₂ : Co (3%) | (211) | 37.42 | 2.40 | 10.02 | 2.84 | 0.70 | 11.82 |
| α -MnO ₂ : Co (5%) | (211) | 37.52 | 2.39 | 9.92 | 2.84 | 0.67 | 13.57 |
| α -MnO ₂ : Co (7%) | (211) | 37.68 | 2.38 | 9.79 | 2.84 | 0.65 | 12.52 |

IV.1.2 Analyse par Spectroscopie Ultraviolet –Visible

Dans cette technique, On suit l'évolution de la transmittance T, des couches minces, en fonction de la longueur d'onde λ . La transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes T (λ) obtenues sont appelées spectres de transmission.

- Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 350$ nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.
- Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 70 à 90 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 350 à 800 nm. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de α -MnO₂.

De plus, l'exploitation de ce type de spectre nous permet d'accéder à la détermination du gap optique des films, ainsi qu'à certaines autres caractérisations optiques : seuil d'absorption optique, l'indice de réfraction et la porosité du matériau et même la densité les films.

Les spectres UV-Visible des films de α -MnO₂ non dopé et dopés au Co ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 900 nm. La figure IV.2 montre les spectres de transmission optique des couches minces de α -MnO₂ non dopées et dopées au cobalt.

Nous remarquons un décalage des spectres de transmittance vers le domaine du visible (350-900 nm) et la diminution de la transmittance de 86% pour (α -MnO₂ pure) jusqu'à 72% pour α -MnO₂ dopés. Ces phénomènes dépendent de l'augmentation du taux de dopant Co.

Selon la littérature [86] les résultats d'UV-Visible montrent un décalage des spectres vers le domaine visible. Ce décalage est la conséquence de l'introduction du Co comme dopant.

La particule de Cobalt absorbe la lumière UV et interdit la pénétration dans le α -MnO₂, ou le niveau d'énergie du Co²⁺ / Co⁺ est au-dessous du bord de la bande de conduction du α -MnO₂.

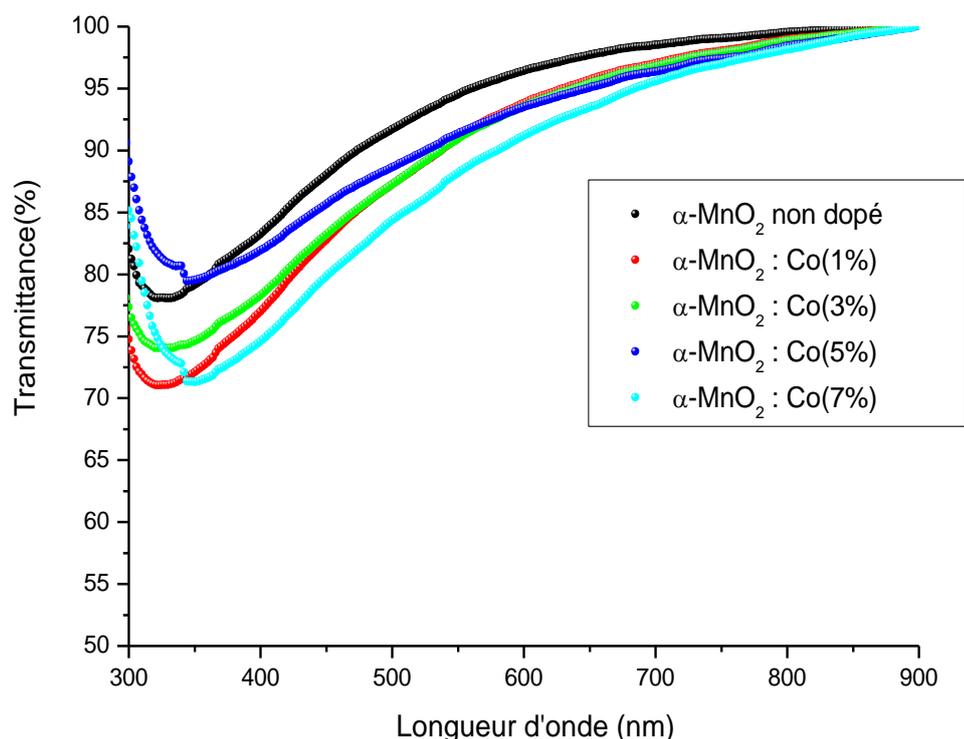


Figure IV. 2: Spectres de transmittance des films α -MnO₂ purs et dopés Co.

IV.1.2.1 Calcul des paramètres optiques :

a - Détermination du gap optique des films

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, pour un grand nombre de semi-conducteurs, nous pouvons déterminer l'énergie de gap optique à partir de la relation de Bardeen, qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie de la lumière incidente $h\nu$ par :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{IV.4}$$

Où E_g est l'énergie du gap optique, A est une constante et $n=2$ ou $1/2$ suivant une transition de gap directe ou indirecte. Alors, pour un gap direct tel que celui du $\alpha\text{-MnO}_2$, ce qui est le cas de nos oxydes, α s'exprime en fonction E_g selon l'équation suivante [87]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{IV.5}$$

Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (figures IV2,IV3) et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

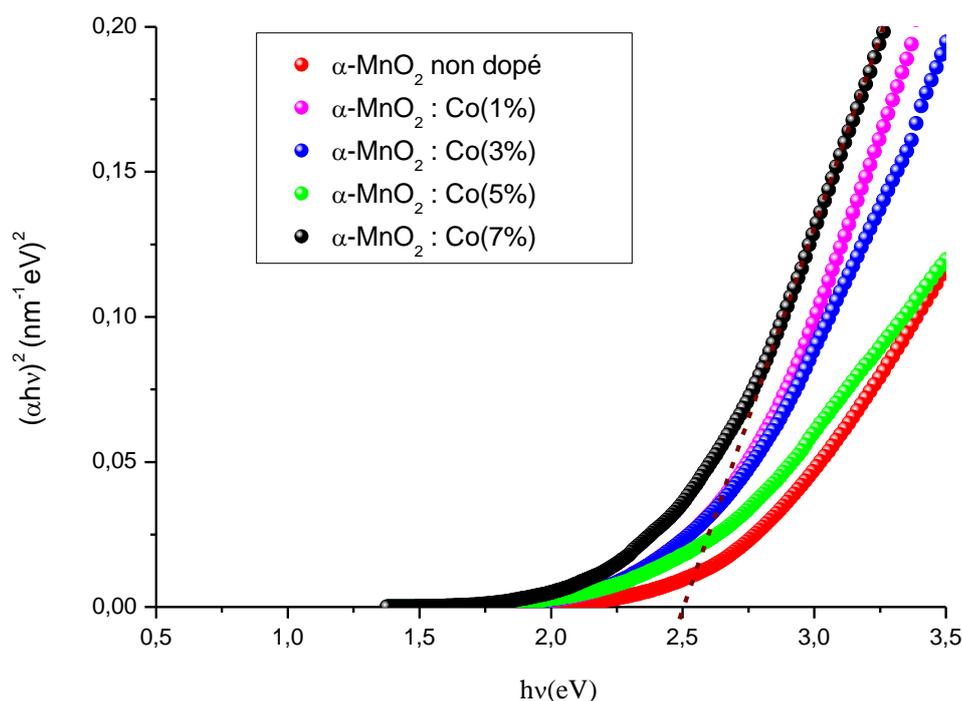


Figure IV. 3: Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de MnO_2 pour différents dopages en Co.

De même, on a procédé à la détermination de tous les gaps optiques de nos échantillons élaborés à différentes taux de dopage en cobalt. Toutes ces valeurs ont été rassemblées dans le tableau (IV. 2).

| Echantillon | Gap optique (eV) |
|--------------------------------|------------------|
| $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopé | 2,60 |
| $\alpha\text{-MnO}_2$: Co 1% | 2,58 |
| $\alpha\text{-MnO}_2$: Co 3% | 2,54 |
| $\alpha\text{-MnO}_2$: Co 5% | 2,52 |
| $\alpha\text{-MnO}_2$: Co 7% | 2,51 |

Tableau IV. 2: Valeurs du gap optique du MnO₂ pour différents dopages en Co.

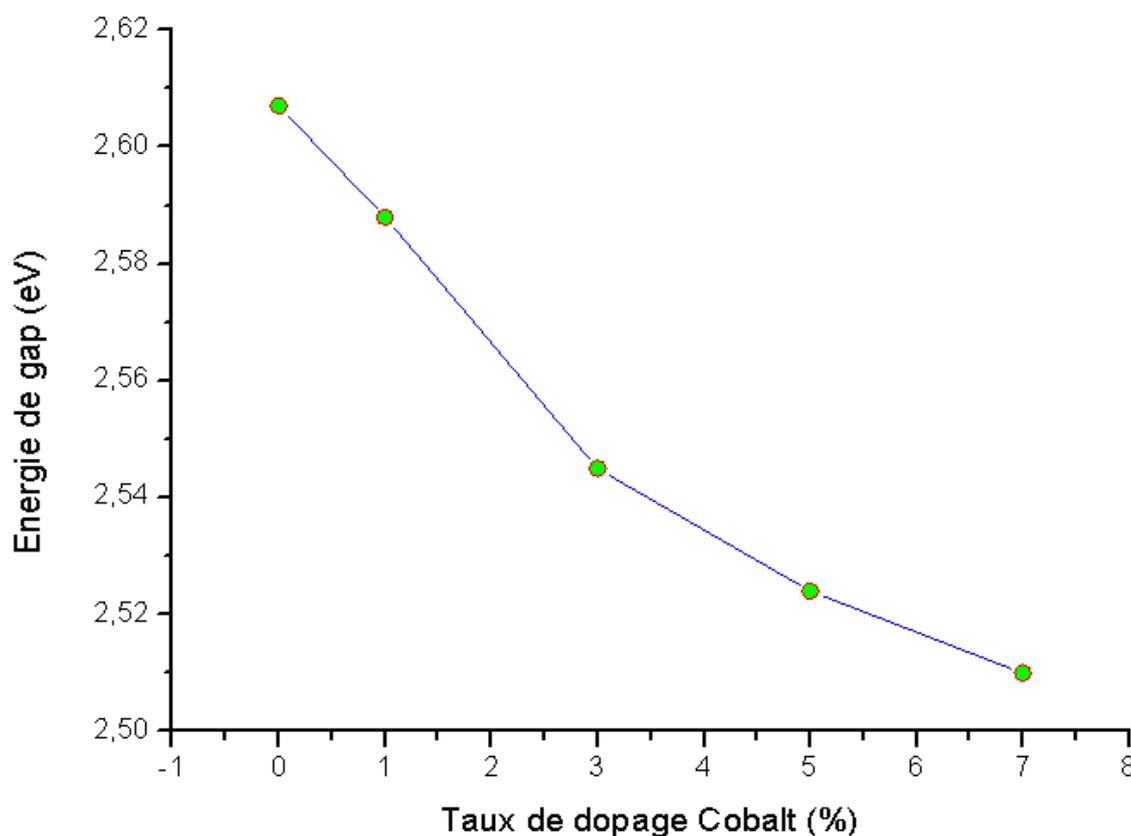


Figure IV. 4: L'évolution des valeurs d'Énergie de gap pour les films élaborés en fonction du taux de dopage en cobalt.

D'après la figure IV.4, on constate que la valeur du gap optique des couches α -MnO₂ diminue avec l'augmentation du taux de dopage de 2.60 eV pour le non dopé jusqu'à 2.51 eV pour l'échantillons dopé à 7%, cela est dû essentiellement aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté et à l'augmentation de la concentration des électrons libres .

b- Détermination de l'indice de réfraction et de la porosité

L'indice de réfraction est calculé par la relation de Ravindra [88] :

$$n = 4.084 - 0.68E_g \quad \text{IV.6}$$

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 [89] :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \times 100 \quad \text{IV.7}$$

Où :

n_d : est l'indice de réfraction sans pores ($n_d = 2.8$)[89] ;

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

P : est la porosité en (%).

Les résultats obtenus pour la porosité et l'indice de réfraction de nos films à différents taux de dopage sont donnés dans le tableau IV.3.

| Taux de dopage en Co (%) | N | P (%) |
|--------------------------|------|-------|
| 0 | 2.31 | 18.85 |
| 1 | 2.32 | 17.73 |
| 3 | 2.35 | 15.17 |
| 5 | 2.37 | 13.91 |
| 7 | 2.38 | 13.07 |

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

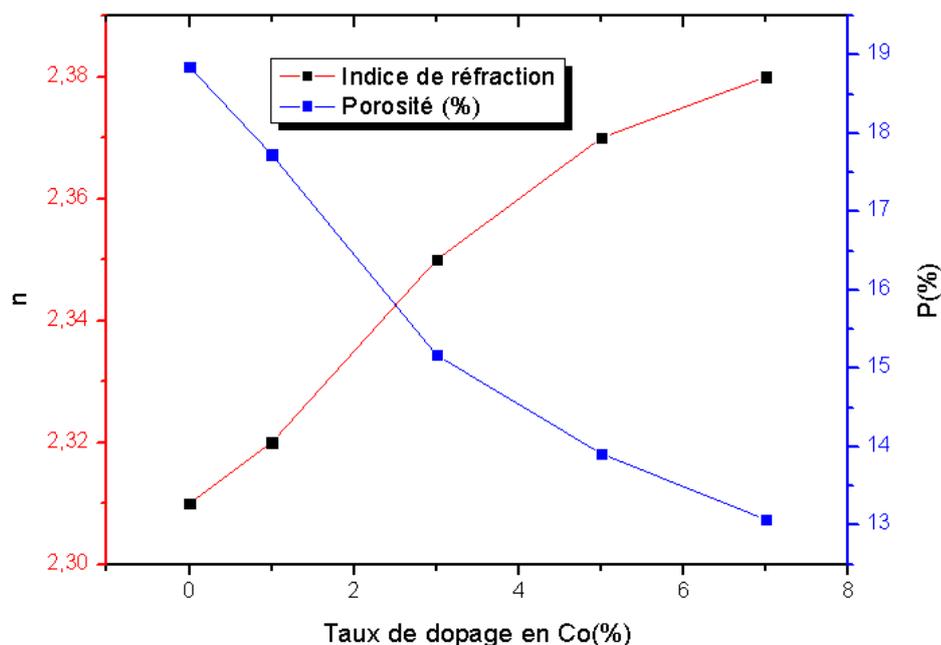


Figure IV. 5: L'évolution des valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du taux de dopage en cobalt.

Selon la littérature [88] La variation de l'indice de réfraction en fonction de taux de dopage montre que la valeur de l'indice de réfraction augmente de 2.31 (α -MnO₂ non dopé) à 2.38 (α -MnO₂ :7% Co) avec le taux de dopage, La porosité des films diminue de 18.85 (α -MnO₂ non dopé) à 13.7 (α -MnO₂ : Co7%). Cela s'explique par la cristallisation et la densification du matériau par l'ajout de cobalt.

IV.1.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La plus part des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infrarouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura une 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, et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison.

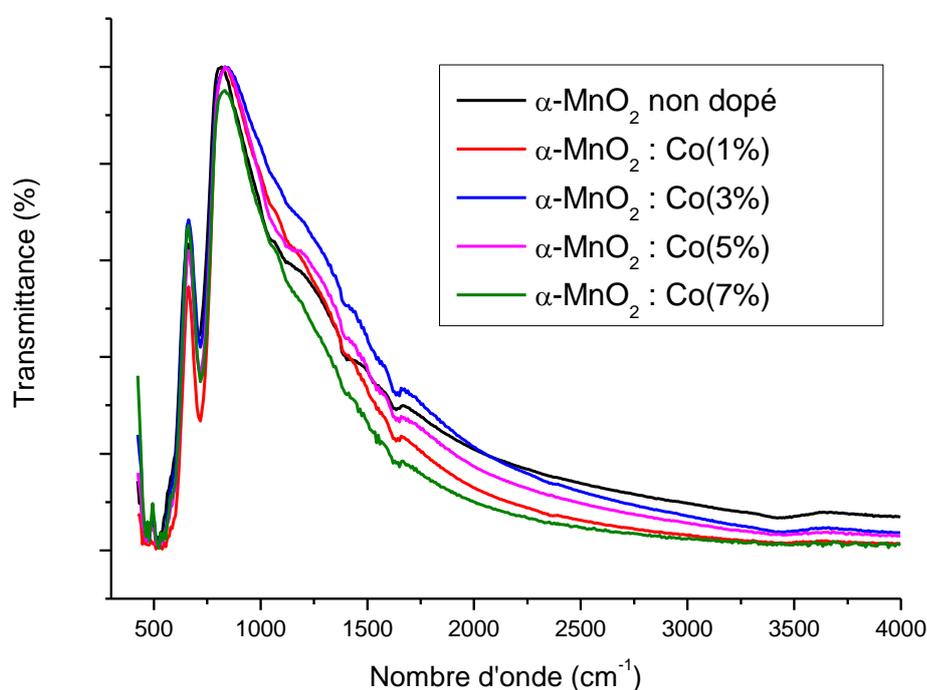


Figure IV. 6: Spectres infrarouges de films de α -MnO₂ non dopé et dopés au cobalt pour différents taux de dopage.

La figure IV.6 présente des spectres IR des films de α -MnO₂ non dopé et dopés au Co à différents taux de dopage (1%, 3%, 5% et 7%), déposés par Dip-coating sur des substrats de silicium et calcinés à 400°C. Les spectres permettent d'observer plusieurs bandes dont les deux premières sont situées à 500 cm⁻¹ et 709.7 cm⁻¹, qui correspondent à la vibration d'étirement de Mn-O dans les groupements octaédriques de MnO₂ [89]. Alors que la bande située à 1625 cm⁻¹ correspond à la vibration d'étirement O-H, dues à l'absorption d'eau [90]. Enfin la petite bande large à environ 3420 cm⁻¹ est aussi assignée à la vibration d'étirement O-H des traces d'eau absorbée [91].

Cela confirme que le produit préparé dans la synthèse en utilisant le procédé Sol-gel est une phase de $\alpha\text{-MnO}_2$, ce qui est en accord avec les résultats d'analyse par diffraction des Rayons X et les résultats rapportés dans la littérature [89].

IV.1.4. Analyse par Microscope à force atomique (AFM)

Observation AFM permet d'acquérir des images bidimensionnelles et/ou tridimensionnelles de la surface d'un échantillon et d'étudier l'état morphologique de ce dernier. Les images AFM de l'observation morphologique de surface des films minces de $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopées et dopées au Co ($2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$), sont représentées sur la figure IV.7.

Les grains sont généralement de taille nanométrique avec une géométrie sphérique. La caractérisation par AFM donne également la valeur de la rugosité de la surface des couches analysée. L'estimation de la rugosité révèle l'influence du dopage. Les valeurs de la rugosité des couches de $\alpha\text{-MnO}_2$: non dopé, 1, 3, 5 et 7% Co sont, 15.6, 59.2, 45.3, 21.9 et 66.8nm respectivement.

La rugosité a tendance à augmenter lorsqu'il est dopé par le cobalt. Les grains deviennent de plus en plus dispersés du fait de la formation d'agglomérats avec une géométrie irrégulière.

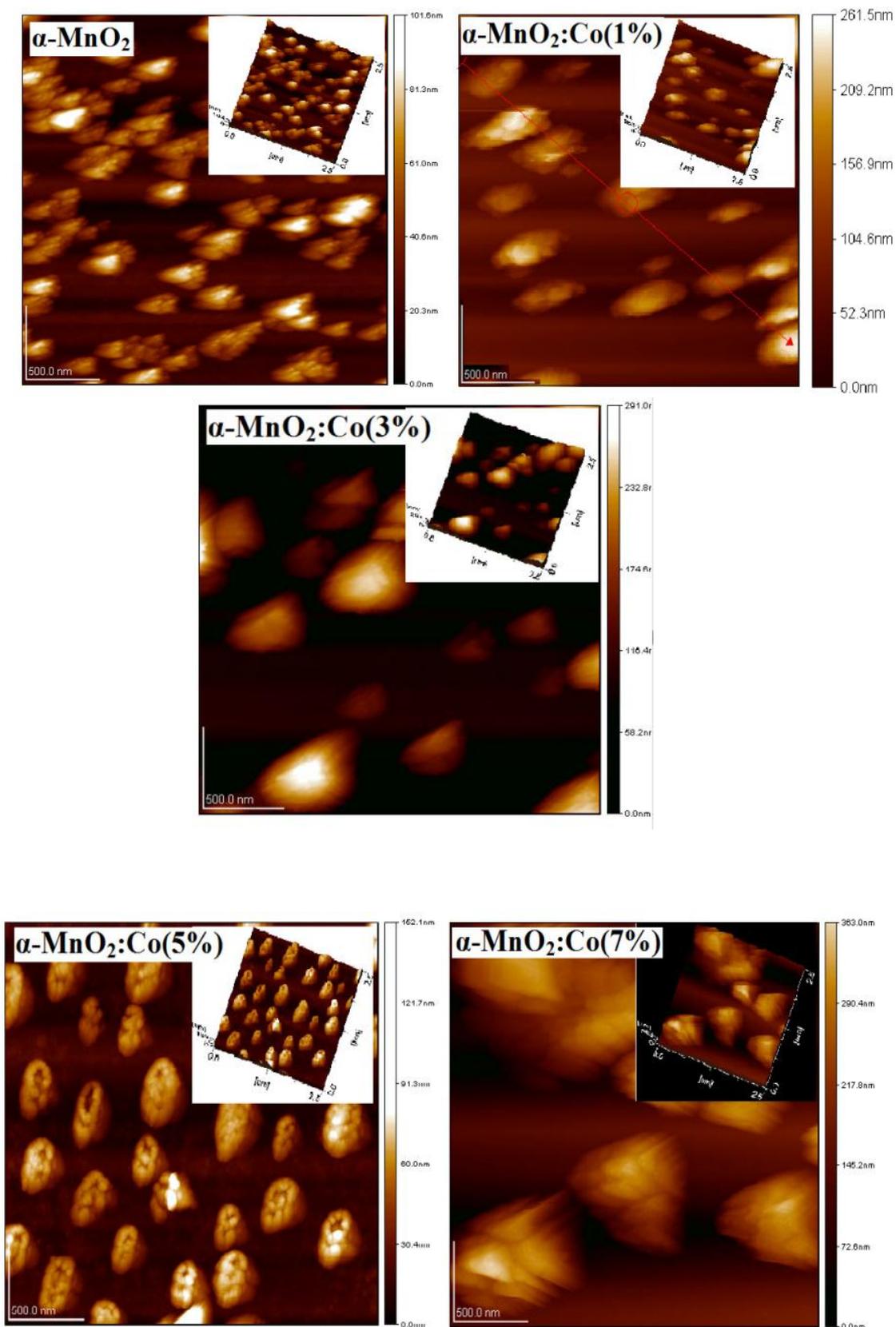


Figure IV. 7: Images AFM de surface ($2,5 \times 2,5\mu\text{m}^2$) des films minces de α -MnO₂ non dopé et dopés au cobalt pour différents taux de dopage.

IV.1.5. Analyse par Spectroscopie d'impédance complexe

La mesure des propriétés électriques des matériaux nécessite des outils puissants pour explorer le comportement électrique, en les modélisant par un circuit équivalent. Dans cette méthode, nous appliquons une perturbation sinusoïdale d'amplitude constante et une fréquence variable pour déterminer les propriétés de conduction d'un oxyde polycristallin et, en théorie, les différentes contributions à la conduction d'un matériau (grains, joints de grains, pores, défauts) [92].

La figure IV.8 présente le diagramme de Nyquist des films de $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopé et dopés au Co à différents taux de dopage (1%, 3%, 5% et 7%), déposés par Dip-coating sur des substrats de verre pyrex et calcinés à 400°C dont la fréquence varie de 75 KHz à 97 MHz sous une température ambiante.

Les spectres Nyquist des films sont demi-cercles simples avec différents diamètres. Ces diamètres diminuent avec l'augmentation du taux de dopage au cobalt, qui indique que le dopage au cobalt réduit la résistivité électrique des films $\alpha\text{-MnO}_2$, mais la forme des arcs reste inchangée [93].

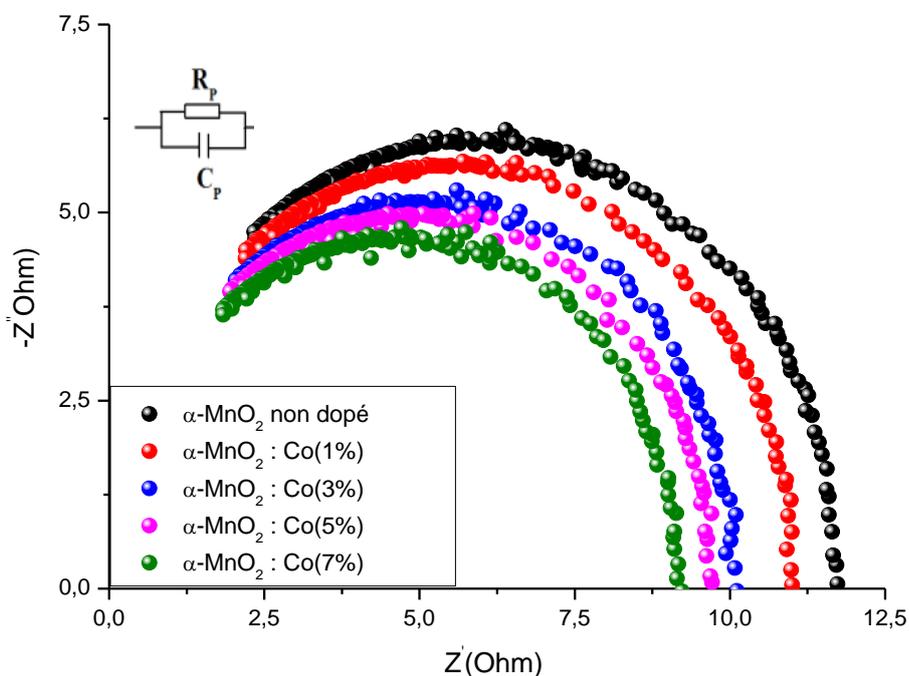


Figure IV. 8: Diagramme de Nyquist des films $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopé et dopés Co.

Chapitre IV Résultats Expérimentaux : Interprétation Et Discussion

Les processus qui se produisent dans l'électrode sont modélisés par un circuit électrique équivalent. La logique physique du système indique que les processus électriques sont connectés en parallèle. La capacité C_p des couches minces a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$C_p = \frac{1}{2\pi f_{max} R_p} \quad \text{IV.8}$$

Où :

f_{max} : Fréquence maximale (Hz) ;

R_p : Résistance parallèle (Ω).

La variation de la résistance et de la capacité en fonction du taux de dopage en cobalt est indiquée dans le tableau IV.4 et schématisé sur la Figure IV.9.

| Echantillon | f (KHz) | R_p (Ω) | C_p (nF) |
|-------------------------------------|-----------|--------------------|------------|
| α -MnO ₂ non dopé | 475 | 6,39 | 52,47 |
| α -MnO ₂ : Co 1% | 470 | 6,06 | 55,89 |
| α -MnO ₂ : Co 3% | 475 | 5,60 | 59,86 |
| α -MnO ₂ : Co5% | 495 | 5,08 | 63,36 |
| α -MnO ₂ : Co 7% | 505 | 4,71 | 66,95 |

Tableau IV. 4: Variation de la résistance et de la capacité des couches minces α -MnO₂ en fonction de taux de dopage en cobalt.

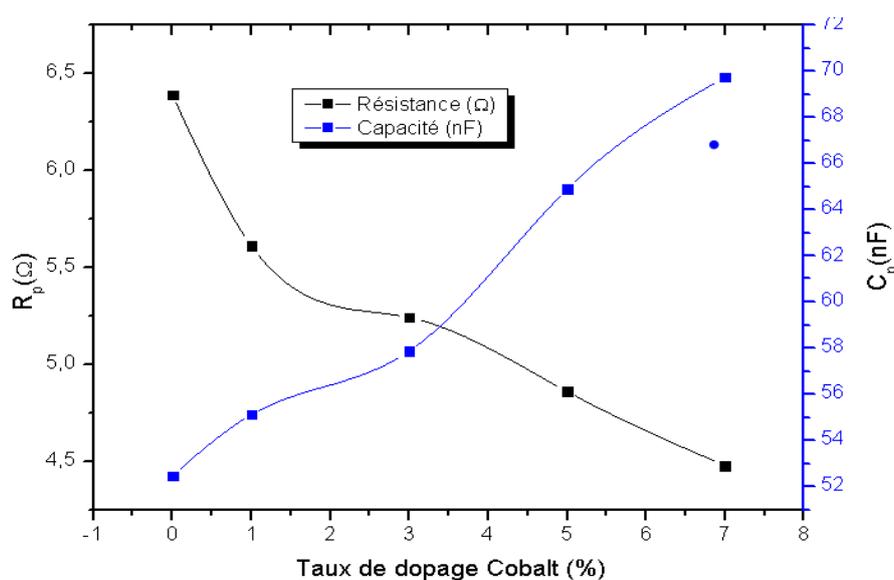


Figure IV. 9: Variation de la capacité et de la résistance du α -MnO₂ en fonction du taux de dopage en Co.

A partir du tableau (IV.4) et de la figure (IV.9), on remarque que la capacité C_p augmente tout en augmentant le taux de dopage en Co et atteint une valeur de 66.95 nF pour un taux de dopage de 7% par contre la résistance (R_p) diminue de 6.39 Ω à 4.71 Ω . Ce décalage est également dû à l'introduction d'ions cobalt dans le réseau α -MnO₂, qui induit une variation de la taille des particules et introduit par conséquent davantage des joints de grains dans les échantillons.

IV.2 Dioxyde de manganèse dopé au cadmium (α -MnO₂ :%Cd)

IV.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La figure IV.10 montre les diffractogrammes des poudres de MnO₂ non dopée et dopées au Cadmium après calcination dans un four à moufle à 400°C pendant 8 heures.

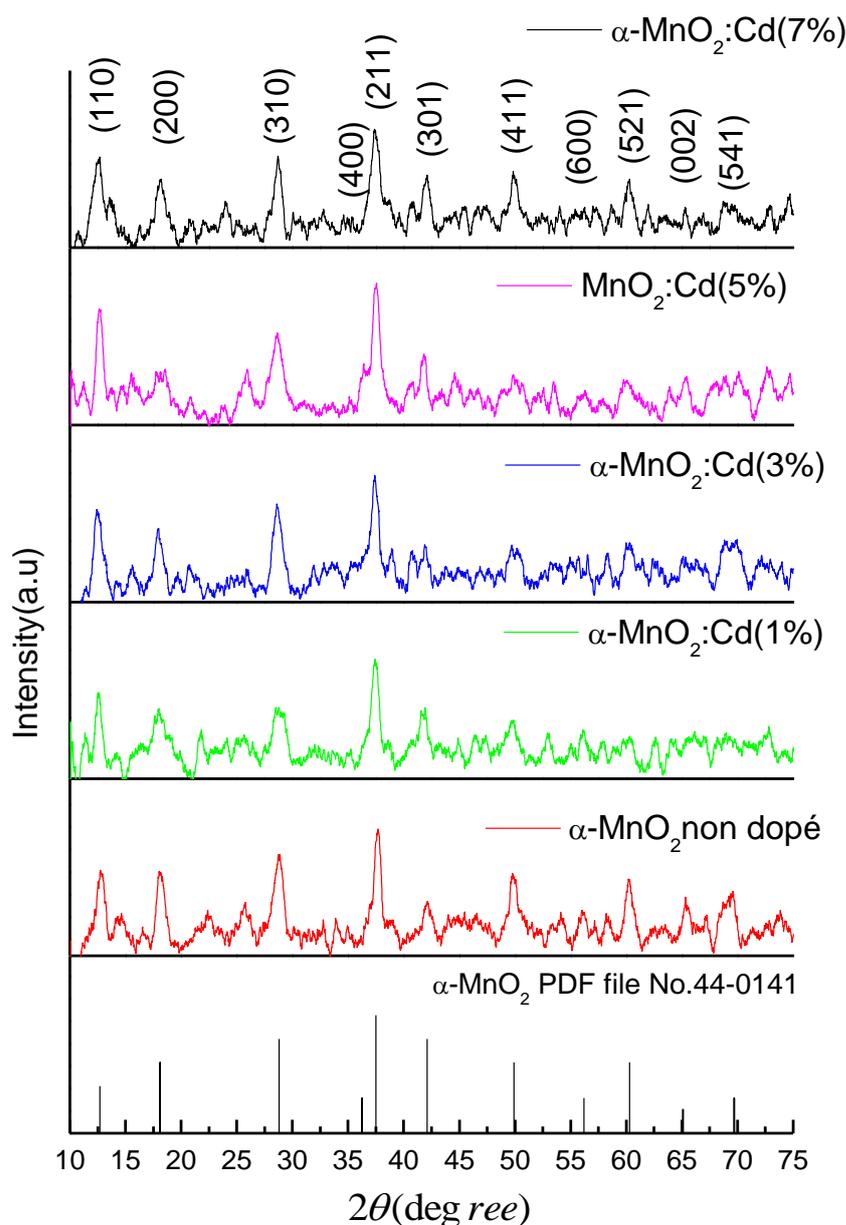


Figure IV. 10: Diffractogrammes des poudres de MnO_2 non dopée et dopées au cadmium recuites à 400°C .

On remarque que tous les pics de diffraction correspondent à la structure tétragonal de la phase allotropique $\alpha\text{-MnO}_2$, et aucun autre pic correspond à l'impureté de cadmium ou oxydes de cadmium a été enregistré. Cela confirme l'incorporation substitutionnels des ions de cadmium (Cd^{+2}) dans les sites de Mn^{+2} . Tous les films bien orientés préférentiellement suivant le plan (211) qui est situé à $2\theta = 37,38^\circ$. L'intensité des pics de diffraction est légèrement diminuée avec l'augmentation de la teneur en Cd, ce qui indique que la cristallinité du film est détériorée. Ceci est dû à la formation des contraintes par

l'incorporation substitutionnels des ions Cd^{+2} dans les sites de Mn^{+2} . Ces résultats ont déjà été confirmés par plusieurs auteurs [79-80].

La méthode d'analyse a été utilisée pour calculer les paramètres de maille de réseau; où le d_{hkl} la distance inter-réticulaire est régie par la loi bien connue [82] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+\frac{a^2}{c^2}l^2}} \quad \text{IV.9}$$

D'où : $a = b = 9.818 \text{ \AA}$ et $c = 2.841 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont en bon accord avec la fiche (JCPDS 44-0141).

En appliquant la relation de Scherrer [81], nous avons pu déterminer les différentes tailles moyennes des cristallites qui forment la couche mince de $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopé et dopé au cadmium pour le pic le plus intense (211). Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.5.

Le tableau ci-dessous, résume les valeurs du paramètre de maille, de la distance interréticulaires, de la largeur à mi-hauteur et des tailles des grains moyens pour différents taux de dopages en Cd. On trouve que la taille des cristallites des échantillons était de l'ordre de 10.95-12.85 nm, et que le paramètre de maille varie dans un intervalle compris entre $a = (9.818\text{-}10.07 \text{ \AA})$ et $c = (2.840 - 2.866 \text{ \AA})$.

Dans le cas d'un dopage léger en Cd (1 %), On remarque une réduction dans la taille moyenne enregistré par rapport à celle de l'échantillon $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopé. Cette réduction peut être due à l'incorporation des ions Co^{2+} qui provoque une distorsion dans le réseau cristallin des films de $\alpha\text{-MnO}_2$, d'une part, et d'autre part, une diminution du taux de nucléation accompagnée d'une diminution du taux de croissance. Alors que, pour un dopage en cadmium supérieur à (3%), la taille moyenne des cristallites est nettement supérieure à celle de l'échantillon non dopé. Cette augmentation est probablement causée par la substitution des ions Co^{2+} sur la surface du réseau de MnO_2 .

Tableau IV. 5: Propriétés structurales de α -MnO₂ pure et dopés Cd.

| Echantillon | (h k l) | 2 θ | $d_{hkl}(\text{Å})$ | Paramètres de maille | | Largeur à mi-hauteur $\beta(^{\circ})$ | Taille des grains D (nm) |
|--------------------------------------|---------|------------|---------------------|----------------------|------|--|--------------------------|
| | | | | a(Å) | c(Å) | | |
| α -MnO ₂ non dopé | (211) | 37.73 | 2.38 | 9.82 | 2.84 | 0.68 | 11.66 |
| α -MnO ₂ : Cd (1%) | (211) | 37.42 | 2.40 | 9.93 | 2.86 | 0.73 | 10.97 |
| α -MnO ₂ : Cd (3%) | (211) | 37.40 | 2.40 | 10.07 | 2.84 | 0.68 | 11.76 |
| α -MnO ₂ : Cd (5%) | (211) | 37.56 | 2.39 | 9.88 | 2.85 | 0.66 | 12.10 |
| α -MnO ₂ : Cd (7%) | (211) | 37.38 | 2.40 | 9.86 | 2.86 | 0.62 | 13.02 |

IV.2.2 Analyse par Spectroscopie Ultraviolet –Visible

Les spectres UV-Visible des films de α -MnO₂ non dopé et dopés au Cd ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 900 nm. La figure IV.11 montre les spectres de transmission optique des couches minces de α -MnO₂ non dopées et dopées au cadmium.

Nous remarquons un décalage des spectres de transmittance vers le domaine du visible (350-900 nm) et la diminution de la transmittance de 86% pour (α -MnO₂ pure) jusqu'à 72% pour α -MnO₂ dopés. Ces phénomènes dépendent de l'augmentation du taux de dopant Cd.

Selon la littérature [86] les résultats d'UV-visible montrent un décalage des spectres vers le domaine visible. Ce décalage est la conséquence de l'introduction du Cd comme dopant.

La particule de Cadmium absorbe la lumière UV et interdit la pénétration dans le α -MnO₂, ou le niveau d'énergie du Cd²⁺ / Cd⁺ est au-dessous du bord de la bande de conduction du α -MnO₂.

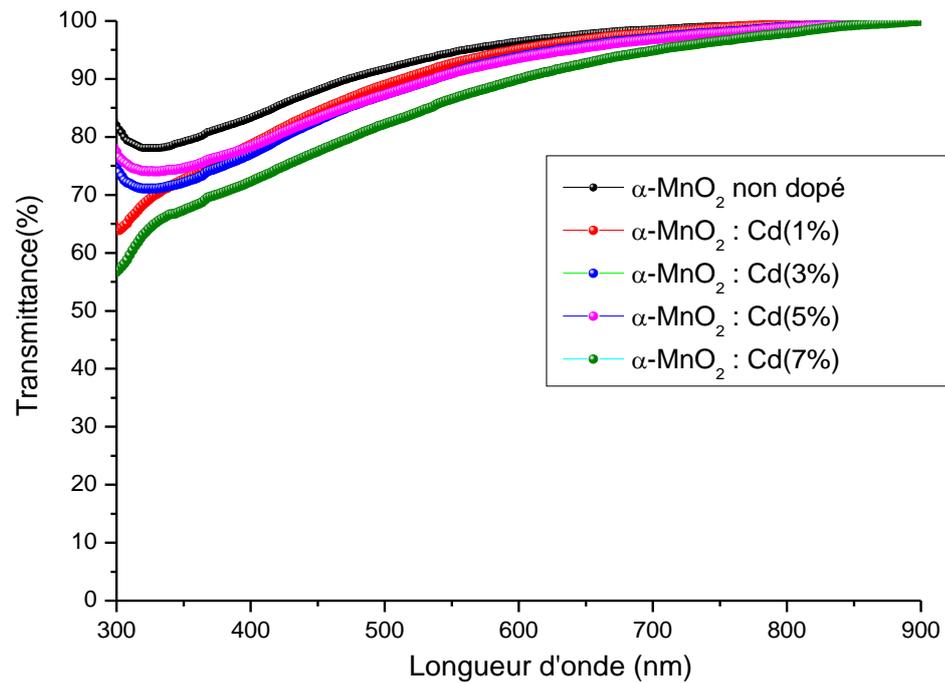


Figure IV. 11: Spectres de transmittance des films $\alpha\text{-MnO}_2$ pur et dopés Cd.

IV.2.2.1 Calcul des paramètres optiques :

a-Détermination du gap optique des films

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

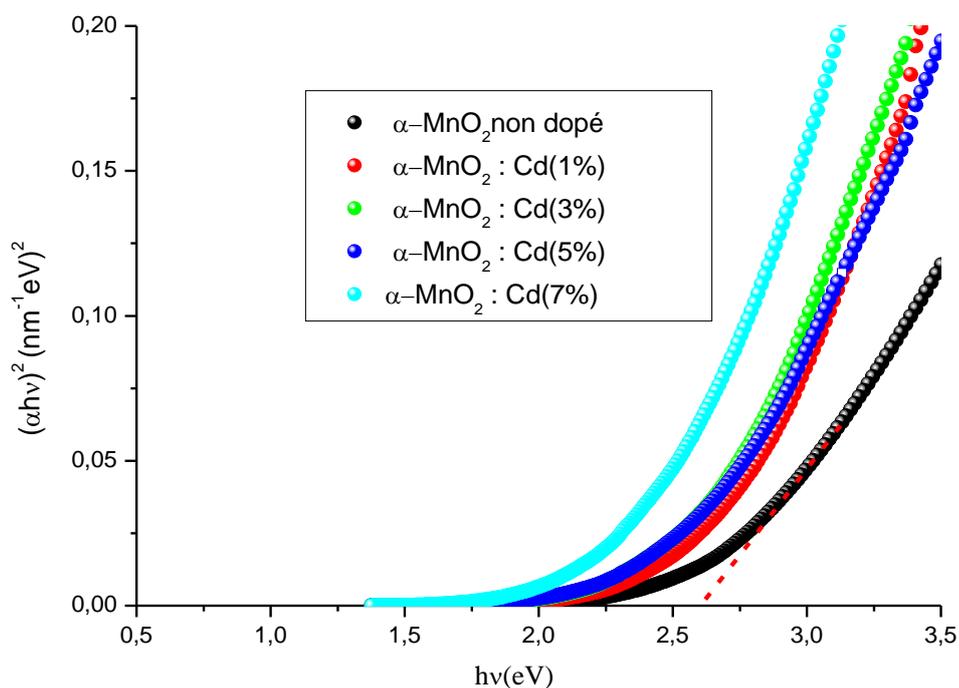


Figure IV. 12: Evolution de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de $\alpha\text{-MnO}_2$ pour différents dopages en Cd.

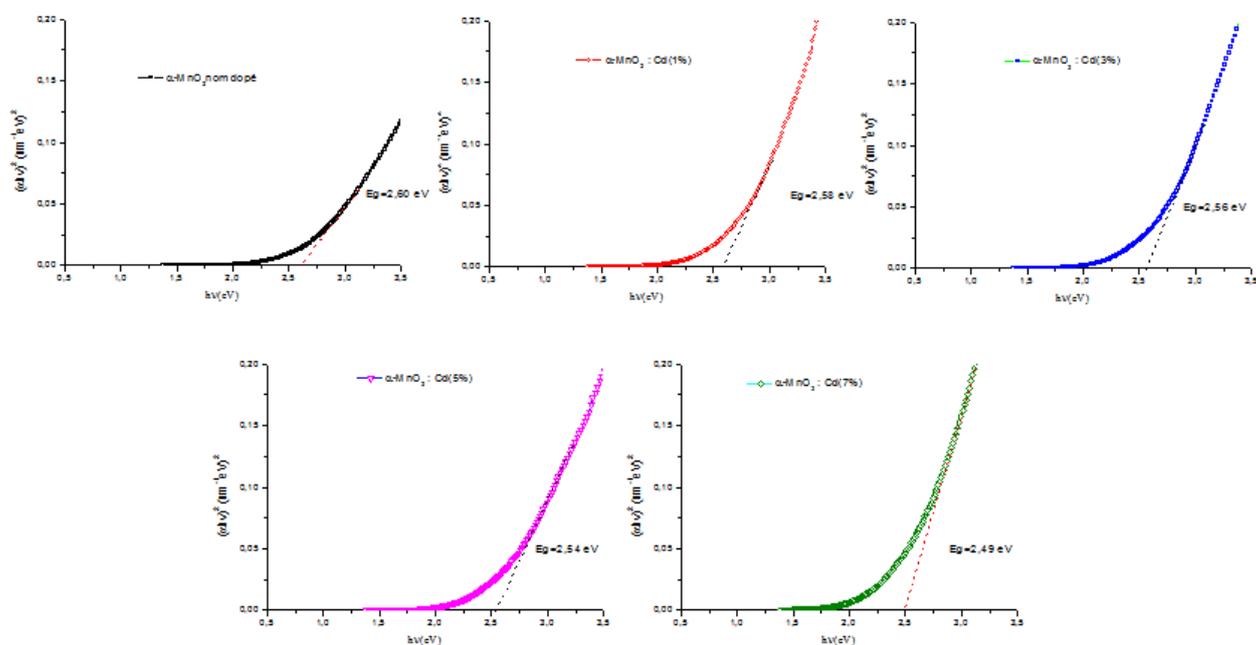


Figure IV. 13: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$.

De même, on a procédé à la détermination de tous les gaps optiques de nos échantillons élaborés à différents taux de dopage en cadmium. Toutes ces valeurs ont été rassemblées dans le tableau (IV. 6).

Tableau IV. 6 : Valeurs du gap optique du MnO₂ pour différents dopages en Cd.

| Echantillon | Gap optique (eV) |
|-------------------------------------|------------------|
| α -MnO ₂ non dopé | 2,60 |
| α -MnO ₂ : Cd1% | 2,58 |
| α -MnO ₂ : Cd3% | 2,56 |
| α -MnO ₂ : Cd5% | 2,54 |
| α -MnO ₂ : Cd7% | 2,49 |

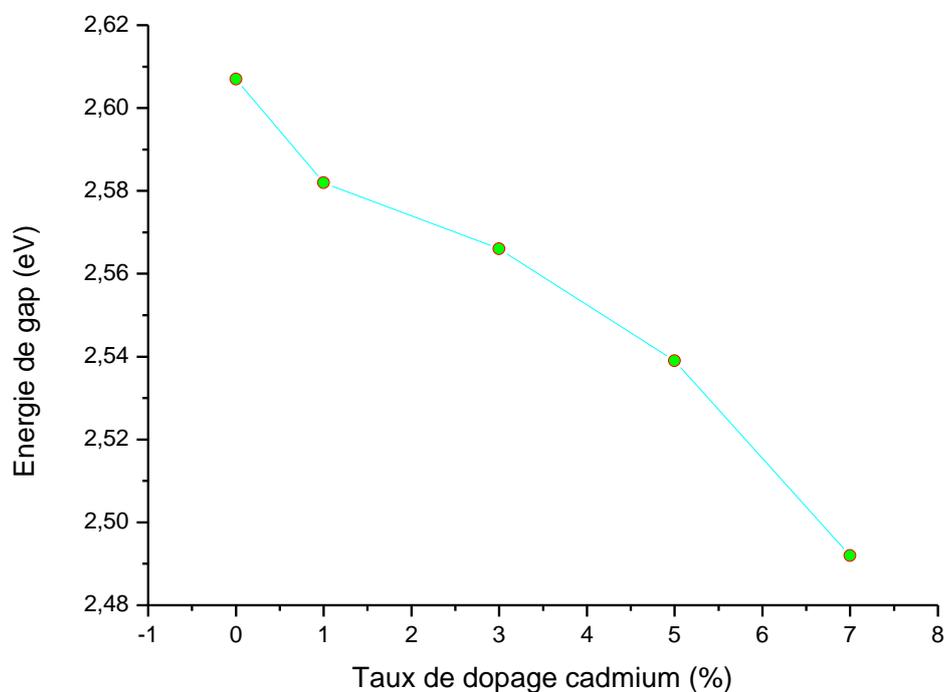


Figure IV. 14: L'évolution des valeurs d'Énergie de gap pour les films élaborés en fonction du taux dopage en cadmium.

D'après la figure IV.14, on constate que la valeur du gap optique des couches α -MnO₂ diminue avec l'augmentation du taux de dopage de 2.60 eV pour le non dopé jusqu'à 2.49 eV pour l'échantillons dopé à 7%, cela est dû essentiellement aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté et à l'augmentation de la concentration des électrons libres.

b- Détermination de l'indice de réfraction et la porosité

Les résultats obtenus pour la porosité et l'indice de réfraction de nos films à différents taux de dopage sont donnés dans le tableau IV.7.

| Taux de dopage en Cd (%) | n | P(%) |
|--------------------------|------|-------|
| 0 | 2.31 | 18.85 |
| 1 | 2.33 | 17.38 |
| 3 | 2.34 | 16.43 |
| 5 | 2.36 | 14.82 |
| 7 | 2.39 | 11.98 |

Tableau IV. 7 : Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du taux de dopage en cadmium.

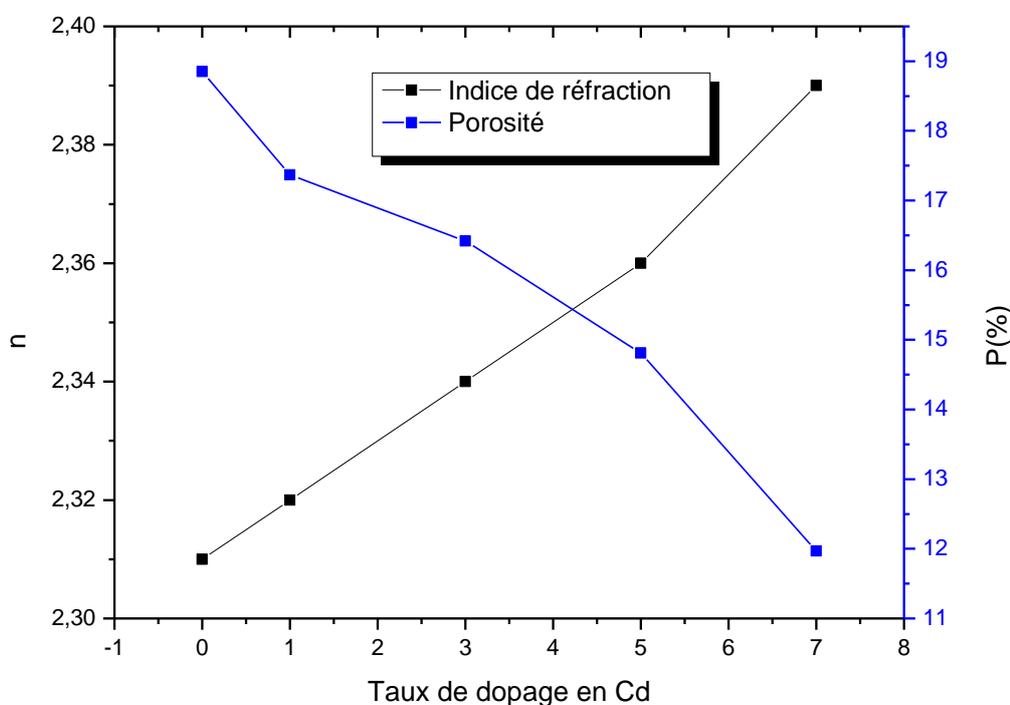


Figure IV. 15: L'évolution des valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du Taux de dopage en cadmium.

Selon la littérature [88], la variation de l'indice de réfraction en fonction de taux dopage montre que la valeur de l'indice de réfraction augmente de 2.31 (α -MnO₂ non dopé) à 2.39 (7% Cd) avec le taux de dopage, la porosité du films diminue de 18.85 (α -MnO₂ non dopé) à 11.98 (α -MnO₂ : Cd7%). Cela s'explique par la cristallisation et la densification du matériau par l'ajout du cadmium.

IV.2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Afin d'étudier l'influence du dopage au cadmium sur les propriétés vibratoires de dioxyde de Manganèse α -MnO₂, des caractérisations utilisant un spectromètre Alpha Bruker FTIR ont été réalisées. La Figure IV.16 montre les spectres de transmission FTIR des films de α -MnO₂ non dopé et dopés cadmium.

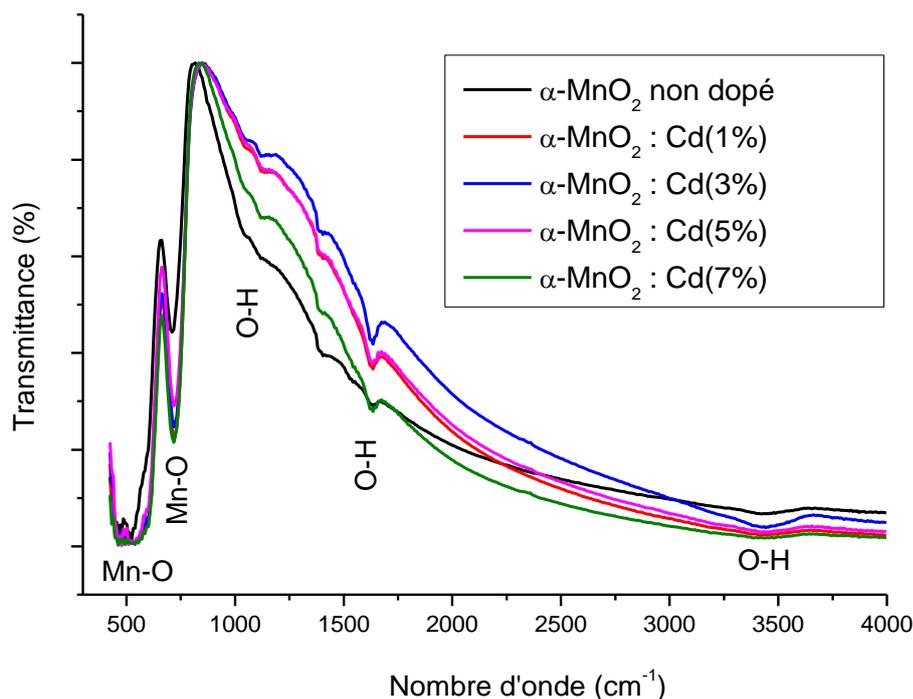


Figure IV. 16: Spectres infrarouges de films de α -MnO₂ non dopés et dopés au cadmium pour différents taux de dopage.

La figure IV.16 présente le spectre IR des films de α -MnO₂ non dopé et dopés au Cd à différents taux de dopage (1%, 3%, 5% et 7%), déposés par Dip-coating sur des substrats de silicium et calcinés à 400°C. Le spectre permet d'observer plusieurs bandes dont les deux premières sont situées à 518 cm⁻¹ et 713 cm⁻¹, qui correspondent à la vibration d'étirement de Mn-O dans les groupements octaédriques de MnO₂ [89]. Alors que la bande située à 1631 cm⁻¹ correspond à vibration d'étirement O-H dues à l'absorption d'eau [90]. Enfin la petite bande large à environ 3440 cm⁻¹ est aussi assignée à la vibration d'étirement O-H des traces d'eau absorbée [91].

Cela confirme que le produit préparé dans la synthèse en utilisant le procédé Sol-gel est une phase de α -MnO₂, ce qui est en accord avec les résultats d'analyse par diffraction des Rayons X et les résultats rapportés dans la littérature [89].

IV.2.4. Analyse par Microscope à force atomique (AFM)

Une étude qualitative des propriétés morphologiques des surfaces des films minces élaborés ont été analysées en utilisant la technique de Microscopie à Force Atomique (AFM). Les images AFM de l'observation morphologique de surface des films minces de α -MnO₂ non dopés et dopés au Cd (2,5 μ m \times 2,5 μ m), sont représentées sur la figure III.17.

Les grains sont généralement de taille nanométrique et de la géométrie sphérique. La caractérisation par AFM donne également la valeur de la rugosité de la surface des couches analysée. L'estimation de la rugosité révèle l'influence du dopage. Les valeurs de la rugosité des couches de α -MnO₂ non dopé, 1% et 3% Cd sont, 15.6, 41.7et 68.2nm respectivement.

La rugosité a tendance à augmenter lorsqu'on dope par le cadmium. Les grains deviennent de plus en plus dispersés du fait de la formation d'agglomérats avec une géométrie irrégulière.

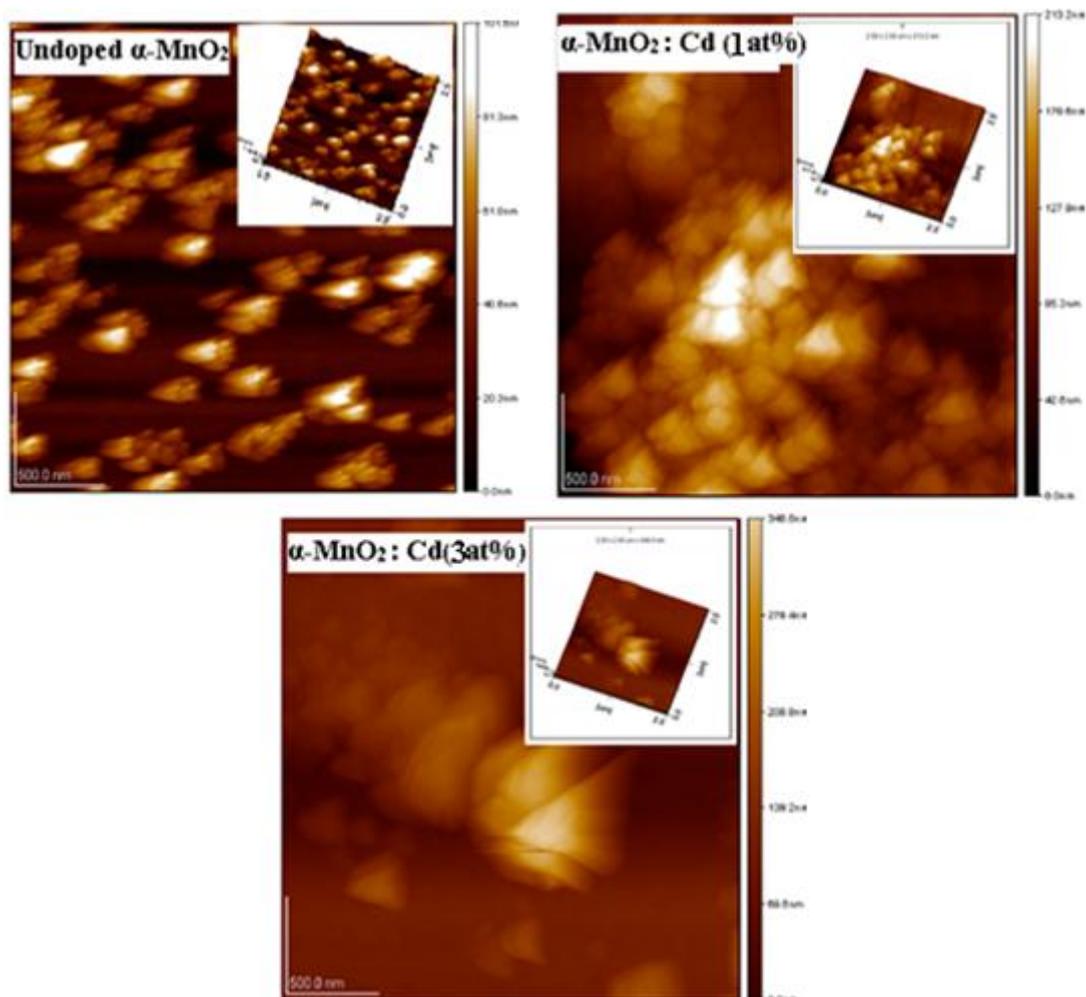


Figure IV. 17: Images AFM de surface ($2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$) des films minces de $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopé et dopés au cadmium pour différents taux de dopage.

IV.2.5. Analyse par Spectroscopie d'impédance complexe

La Figure IV.18 présente le diagramme de Nyquist des films minces de $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopé et dopés Cd, dont la fréquence varie de 75 kHz à 97 MHz à température ambiante. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent $R_p C_p$. La logique physique du système indique que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Les spectres Nyquist des films sont demi-cercles simples avec différents diamètres. Ces diamètres diminuent avec l'augmentation du taux de dopage au cobalt, qui indique que le dopage au cadmium réduit la résistivité électrique des films $\alpha\text{-MnO}_2$, mais la forme des arcs reste inchangée [93].

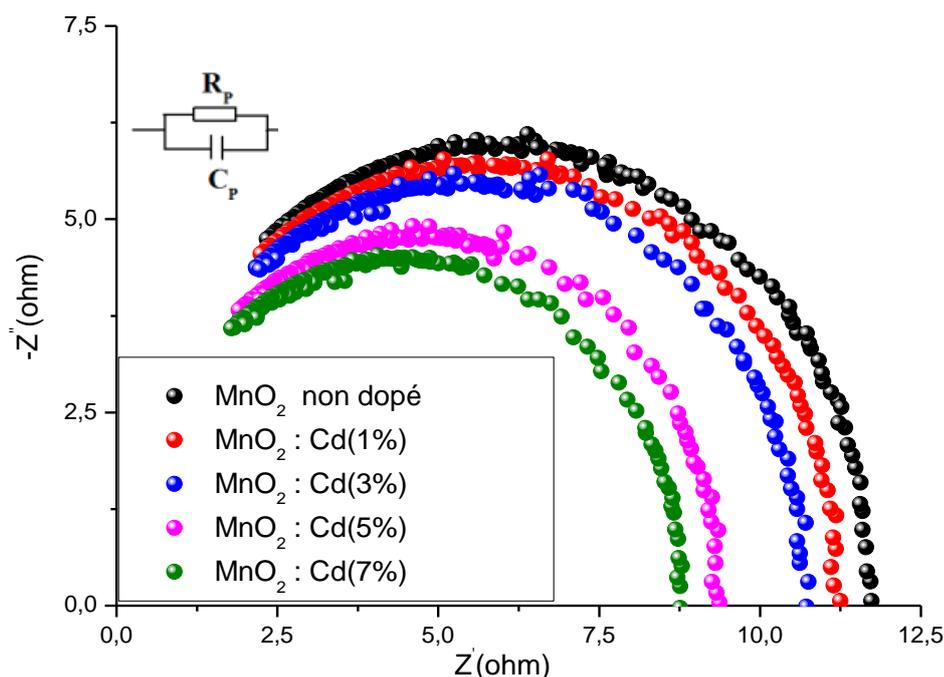


Figure IV. 18: Diagramme de Nyquist des films minces de α -MnO₂ non dopé et dopés Cd pour différents taux de dopage.

Les processus qui se produisent dans l'électrode sont modélisés par un circuit électrique équivalent. La logique physique du système indique que les processus électriques sont connectés en parallèle. La capacité C_p des couches minces a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$C_p = \frac{1}{2\pi f_{max} R_p} \quad \text{IV.10}$$

Où :

f_{max} : Fréquence maximale(Hz) ;

R_p : Résistance parallèle (Ω).

La variation de la résistance et de la capacité en fonction du taux de dopage en cadmium est indiquée dans le tableau IV.8 et schématisé sur la Figure IV.19.

Tableau IV. 8: Variation de la résistance et la capacité des couches minces α -MnO₂ en fonction de taux de dopage en cadmium.

| Echantillons | f (KHz) | R_p (Ω) | C_p (nF) |
|-------------------------------------|-----------|--------------------|------------|
| α -MnO ₂ non dopé | 475 | 6,38 | 52,47 |
| α -MnO ₂ :1%Cd | 515 | 5,60 | 55,12 |
| α -MnO ₂ :3%Cd | 525 | 5,24 | 57,87 |
| α -MnO ₂ :5%Cd | 505 | 4,85 | 64,89 |
| α -MnO ₂ :7%Cd | 510 | 4,47 | 69,74 |

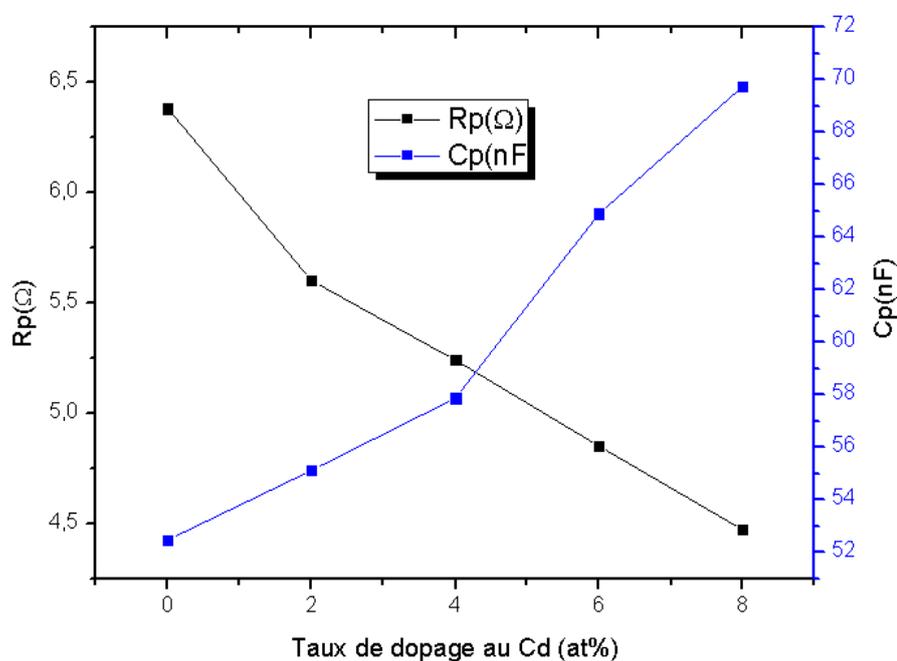


Figure IV. 19: Variation de la capacité et de la résistance du α -MnO₂ en fonction du taux de dopage en Cd.

A partir du tableau (IV.8) et de la figure (IV.19), on remarque que la capacité C_p augmente tout en augmentant le taux de dopage en Cd et atteint une valeur de 69.74 nF pour un taux de dopage de 7% par contre la résistance R_p diminue de 6.38 Ω à 4.47 Ω . Ce décalage est également dû à l'introduction d'ions cadmium dans le réseau α -MnO₂, qui induit une variation de la taille des particules et introduit par conséquent davantage de joints de grains dans les échantillons.

IV.3. Etude comparative

Ce travail de thèse de doctorat aborde maintenant une étude comparative des différents échantillons préparés, dans le but d'améliorer leurs propriétés physiques. Dans cette partie, nous avons élaboré des couches minces de $\alpha\text{-MnO}_2$ dopées par deux métaux de transition (Co, Cd) avec un niveau de dopage de 7% dans le but de tirer un avantage de l'amélioration de leurs propriétés optiques et électriques. Nous avons choisi un taux de dopage de 7%, car un taux de dopage supérieur modifie la structure du matériau et par conséquent les propriétés optoélectriques. Signalant ici que le fait de changer la nature du dopant, joue un rôle important dans la modification des propriétés physiques du matériau.

IV.3.1 Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

Dans la figure IV.20, la DRX montre les diffractogrammes des poudres de $\alpha\text{-MnO}_2$ non dopées et dopées (Co et Cd) après calcination dans un four à moufle à 400°C pendant 8 heures.

Les diagrammes XRD obtenus sont assez similaires, ce qui indique clairement que le $\alpha\text{-MnO}_2$ ne change pas de phase cristalline avec tous les dopants.

Nous observons en plus l'apparition d'un autre pic correspondant à l'impureté de cobalt ou oxydes de cobalt a été enregistré aux plans (400) et aucun autre pic ne correspond à l'impureté de cadmium ou oxydes de cadmium a été enregistré. Tous les films bien orientés préférentiellement suivant le plan (211).

Nous remarquons une augmentation de taille des grains de 11.66 pour ($\alpha\text{-MnO}_2$ pure) jusqu'à 13.02 pour $\alpha\text{-MnO}_2$ dopés.

On remarque que la taille des grains de $\alpha\text{-MnO}_2$: Cd est plus important à celui de $\alpha\text{-MnO}_2$: Co

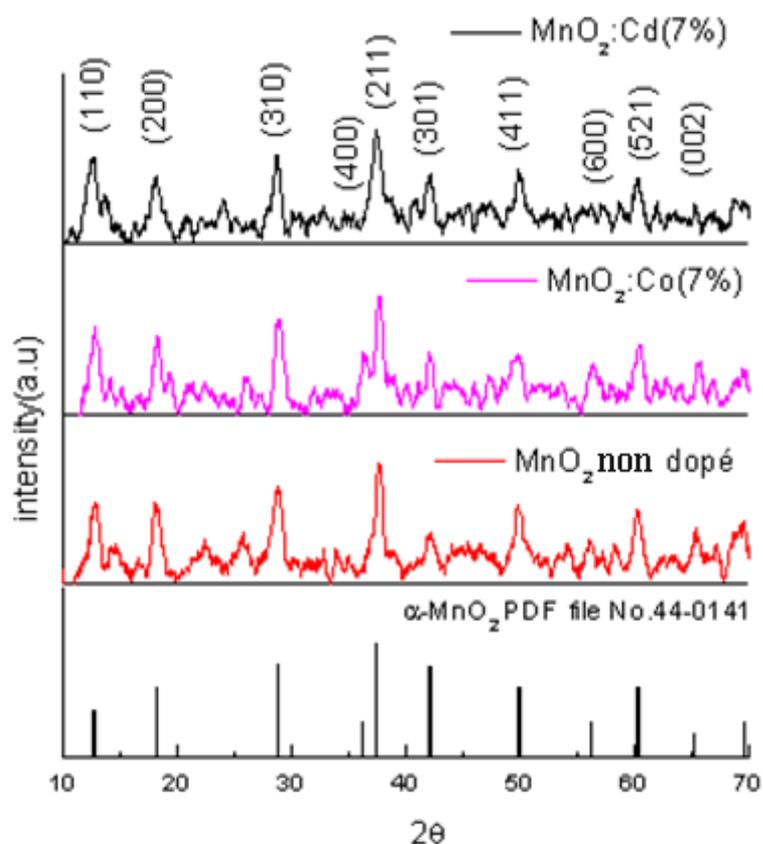


Figure IV. 20: Spectres de diffraction de rayons X de α -MnO₂ non dopé et dopés 7% (Co et Cd).

| Echantillon | (h k l) | 2θ | d _{hkl} (Å) | Paramètres de maille | | Largeur à mi-hauteur β(°) | Taille des grains D (nm) |
|-----------------------------|---------|-------|----------------------|----------------------|-------|---------------------------|--------------------------|
| | | | | a(Å) | c(Å) | | |
| α-MnO ₂ non dopé | (211) | 37.73 | 2.382 | 9.818 | 2.841 | 0.681 | 11.66 |
| α-MnO ₂ : Co | (211) | 37.68 | 2.385 | 9.788 | 2.844 | 0.654 | 12.52 |
| α-MnO ₂ : Cd | (211) | 37.38 | 2.403 | 9.864 | 2.866 | 0.618 | 13.02 |

Tableau IV. 9: Paramètres structuraux de α -MnO₂ non dopé et dopés 7% (Co et Cd).

IV.3.2 Analyse par Spectroscopie Ultraviolet –Visible

Dans cette technique, les spectres UV-Visible des films de α -MnO₂ non dopé et dopés cobalt et cadmium ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 900 nm. La figure IV.21 montre les spectres de transmission optique de tous les échantillons.

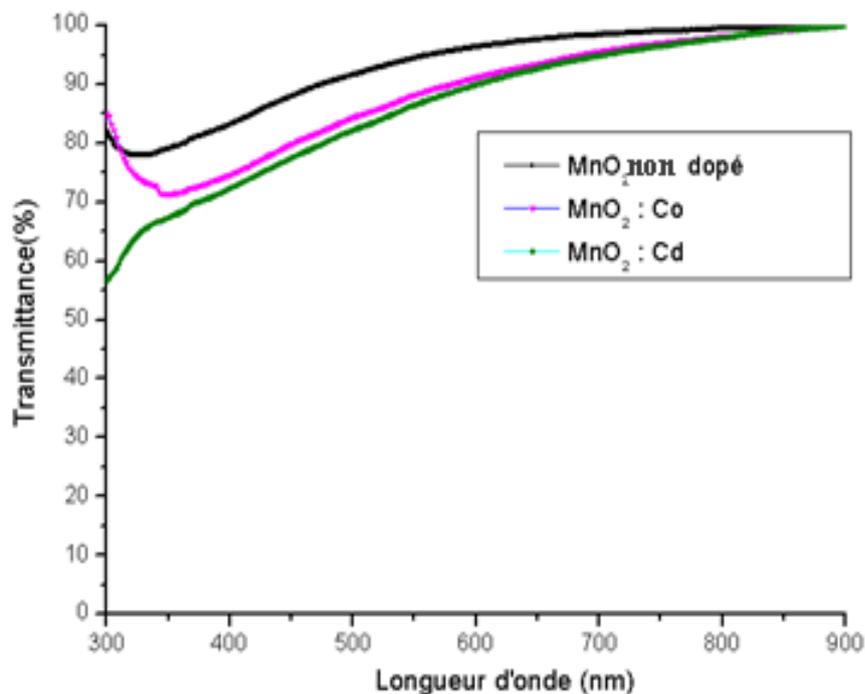


Figure IV. 21: Spectres UV-Visible des films de α -MnO₂ non dopé et dopés 7% avec un métal de transition (Co et Cd).

Nous remarquons un décalage des spectres de transmittance vers le domaine du visible (350-900 nm) et la diminution de la transmittance de 72% pour (α -MnO₂ : Co) jusqu'à 68% pour (α -MnO₂ : Cd).

L'introduction de dopants dans le α -MnO₂ entraîne une diminution de la transmittance optique. Cette diminution étant attribuée à une augmentation des effets de diffusion.

La figure IV.22 montre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)^2$ de dioxyde de manganèse non dopé et dopés cobalt et cadmium.

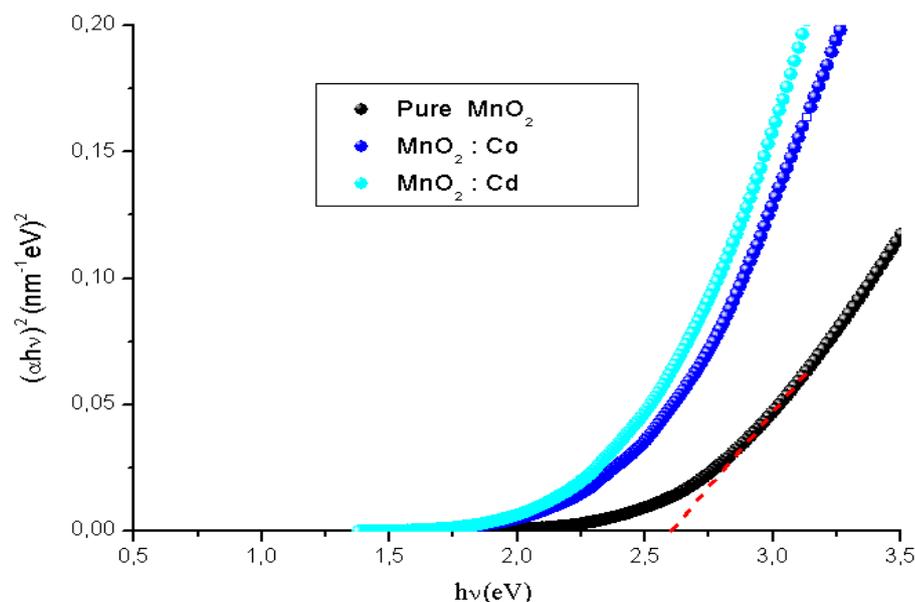


Figure IV. 22: Evolution de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de α -MnO₂ non dopé et dopés 7% avec un métal de transition (Co et Cd).

De même, on a procédé à la détermination de tous les gaps optiques de nos échantillons élaborés à différentes dopant. Toutes ces valeurs ont été rassemblées dans le tableau (IV.10).

| Echantillon | Gap optique (eV) |
|-------------------------------------|------------------|
| α -MnO ₂ non dopé | 2,60 |
| α -MnO ₂ : Co | 2,51 |
| α -MnO ₂ : Cd | 2,46 |

Tableau IV. 10: Valeurs du gap optique des films de α -MnO₂ non dopé et dopés 7% avec un métal de transition (Co et Cd).

D'après le tableau IV.10, on constate que la valeur du gap optique des couches α -MnO₂ diminue avec nature du dopant de 2.51 eV pour (α -MnO₂ : Co) jusqu'à 2.46 eV pour l'échantillon (α -MnO₂ : Cd) cela est dû essentiellement aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté et à l'augmentation de la concentration des électrons libres.

IV.3.3. Analyse par Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les fréquences de vibration dans l'infrarouge sont nécessaires pour la détermination des structures cristallines. Afin d'étudier l'influence du dopage des différents métaux de transition sur les propriétés vibrationnels, des mesures avec un spectromètre Alpha Bruker FTIR ont été réalisées. La figure IV.23 montre les spectres de transmission FTIR des films de α -MnO₂ non dopé et dopés cobalt et cadmium.

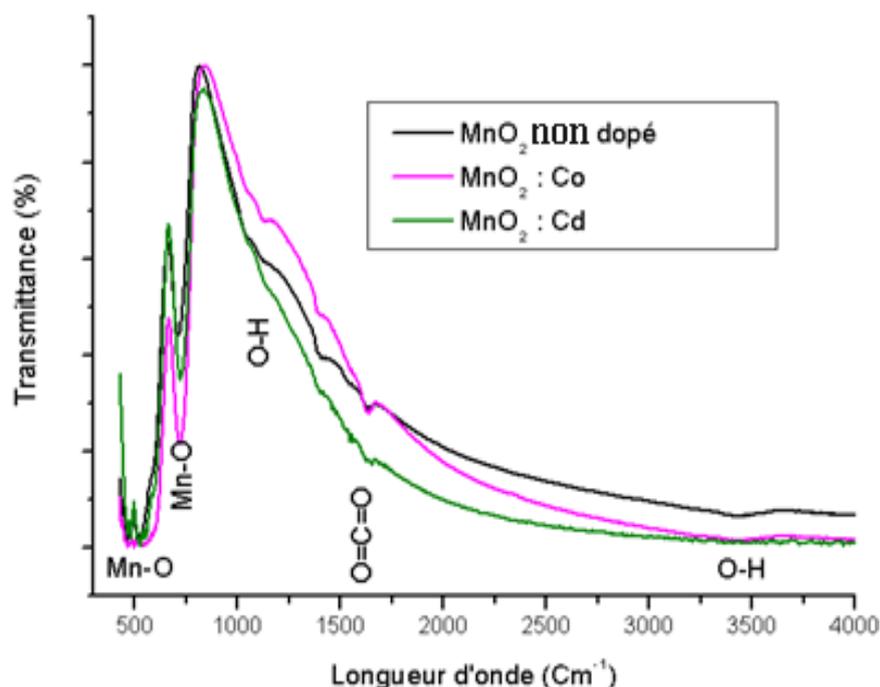


Figure IV. 23: Spectres FTIR des films de α - MnO_2 non dopé et dopés 7% (Co et Cd).

La figure IV.23 présente des spectres IR des films de α - MnO_2 non dopé et dopés 7% (Co et Cd), déposés par Dip-coating sur des substrats de silicium et calcinés à 400°C . Les spectres des films de α - MnO_2 : Co et α - MnO_2 : Cd ont des mêmes bandes de liaison.

Cela confirme que le produit préparé dans la synthèse en utilisant le procédé Sol-gel est une phase de α - MnO_2 , ce qui est en accord avec les résultats d'analyse par diffraction des Rayons X.

IV.3.4. Analyse par Spectroscopie d'impédance

La Figure IV.24 présente le Diagramme de Nyquist des films minces de α - MnO_2 non dopé et dopés 7% (Co et Cd), dont la fréquence varie de 75 kHz à 97 MHz à température ambiante. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent RpCp. La logique physique du système indique que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Les spectres Nyquist des films sont demi-cercles simples avec différents diamètres. Ces diamètres diminuent avec la nature du dopant, qui indique que le dopage réduit la résistivité électrique des films α - MnO_2 , mais la forme des arcs reste inchangée [93].

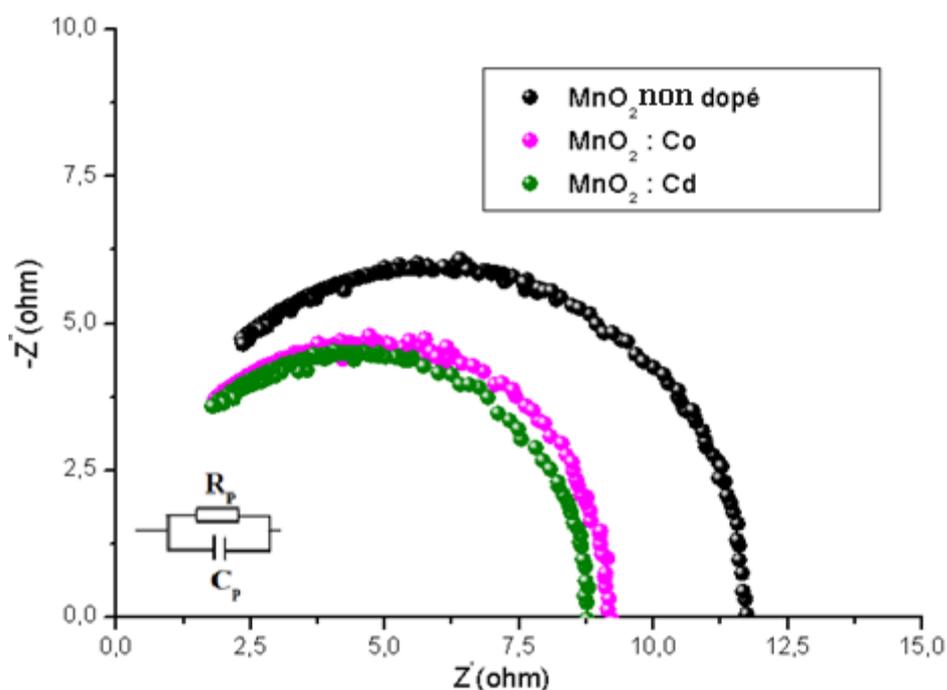


Figure IV. 24: Diagramme de Nyquist des films minces de α -MnO₂ non dopé et dopés Cd pour différents taux de dopage.

La variation de la résistance et de la capacité en fonction de la nature du dopant est indiquée dans le tableau IV.11 et schématisé sur la Figure IV.24.

| Echantillons | f (KHz) | R_p (Ω) | C_p (nF) |
|-------------------------------------|-----------|--------------------|------------|
| α -MnO ₂ non dopé | 475 | 6,38 | 52,47 |
| α -MnO ₂ : Co | 505 | 4,71 | 66,95 |
| α -MnO ₂ : Cd | 510 | 4,47 | 69,74 |

Tableau IV. 11: Variation de la résistance et la capacité des couches minces α -MnO₂ en fonction de la nature de dopant.

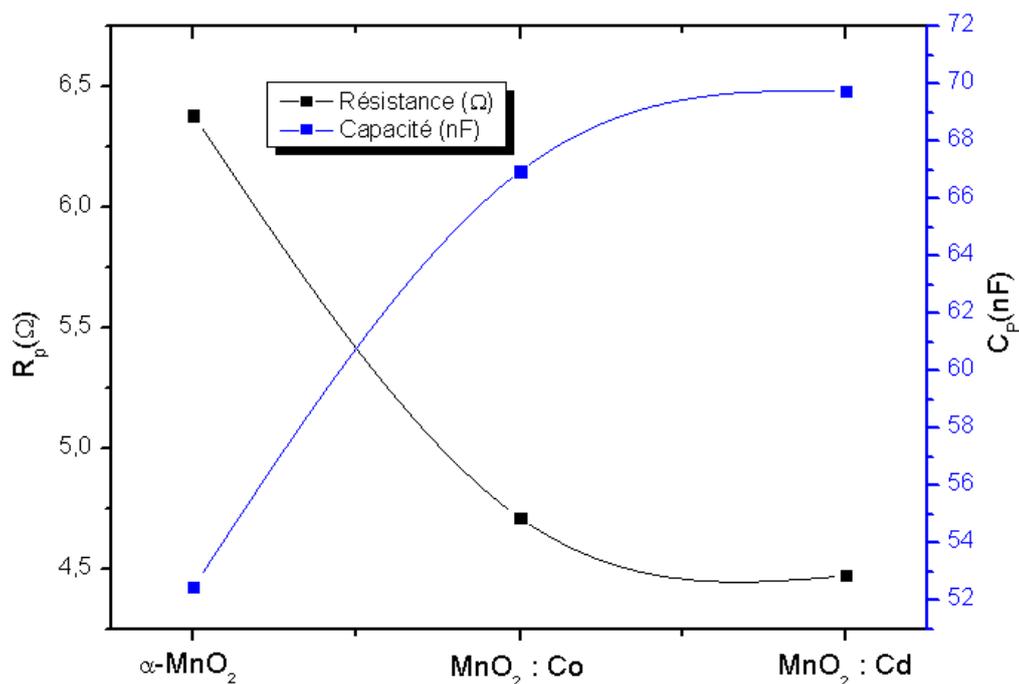


Figure IV. 25: Variation de la capacité et de la résistance du α -MnO₂ non dopé et dopés 7% (Co et Cd).

A partir du tableau (IV.11) et de la figure (IV.24), on remarque que la capacité C_p augmente avec le dopage et atteint une valeur de 69.74 nF pour α -MnO₂ : Cd et 66.95 nF pour α -MnO₂ : Co par contre la résistance R_p diminue et atteint une valeur de 4.47 Ω pour α -MnO₂ : Cd et 4.71 Ω pour α -MnO₂ :Co. Ce décalage est également dû à l'introduction d'ions dans le réseau α -MnO₂, qui induit une variation de la taille des particules et introduit par conséquent davantage des joints de grains dans les échantillons.

IV. Bibliographie du Chapitre IV

- [79] V. Balakumar, J. W. Ryu, H. Kim, R. Manivannan and Y. A. Son, *Ultrason. Sonochem.* 62, 104870 (2020).
- [80] M. Zahan and J. Podder, *Bangladesh J. Phys.* 27, 1 (2020).
- [81] Aegelter, M. A., Menning, M., Muller P., et Schmid H., Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-Gel, functionalcoatingobtained on glass by SolGel process ,*Rev. Verre*, vol. 6, 2000.
- [82] J. B. Goodenough, in *Progress in Solid State Chemistry*, ed. H. Reiss, Vol. 5 (Pergamon Press, Oxford, 1971), pp. 145–399.
- [83] K. V. Madhuri, *J. Mater. Sci. Eng.* 7, 41 (2018).
- [84] B. Yahmadi, O. Kamoun, B. Alhalaili, S. Alleg, R. Vidu and N. K. Turki, *Nanomaterials* 10, 1507 (2020).
- [85] Z. N. Kayani, I. Shah, S. Riaz and S. Naseem, *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* 28, 5953 (2017).
- [86] M. Kabir, M. M. Ali, M. A. Kaiyum and M. S. Rahman, *J. Phys. Commun.* 3, 105007 (2019).
- [87] P.C.A. Brito, D.A.A. Santos, J.G.S. Duque, M.A. Macêdo, *Physica B* 405 (2010) 1821-1825
- [88] R. Shyam, M. S. Rathore, A. Vinod, A. Das, P. Dobbidi, F. Singh and S. R. Nelamarri, *Appl. Phys. A* 126, 1 (2020).
- [89] H. Wang, Z. Lu, D. Qian, Y. Li and W. Zhang, *Nanotechnology* 18, 115616 (2007).
- [90] Y. Yang, X. Huang, Y. Yang, C. Wu, B. Lei, Q. Peng and G. Wang, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14, 3673 (2019).
- [91] N. Tang, X. Tian, C. Yang, Z. Pi and Q. Han, *J. Phys. Chem. Solids* 71, 258 (2010).
- [92] Barsoukov, E., Macdonald, JR., eds. *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications*. 2nd ed. New York: JohnWiley& Sons; (2005).
- [93] D. Naveena, T. Logu, R. Dhanaba, K. Sethuraman and A. C. Bose, *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* 30, 561 (2019).

CONCLUSION

GENERAL

CONCLUSION GENERALE

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

Il existe des méthodes variées pour réaliser des dépôts des couches de MnO_2 non dopées et dopées Co et Cd, parmi les méthodes qu'on a utilisé dans ce travail, la technique Sol-gel de « Dip-coating ».

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

Le taux d'humidité relative dans l'enceinte de trempage - tirage des substrats est apparu comme étant un paramètre très important pour l'état final des films. Il est estimé dans nos travaux à 35 %.

Ce travail a été consacré à l'effet du dopage par Co et Cd sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de MnO_2 , recuites à une température de 400°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 microscope à force atomique (AFM) et la spectroscopie de l'impédance complexe.

Notre étude fait ressortir les résultats suivants : L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que tous les films déposés sont polycristallins correspondant à la phase tétragonale de l' $\alpha\text{-MnO}_2$, Avec une orientation préférentielle selon le plan (211). De plus, il a été observé que le faible dopage en Co^{2+} conduit à une réduction de la taille moyenne des cristallites des films de $\alpha\text{-MnO}_2$ dopés, alors qu'avec un niveau de dopage élevé en $\text{Co}^{2+} > 3\%$, la taille moyenne devient plus grande que celle des films non dopés.

L'analyse des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde montre que le $\text{MnO}_2 : \text{Co}$ est un matériau semi-conducteur à gap optique qui varie de 2.6 eV pour le MnO_2 non dopé à 2.51 eV pour le MnO_2 dopé 7% en cobalt et 2.46 eV pour le MnO_2 dopé 7% en cadmium.

Les spectres FTIR montrent la présence de liaisons Mn-O confirmant ainsi, la formation du dioxyde de manganèse. Par des observations AFM, il a été confirmé que la rugosité de la

surface des films α -MnO₂ dopés au Cobalt semble être significativement dépendante du taux de dopage en Co²⁺.

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 MnO₂ pour chaque dopage est un circuit RC en parallèle.

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations sont envisageables prochainement telles que : L'Effet Hall, La Spectroscopie Raman, Le Microscope électronique à balayage (MEB), La Calorimétrie différentielle à balayage (DSC), et la Proféométrie (mesure d'épaisseur des films).

Résumé

Considéré comme l'oxyde le plus stable sur une large plage de température et de pression, le dioxyde de manganèse (α -MnO₂) attire beaucoup d'attention pour de multiples applications technologiques et industrielles. Dans ce cadre, ces travaux se sont consacrés au développement des couches minces de dioxyde de manganèse (α -MnO₂) pur et dopées au cobalt et au cadmium, avec différentes taux de dopage (1%, 3%, 5% et 7%). La méthode Sol-gel a été employée pour la préparation des solutions, tandis que les couches ont été déposées sur substrat en pyrex et en silicium à l'aide de la technique Dip-coating. Les caractérisations structurales, morphologiques et optiques des couches minces de α -MnO₂ ainsi élaboré ont été réalisées par diffractométrie de rayons-X (DRX), spectroscopie infrarouge (IR), spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie d'impédance complexe (IC) et la microscopie à force atomique (AFM) pour les deux dopants.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que tous les films déposés sont polycristallins correspondant à la phase tétragonale de l' α -MnO₂. L'analyse des spectres de transmission montre que le α -MnO₂ est un matériau semi-conducteur à gap optique qui varie de (2.6-2.51) eV pour le Co, et de (2.6- 2.49) eV pour le Cd. Les spectres FTIR montrent la présence de liaisons Mn-O confirmant ainsi, la formation du dioxyde de manganèse. Par des observations AFM, il a été confirmé que la rugosité de la surface des films α -MnO₂ dopés semble être significativement dépendante du taux de dopage. La spectroscopie d'impédance complexe indique que le schéma équivalent des films de α -MnO₂ pour chaque dopage est un circuit RC en parallèle.

Mots clés : Dioxyde de manganèse, Semi-conducteur, Couche mince, Sol-gel, Dip-coating.

Abstract

Considered the most stable oxide over a wide temperature and pressure range, manganese dioxide (α -MnO₂) is attracting a lot of attention for multiple technological and industrial applications. In this context, this work was devoted to the development of thin layers of pure manganese dioxide (α -MnO₂) doped with cobalt and cadmium, with different doping rates (1%, 3%, 5% and 7%). The Sol-gel method was used for the preparation of the solutions, while the layers were deposited on a pyrex and silicon substrate using the dip-coating technique. The structural, morphological and optical characterizations of the thin layers of α -MnO₂ thus produced were carried out by X-ray diffractometry (XRD), infrared spectroscopy (IR), UV-Visible spectroscopy, complex impedance spectroscopy (IC) and atomic force microscopy (AFM) for the two dopants.

Analysis by X-ray diffraction (XRD) shows that all the deposited films are polycrystalline corresponding to the tetragonal phase of α -MnO₂. The analysis of the transmission spectra shows that α -MnO₂ is a semiconductor material with an optical gap which varies from (2.6-2.51) eV for Co, and from (2.6- 2.49) eV for Cd. The FTIR spectra show the presence of Mn-O bonds thus confirming the formation of manganese dioxide. By AFM observations, it was confirmed that the surface roughness of doped α -MnO₂ films appears to be significantly dependent on the doping rate. Complex impedance spectroscopy indicates that the equivalent diagram of α -MnO₂ films for each doping is a parallel RC circuit.

Keywords: Manganese dioxide, semi-conductor, Thin film, Sol-gel, Dip-coating.

ملخص

يعتبر ثاني أكسيد المنغنيز ($\alpha\text{-MnO}_2$) أكثر الأكاسيد استقرارا على نطاق واسع من درجات الحرارة والضغط، من بين مختلف الأطوار الصلبة لأكسيد المنغنيز، الكثير من الاهتمام للتطبيقات التكنولوجية والصناعية المتعددة .

في هذا السياق، تم تخصيص هذا العمل لتطوير طبقات رقيقة من ثاني أكسيد المنغنيز النقي ($\alpha\text{-MnO}_2$) مخدر بالكوبالت والكاميوم، بمعدلات تطعيمية مختلفة (1%، 3%، 5%، 7%)

تم استخدام طريقة سول-جل لتحضير المحاليل؛ حيث تم ترسيب الطبقات على ركيزة من زجاج البيركس والسيليسيوم باستخدام تقنية الطلاء بالغمس .

تم إجراء التوصيفات الهيكلية والمورفولوجية والبصرية للطبقات الرقيقة من ($\alpha\text{-MnO}_2$) على هذا النحو :

من خلال قياس حيود الأشعة السينية (XRD) ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR) ، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية، والتحليل الطيفي المعقد للمقاومة (IC) والفحص المجهرى (AFM) لكل المخدرات.

يوضح التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) أن جميع الأفلام المودعة متعددة البلورات رباعي الزوايا ل ($\alpha\text{-MnO}_2$).

يظهر تحليل أطياف الإرسال الضوئية كدالة للطول الموجي أن ($\alpha\text{-MnO}_2$) عبارة عن مادة شبه ناقل ذات فجوة بصرية تتراوح من 2.6 فولتا إلى 2.51 فولت من المخدر ب 7% من الكوبالت والى 2.46 المخدر ب 7% كادميوم.

تظهر أطياف FTIR وجود روابط (Mn-O) مما يؤكد تكوين ثاني أكسيد المنغنيز .

من خلال ملاحظات AFM، تم التأكيد على أن خشونة السطح لأفلام $\alpha\text{-MnO}_2$ المخدر بالكوبالت يبدو أنها تعتمد بشكل كبير على معدل المنشطات .

يشير التحليل الطيفي المعقدة إلى أن تأثير حدود الحبوب هو السائد في آلية التوصيل، وقد وجد أيضا أن الرسم التخطيطي المكافئ لأفلام $\alpha\text{-MnO}_2$ لكل منشطات هو دائرة RC موازية.

الكلمات المفتاحية: ثاني أكسيد المنغنيز، شبه الناقل، غشاء رقيق، سول-جل، طلاء بالغمس.