

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Ibn Khaldoun - Tiaret**



**Faculté des Sciences de la Matière**  
**Département de Physique**

**Mémoire**

*Présenté par*  
**SAADI Samia**

*Pour obtenir le diplôme de*  
**Master**

*Filière : Physique*  
*Spécialité : Nano physique*

*Thème :*

**Elaboration et Caractérisation des Films Minces d'Oxyde Spinelle  
 $MgCr_2O_4$  non Dopé et Dopés Ti en Utilisant la Technique  
Dip-coating**

**Soutenu le : 15/10/2020**

**Devant le jury :**

Pr. BOUAZA Amar  
Pr. KADARI Ahmed  
Pr. BENRABAH Bedhiaf  
Pr. BENHEBAL Hadj

Président  
Examineur  
Encadrant  
Co- Encadrant

**ANNEE UNIVERSITAIRE : 2019/2020**



*<< Certes, il y'a des travaux pénibles ; mais la joie de la réussite  
n'a-t-elle pas à compenser nos douleurs ? >>*

*Jean de la bruyère*

# Sommaire

<b>Remerciement</b>	I
<b>Dédicace</b>	II
<b>Liste des figures</b>	III
<b>Liste des tableaux</b>	VI

## Introduction Générale

Introduction	1
--------------	---

### Chapitre I : Etude bibliographique du $MgCr_2O_4$

I.1	Généralités sur les oxydes mixtes.....	4
I.2	Description de la structure spinelle.....	6
I.2.1	Historique.....	6
I.2.2	Les catégories de spinelles.....	7
I.2.3	Structure cristalline des spinelles.....	7
I.3	Matériaux $MgCr_2O_4$ .....	9
I.4	Dopage du $MgCr_2O_4$ .....	13
I.5	Présentation du titane.....	13
I.5.1	Propriétés du titane.....	13
I.5.2	Utilisation du titane.....	14
I.5.3	Effets du titane sur la santé.....	15
I.5.4	Structure du titane.....	15

### Chapitre II : Procédé sol-gel

II.1	Introduction.....	18
II.2	Procédé Sol-gel.....	18
II.2.1	Généralités.....	19
II.2.2	Principe.....	19
II.2.3	Chimie du procédé Sol-Gel.....	21
II.2.4	Les précurseurs.....	21
II.2.4.1	Voie inorganique ou.....	22
II.2.4.2	Voie métallo-organique ou polymérique.....	22
II.2.5	Synthèse du « sol ».....	22
II.2.6	Formation du « gel ».....	22
II.2.7	Séchage et traitement thermique.....	23
II.2.7.1	Séchage des couches minces.....	24
II.2.7.2	Traitement thermique des couches minces.....	25

II.2.8	Paramètres influençant la vitesse de réaction .....	25
II.2.8.1	La température.....	26
II.2.8.2	Le type et la concentration en alcoxyde .....	26
II.2.8.3	Le solvant.....	26
II.2.8.4	Le pH du sol (choix du catalyseur) .....	26
II.2.8.5	L'hydrolyse.....	27
II.2.9	La condensation.....	28
II.2.10	Transition Sol-gel .....	28
II.2.10.1	Centrifugation « Spin-coating ».....	29
II.2.10.2	Trempe-retrait « Dip-coating ».....	31
II.2.10.3	Le dépôt des films par Dip-Coating.....	31
II.2.11	Avantages et inconvénients.....	34
II.2.12	Conclusion.....	35
II.3	Généralités sur les couches minces.....	35
II.3.1	Notion d'une couche mince.....	35
II.3.2	Les étapes de formation d'une couche mince.....	36
II.3.3	Principales étapes de formation.....	37
II.3.4	Le choix du procédé de dépôt de couches minces.....	38
II.4	Technique de dépôt.....	39
II.4.1	Introduction.....	39
II.4.2	Épaisseur de la couche.....	40

### **Chapitre III : Elaboration des Couches Minces et Techniques de Caractéristique**

III.1	Introduction.....	46
III.2	Choix et préparation des substrats.....	46
III.2.1	Les propriétés physiques des substrats.....	47
III.2.1.1	Les substrats de verre.....	47
III.2.1.2	Les substrats de silicium.....	47
III.2.2	Nettoyage des substrats.....	47
III.3	Dépôt des couches minces par la méthode « Dip-coating ».....	48
III.3.1	Paramètres de dépôt.....	48
III.4	Méthodes d'analyses des couches minces élaborées.....	49
III.4.1	Diffraction des rayons X.....	49
III.4.1.1	Introduction.....	49

III.4.1.2.	Considérations générales.....	49
III.4.1.3	Principe de diffraction des rayonsX.....	50
III.4.1.4	Les différentes méthodes de diffraction des rayons X.....	51
III.4.1.5	Diffractomètre à computer.....	52
III.4.1.6	Diffraction des rayons X par un monocristal.....	53
III.4.1.7	Les Méthodes et les Techniques Expérimentales.....	54
III.4.1.8.	Préparation de l'échantillon.....	55
III.4.1.9	Traitement et interprétation des données.....	55
III.4.2	Spectroscopie UV –Visible .....	56
III.4.2	Introduction.....	56
III.4.2	Principe de fonctionnement.....	56
III.4.2.3	Domaine de l'ultraviolet et du visible.....	56
III.4.2.4	Les applications.....	56
III.4.2.5	Les avantages de la méthode.....	56
III.4.2.6	Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier .....	58
III.4.3	Spectroscopie d'impédance Complexe (SIC).....	59
III.4.3.1	Principe et représentation.....	59
III.4.3.2	Représentation graphique de l'impédance complexe.....	59
III.4.3.3	Dipôle CPE.....	62
III.4.3.4	Signification physique des spectres d'impédance .....	64
III.4.4	Technique de deux pointes.....	65
III.4.4.1	Mesure de la conductivité.....	66

## **Chapitre IV : Résultats et discussion**

IV.1	Introduction.....	68
IV.2	Procédure expérimental .....	68
IV.2.1	Préparation de la solution de trempage.....	68
IV.2.1.1.	Protocole 1.....	69
IV.2.1.2.	Détermination de la quantité de titane .....	70
IV.2.1.3.	Protocole 2.....	71
IV.3	Mise au point du protocole de dépôt.....	72
IV.4	Séchage et recuit .....	73
IV.5	Propriétés structurales et physique de Magnesionchromit dopé titane.....	73
IV.5.1	Analyse structural par diffraction de rayon .....	73
IV.5.2	Analyse par spectroscopie Infrarouge .....	77
IV.5.3	Propriétés optiques .....	79

	IV.5.3.1 Détermination du gap optique des films $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ Ti .....	81
IV.5.4	Les mesures électriques .....	85
	IV.5.4.1 Calcul de la conductivité $\sigma$ pour différents taux de dopage en Ti...	86
	IV.5.4.1. $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ non dopé.....	86
	IV.5.4.1.2 $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ dopé Ti (3%).....	87
	IV.5.4.1. $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ dopé Ti (6%).....	88
	<b>Conclusion générale</b>	92

# Remerciement

*Au terme de cette étude, je remercie Dieu, le tout Puissant, qui m'a donné la force et le courage pour poursuivre mes études.*

*Mes remerciements les plus sincères à Monsieur le Professeur « BENRABAH. Bedhiaf » qui me fait l'honneur d'avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Pour sa patience, sa disponibilité et sa responsabilité et surtout ses judicieux conseils et ses encouragements.*

*Je remercie le Co-encadreur le Professeur « BENHEBAL.Hadj » pour sa disponibilité et son aide pour moi dans le côté chimique du travail et sa réponse à mes nombreuses questions.*

*Je remercie très chaleureusement Monsieur le Professeur « BOUAZA.Amar » le Président du jury et Monsieur le Professeur « KADARI.Ahmed » pour avoir accepté de participer et d'évaluer ce travail.*

*Mes vifs remerciements au Professeur « BELARBI.El habib », au Docteur « MOUMENE. Taquiyddine » et au Professeur « BAGHDADE Rachid » d'avoir accepté de faire passer mes échantillons au sein de leurs laboratoires.*

*Un grand merci à tous mes Professeurs et Docteurs du Département physique.*

*Je n'oublie pas Madame « BENZERROUK. Khadîdja », ingénieur au sein du Laboratoire de Génie Physique. Faculté des Sciences de la Matière de l'université Ibn khaldoun de Tiaret pour son aide pour réaliser mes travaux expérimentaux.*

*Je remercie tous qui ont resté à côté de moi pendant toute cette période de formation.*

*Merci*



# *Dédicace*

*A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, amour, tendresse, soutien et leurs prières tous mes études.*

*Mon mari qui m'a soutenu tout au long de mon parcours d'études.*

*A mes chères sœurs et leurs enfants et les femmes de mes frères ; pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.*

*A mes chers frères et leur enfant. Les maris de mes sœurs, pour leur appui et stimulus.*

*À tous mes proches ; À tous mes chers amis et mes collègues de l'université de Tiaret.*

*A toute ma famille « Saadi et Laredj » pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire*



*Samia*

## Listes des figures

## Chapitre I

<b>Figure I.1</b>	La structure pérovskite $\text{SrTiO}_3$ (Origine sur le cation B).....	4
<b>Figure I.2</b>	La structure Pyrochlore $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ .....	5
<b>Figure I.3</b>	La structure spinelle $\text{AB}_2\text{O}_4$ .....	6
<b>Figure I.4</b>	Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche.....	6
<b>Figure I.5</b>	Représentation de la structure spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}$ .....	8
<b>Figure I.6</b>	Représentation de deux cubes adjacents d'arête.....	9
<b>Figure I.7</b>	Structure cristalline du $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ .....	10
<b>Figure I.8</b>	Structure de bande.....	12
<b>Figure I.9</b>	Densité d'états électroniques.....	12
<b>Figure I.10</b>	L'emplacement du titane dans le tableau périodique des éléments....	13
<b>Figure I.11</b>	Echantillon de titane sous forme de barre.....	15
<b>Figure I.12</b>	Formes cristallines du titane.....	16

## Chapitre II

<b>Figure II.1</b>	Les étapes suivies pour obtenir le procédé Sol-gel.....	19
<b>Figure II.2</b>	Diagramme simplifié des procédés Sol-gel.....	20
<b>Figure II.3</b>	Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Westin.....	21
<b>Figure II.4</b>	Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie Sol-gel.....	23
<b>Figure II.5</b>	Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.....	24
<b>Figure II.6</b>	Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage...	25
<b>Figure II.7</b>	Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.....	27
<b>Figure II.8</b>	Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$ (milieu neutre, sans Catalyseur).....	28
<b>Figure II.9</b>	Techniques de Dip-coating et Spin-coating.....	29
<b>Figure II.10</b>	Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin- coating.....	30
<b>Figure II.11</b>	Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. $\omega$ est la vitesse de rotation du substrat.....	30
<b>Figure II.12</b>	Dépôt de couches minces (les étapes de la méthode de trempage).....	32

<b>Figure II.14</b>	Aspect physique du dépôt du film par «dip-coating ».....	34
<b>Figure II.15</b>	Couche mince et substrat.....	35
<b>Figure II.16</b>	Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces	36
<b>Figure II.17</b>	Techniques de dépôt des couches minces.....	40
<b>Figure II.18</b>	Dispositif de trempage-tirage.....	42
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure III.1</b>	Bain ultrason.....	48
<b>Figure III.2</b>	Schéma illustrant la loi de Bragg - interférences constructives (à gauche) et interférences destructives (à droites).....	51
<b>Figure III.3</b>	Méthode de Laue.....	52
<b>Figure III.4</b>	Schéma d'un diffractomètre à compteur .....	53
<b>Figure III.5</b>	Organisation tri périodique d'un cristal.....	53
<b>Figure III.6</b>	Diffractogramme d'un échantillon de GST amorphe et cristallin cfc à droite .....	54
<b>Figure III.7</b>	Schéma d'un spectromètre (SIEMENS D500) de diffraction des rayons X.....	55
<b>Figure III.8</b>	Schéma de photomètre à double faisceaux de type SHIMADZU (UV 1625PC).....	57
<b>Figure III.9</b>	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux .....	58
<b>Figure III.10</b>	Spectroscopie infrarouge FTI.....	59
<b>Figure III.11</b>	Représentation de Nyquist d'un circuit R//C.....	61
<b>Figure III.12</b>	Représentation dans les plans de Nyquist (a) et de Bode (b-d) de l'impédance d'un circuit (R1 //C1) - (R2 //C2 ) .....	62
<b>Figure III.13</b>	Représentation de Nyquist de l'impédance d'un circuit (R//CPE) en fonction du paramètre p .....	64
<b>Figure III.14</b>	Allure Caractéristique d'un spectre d'impédance obtenu pour une céramique...	65

## Chapitre IV

<b>Figure IV.1</b>	Protocole d'élaboration des couches minces de $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ non dopée.....	69
<b>Figure IV.2</b>	Protocole d'élaboration des couches minces de $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ dopée Ti.....	70
<b>Figure IV.3</b>	Dispositif de dépôt des couches minces par la technique dip-coating.....	73
<b>Figure IV.4</b>	Diffractionogramme (DRX) de $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ .....	74
<b>Figure IV.5</b>	Diffractionogramme (DRX) de $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ : Ti (3%).....	74
<b>Figure IV.6</b>	Diffractionogramme (DRX) de $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ : Ti (6%).....	75
<b>Figure IV.7</b>	Diffractionogramme (DRX) de $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ : Ti (9%).....	75
<b>Figure IV.8</b>	Taille moyenne des cristallites (nm).....	77
<b>Figure IV.9</b>	Spectre IR de $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ : Ti (3%).....	78
<b>Figure IV.10</b>	Spectre IR de $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ : Ti (6%).....	78
<b>Figure IV.11</b>	Spectre IR de $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ : Ti (9%).....	79
<b>Figure IV.12</b>	Spectres de transmittance des films $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ non dopé et dopés Ti.....	80
<b>Figure IV.13</b>	Courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ non dopé et dopés Ti pour différents taux de dopage.....	82
<b>Figure IV.14</b>	Variation de l'énergie du gap des films $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ non dopé et dopés Ti pour différents taux de dopage.....	83
<b>Figure IV.15</b>	Variation de l'indice de réfraction <b>n</b> et de la porosité <b>P</b> en fonction du taux de dopage.....	84
<b>Figure IV.16</b>	Courbe I-V des couches minces $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ non dopé.....	86
<b>Figure IV.17</b>	Courbe I-V des couches minces $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ dopé 3% Ti.....	87
<b>Figure IV.18</b>	Courbe I-V des couches minces $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ dopé 6% Ti.....	88
<b>Figure IV.19</b>	Variation de la conductivité $\sigma$ en fonction du taux de dopage en titane...	89

## Liste des tableaux

### Chapitre I

<b>Tableau I.1</b>	Les trois catégories des spinelles.....	7
<b>Tableau I.2</b>	Les paramètres de mailles du $MgCr_2O_4$ .....	10
<b>Tableau I.3</b>	Position des atomes Mg ; Cr ; O.....	11

14

### Chapitre II

<b>Tableau II.1</b>	Conditions du procédé sol –gel.....	20
<b>Tableau II.4</b>	Information générales de titane.....	41

### Chapitre III

<b>Tableau III.1</b>	Propriété du Mg (acetate);Cr(nitrate);Ti(isopropoxide).....	46
----------------------	---	----

### Chapitre IV

<b>Tableau IV.1</b>	Les différents masse des éléments chimique.....	70
<b>Tableau IV.2</b>	Les quantités de poudre de Ti (isopropoxide), Isopropanol.....	71
<b>Tableau IV.3</b>	Taille moyenne des cristallites.....	76
<b>Tableau IV.4</b>	Valeurs des gaps optiques en fonction du taux de dopage en titane.....	82
<b>Tableaux IV.5</b>	Valeur de énergies de bande interdite, l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du taux de dopage.....	84
<b>Tableau IV.6</b>	Variation de la conductivité électrique des couches minces $MgCr_2O_4$ en fonction de taux de dopage en titane.....	89

## INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux ont de tout temps, défini le niveau de développement de notre civilisation. Les premiers pas de l'humanité ont été marqués par l'âge de la pierre du fer. Aujourd'hui, ils jouent un rôle déterminant et critique dans toutes les mutations technologiques. Les progrès techniques sont en grande partie tributaires de la mise au point des matériaux nouveaux aux performances améliorées [1].

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

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

Pour la préparation du  $MgCr_2O_4$  dopé Ti, d'après la littérature, il existe plusieurs méthodes de synthèse parmi ces dernières ; la réaction à l'état solide dite la méthode à voie sèche. Elle nécessite une température élevée, une longue durée, et malheureusement, elle produit une granulométrie incontrôlée. Pour de meilleurs résultats, on propose des voies alternatives telles que la méthode sol-gel [3].

Dans le cadre de ce mémoire nous nous sommes intéressés à la synthèse des phases du système spinelle  $MgCr_2O_4$  par la méthode sol-gel et la caractérisation de ce matériau en utilisant la DRX, l'analyse par IR, l'UV-Visible, l'impédance complexe et I-V.

La répartition de notre travail se déroulera comme suit :

- ❖ Une Introduction générale.
- ❖ Dans le premier chapitre, nous faisons un rappel du contexte et une description des propriétés structurales des spinelles et les propriétés du matériau et du dopant Ti.
- ❖ Le deuxième chapitre décrit : le procédé sol –gel.

## INTRODUCTION GENERALE

- ❖ Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration des couches minces et les différentes techniques de caractérisation.
- ❖ Le quatrième chapitre sera consacré aux résultats obtenus expérimentalement et leurs discussions.
- ❖ Enfin on a une Conclusion générale.

### **Bibliographie de l'introduction générale :**

- [1] R. Djenhi, F. Chouikh, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type ruddlesdenpoppere «  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  », Thèse de magister, Université de Jijel, 2007.
- [2] A.Benaouad. Étude des propriétés électronique et optique des matériaux de groupe spinelle (galaxite).mémoire de fin d'étude ; Université de Mostaganem 2018.
- [3] A.Benaicha, synthèse et propriétés des oxydes  $\text{LaFe}_{1-x}\text{CuO}_3$ , Thèse de doctorat université de Biskra ,2018

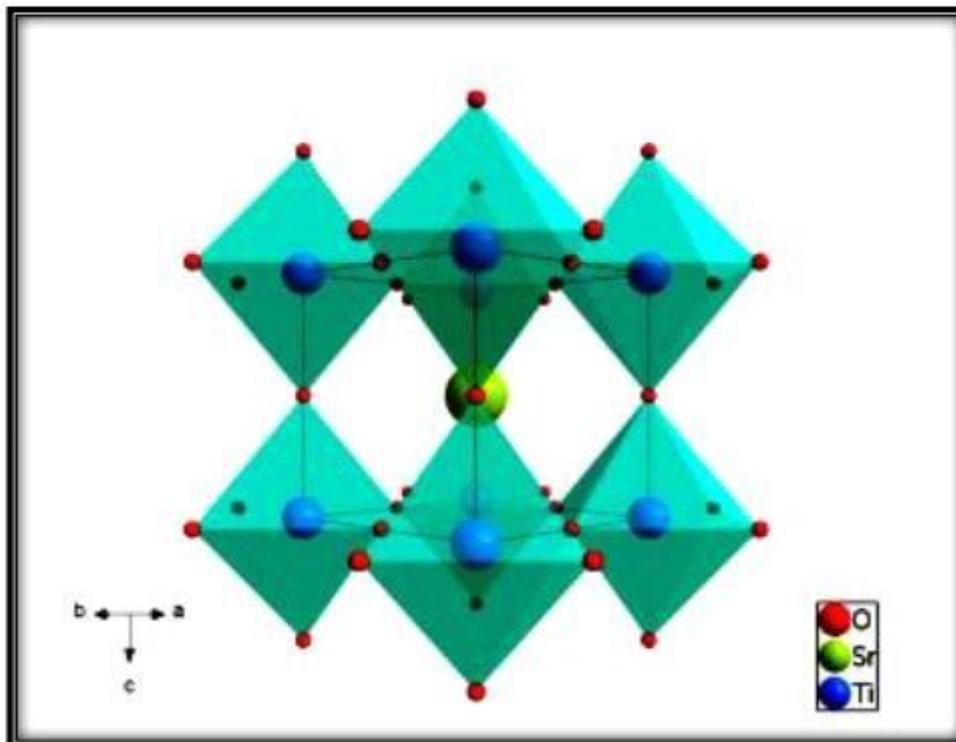
## I.1.Généralités sur les oxydes mixtes :

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxyde  $\text{O}^{2-}$  pour donner des structures cristallographiques bien définies.

Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- **Les pérovskites** : des oxydes de formule  $\text{ABO}_3$  ou A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex :  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ .



**Figure I.1.** La structure pérovskite  $\text{SrTiO}_3$ (Origine sur le cation B) [1].

- **Les pyrochlore** : de formule  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ou A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple :  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

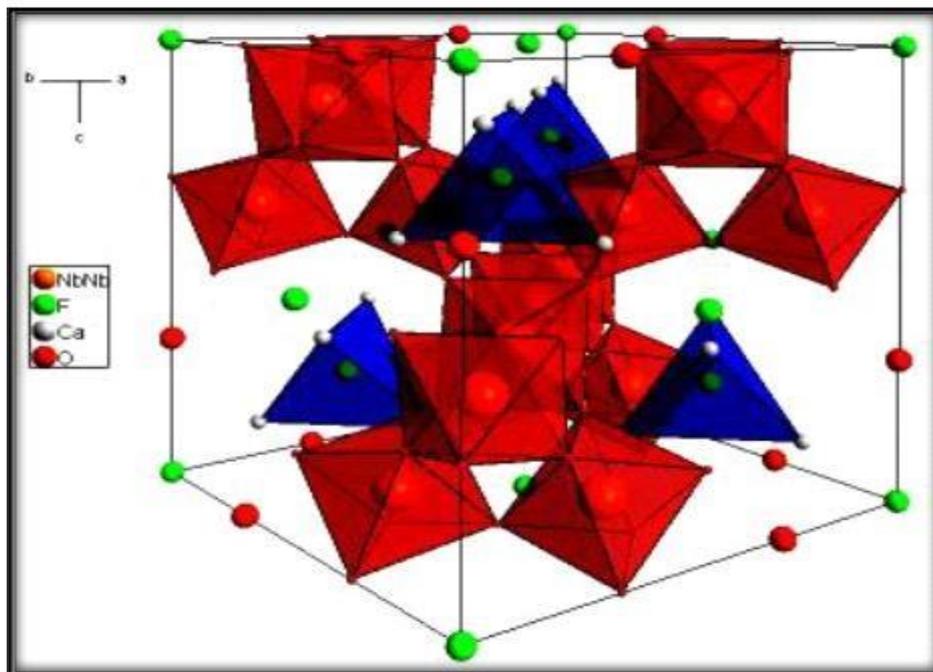


Figure I.2. La structure Pyrochlore  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$  [2].

- **Les spinelles** : des oxydes de formules  $\text{AB}_2\text{O}_4$  où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations  $\text{A}^{2+}$  et  $\text{B}^{3+}$  cas de  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$  et des spinelles formés des cations  $\text{A}^{+4}$  et  $\text{B}^{+2}$  ( $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ) [ 3 ] .

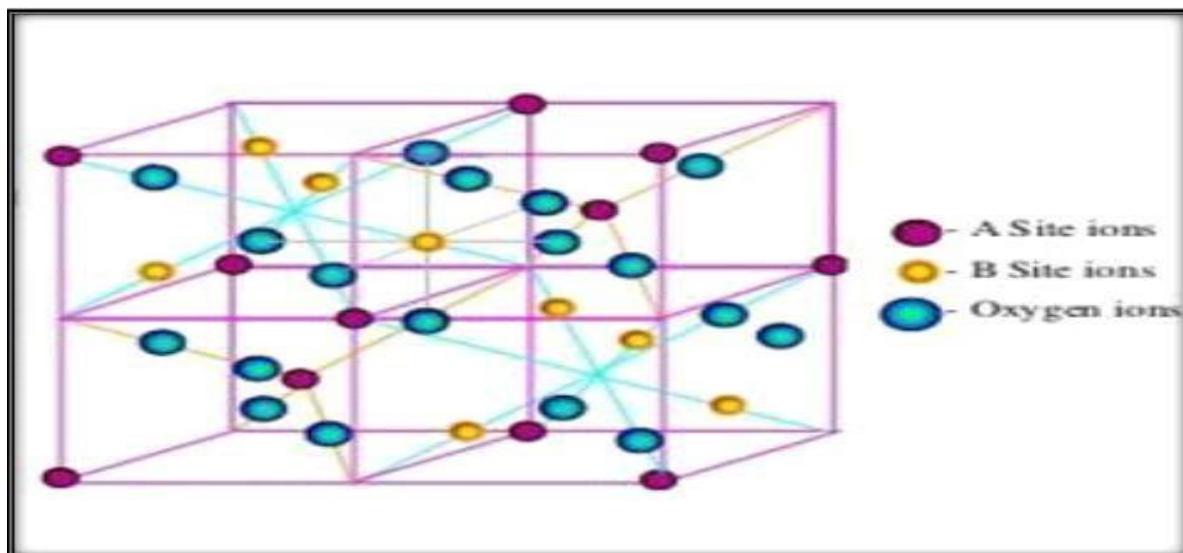


Figure I.3. La structure spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$ [4].

## I.2. Description de la structure spinelle :

### I.2.1. Historique

Son nom vient du latin « SPINA » signifiant épine, en allusion à ses cristaux pointus à arêtes très nettes, Les premiers spinelles provenaient principalement du Sri Lanka, Certains rares spinelles du Sri Lanka peut avoir un changement de couleur allant du bleu violace au pourpre. La Figure I.4 montre les cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche c'est-à-dire dans leur état brut



**Figure I.4.** Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche.

### I.2.2. Les catégories de spinelles :

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

**A<sup>2+</sup>** : cation divalent comme Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn.

**B<sup>3+</sup>** : cation trivalent comme Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Fe, Co, Ni.

**X** : O, S, Se.

Les trois catégories de spinelles sont définies par la nature du cation ( $B^{3+}$ ). Il existe la série de spinelle alumineux ( $Al^{3+}$ ), des ferrifères ( $Fe^{3+}$ ) et des chromites ( $Cr^{3+}$ ), ces catégories sont indiquées dans le Tableau I.1.

Spinelle alumineux	Spinelles ferrites	Spinelle chromites
Spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )	Magnetite ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ )	Chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ )
Hercynite ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ )	Magnésioferrite ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ )	Magnésiochromite ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ )
Gahnite ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ )	Jacobsite ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )	Manganochromite ( $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ )
Galaxite ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ )	Franklinite ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )	Zincochromite ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ )

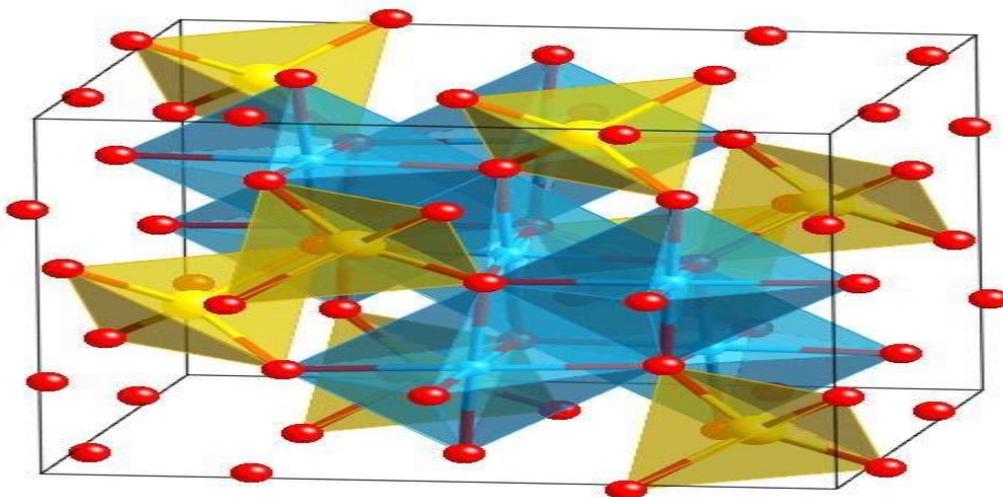
**Tableau I.1.** Les trois catégories des spinelles.

### I.2.3. Structure cristalline des spinelles :

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs, désigne au départ la structure cristalline du minéral de formule brute  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et par analogie les composés de formule générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$  [5].

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

La maille primitive (figure I.5) du réseau contient huit cubes d'arrêt et possède ainsi 32 sites octaédrique dont 16 sont occupés et 64 site tétraédrique dont 8 seulement sont occupés.



**Figure I.5.** Représentation de la structure spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [6].

Pour bien illustrer la structure, on divise la maille de paramètre  $a$  en 8 cubes, d'arêtes, appelés octants (figure I.6). La figure I.6 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents.

Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants, ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête.

Les sites (A) occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Ainsi les sites tétraédriques forment dans la maille cubique deux sous réseaux cubiques à face centrées d'arête  $a$  translattés l'un par rapport à l'autre de le long de la direction  $[111]$ .

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

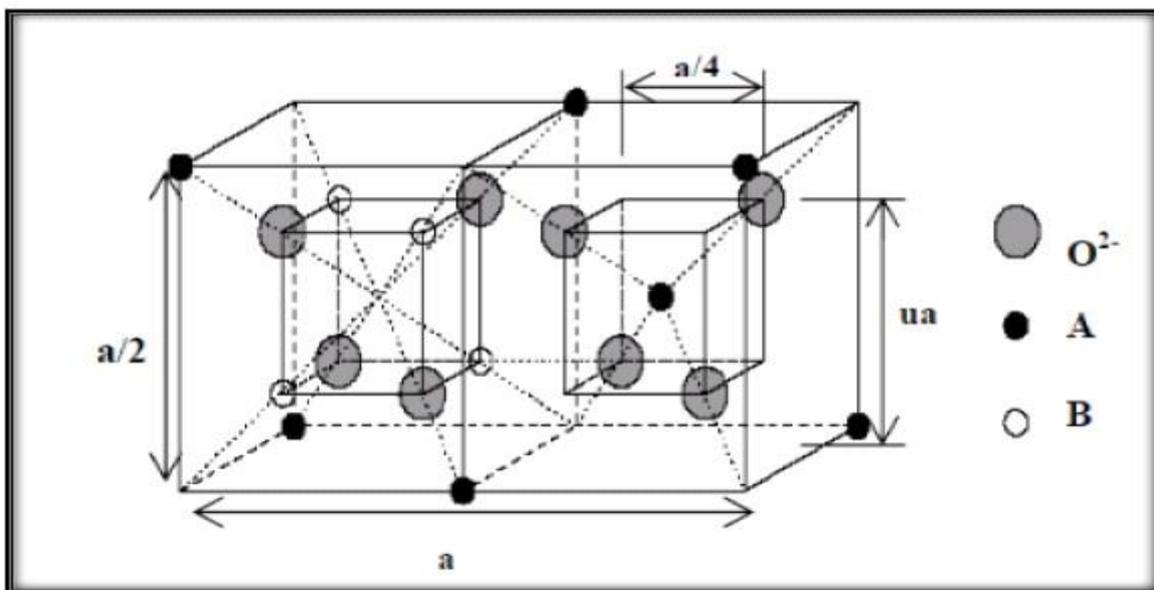


Figure I.6. Représentation de deux cubes adjacents d'arête.

Dans notre travail, nous utilisons un exemple spinelle de chromite de magnésium ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ).

Le spinelle de chromite de magnésium ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) a reçu beaucoup d'attention en tant que matériau important en raison de ses propriétés intéressantes telles que le point de fusion élevé, la stabilité [7], la résistance mécanique élevée à des températures élevées, la faible dilatation thermique, la bonne résistance aux chocs thermiques et les propriétés de détection d'humidité [8].

### I.3 Matériaux $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ :

Le magnésium chromite,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , subit une transition structurale à partir d'une structure spinelle cubique [space group  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ], isotopique avec Hausmann ite,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ [9].

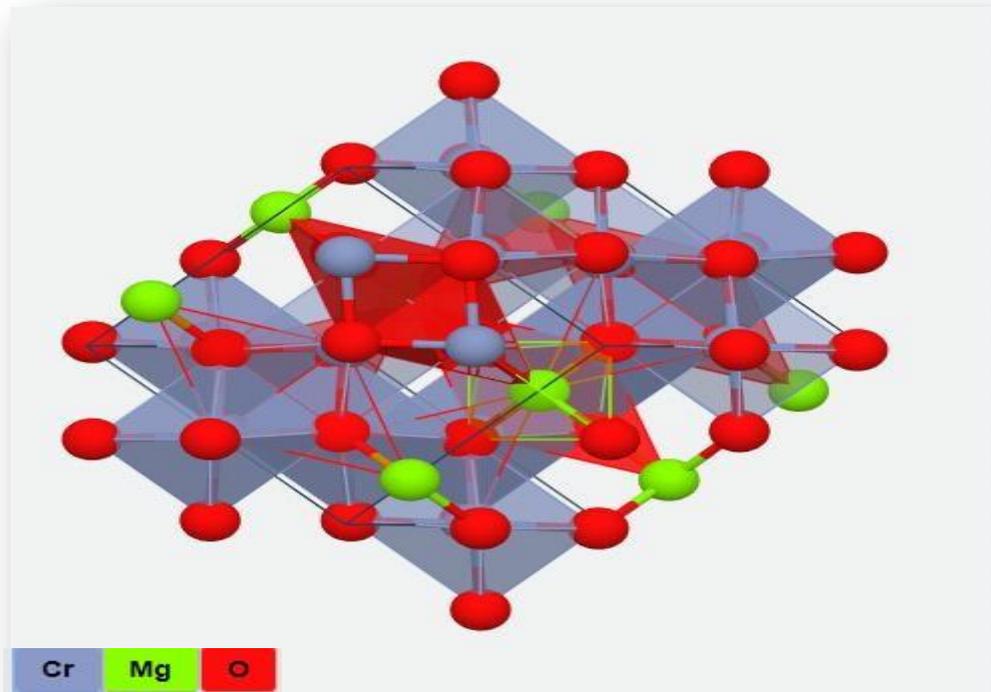


Figure I.7. Structure cristalline du  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ .

<b>a</b>	5.977 Å
<b>b</b>	5.977 Å
<b>c</b>	5.992 Å
$\alpha$	119.914°
$\beta$	119.914°
$\gamma$	90.000°
<b>Volume(<math>\vartheta</math>)</b>	151.749 Å <sup>3</sup>

Tableau I.2. Les paramètres de mailles du  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ .

Mg		
X	Y	Z
0.375	0.625	0.75
0.625	0.375	0.25

Cr		
X	Y	Z
0	0	0.5
0	0.5	0
0	0	0
0.5	0	0.5

O		
X	Y	Z
0.2169	0.2382	0.9763
0.2382	0.2169	0.4763
0.2382	0.7618	0.4763
0.2406	0.7618	0.0237
0.7594	0.2382	0.9763

Tableau I.3. Position des atomes Mg, Cr, O.

Avec :  $\left\{ \begin{array}{l} x: \text{les Position de atome sur l'axe x} \\ y: \text{les Position de atome sur l'axe y} \\ z: \text{les Position de atome sur l'axe z} \end{array} \right.$

#### Détails du matériau chromite de magnésium ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) :

- ✚ Moment magnétique final :  $6.000 \mu_B$ .
- ✚ Classification des matériaux du point de vue : FM.
- ✚ L'énergie de Formation :  $- 2.629 \text{ eV}$ .
- ✚ Densité :  $4.21 \text{ g/cm}^3$
- ✚ La décomposition est Stable.
- ✚ Bande interdite :  $[2-4] \text{ eV}$ .

#### Groupe d'espace :

- ✚ Types :  $Fd3m [227]$ .
- ✚ Groupe holoèdre :  $m3m$ .
- ✚ Système cristallin : cubique.

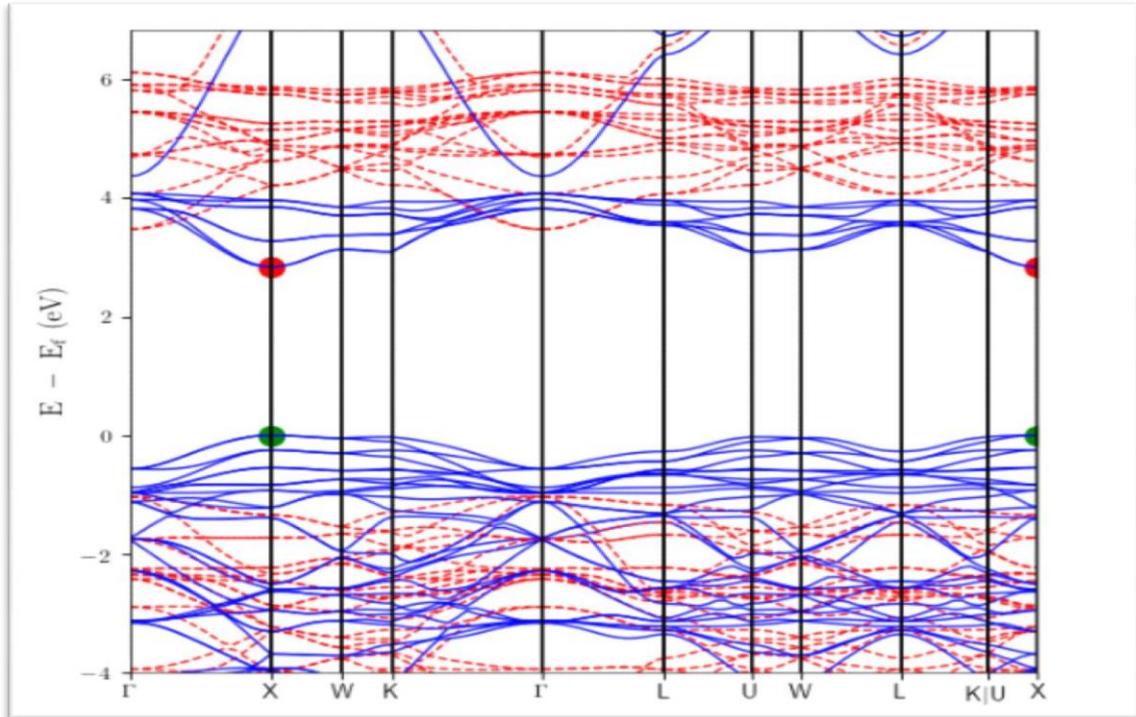


Figure I.8. Structure de bande.

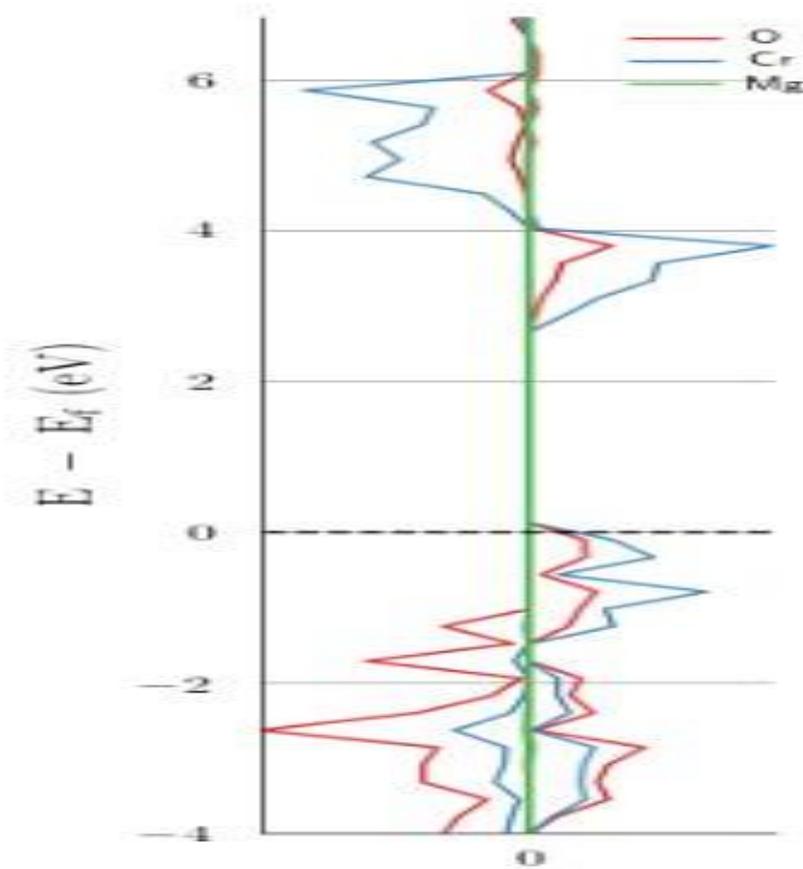


Figure I.9. Densité d'états électroniques [10].

### I.4. Dopage du $MgCr_2O_4$ :

Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés.

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire d'avantage d'électrons ou de trous et par conséquence améliorer les propriétés du matériau. Le taux de dopage est limité, pour que le matériau conserve sa structure cristallographique initiale pour préserver ses propriétés [11].

Rappelons que notre travail consiste en la synthèse, l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde spinelle  $MgCr_2O_4$  dopé Ti.

Nous allons décrire également les propriétés générales du titane.

### I.5. Présentation du titane :

Le titane « *titanium* en anglais » est un élément chimique qui porte le numéro **22** dans la classification périodique des éléments.

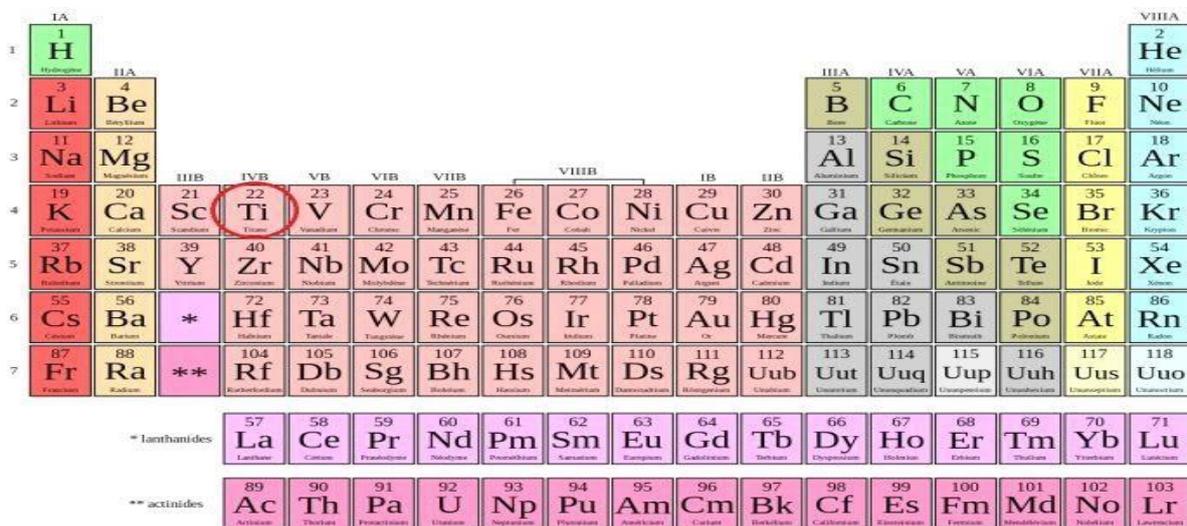


Figure I.10. L'emplacement du titane dans le tableau périodique des éléments

#### I.5.1. Propriétés du titane

Le titane est très apprécié dans l'industrie à plus d'un titre : sa masse volumique est inférieure de 40 % à celle de l'acier mais sa résistance mécanique est importante ainsi que sa résistance au feu et il a une excellente tenue à la corrosion. En outre, il est très biocompatible, comme l'or et le platine.

<b>Information générales :</b>	
<b>Symbole</b>	<b>Ti</b>
<b>Numéro atomique</b>	<b>22</b>
<b>Famille</b>	<b>métal de transition</b>
<b>Groupe</b>	<b>4</b>
<b>Période</b>	<b>4</b>
<b>Bloc</b>	<b>d</b>
<b>Masse volumique</b>	<b>4.51g.cm<sup>-3</sup></b>
<b>Dureté</b>	<b>6</b>
<b>Couleur</b>	<b>Blanc argenté</b>
<b>Électrons par niveau d'énergie</b>	<b>2, 8, 8, 4 ou 2,8,10, 2</b>
<b>Isotopes les plus stables : <sup>46</sup>Ti stable avec 24 <u>neutrons</u> (8 %), <sup>47</sup>Ti stable avec 25 neutrons (7,3 %), <sup>48</sup>Ti stable avec 26 neutrons (73,8 %), <sup>49</sup>Ti stable avec 27 neutrons (5,5 %), <sup>50</sup>Ti stable avec 28 neutrons (5,4 %)</b>	
<b>Propriété atomiques</b>	
<b>Masse atomique</b>	<b>47.867g.cm<sup>-3</sup></b>
<b>Rayon atomique</b>	<b>140 pm</b>
<b>Configuration électronique</b>	<b>[Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>2</sup></b>
<b>Oxyde</b>	<b>Amphotère</b>
<b>Système cristallin</b>	<b>hexagonal compacte</b>
<b>Propriété physique</b>	
<b>Etat ordinaire</b>	<b>solide</b>
<b>Point de fusion</b>	<b>1668</b>
<b>Point d'ébullition</b>	<b>3287</b>

**Tableau I.4.**Information générales de titane.

### I.5.2. Utilisation du titane :

L'immense majorité du titane se fait sous forme de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), que l'on retrouve comme pigment ou opacifiant dans les peintures, les crèmes solaires, les dentifrices, les céramiques, les médicaments, etc.

Historiquement, l'aéronautique et l'aérospatiale ont été les premières à exploiter le titane. Il est employé dans la plupart des avions sous forme de pièces forgées ou de boulons. Sur le lanceur Ariane 5, on emploie le titane pour les pièces en contact avec le mélange dihydrogène-dioxygène pendant la combustion dans le moteur vulcain. Faiblement magnétique, il se retrouve dans des outils de la Station spatiale internationale (ISS).

En chimie, le titane sert à fabriquer des réacteurs dans les raffineries car il résiste bien au dioxyde de carbone et au sulfure d'hydrogène. Sa résistance au chlore le fait utiliser dans les processus de blanchiment de la pâte à papier.

Les militaires emploient aussi largement le titane dans les blindages. La coque des sous-marins russes de la classe Alfa est entièrement réalisée en titane.

Au niveau médical, du fait que l'os adhère spontanément au titane et que celui-ci est biocompatible, il est un matériau de choix pour les prothèses. Des outils en titane sont aussi utilisés en chirurgie.

### **I.5.3 Effets du titane sur la santé :**

Le titane n'est pas considéré comme toxique et ne joue aucun rôle biologique dans le corps humain. Mais il traduit par des douleurs dans la poitrine, des toux, mais également des difficultés respiratoires. De plus, un contact avec la peau ou les yeux peut causer des irritations. Le titane n'est pas considéré comme écotoxique puisqu'aucun effet sur l'environnement n'a été rapporté.

### **I.5.4 Structure du titane :**

Le titane sous forme de corps simple.



**Figure I.11.** Echantillon de titane sous forme de barre.

En général, le titane pur peut cristalliser en deux structures cristallines : le titane  $\alpha$  et le titane  $\beta$ . Lorsqu'il cristallise à basse température (température ambiante), la structure hexagonale compacte (HCP) d'alpha titane est formée. Alors qu'il cristallise à des températures élevées, la structure cubique centrée sur le corps (BCC) du bêta-titane est formée. La transformation complète de l'une à l'autre structure cristalline est appelée transformation allotropique. La température de transformation représentative est appelée température du transus. Le titane HC  $\alpha$  est stable aux températures ambiantes / basses, tandis que le titane BCC  $\beta$  est stable aux températures élevées. La température du transus  $\beta$  pour le titane pur est de  $882 \pm 2$  [12-13].

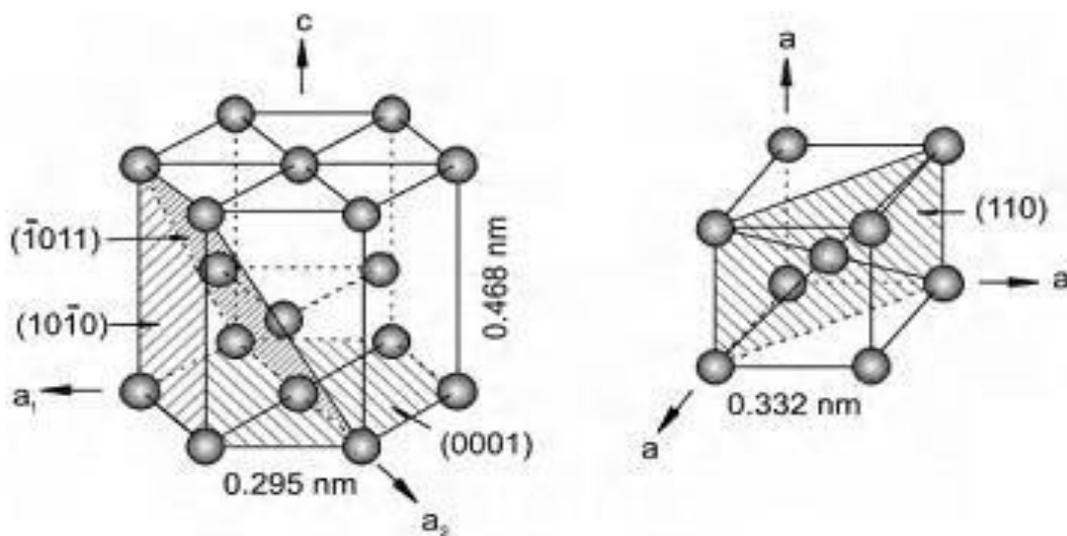


Figure I.12. Formes cristallines du titane.

**Bibliographie du chapitre I :**

- [1] : L. Jérôme, nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers de composés de type  $(\text{A.A}4')(\text{B})\text{O}_3$ . thèse de doctorat, université de limoges. 2017.
- [2]: Some structure types and their derivatives, <https://www.princeton.edu>.
- [3] : R. Djenhi, F. Chouikh, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type ruddlesdenpoppere «  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  », Thèse de magister, Université de Jijel, 2007.
- [4] ferrite crystals, [www.picswe.com](http://www.picswe.com).
- [5] : A. Benaouad. étude des propriétés électronique et optique du matériaux de groupe spinelle (galaxite). mémoire de fin d'étude ; université de mostaganem 2018.
- [6] : M. Ben Ali élaboration et caractérisation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle en vue d'application dans le domaine médical et de télécommunication ; thèse de doctorat. Université de rabat ; 2016.
- [7]: M. K Haldar, H. S Tripathi, S. K Das, A. Ghosh: Ceram. Int. Vol. 30(2004), p. 911.
- [8] : T. Y. Kim, D. H. Lee, Y. C. Shim, J. U. Bu, S. T. Kim: Sens. Actuators B: Chem. Vol. 9(1992), p. 221.
- [9] Institute for Mineralogy, University of Heidelberg, D-69120 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 236, Germany ~Received 17 January 2002; accepted 28 March 2002!
- [10]: Kristin "Materials Data on  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  (SG:227) by Materials Project" 11-2014. DOI:10.17188/1194052.
- [11]: Gulino, A. Dapporto, P. Rossi, P. & Fragalà, I. a novel self-generating liquid MOCVD precursor for  $\text{Co}_3\text{O}_4$  THIN FILMS. CHEMISTRY OF MATERIALS, 15(20); 3748-3752 (2003).
- [12]: <https://www.superprof.fr/ressources/>
- [13]: <http://www.metalspiping.com/wp-content/uploads/2017/05/mts-logo.jp>

## II.1. Introduction :

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

L'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisant les méthodes ne nécessitant pas de haute température ; Il y a plusieurs méthodes de synthèse dont en va citer quelques-unes [1].

- Méthode céramique.
- Méthode Sol-gel.
- Méthode hydrothermale.
- Méthode des précurseur synthèse micro-ondes.

Donc nous prendrons la deuxième méthode.

## II.2. Procédé Sol-gel :



**Jacques Joseph Ebelmen**

La première polymérisation Sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé Sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation Sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.

Le principe du procédé Sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'al oxydes métalliques, tels que les al oxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications [2].

### II.2.1 : Généralités :

L'originalité du procédé Sol-gel réside dans l'obtention ; a base température (chimie douce), d'un matériau ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un verre ou une céramique par traitement thermique ultérieur [3]. L'idée de base de ce procédé consiste à gélifier un sol (suspension, dans un liquide de particules de taille inférieure à 0.1 ou liquide constitué d'un précurseur organique ou inorganique) et de créer progressivement un réseau tridimensionnel d'oxyde par étape d'hydrolyse suivie d'une étape de polymérisation ou condensation du précurseur. On obtient ainsi des espèces de plus en plus condensée qui forment un gel : un « quasi-solide » qui peut être rigide (gel de silice) ou élastique comme la gélatine. Un traitement thermique de séchage et de densification de ce gel conduit ensuite au matériau [4,5].

### II.2.2. Principe :

Le principe de base du procédé Sol-Gel est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à une température ambiante. La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur et de l'eau, 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 [6].

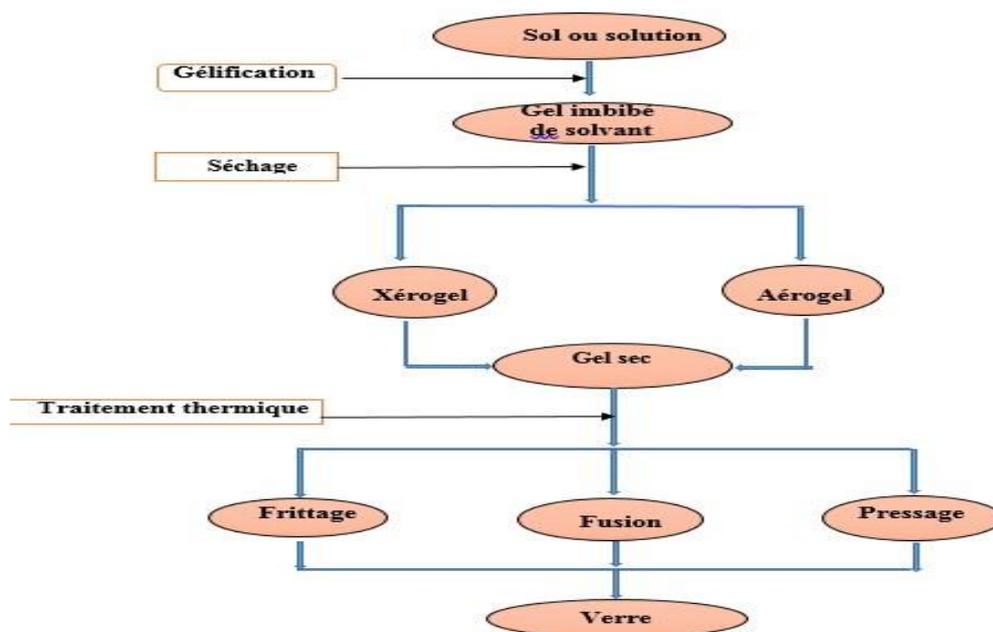


Figure II. 1 . Les étapes suivies pour obtenir le procédé Sol-gel

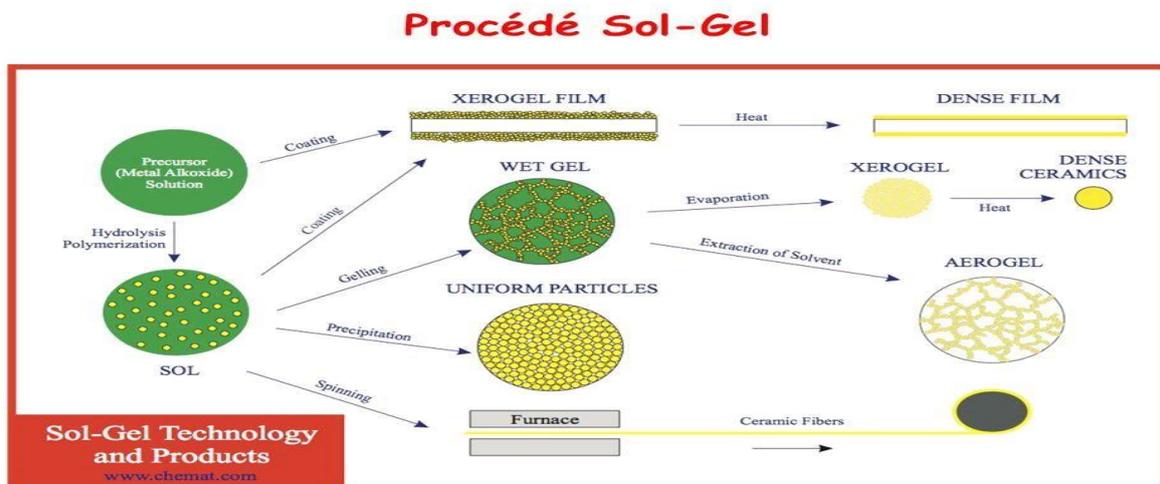


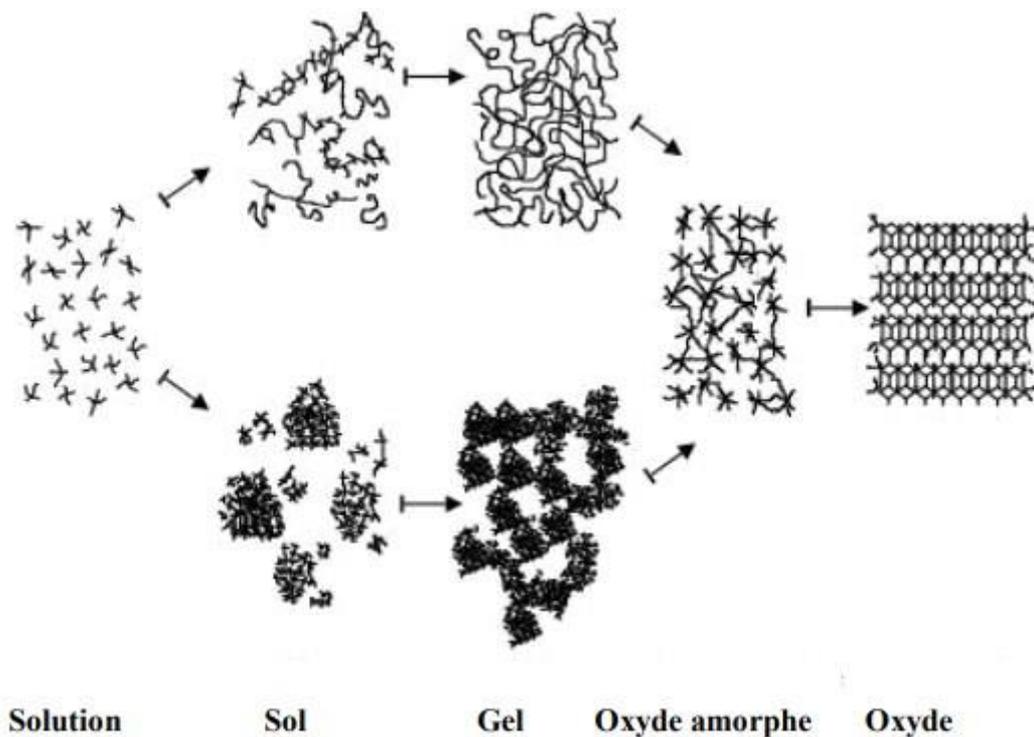
Figure II.2. Diagramme simplifié des procédés Sol-gel.

- **Degré d'hydrolyse noté  $h = [\text{H}_2\text{O}] / \text{M}(\text{OH})_n$  :**
- Si  $h < 1$ , formation d'oxo-alcoxydes ou de clusters moléculaires.
- Si  $1 < h < n$ , formation de gels polymériques (chaînes).
- Si  $h > n$ , formation de polymères réticulés, de gels particuliers ou de précipités.
- **Nature du métal M et polarité de la liaison M-O-R :**
- Le degré d'ionicité de la liaison M-O dépend de la taille et de la charge de M.
- Plus la liaison M-O a un caractère ionique, plus l'al oxyde est réactif.
- **Nature des groupements alkyls R :**
- La sensibilité de l'alcoxyde à l'hydrolyse décroît avec l'augmentation du groupement R (effet stérique et hydrophobie).
- **Nombre de groupe alcoxo dans  $\text{M}(\text{OR})_n$  :**
- La vitesse d'hydrolyse de l'alcoxyde diminue avec l'augmentation du nombre de groupement -OR.
- **PH de la solution :**
- Un pH acide facilite les réactions d'hydrolyse et donc la formation de composés à chaînes linéaires (gels polymériques).
- Un pH basique favorise plutôt les réactions de condensation et ainsi l'obtention de matériaux à chaînes ramifiées (gels particuliers).
- **Solvant et dilution :**
- Un solvant portique polaire améliore la vitesse des réactions d'hydrolyse.
- En milieu dilué, les espèces chimiques étant plus dispersées, les cinétiques de réactions dépendent de la diffusion des molécules dans la solution.
- **Température du milieu réactionnel :**
- Une température plus élevée entraîne une augmentation des vitesses de la réaction.

Tableau II.1. Conditions du procédé sol –gel [7].

### II.2.3. Chimie du procédé Sol–Gel :

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol–gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [8]. Lors d’une synthèse par voie sol–gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ „le sol” polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d’oxydes „le gel”. Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d’éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique sous différentes formes : monolithes, poudres ou films selon l’application envisagée. Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol–gel sont schématisées sur la figure suivante.



**Figure II.3.** Schéma de principe de la synthèse sol–gel d’un oxyde cristallin, Westin[9].

### II.2.4. Les précurseurs :

Le précurseur est un réactif chimique qui permet d’amorcer la réaction. Il s’agit souvent d’un alcoolate (alcoxyde de formule  $M(OR)_n$  : où M est un métal, par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle  $C_nH_{n-1}$ ) ou bien un sel métallique.

Existe deux voies de synthèse Sol-gel :

### II.2.4.1. Voie inorganique ou colloïdale :

Obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

### II.2.4.2. Voie métallo-organique ou polymérique :

Obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

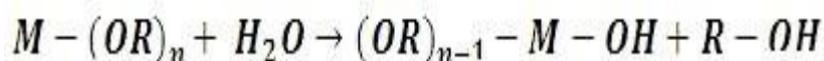
La voie aqueuse permet l'obtention de gels constitués de particules appelé **hydrogel** dont la forme est souvent relativement bien connue et dont la nature chimique correspond à un oxyde hydraté :  $MO_x \cdot nH_2O$  (oxo-hydroxydes et hydroxydes sont inclus dans cette appellation).

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

### II.2.5. Synthèse du « sol » :

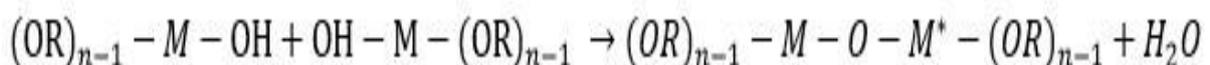
Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire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

Réaction d'hydrolyse :



### II.2.6. Formation du « gel » :

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



### II.2.7 Séchage et traitement thermique :

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

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

- Xérogels : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.
- Aérogel : séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes. Dans le cas d'un séchage supercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas d'un séchage classique, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité très importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent, finalement, à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « xérogels ». [7]

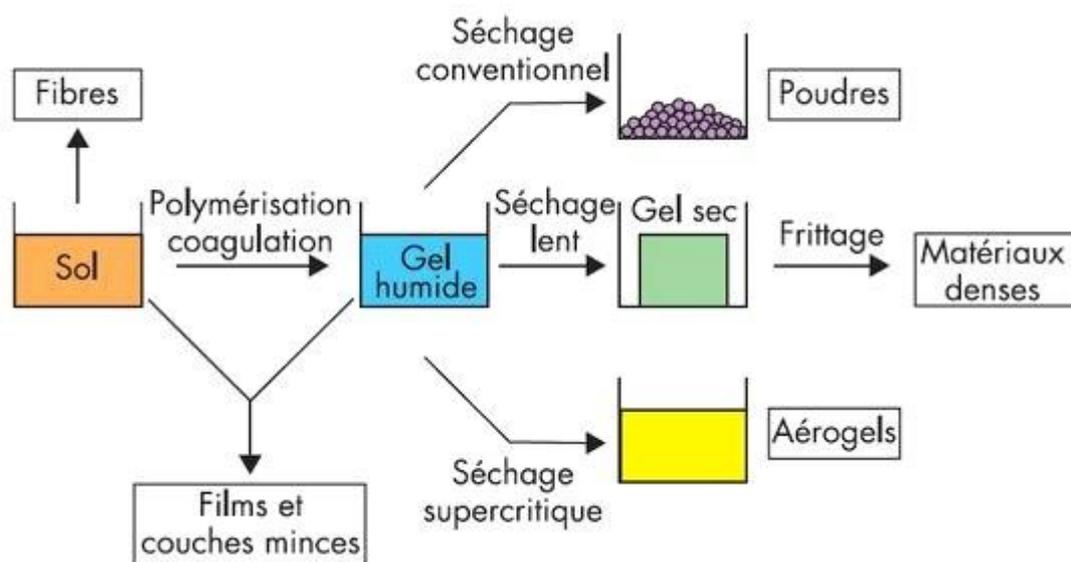
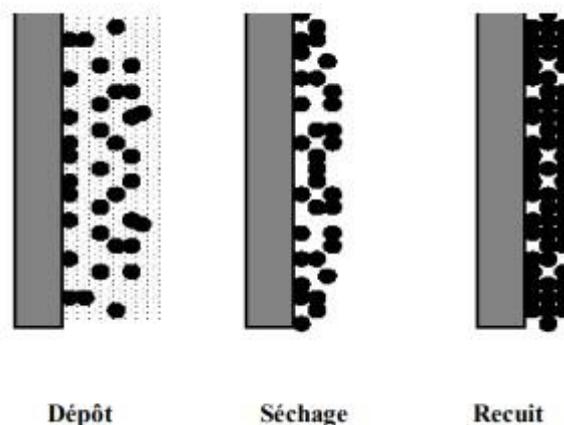


Figure II.4. Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie Sol-gel.

Le séchage s'effectue à la température 100 °C pendant 15mn, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense. Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces opérations a été réalisée, afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variables.



**Figure II.5.** Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

### II.2.7.1. Séchage des couches minces :

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation des propriétés des matériaux ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un glissement de la structure provenant des forces capillaires CP induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la figure II.6, où les forces capillaires sont données par la relation suivante [10] :

$$C_p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

Où :

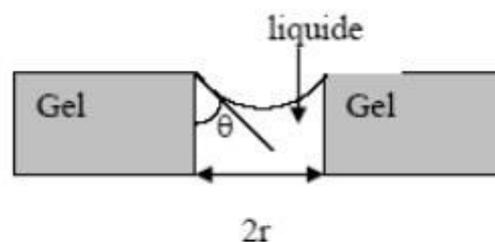
$\theta$  : est l'angle de mouillage.

$\gamma$  : la tension superficielle du sol ;

$r$  : le rayon des pores.

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa[11], même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé.

De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront. Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages à une température de 100 °C.



**Figure II.6.** Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

### II.2.7.2. Traitement thermique des couches minces :

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Or toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin. Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié.

Le traitement thermique ou recuit, permet d'une part l'élimination des espaces organiques résiduelles après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation [12]. C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le

séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 1400 °C.

### **II.2.8. Paramètres influençant la vitesse de réaction :**

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors de la mise en œuvre du procédé :

#### **II.2.8.1. La température :**

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [13].

#### **II.2.8.2. Le type et la concentration en alcoxyde :**

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde (ou précurseur) et du type d'échantillon que l'on veut élaborer.

La concentration dans le sol, quant à elle, est surtout importante lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [14].

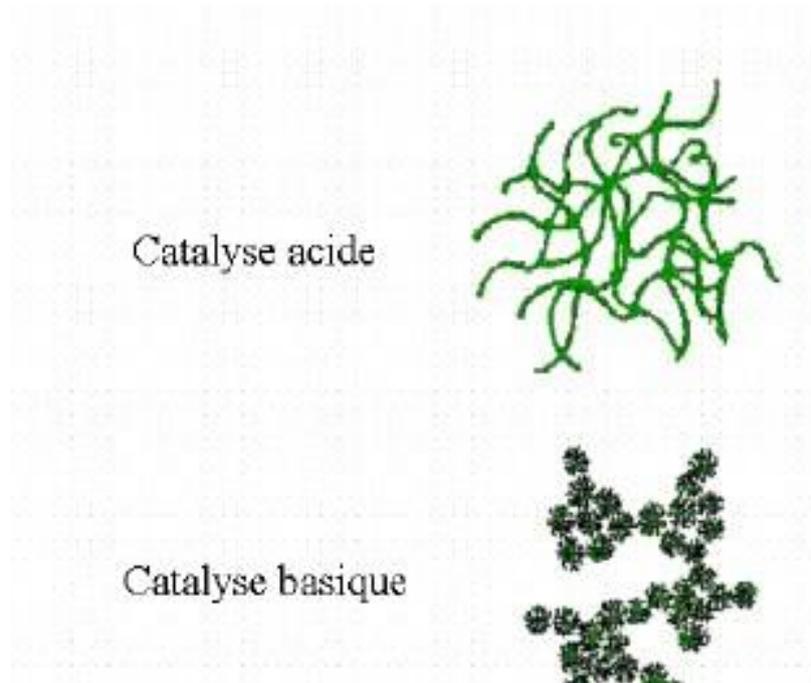
#### **II.2.8.3. Le solvant [15] :**

Les alcoxydes ne sont en général [16] peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (Émission de composés organiques volatils).

#### II.2.8.4. Le pH du sol (choix du catalyseur) :

Au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions : les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR et donc l'hydrolyse, tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M par condensation [17-18].



**Figure II.7.** Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.

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

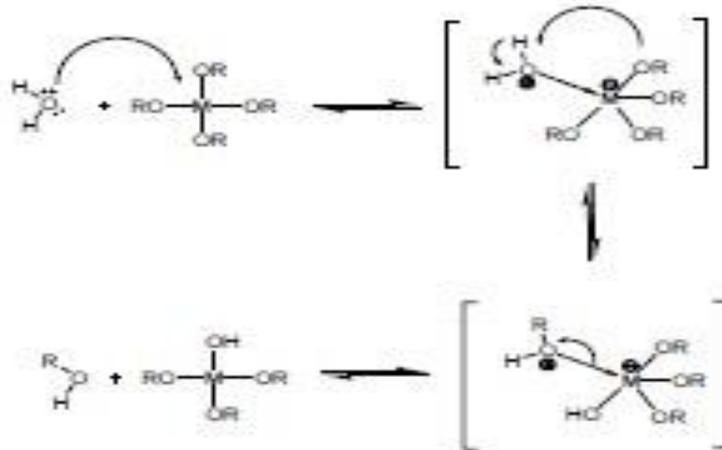
Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

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

Afin d'obtenir une vitesse de réaction appropriée, on ajoute à la formulation un catalyseur ou, au contraire, un inhibiteur de réaction [19-20].

### II.2.8.5. L'hydrolyse :

Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante l'hydrolyse des groupes OR s'effectue par un processus réactionnel équilibré, en conditionneur.

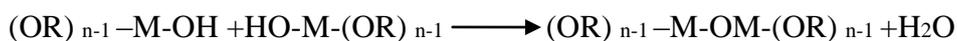


**Figure.II.8.** Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$   
(Milieu neutre, sans Catalyseur)

La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique.

### II.2.9. La condensation :

Les groupements  $-OH$  générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entrainer la création des ponts  $M-O-M$  :



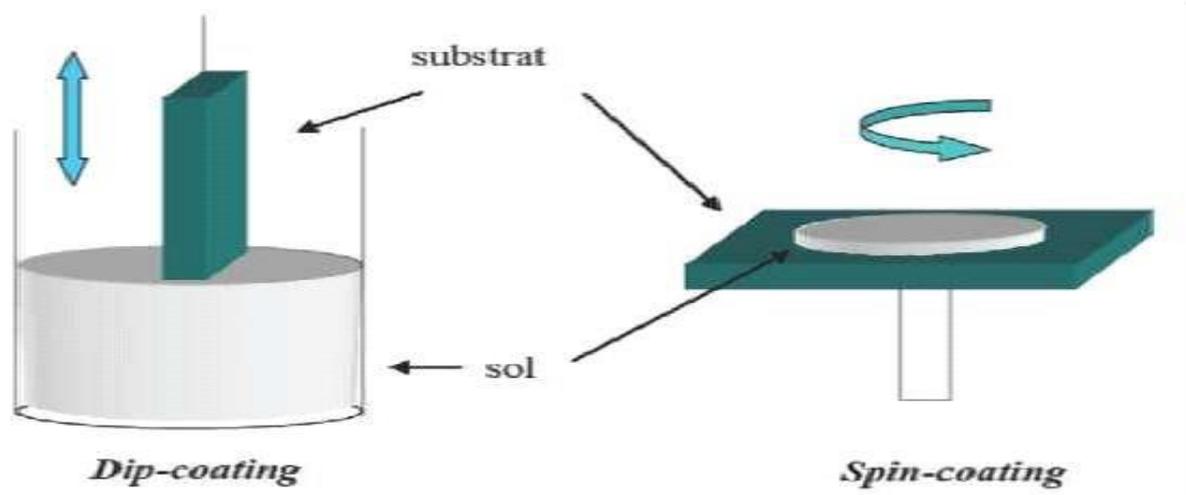
Lorsque ces deux réactions sont achevées (hydrolyse et condensation), on obtient un gel. Un traitement thermique de séchage et de densification de ce gel conduit ensuite au matériau.

### II.2.10. 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 la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient 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 des groupes polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance du constant élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [21].

Les techniques les plus utilisées pour le Sol-gel sont Le "spin-coating" et le "dip-coating"



**Figure II.9.** Techniques de Dip-coating et Spin-coating[22].

### II.2.10.1. Centrifugation « Spin-coating » :

L'enduction centrifuge ou enduction par centrifugation ou dépôt à la tournette (plus connue sous son nom anglais de spin coating) est une technique de formation d'une couche mince et uniforme, par dépôt d'une solution de la substance du film, sur la surface plane d'un substrat qui tourne à vitesse élevée. Les principales applications de l'enduction centrifuge sont en microélectronique. La machine utilisée pour cette opération est appelée spin coater ou spinner en anglais [23].

La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

- Le dépôt de la solution sur le substrat.
- L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.

L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur de la couche déposée.

Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure I.7 [24].

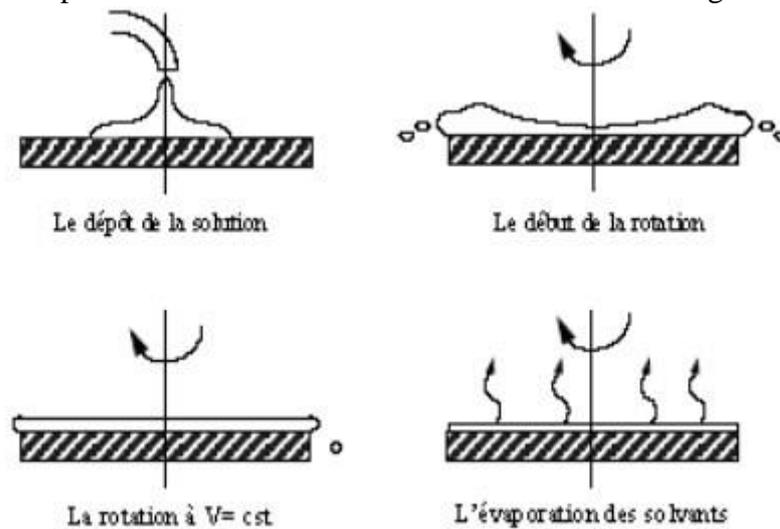


Figure II. 10. Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating.

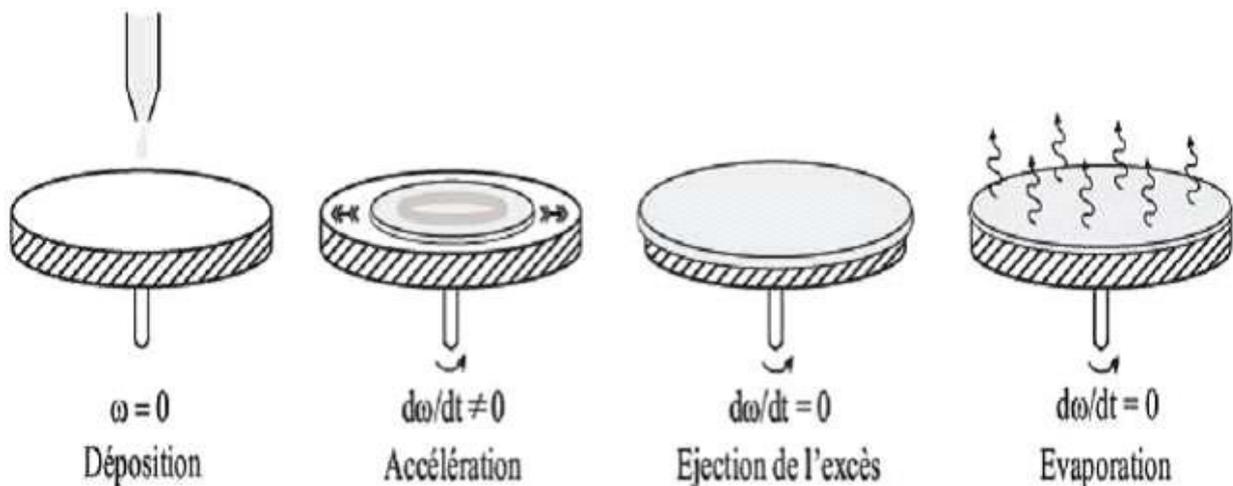


Figure II.11. Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating.  $\omega$  est la vitesse de rotation du substrat.

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

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

Avec :

A : une constante sans unité,

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

$\omega$  : la vitesse de rotation du substrat en  $\text{rad.s}^{-1}$ ,

$\rho$  : la densité du sol en  $\text{Kg.m}^{-3}$ ,

e : le taux d'évaporation. Dans la plupart des applications, e est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation.

Cette relation montre qu'il est possible, pour une viscosité donnée, d'ajuster l'épaisseur de la couche en fixant la vitesse de rotation [25].

#### II.2.10.2. Trempage-retrait « Dip-coating » :

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs soulignons la haute qualité optique, le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau utilisé dans des applications diverses. Parmi celles-ci, citons les couches optiques et protectrices [26], les cellules solaires [27], les systèmes photo-catalytiques [28], les systèmes électrochromes [29], les capteurs [30]. Et les guides d'onde [31,32].

Le procédé sol-gel offre la possibilité d'introduire des dopants (ZnO, Cds ...) sous la forme de composés solubles de type organométallique ou de sels inorganiques, et ceci d'une manière très homogène sans phénomène d'agrégation [33]. Elle demande moins d'équipement et elle est donc moins coûteuse.

#### II.2.10.3. Le dépôt des films par Dip-Coating :

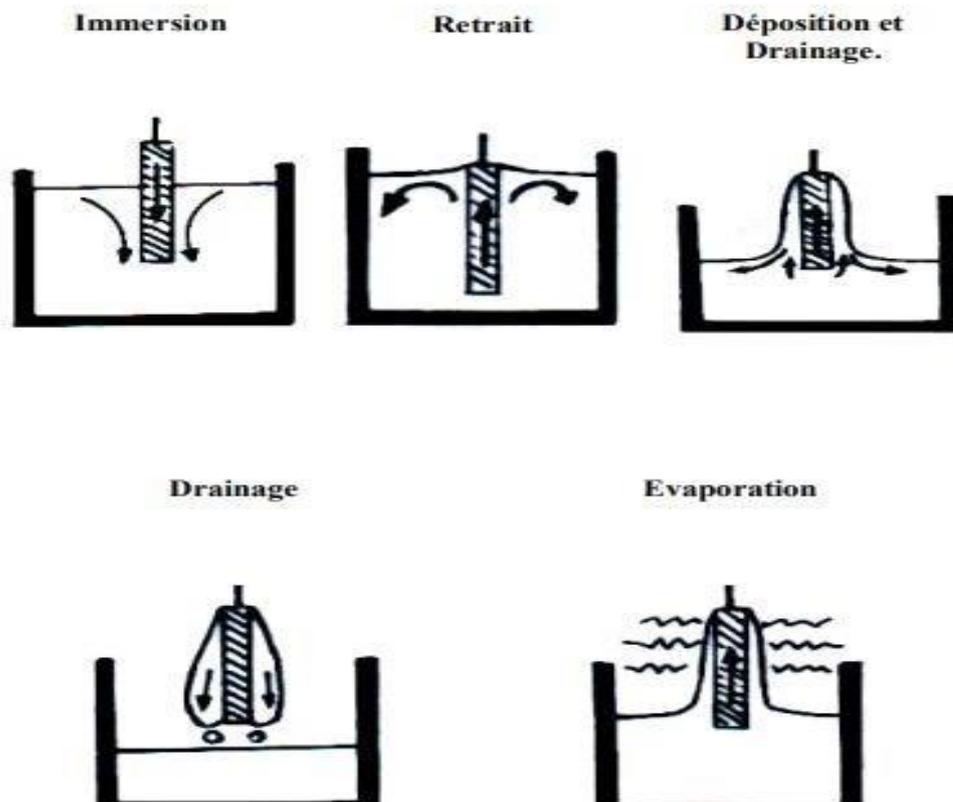
Cette méthode (Fig. II.12) consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante. Ce système permet de réaliser des films de haute qualité comme en atteste les nombreux travaux effectués au Laboratoire de Génie physique à Tiaret [31,34 ,35].

Le dispositif utilisé est composé d'un béccher contenant la solution à déposer ; le câble relié à un moteur est utilisé pour introduire le substrat dans la solution et le retirer à une vitesse constante.

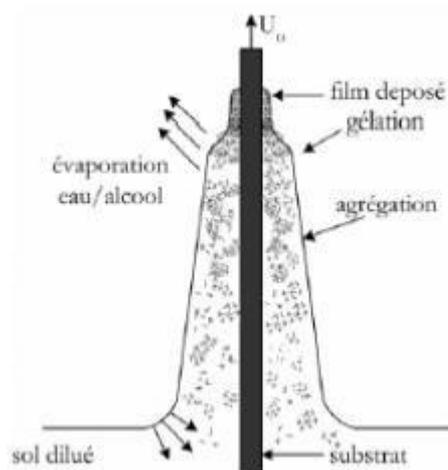
La bonne qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et de la stabilité du bécher car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt.

La plus légère perturbation pendant cette étape va provoquer des stries horizontales sur le film lié à des micro-vagues au niveau du liquide.

Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide représentée sur la figure II.13 ; Les précurseurs sont tout d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter les cinétiques de polymérisation. Il y a ainsi formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques rempli de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt [36].



**Figure II.12.** Dépôt de couches minces (les étapes de la méthode de trempage).

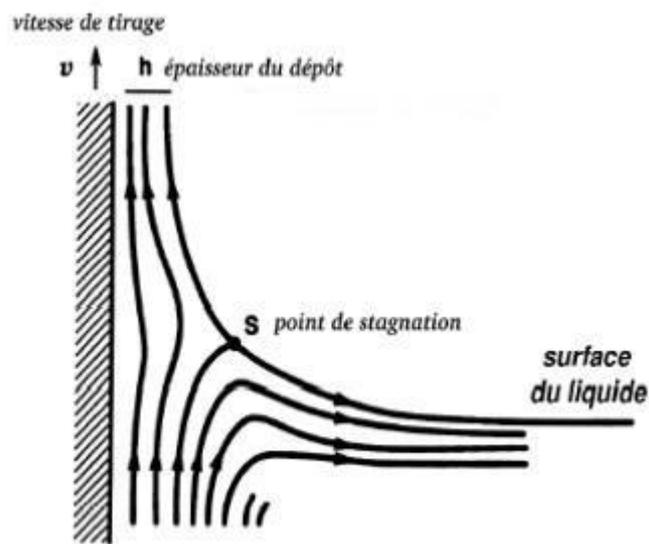


**Figure II.13.** Le liquide déposé sur le substrat [37].

La physique du procédé de “dip-coating” a été largement étudiée par Brinker et Scherer [38]. La figure I.14 rappelle les principaux aspects :

La position de cette ligne ( $U_0$ ) détermine l'épaisseur de la couche déposée. Six forces principales régissent l'équilibre du point de stagnation (S) :

- La force d'entraînement (ou force visqueuse) d'une couche superficielle de liquide par le substrat qui est proportionnelle à la viscosité  $\eta$  du sol et à la vitesse de retrait  $U$  ;
- La force de pesanteur (gravitation) proportionnelle à la densité  $\rho$  du sol ;
- La résultante des forces de tension superficielle  $\gamma$  dans la partie concave du ménisque ;
- Le gradient de tension superficielle ;
- La force d'inertie de la ligne de séparation (entre les parties ascendante et descendante du sol) arrivant dans la région de dépôt ;
- La pression de raccordement (où inversement de rupture), importante pour des épaisseurs inférieures à  $1\mu\text{m}$ .



**Figure II.14.** Aspect physique du dépôt du film par “dip-coating” [38].

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.

### II.2.11 : Avantages et inconvénients :

Les atouts de la méthode Sol-Gel résident dans le fait que les produits finaux peuvent être très purs, si le précurseur lui-même a été purifié. D’autre part, le processus chimique est mené à basse température, on parle de chimie douce, ce qui permet un meilleur contrôle de la cinétique de la réaction.

La souplesse de ce dernier favorise de mettre la préparation de produit de même composition sous diverses formes radicalement différentes comme des poudres, des fibres, Revêtements...

Ce procédé présente l’avantage d’être peu coûteux de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et d’assurer une grande pureté de matériaux réalisés aussi que conduit à un produit pur et homogène à faible température

Cette nouvelle voie de synthèse par ce procédé a été souvent utilisée pour les avantages qu’elle a pu offrir :

\*Mise en œuvre facile et simple.

\*dépôt d'une grande surface.

\*utilisation des substrats souples ou organiques. Quelques inconvénients tels que :

\*Le temps de processus est parfois long \*la maîtrise du procédé souvent délicate.

Ces derniers points font actuellement le procédé Sol-Gel reste d'un emploi marginal dans l'industrie commerciale.

### **II.2.12. Conclusion :**

La synthèse Sol-Gel conduit à l'élaboration à basse température des solides amorphes transparents et denses dans lesquels des espèces moléculaires organiques peuvent être introduites. La richesse des précurseurs permet le développement de nouveaux matériaux hybrides organiques –inorganiques dont les propriétés optiques peuvent être contrôlées à volonté. En effet, suivant la nature des alcoxydes utilisés, il est aisé de maîtriser les interactions entre le réseau polymérique de la matrice Sol-Gel et le système moléculaire en fonction du domaine d'application du matériau.

La technologie Sol-Gel offre d'intéressantes perspectives d'avenir pour la fabrication de fibres optiques [39-40].

## **II.3. Généralités sur les couches minces :**

### **II.3.1. Notion d'une couche mince :**

On définit la couche mince d'un matériau donné comme étant un élément de ce matériau dont l'une des dimensions (l'épaisseur) a été fortement réduite ou diminuée. Lorsque cette épaisseur est assez faible on l'exprime en nanomètres (nm), soit  $10^{-9}$ m, et elle correspond à la distance entre deux surfaces limites ; on parle alors de quasi-bi-dimensionnalité ou de structure quasi-2D. Cette structure quasi-2D cause une perturbation importante de la plupart des propriétés physiques du matériau.

Dans le matériau sous forme de couche mince, les effets liés aux surfaces limites deviennent prépondérants. Par contre, dans le matériau massif (3D), le rôle des surfaces limites est généralement négligé dans les propriétés.

En réalité, cette dernière définition d'une couche mince est celle des scientifiques qui s'intéressent aux nanomatériaux (les physiciens et les chimistes, en particulier). Certains auteurs

définissent plus généralement une couche mince comme un revêtement dont une des dimensions, en l'occurrence l'épaisseur, varie de quelques couches atomiques ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) à une dizaine de micromètres. Les métallurgistes considèrent comme couches minces, des couches dont l'épaisseur peut aller jusqu'à  $100 \mu\text{m}$ . Au-delà, on parle de couches "épaisses".

Dans le cas typique d'un métal, une couche sera dite mince si son épaisseur est de l'ordre de Grandeur du libre parcours moyen des électrons de conduction dans le métal considéré. Une couche mince est généralement déposée sur un support appelé *substrat*, c'est-à-dire qu'elle n'est pas autoportante. Toutefois, certaines couches peuvent être séparées de leur substrat et étudiées ou utilisées telles quelles. En résumé, on retiendra qu'une couche mince possède une épaisseur  $d_z$  très faible devant les dimensions latérales,  $d_x$  et  $d_y$  (Figure II.15).

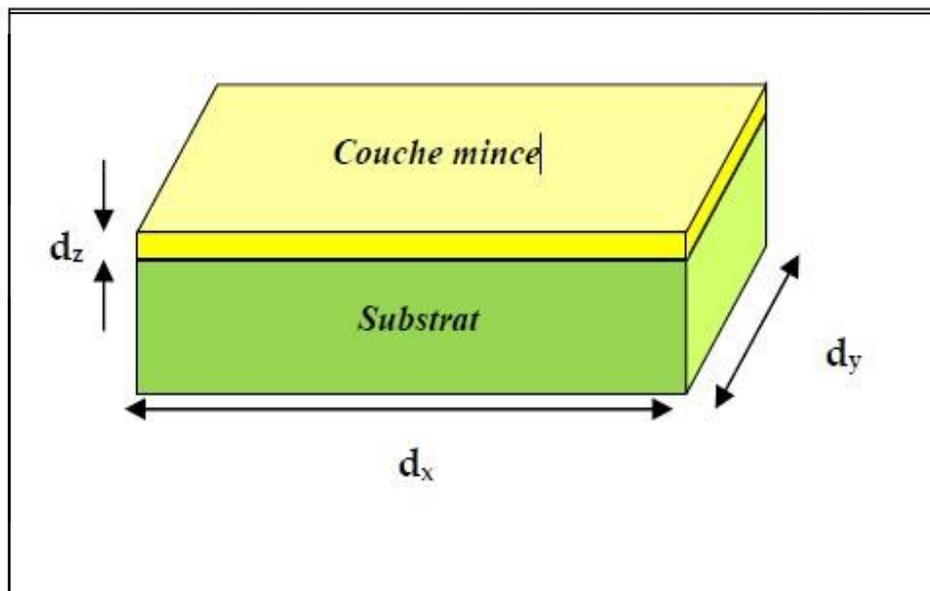


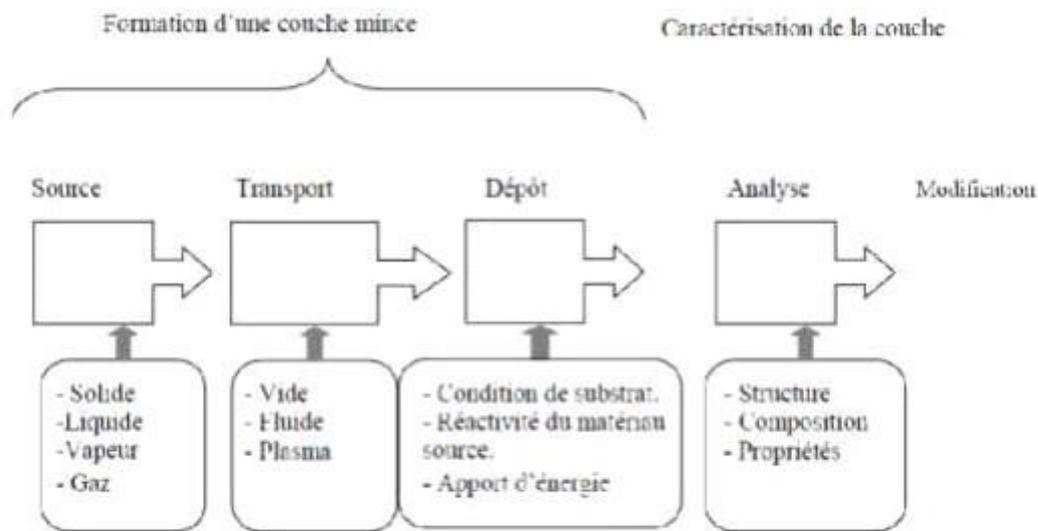
Figure II.15. Couche mince et substrat.

### II.3.2. Les étapes de formation d'une couche mince :

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

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

Selon le processus suivi, ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou bien superposées. La figure (II.16) illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces.



**Figure II.16.** Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [41].

### II.3.3. Principal étapes de formation :

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

- **La condensation :**

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

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

- **La nucléation :**

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

**La coalescence :**

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

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt poly-cristalline, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [42].

**La croissance :**

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

**II.3.4. Le choix du procédé de dépôt de couches mince :**

En général, quelles que soient les techniques d'élaboration des couches minces, les propriétés des films élaborés sont influencées par les paramètres suivants :

- ✚ Le milieu environnant (gaz, liquide...).
- ✚ Les réactifs utilisés (nature, concentration, ...).

Le substrat (nature, température,...). Par conséquent, Le choix d'une technique de \*dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs [43] :

- ✚ La nature du matériau à déposer.
- ✚ La vitesse de dépôt désirée.
- ✚ Les contraintes imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt.
- ✚ L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- ✚ Le dépôt sur des substrats de forme complexe ou non.
- ✚ La pureté du matériau envisagé.
- ✚ Les considérations écologiques.
- ✚ La facilité d'approvisionnement du matériau à déposer.
- ✚ La reproductibilité et le cout de la réalisation.

## II.4. Technique de dépôt :

### II.4.1. Introduction :

Le dépôt de couche mince désigne l'ensemble des techniques qui permettent de déposer une couche mince ou film mince de matériau sur un substrat ou sur des couches déposées antérieurement. Le terme « mince » est relatif, mais la plupart des techniques de dépôts permettent typiquement de déposer des épaisseurs de couche de quelques nanomètres. Certains, comme l'épitaxie par jet moléculaire, permettent même de déposer une seule couche atomique à la fois. Il existe plusieurs techniques de dépôt des couches que nous pouvons regrouper en deux grandes catégories :

Les techniques basées sur les dépôts sous vide (vide secondaire ou ultravide), parmi lesquels on peut citer :

- Les techniques de dépôt physique en phase vapeur (techniques connues sous l'acronyme PVD pour Physical Vapor Deposition) telles que :

- L'évaporation thermique

- La pulvérisation cathodique

- La combinaison de ces deux techniques qui donnent les techniques dérivées appelées

Ion Plating et IBAD

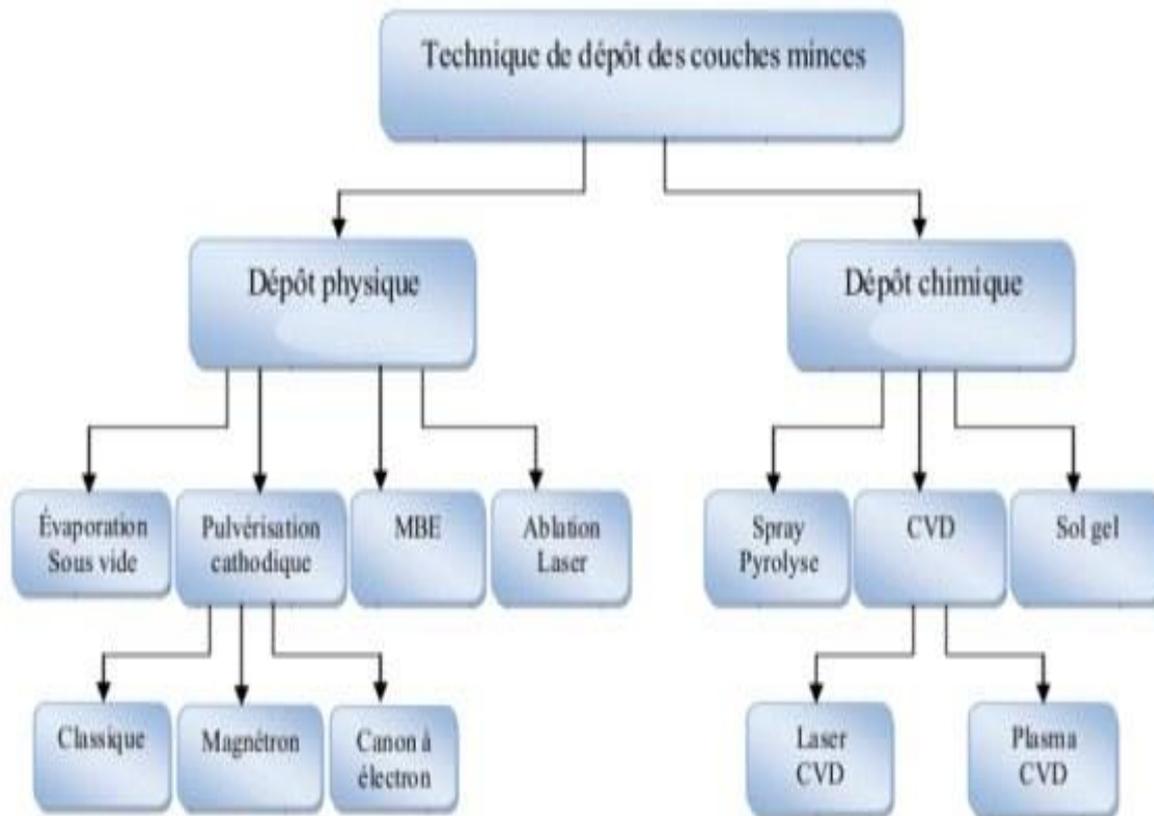
- L'épitaxie basée sur l'évaporation thermique et ses variantes - L'ablation laser (ou PLD : Plasma Laser Deposition)

- Les dépôts CVD (Chemical Vapor Deposition) ou dépôts chimiques en phase vapeur utilisées également pour réaliser des couches épitaxiales.

- Les techniques qui ne nécessitent pas de mise de l'enceinte de préparation sous vide, parmi lesquelles :

- Le procédé Sol-gel.

- Le procédé Spray pyrolyse.



**Figure II.17.** Techniques de dépôt des couches minces [44].

#### II.4.2. Epaisseur de la couche :

Différents travaux ont été effectués pour étudier les paramètres influençant l'épaisseur des couches dont deux d'entre eux ont retenus notre attention. Tout d'abord, d'après une première étude, l'épaisseur est conditionnée par les paramètres suivants :

La viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle, et le gradient de tension de surface. Ainsi, il est possible de s'affranchir sous des conditions données de l'influence de certains paramètres.

Lorsque la viscosité du liquide et la vitesse de retrait du substrat sont assez élevées pour abaisser le rayon de courbure du ménisque, l'épaisseur de la couche déposée, notée  $d$ , est donnée par la relation suivante [29] :

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

Avec :

c une constante, elle égale à 0,8 pour un liquide considéré comme newtonien.

1.  $\eta$  : la viscosité du sol en  $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
2.  $U$  : la vitesse de tirage en  $\text{m.s}^{-1}$
3.  $\rho$  : la densité de la solution en  $\text{Kg.m}^{-3}$
4.  $g$  : la constante de gravité en  $\text{N.Kg}^{-1}$

Dans le cas contraire où la viscosité et la vitesse de tirage du substrat ne permettent pas de s'affranchir du rayon de courbure de ménisque (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface  $\gamma_{lv}$ . L'épaisseur est alors donnée par la relation de Landau et Levich [30] :

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

Ces deux relations montrent que nous pouvons ajuster l'épaisseur de la couche déposée en modifiant la vitesse de tirage du substrat. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la viscosité et ainsi abaisser la quantité de matière emportée par le liquide.

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

**Tableau II.2.** Paramètres qui affectent l'épaisseur des couches par "dip-coating" [45].

**• Traitement thermique du film :**

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir le produit souhaité, car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes le séchage et le recuit.

Le séchage est un traitement thermique à basse température (100°C) pour faire évaporer

Les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes présents dans le gel. Le séchage conventionnel est réalisé sous pression atmosphérique soit à température ambiante soit en étuve (mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant). La forte contraction du gel, au cours du séchage, est bien souvent responsable de l'apparition de fissures.

Le recuit est nécessaire pour obtenir des couches plus cohérentes et se fait à une température de 300 à 500°C

#### □ Paramètre de dépôt :

- ✚ Pression, Humidité atmosphérique (35%) :
- ✚ Température ambiante (25°C)
- ✚ Vitesse de trempage et de tirage :  $V = 50 \text{ mm /min.}$
- ✚ Temps d'émersion :  $t = 30 \text{ s.}$  Le substrat reste dans la solution entre 15s et 30s.
- ✚ Substrat : Verre en pyrex et en Silicium (pour l'infrarouge).

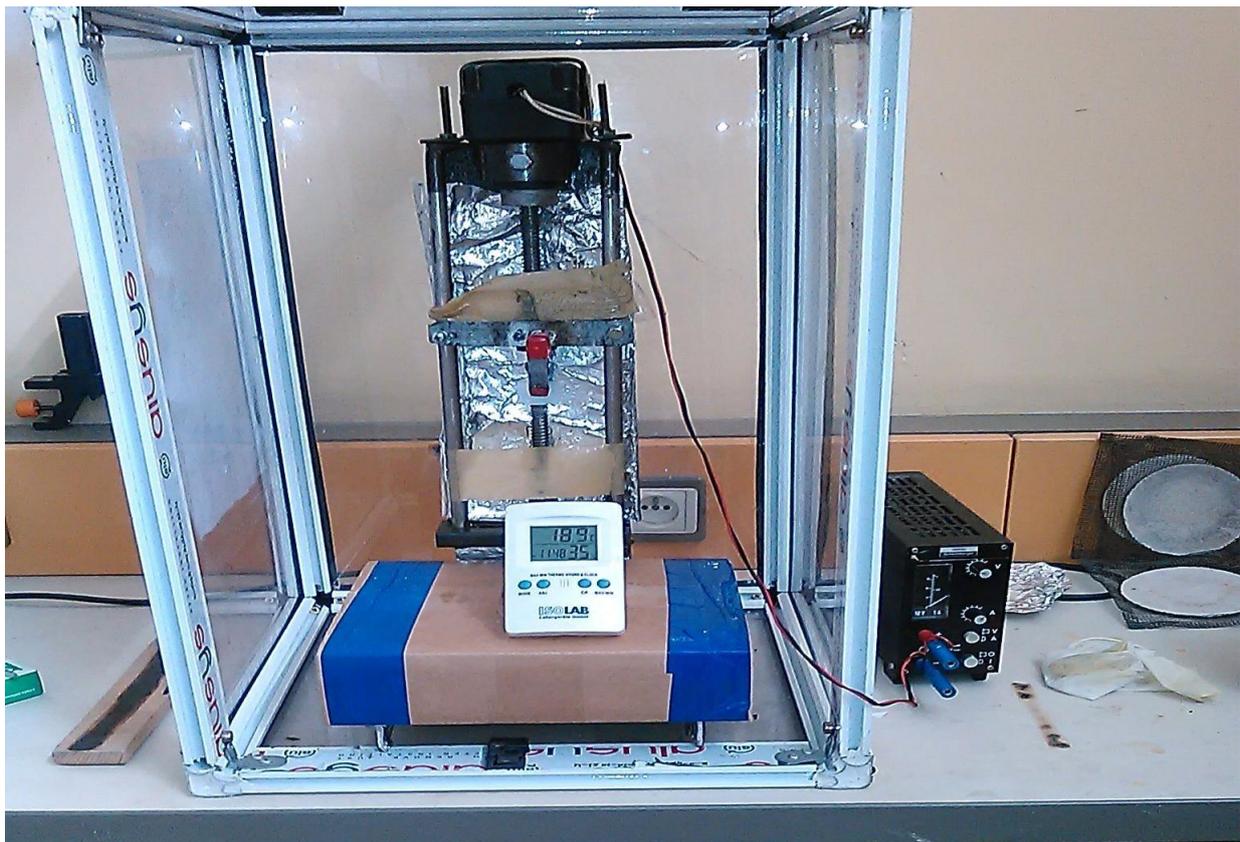


Figure II.18. Dispositif de trempage-tirage.

**Bibliographie du chapitre II :**

- [1] : E. Moor, Les Leysmart, Introduction de la Chimie du Solide, (1997).
- [2] : dossier technique (RESCOLL/centre technologique).
- [3]: C.J.Brinker et G.W.scherer ;The physics and chimistry of sol-gel processing.sol-gel science San Diego:Academicpress,page 908(1990).
- [4] J.phalippou ; une nouvelle voie de synthèse d'oxyde:application aux verres.Industrie céramique,N813(02).,page 131-138(1987).
- [5] : A.C.Pierre.,Introduction aux procédé sol-gel.,Paris :septima.,page199(1992).
- [6] Élaboration d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV). OUCHEFOUN Moussa Université de Annaba(200J. Lao.
- [7] : l'Université des Sciences et Technologies de Lille-Elise Berrier-13 Décembre 2005
- [8] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry.p 18, 259, (1988).
- [9] G. Westin, Chemical Communications, Universite Stockholm. Vol 4 (1994).
- [10] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, Ch. Eng. Sciences. p29, 389, (1974)
- [11] A. Othmani, Thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [12] L.C. Klein, Sol-gel Optics: Processing and applications, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [13] Cahier technologique sol-gel.
- [14] Y.Kagaruma, Phys. Rev. B 38, 14, 9797 (1988).
- [15] D. Gallagher and T.A. Ring: Sol-gel processing of ceramic films, Chimia 43, 298 (1989)
- [16] Les alcoxydes métalliques d'amine sont cependant solubles dans l'eau.
- [17] L.Xu, K. Chen, J. Zhu, H. Chen, H. Huang, J. Xu, X. Huang, Superlattices and Microstructures, 29, 67 (2001)
- [18] O. Wind, F. Gingele, U. Woggon, J. of Lum. 72-74, 300 (1997).
- [19]Brinker C.J., Sherrer G.W., Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1989.
- [20]Livage J., Barboux P., Navabi M., Judeinstein P., Solid State Ionics, 1989, 135, 131.

- [21] M. Bathat., these de doctorat, Lyon (1992).
- [22] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3993.
- [23] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Enduction\\_centrifuge](https://fr.wikipedia.org/wiki/Enduction_centrifuge).
- [24] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, et C. S. Ashley. J. Ceram. Soc. Japan, 99 (1991) 862.
- [25] D. Meyerhofer. J. Appl. Phys., 49 (1978) 3993-3997.
- [26] K. Hara, T. Hariguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, Sol. Energy. Mater. p70, 151 (2001)., les cellules solaires
- [27] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, Mater. Chem. Phys. p69, 25, (2001).
- [28] C. Natarajan, G. Nogami, J. Electrochem. Soc. p143, 1547, (1996).
- [29] G. Yi, M. Sayer, Ceram. Bull. p7, 1173, (1991).
- [30] M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan, M. Montagna, Phys. Magazine. p 65, 251, (1992)
- [31] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, Optical Material. Article in press (2007).
- [32] F. Lequèvre, Thèse PhD, Université Claude Bernard Lyon I (2001) [33]
- G. Yi, M. Sayer, Ceram. Bull. p7, 1173, (1991).
- [34] D. Adnane, Thèse de Magister, Université de Constantine (2005).
- [35] Mechiakh, R. Bensaha, R. Gheriani. Proceedings Fourth Arab Congress on Materials Science ACMS-IV. Tripoli, Libye, p298, (2005).
- [36] M. Bahtat, J. Mugnier, L. Lou, C. Bovier, J. Serughetti, M. Genet, J. Optics. p 23, 215 (1992).
- [37] M. Bahtat, J. Mugnier, L. Lou, C. Bovier, J. Serughetti, M. Genet, J. Optics. p 23, 215 (1992).
- [38] C.J. Brinker, G.W. Scherer, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, New York, Academic Press (1990).
- [39] Salathé, René-Paul. Doped sol-gel materials for the production of optical fibers.
- [40] [http://.Wikipedia.org/wiki/proc%C3%A9d%C3%A9\\_sol-gel](http://.Wikipedia.org/wiki/proc%C3%A9d%C3%A9_sol-gel) [41]
- N. Attaf, Thèse de Doctorat, (2003), Université de Constantine I.
- [42] W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12, 1285, (1977).

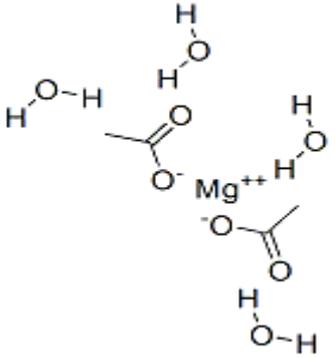
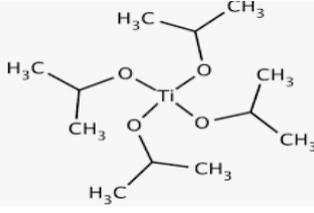
[43] R. F. Bunshah, « Handbook of deposition technologies for films and coating » 2<sup>ème</sup> édition, Noyes publication New Jersey New york 1994.

[44]Elaboration des couches minces de TiO<sub>2</sub>,TiO<sub>2</sub> dope Ag, et nano composites Ag/TiO<sub>2</sub> par voie sol-gel. Caractérisations structurales et optiques. 02 Juillet 2016- Mr AIT BRAHAM Jugurtha.

[45]Mémoire MASTER ACADEMIQUE Présenté par : ELHELLI Saliha, université de UKM Ouargla.INSTITUT DE CHIMIE ET DES MATERIAUX PARIS-EST- UMR 7182.

### III.1. Introduction :

Dans ce chapitre III, nous avons élaboré des couches minces de  $MgCr_2O_4$  par voie sol-gel et nous avons choisi le procédé Dip-coating ou trempage-retrait. Nous décrivons aussi les diverses méthodes adoptées pour les caractérisations de leurs propriétés structurale morphologies, optiques et électriques.

 <p style="text-align: center;"><b>Mg (acétate)</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Cr(nitrate).</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Ti (isopropoxide)</b></p>
<p><b>Formule :</b> <math>Mg(CH_3COO)_2</math>  <b>Masse molaire :</b> 142,394 g/mo  <b>Masse volumique :</b> 1,45 g/cm<sup>3</sup>  <b>Point de fusion :</b> 80 °C  <b>Solubilité dans l'eau :</b> Solubilité</p> 	<p><b>Formule:</b> <math>Cr(NO_3)_3</math>  <b>Masse molaire :</b> 238,011 g/mol  <b>Masse volumique :</b> 1,85 g/cm<sup>3</sup>  <b>Solubilité dans l'eau :</b> 81 g/100 ml (20 °C)  <b>Couleurs :</b> Blue-violet crystals (Anhydre); Purplecrystals (nonahydrate)</p>	<p><b>Masse volumique :</b> 937 kg/m<sup>3</sup>  <b>Formule :</b> <math>C_{12}H_{28}O_4Ti</math>  <b>Point d'ébullition :</b> 232 °C  <b>Masse molaire :</b> 284.219 g·mol<sup>-1</sup>  <b>Solubilité dans l'eau :</b> Reacts to form <math>TiO_2</math>  <b>Solubilités :</b> soluble in Éthanol, Éther di éthylique, Benzène, Chloroforme</p> 

**Tableau III.1 :** Propriété du Mg (acetate);Cr(nitrate);Ti(isopropoxide).

### III.2. Choix et préparation des substrats :

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

Alors le choix des substrats est dicté par :

- L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits.

### III.2.1. Les propriétés physiques des substrats :

Les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués.

#### III.2.1.1. Les substrats de verre :

Le verre c'est un matériau amorphe très utilisé dans le domaine optique mais aussi dans le domaine de la haute technologique. Ses emplois sont variés donnant lieu à une production très importante. Des lames de verre, dont l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632,8 nm, ont été utilisées comme substrats qui sont mieux adaptés à la caractérisation optique des couches élaborées. Leur température de ramollissement est de 500°C.

#### III.2.1.2 Les substrats de silicium :

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

### III.2.2 Nettoyage des substrats :

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Leurs nettoyages sont donc une étape très importante car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées. Pour effectuer l'étude des couches minces, nous avons utilisé des substrats en verre et en silicium. Pour cela, les substrats avant leur trempage dans la solution Il est indispensable de passer ces derniers au nettoyage car leurs caractérisations sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Le nettoyage de la surface des substrats se fait comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Immersion dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 20 minutes à la température ambiante.
- Rinçage à trichloréthylène pendant 20 min.

- Rinçage à l'acétone pendant 20 min
- Lavage dans méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'ultrason (figure III.1)

Nettoyage et séchage à l'aide d'un séchoir et au papier Josephson.



Figure III.1: Bain ultrason.

### III.3. Dépôt des couches minces par la méthode « Dip-coating » :

#### III.3.1. Paramètres de dépôt :

Les paramètres de dépôt par dip-coating peuvent être séparés en deux familles :

✚ 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. Cette dernière doit être bien régulée pour éviter l'apparition de vaguelette en surface se répercutant sous stries sur le film. D'une manière générale, et en, première approximation, l'épaisseur du dépôt liquide est liée à ces paramètres par la relation [1].

$$\text{Epaisseur} \approx \left( \frac{\text{viscosité} * \text{vitesse de tirage}}{\text{densité}} \right)^{1/2} \dots\dots\dots \text{III.1}$$

Si la viscosité et densité du sol restent constantes au cours du tirage, l'épaisseur déposée peut être considérée proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de tirage. Une étude plus rigoureuse de l'influence de ces facteurs sur l'épaisseur du dépôt a été menée entre autre par Scriven [1] et Brinker et al [2].

### III.4. Méthodes d'analyses des couches minces élaborées :

L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisations ; nous citons dans ce chapitre quatre techniques que nous avons utilisées pour caractériser nos couches minces de  $MgCr_2O_4$  pures et dopées. Ces techniques sont diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible et infrarouge, la spectroscopie d'impédance complexe.

#### III.4.1. Diffraction des rayons X

##### III.4.1.1. Introduction

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

L'étude des solides par diffraction des rayons X permet:

- ✚ De déterminer les paramètres de la maille cristalline (distances inter réticulaires) du/des minéraux formant l'échantillon et d'identifier à partir de cette information (distances interréticulaires) la/les phases cristallines correspondantes. On peut toutefois considérer que l'identification de ces phases cristallines reste qualitative puisque dans un cas général la compétence et la connaissance du matériau de l'utilisateur sont mises à profit.
- ✚ De déterminer la concentration / proportion relative des différentes phases cristallines. Le résultat reste semi-quantitatif. En outre, cette technique peut aider à détecter la présence d'impuretés.

##### III.4.1.2. Considérations générales :

A la suite de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro [4]. En

1912 le physicien Laüe détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons.

La plupart des scientifiques du début du siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés [3]. Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme une de la plus puissante et de la plus souple technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre [4]. Les premières applications de la diffraction des rayons X pour l'analyse des matériaux poly cristallins remonte au début du vingtième siècle (Debye et Scherrer, 1916).

Cette technique consiste à éclairer une surface d'analyse par un faisceau monochromatique de rayons X, et récupérer le signal diffracté par les structures de chacune des phases cristallines du matériau à analyser [5].

La diffraction des rayons X constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification de la nature et la structure des produits cristallisés. La diffraction par rayons X permet ainsi de fournir l'identité et la proportion des composants cristallisés d'un échantillon de poudres [5].

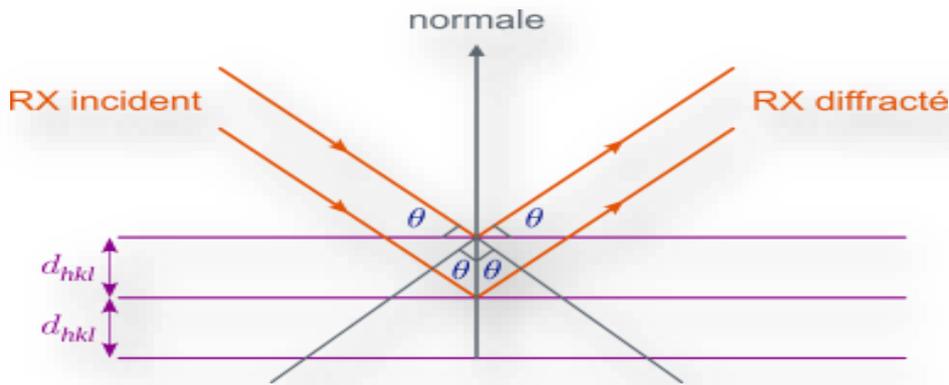
#### III.4.1.3. Principe de diffraction des rayons X :

La technique de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut :

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

Où  $d$  est la distance des plans réticulaires,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $n$  l'ordre de la réflexion. Cette relation, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg ( $\theta$ ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal.

Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif [5].



**Figure III.2.** Schéma illustrant la loi de Bragg - interférences constructives (à gauche) et interférences destructives (à droites).

La figure III.2 justifie géométriquement la loi de Bragg : les interférences sont maximales pour la déviation  $2\theta$  (dite pic de diffraction) pour laquelle le chemin supplémentaire ( $2d\sin\theta$ ) parcouru par le rayon qui touche le plan inférieur introduit un déphasage multiple de  $2\pi$  et est donc un multiple de  $\lambda$ . La longueur d'onde  $\lambda$  est fixée,  $\theta$  (ou plutôt  $2\theta$  est pratiquement lu ou mesuré ; A l'aide de la loi de Bragg, on déduit ainsi l'équidistance  $d$  (et donc la nature du cristal).

La technique de diffraction des rayons X permet, à partir de la mesure de l'intensité du rayonnement X renvoyée par le matériau à différents angles  $\theta$  sur une large gamme, de recenser les interférences via les pics de diffraction, ce qui permet d'identifier les distances inter réticulaires et, par extension, d'en déduire la géométrie des mailles élémentaires et de déterminer la structure cristalline du matériau observé. [6]

#### III.4.1.4. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X :

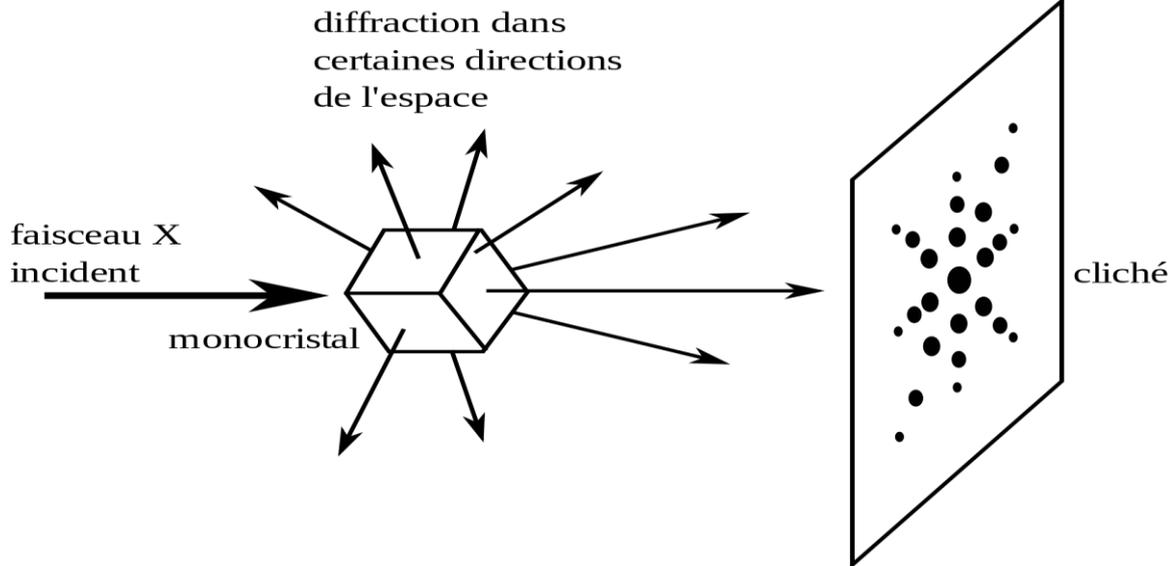
L'équation de Bragg comporte deux paramètres expérimentalement variables,  $\theta$  et  $\lambda$ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres peut être arbitrairement fixe. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes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

- ✚  $\theta$  fixe,  $\lambda$  variable : méthode de Laue.
- ✚  $\lambda$  fixe,  $\theta$  variable : méthode du cristal tournant ou méthode de poudres .

##### a) Méthode de Laue :

Elle s'applique aux monocristaux (ou gros grains). L'échantillon est fixe et les plans cristallins ont donc une orientation fixe par rapport au faisceau de rayons X incident. Le faisceau étant poly chromatique, chaque plan cristallin (hkl) pouvant donner lieu à diffraction

donnera un faisceau diffracté (Figure III.3). Cette méthode sert principalement à l'orientation cristallographique des monocristaux [7].



**Figure III.3.** Méthode de Laue.

#### **b) Diffraction des rayons X par poudre :**

La méthode des poudres consiste en l'étude de la diffraction des rayons X par des solides cristallisés à l'état de microcristaux ou poudre, orientées au hasard [8]. Le faisceau de rayons X est monochromatique et il n'y aura diffraction que lorsque ce faisceau fait un angle  $\theta$  (solution de la loi de Bragg) avec une famille de plans cristallins pouvant donner lieu à diffraction. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans  $\{hkl\}$  donnant lieu à diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet  $2\theta$  [8].

#### **III.4.1.5. Diffractomètre à computer :**

L'équipement entièrement automatisé comprend un goniomètre, un détecteur de rayonnement, un dispositif de comptage et des logiciels de traitement et de contrôle. Il permet l'enregistrement quantitatif des spectres de diffraction  $I(\theta)$  des échantillons poly cristallins. La face plane de l'échantillon contenant l'axe de rotation du goniomètre reçoit un faisceau de rayons X de faible divergence. Il y a pseudo-focalisation sur un cercle de rayon déterminé si l'angle d'incidence moyen est moitié de l'angle de diffraction [8].

On peut utiliser un goniomètre ( $\theta$ - $2\theta$ ). Le détecteur se déplace le long du cercle de focalisation tandis que l'échantillon tourne à vitesse angulaire moitié [9] (Figure III.4).

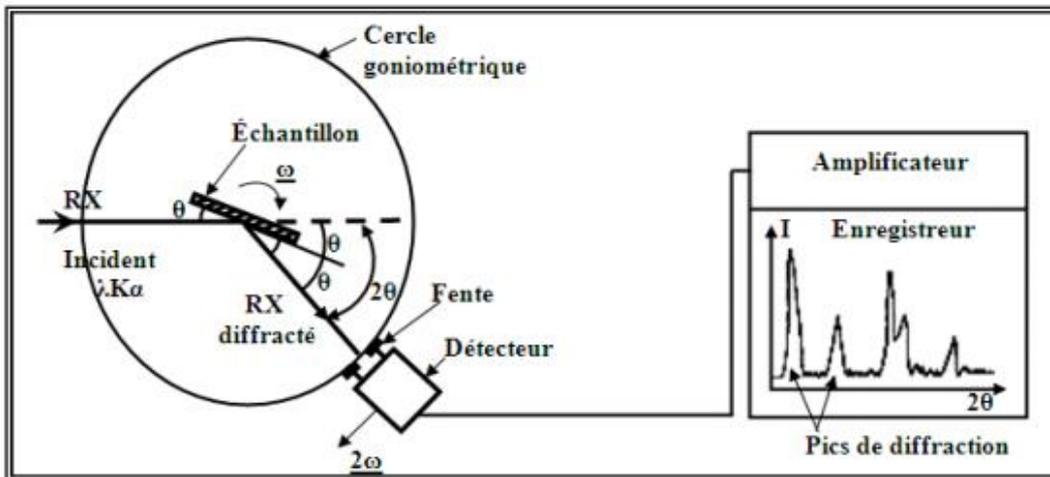


Figure III.4. Schéma d'un diffractomètre à compteur.

#### III.4.1. 6. Diffraction des rayons X par un monocristal:

Monocristal est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace. Les propriétés du cristal reflètent donc dans toutes les directions celles de l'édifice cristallin à l'échelle atomique. A la différence d'un polycristal, il n'est constitué que d'un seul bloc [6].

Dans un cristal les plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques ( $d_{hkl}$ ) selon la nature du cristal et la famille de plans considérée. Dans ces plans les atomes sont associés à des nœuds, les quels forment le réseau cristallin [9] (Figure III-5). Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$  ne sera réfléchi par une famille de plans (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$  dit angle de Bragg [9].

Avec un monocristal, il est possible de mesurer avec précision la position et l'intensité des réflexions (hkl) et, à partir de ces données, de déterminer non seulement le groupe d'espace du cristal mais aussi les positions atomiques [10].

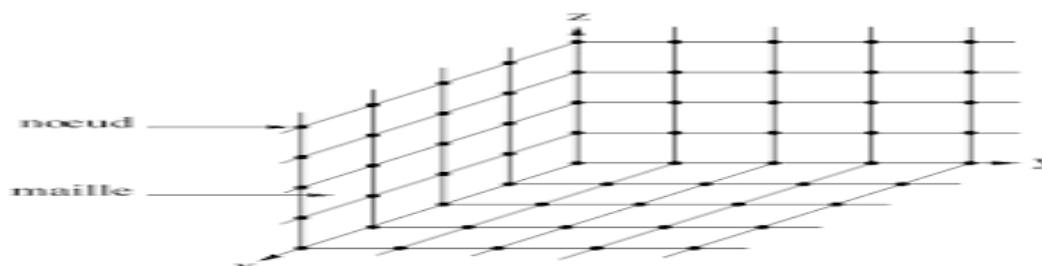


Figure III.5. Organisation tri périodique d'un cristal.

La diffraction des rayons X constitue un très puissant moyen d'analyse de la structure des solides. Le réseau des atomes d'un cristal agit sur les rayons X qui le traversent comme une série d'obstacles et d'ouvertures qui les diffractent. Les rayons déviés forment un schéma d'interférence qui sert à déterminer la distance entre les atomes dans le cristal. La technique s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de RX incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante [11].

### III.4.1.7. Les Méthodes et les Techniques Expérimentales :

#### III.4.1.7.1. Diffractomètre D500-SIEMENS (BRUKER) :

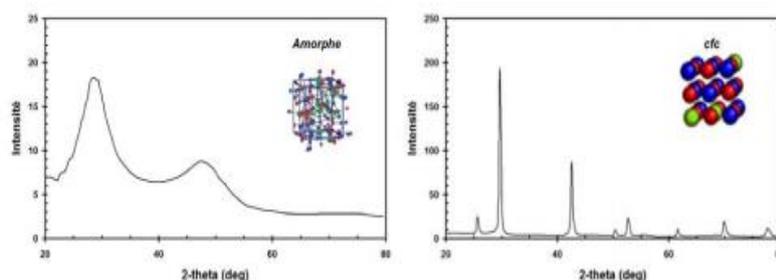
L'analyse radiocristallographie des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre SIEMENS D500 [12].

- **Principe de fonctionnement:**

Le diffractomètre SIEMENS D500 est équipé d'un goniomètre à géométrie Bragg Brentano.

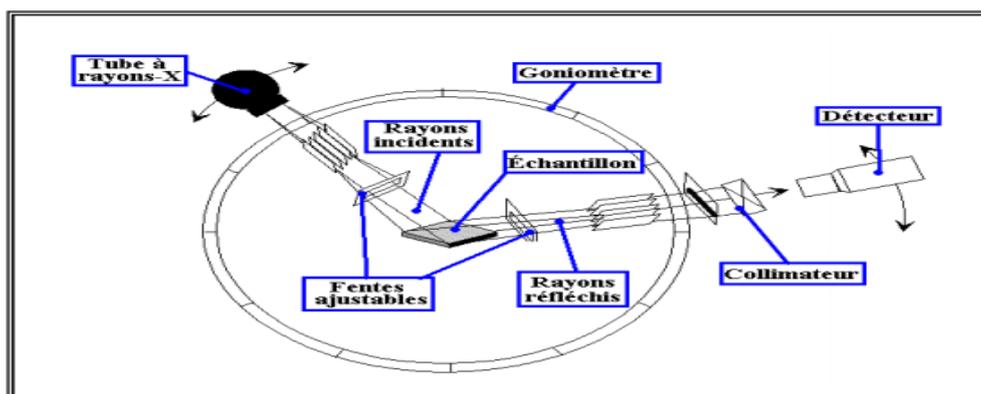
Dans ce type de diffractomètre, on dirige un faisceau de rayons X sur l'échantillon analysé et on observe ce qui est renvoyé par celui-ci (diffraction).

Comme  $\lambda$  ne varie pas au cours d'une mesure, il suffit de faire varier l'angle  $\theta$  pour repérer tous les angles de diffraction. A l'aide d'un convertisseur un compteur à scintillations, on observe donc l'intensité de chaque point de la mesure. Lorsque le faisceau de rayons X est diffracté, sa représentation (x, y où x :  $\theta$  et y : Intensité) est un pic. Un balayage en  $\theta$  produit un diagramme de diffraction X.



**Figure III.6.** Diffratogramme d'un échantillon de GST amorphe et cristallin cfc à droite [5].

L'intérêt de ce type de mesure est que l'ensemble des pics - positions et intensités relatives, reste toujours le même pour un même composé, ou une même structure cristalline analysé.



**Figure III.7.** Schéma d'un spectromètre (SIEMENS D500) de diffraction des rayons X.

#### III.4.1.7.2. Goniométrie :

Le goniomètre positionne l'échantillon ainsi que le détecteur et indique les valeurs angulaires  $\theta$  et  $2\theta$ . L'échantillon est étalé sous forme de poudre (15mg) sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracté : ces faisceaux forment des cônes de demi angle au sommé et  $2\theta$ .

#### III.4.1.8. Préparation de l'échantillon :

Pour obtenir de beaux diagrammes de diffraction RX, il faut d'abord un bon échantillon, il est préférable de réduire l'échantillon à analyser sous forme de poudre, la quantité nécessaire du poudre conforme à cette technique varie entre 0.2 et 700mg, on préférera travailler avec le maximum de poudre pour avoir moins un millimètre d'épaisseur analysable. Idéalement, les grains doivent avoir un diamètre compris entre 10 et 50 $\mu$ m. La mesure sera alors moins sensible aux orientations du matériau.

#### III.4.1.9. Traitement et interprétation des données :

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM. A partir d'un produit inconnu, on devrait pouvoir retrouver, par comparaison, les composés issus de base de données (contenant tous les diagrammes de diffraction X des composés connus ou référencés à ce jour) qui pourraient identifier l'ensemble de ses pics. Cette base a donc été créé, aujourd'hui nommée «Powder Diffraction File"(PDF). Elle est mise à jour annuellement et distribuée par l'International Centre For Diffraction Data (ICDD). Chacune des plus de 120000 fiches actuellement enregistrées contient au moins l'ensemble des couples ( $d$ , I) pour

chaque pic connu. Elles nous renseignent aussi souvent sur la structure du matériau, les conditions opératoires, les publications, les plans HKL, .....etc.

### III.4.2. Spectroscopie UV –Visible :

#### III.4.2.1. Introduction :

L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration.

#### III.4.2.2. Principe de fonctionnement :

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV), de 185 à 380 nm environ, et visible (VIS), de 380 à 800 nm environ, est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimique.

#### III.4.2.3. Domaine de l'ultraviolet et du visible :

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm (760nm). Elle s'applique à des groupements d'atomes (ex : molécules, ions, polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-Visible.

#### III.4.2.4. Les applications :

La spectrométrie s'utilise principalement dans deux cas :

- En laboratoire afin d'établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou de Réflexion en fonction de la longueur d'onde.
- En analyse industrielle soit pour déterminer la composition d'un échantillon, Soit pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...) [13].

#### III.4.2.5. Les avantages de la méthode :

Les avantages de la méthode spectroscopique UV visible sont nombreux :

- ❖ Un large domaine d'application (chimie minérale, chimie organique, Biochimie, ...); 90% des analyses médicales reposent sur de la spectrométrie UV-Visible.
- ❖ Une grande sensibilité : les limites de détection atteignent couramment  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$ M et jusqu'à  $10^{-6}$ M après certaines modifications [14].

Les propriétés des couches minces de  $MgCr_2O_4$  ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission. La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non

destructive qui repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyse dans une gamme spectrale s'étendant du proche de UV (la longueur d'onde supérieure à 200nm) au proche de l'infrarouge (la longueur d'onde inférieure à 1000nm) une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon, lorsqu'une substance absorbe la lumière l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchiée par le matériau, lesquelles sont notamment responsables de la couleur des objets.



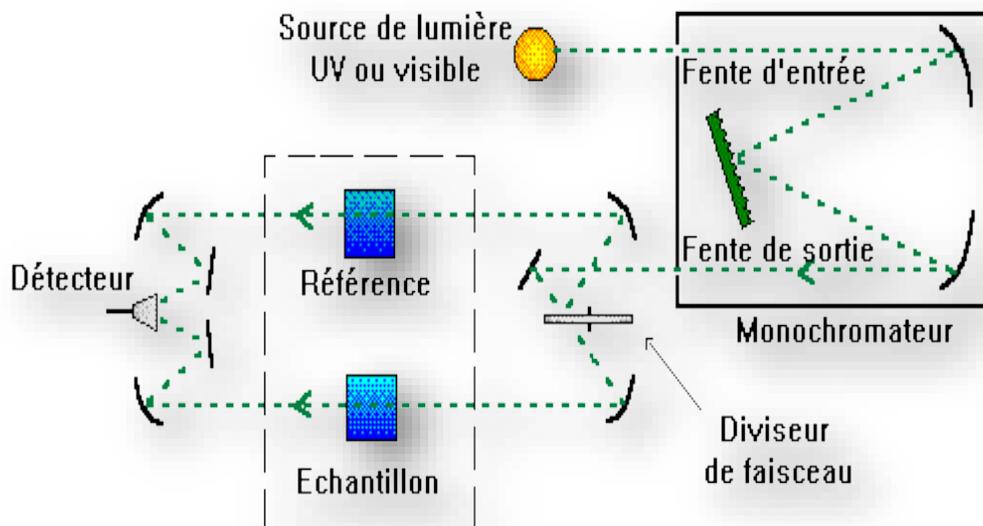
**Figure III.8.** Schéma de photomètre à double faisceaux de type SHIMADZU (UV 1625PC).

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

Les spectres d'absorption optique des échantillons investis dans le cadre de notre travail sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC) présenté sur le schéma de la figure (III.9), dont le principe de fonctionnement consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible.

Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur sélectionnée est

réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission. Il est représenté sur le schéma de la figure III.9.



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

#### III.4.2.6. Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier :

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

La FTIR s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé dans le domaine infrarouge entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Pour qu'une molécule soit activée de manière significative en infrarouge, elle doit présenter un moment dipolaire permanent non nul et les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée. L'absorption d'un photon IR est alors associée à la variation du moment dipolaire de la molécule. Cette variation peut être interprétée en terme de changement d'énergie vibrationnelle sur un mode donné, il en résulte que seuls les modes de vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule sont observés en infrarouge. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge FTIR-8400, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle  $[4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}]$ .



Figure III.10. Spectroscopie infrarouge FTIR-8400.

### III.4.3. Spectroscopie d'impédance Complexe (SIC):

#### III.4.3.1. Principe et représentation :

Cette méthode, couramment utilisée en électrochimie des liquides, fut appliquée pour la première fois aux électrolytes solides par J.E. Bauerle [15].

La spectroscopie d'impédance complexe mesure la réponse d'un système électrochimique à une perturbation alternative de fréquence variable (de pulsation  $\omega_i = 2\pi f_i$ ) et de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement stationnaire.

Il existe deux modes de perturbation, le mode galvano statique et le mode potentiostatique. En mode galvano statique, la perturbation appliquée est une perturbation en courant. Un courant d'entrée  $I(t)$ , sinusoïdal et de faible amplitude est alors appliqué au système étudié. Le signal de sortie est une tension  $V(t)$  alternative, qui peut être déphasée par rapport au signal d'entrée. L'amplitude du courant est fonction de l'impédance complexe ( $Z$ ) du système selon :

$$Z(\omega) = \frac{\bar{v}}{\bar{i}} = \frac{v_0 \exp(j(\omega t + \phi))}{I_0 \exp(j\omega t)} = |Z| \exp(j\phi) \dots \dots \dots \text{III.3}$$

$$Z(\omega) = \text{Re}[Z(\omega)] + \text{Im}[Z(\omega)] = Z' + jZ'' \dots \dots \text{III.4}$$

$Z(\omega)$ : Impédance complexe

$Z'$  : Partie réelle de l'impédance appelée résistance

$Z''$  : Partie imaginaire de l'impédance appelée réactance déphasage, différence de phase entre

l'intensité et la tension

En mode potentiostatique, la perturbation appliquée est une perturbation en tension. Une tension d'entrée  $V(t)$ , sinusoïdale et de faible amplitude (entre 10 et 100 mV) est alors appliquée au système étudié. Le signal de sortie est un courant  $I(t)$  alternatif, qui peut être déphasé par rapport au signal d'entrée. L'amplitude du courant est fonction de l'admittance complexe ( $Y$ ) du système selon :

$$Y(\omega) = \frac{\bar{I}}{\bar{V}} = \frac{I_0 \exp(j(\omega t + \phi))}{V_0 \exp(j\omega t)} = |Y| \exp(j\phi) \dots\dots\dots \text{III.5}$$

$$Y(\omega) = \text{Re}[Y(\omega)] + j \text{Im}[Y(\omega)] = Y' + jY'' \dots\dots \text{III.6}$$

Avec :

$Y(\omega)$ : Admittance complexe

$Y'$  : Partie réelle de l'admittance appelée conductance

$Y''$ : Partie imaginaire de l'admittance appelée susceptance La notation complexe appliquée aux trois dipôles de base permet d'exprimer leur impédance complexe en calculant le rapport  $\frac{\bar{V}}{\bar{I}}$ .

➤ Pour une résistance :

$$Z_R(\omega) = R \dots\dots\dots \text{III.7}$$

➤ Pour une capacité :

$$Z_C(\omega) = \frac{\bar{V}}{\bar{I}} = \frac{1}{j\omega C} = \frac{1}{C\omega} \exp\left(-\frac{\pi}{2}j\right) \dots \text{III.8}$$

✚ Pour une inductance :

$$Z_L(\omega) = \frac{\bar{V}}{\bar{I}} = jL\omega = jL\omega \exp\left(\frac{\pi}{2}j\right) \dots \text{III.9}$$

La résistance ne possède donc qu'une composante réelle, la capacitance et l'inductance n'ont qu'une composante imaginaire.

En appliquant les lois d'association pour ces trois éléments  $Z_{tot}(\omega) = \sum_k Z_k(\omega)$ , en série et  $\frac{1}{Z_{tot}(\omega)} = \sum_k \frac{1}{Z_k(\omega)}$  en parallèle, on obtient directement l'expression de l'impédance complexe de n'importe quel circuit électrique.

**III.4.3.2. Représentation graphique de l'impédance complexe :**

Pour chaque pulsation  $\omega_i$  (ou fréquence  $f_i$ ) du signal, on mesure l'impédance du système. Un diagramme d'impédance complexe est donc un ensemble de mesures d'impédance réalisées pour différentes pulsations, dans des conditions expérimentales

stationnaires. Les électro chimistes présentent l'opposé de la partie imaginaire :

$Z' = \text{Im}[Z(\omega)]$  en fonction de la partie réelle  $Z'' = \text{Re}[Z(\omega)]$  de l'impédance complexe. Le diagramme obtenu est appelé diagramme de Nyquist. Un exemple est donné pour un circuit R//C parallèle en figure III.11.

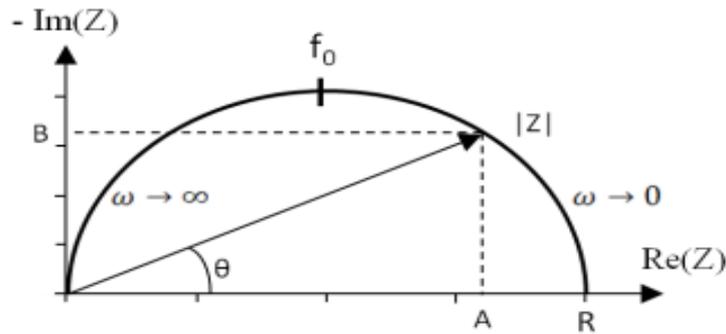


Figure III.11. Représentation de Nyquist d'un circuit R//C.

L'impédance de circuit R//C se présente sous forme d'un demi-cercle centré sur l'axe des réels. Les valeurs remarquables sur ce spectre sont:

- ❖ La résistance du système correspondant à l'intersection du cercle avec l'axe des réels:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} [\text{Re}\{Z(\omega)\}] = 0 \dots \dots \dots \text{III.10}$$

et

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} [\text{Re}\{Z(\omega)\}] = R \dots \dots \dots \text{III.11}$$

- ❖ Le module  $|Z|$  de l'impédance complexe est le vecteur reliant l'origine à tout point du cercle, c'est le module :

❖

$$|Z| = \sqrt{A^2 + B^2} \dots \dots \dots \text{III.12}$$

Avec :

$$A = |Z| \cos \theta \text{ et } B = |Z| \sin \theta$$

Avec :

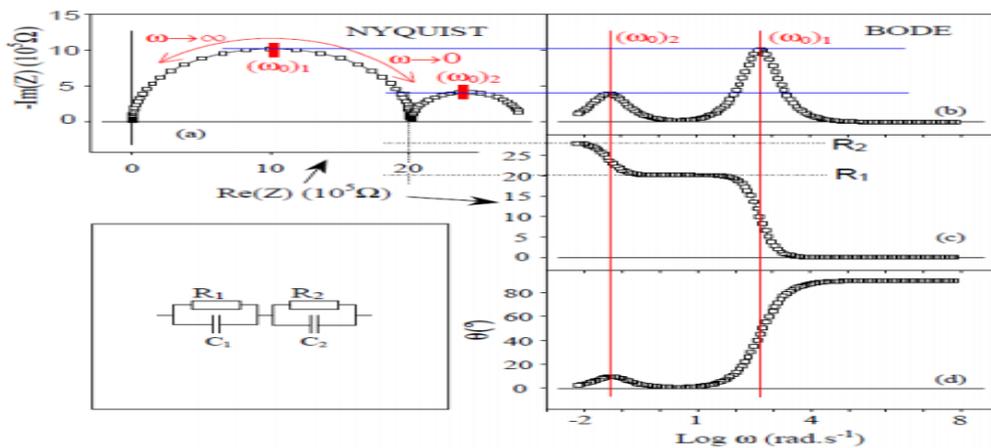
L'argument du complexe correspondant à l'angle entre ce vecteur et l'axe des réels :

$$\theta = \arctan \left( \frac{B}{A} \right) \dots \dots \dots \text{III.13}$$

La fréquence de relaxation  $f_{Max}$  étant la fréquence au maximum de la partie imaginaire de l'impédance, qui est caractéristique du circuit :

$$f_{max} = \frac{1}{2\pi RC} \dots \dots \dots \text{III.14}$$

Ainsi, à partir du diagramme de Nyquist, on peut déterminer la résistance R, la fréquence de relaxation  $f_{Max}$  au sommet du demi-cercle, et en déduire la capacité C du circuit. La représentation de Nyquist ne donne pas la fréquence en chaque point du diagramme. Il est souvent pratique d'utiliser d'autres représentations complémentaires, appelées représentations de Bode. Les différentes représentations de Nyquist et de Bode, sont données dans la (figure III.12) dans le cas de deux circuits R//C en série.



**Figure III.12.** Représentation dans les plans de Nyquist (a) et de Bode (b-d) de l'impédance d'un circuit (R1 //C1) - (R2 //C2 ) [16].

**III.4.3.3. Dipôle CPE :**

Pour rendre compte des données expérimentales et notamment du fait que les arcs de cercle du plan de Nyquist ne sont jamais parfaitement centrés sur l'axe des réels, un autre dipôle a été introduit. L'élément CPE (pour Constant Phase Element) est un dipôle à deux paramètres : une pseudo-capacité A (exprimé en F.s<sup>1-p</sup>) et un exposant p. Son comportement électrique ne peut pas être reproduit par combinaison des éléments de base R, C et L. Il produit une impédance complexe ayant un angle de phase  $\beta$  (angle de dépression) constant dans le plan complexe et, il remplace la capacité classique C. L'impédance de l'élément CPE est donnée par :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{C(j\omega)^p} \dots \dots \dots \text{III.15}$$

L'exposant p détermine l'angle de phase  $\beta$  (rad) :  $\beta = (1 - p) \frac{\pi}{2}$  avec  $0 \leq p \leq 1$ .

L'élément CPE comporte donc une composante réelle, c'est-à-dire résistive, que ne présente pas la capacité classique, comme le montre la relation suivante :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{A(j\omega)^p} = \left[ \frac{A\omega^p \cos\left(p\frac{\pi}{2}\right)}{(A\omega^p \cos(p\frac{\pi}{2}))^2 + (A\omega^p \sin(p\frac{\pi}{2}))^2} \right] - j \left[ \frac{A\omega^p \sin\left(p\frac{\pi}{2}\right)}{(A\omega^p \cos(p\frac{\pi}{2}))^2 + (A\omega^p \sin(p\frac{\pi}{2}))^2} \right] \dots \dots \dots \text{III. 16}$$

Avec

$$Z_{CPE}(\omega) \neq \frac{1}{(j\omega)^p}$$

En fonction des valeurs de p, l'élément CPE se comporte comme les dipôles purs :

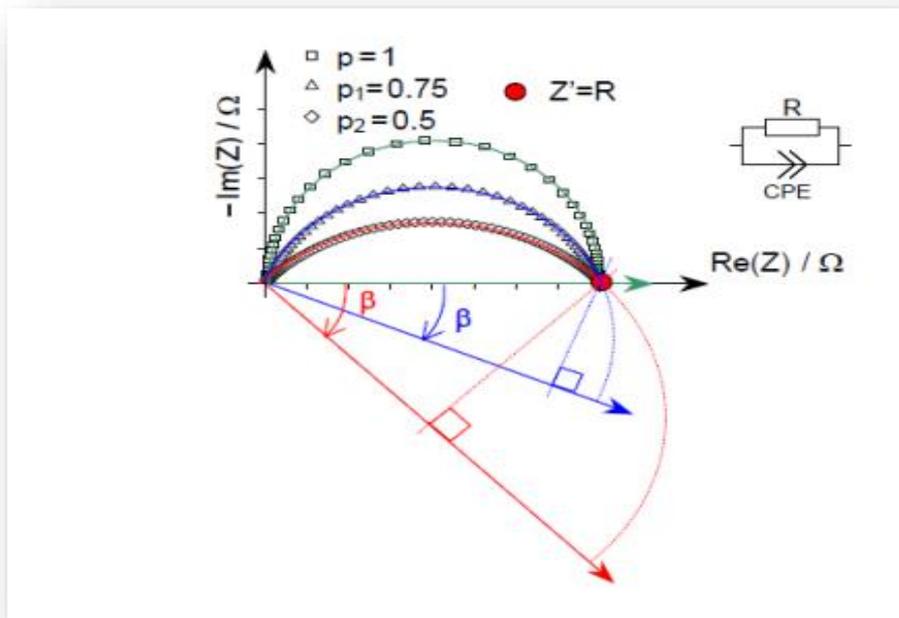
$$p = 1, Z(\omega) = \frac{1}{j\omega A} \text{ Capacité pure}$$

$$p = 0, Z(\omega) = \frac{1}{A} \text{ Résistance pure avec } R = \frac{1}{A}$$

Pour  $0 \leq p \leq 1$  l'élément CPE confère une composante réelle à la capacité pure traduisant une distribution des temps de relaxation des dipôles. La fréquence de relaxation  $f_0$  est donnée par :

$$f_{max} = \frac{1}{2\pi(RA)^{1/p}} \dots \dots \dots \text{(III.17)}$$

La figure III.13 présente la représentation dans le plan de Nyquist d'un circuit (R//CPE) pour différentes valeurs du paramètre p, se traduisant par différents angles de dépression. On constate que plus la valeur du paramètre p diminue plus l'axe du demi-cercle s'éloigne de l'axe des réels. L'élément CPE a donc une incidence physique importante puisque la valeur de la fréquence de relaxation varie avec la valeur du paramètre p. L'élément CPE a été introduit pour traduire qu'expérimentalement, les cellules électrochimiques possèdent une certaine hétérogénéité ne permettant pas la modélisation de celles-ci par une association d'éléments purs. L'élément CPE est donc devenu indispensable pour la modélisation des données expérimentales.



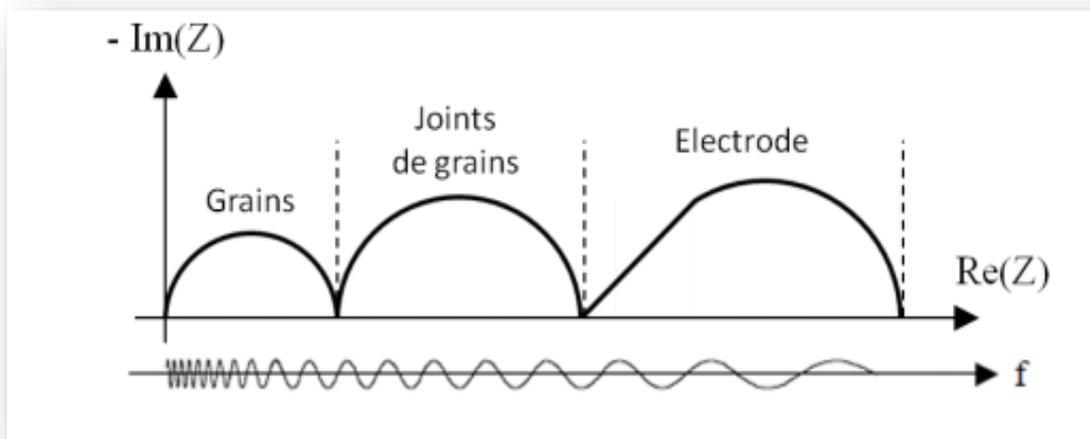
**Figure III.13.** Représentation de Nyquist de l'impédance d'un circuit (R//CPE) en fonction du paramètre  $p$  [17].

#### III.4.3.4. Signification physique des spectres d'impédance complexe :

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges entraîne la formation de dipôles électriques, c'est le phénomène de polarisation. A ce phénomène s'ajoute le déplacement des espèces ioniques mobiles dans les chemins de conduction sous l'effet du champ électrique. Dans un matériau conducteur ionique en régime alternatif, dans le domaine des fréquences de mesure, de  $10^{-2}$  à  $10^7$  Hz, on assiste à la polarisation des espèces ioniques mobiles. Quand la fréquence du courant alternatif varie, il peut se produire un décalage temporel entre la réorientation des dipôles sous l'effet du champ, et le basculement de celui-ci. Ce déphasage est à l'origine de l'absorption d'une partie de l'énergie du champ électrique. Une quantité maximale d'énergie absorbée est répartie autour de la fréquence de relaxation qui est caractéristique du phénomène de polarisation mis en jeu. La polarisation ionique traduit les effets capacitifs (absorption de l'énergie), et les effets résistifs, mouvements des espèces (dissipation de l'énergie par effet Joule). Les effets résistifs sont liés aux interactions électrostatiques entre les espèces mobiles et leur environnement.

La spectroscopie d'impédance complexe permet de séparer plusieurs contributions en raison de leurs propriétés diélectriques différentes, sous forme de plusieurs relaxations plus ou moins distinctes, lesquelles sont indiscernables en courant continu. Dans les céramiques, on observe généralement trois domaines, comme le montre la figure III.14. A haute fréquence

apparaissent les phénomènes associés aux grains (propriété intrinsèque du matériau). A fréquence intermédiaire on observe les phénomènes associés à la présence d'éléments bloquants la conduction (pores, joints de grains, interface, fissures, phase secondaire, ...). Les phénomènes associés à la réaction d'électrode ont lieu à basse fréquence (adsorption et dissociation des espèces gazeuses, réaction des espèces adsorbés au niveau des électrodes, transfert de charge, diffusion ionique) [18].



**Figure III.14.** Allure Caractéristique d'un spectre d'impédance obtenu pour une céramique.

L'identification des trois contributions observées a été déterminée en faisant varier différents paramètres expérimentaux comme, par exemple :

- ✓ Le facteur géométrique de l'échantillon.
- ✓ La composition de l'échantillon : nature et concentration de l'oxyde dopant.
- ✓ La microstructure du matériau étudié : taille des grains, nature et répartition des phases susceptibles de précipiter aux joints de grains, mono ou poly cristal ;
- ✓ La pression partielle de l'oxygène ;
- ✓ La nature et la texture du matériau d'électrode : métal, semi-conducteur ;
- ✓ La densité de courant.

#### III.4.4. Technique de deux pointes :

La mesure par la technique de deux point s'effectué comme suit, deux électrodes métalliques entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée.

Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couche, la structure résultante est appelée sandwich dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire.

Sur un substrat verre, nous avons déposé par métalliques en or séparées par une distance inter électrodes valant 2mm. La différence de pulvérisation deux électrodes potentielle  $V$  entre les deux points est donnée par:  $V=R.I$  Cette relation représente une chute de tension entre deux pointes.

**I**: Le courant qui passe entre les pointes .

**R**: La résistance de la couche.

#### III.4.4.1. Mesure de la conductivité :

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

$$V = R. I \quad \dots\dots\dots \quad \text{(III.18)}$$

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

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S} = \frac{1}{R} \frac{L}{wd} \quad \dots\dots\dots \quad \text{(III.19)}$$

$\sigma$  : La conductivité du film ( $\Omega.cm$ )<sup>-1</sup>.

$R$  : la résistance (ohm).

$L$  : la hauteur de l'électrode (cm).

$d$  : épaisseur du film à caractériser (cm).

$W$  : distance les deux électrodes (cm) (dans notre cas égal à 2 mm)

$S$  : la section du conducteur (cm<sup>2</sup>).

**Bibliographie du chapitre I :**

- [1] I. M. Thomas., Optical coating fabrication, page 141. In L. C. Klein, editor. Sol-gel optic: Processing and applications. Kluwer Academic Publishers, New York, (1994).
- [2] C. J. Brinker, A. J. Hurd et al., Review of Sol-gel thin film formation. J. Non-Cryst. Solids, pages 147-148: 424 (1992).
- [3] L. E. Scriven., Physics and applications of dip-coating and spin-coating. Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 121 : 717, (1988).
- [4] J. Jacques Rousseau, Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie, (2000).
- [5] Martijn Fransen, Faster X-ray powder diffraction measurements, (2002) P : 42-49.
- [6] A. Bouhali, Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2005).
- [7] Jean-Pierre Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux (1997).
- [8] Jean Barralis et Gérard Maeder, Métallurgie ; élaboration, structures propriétés, normalisation, (1999). C. Trifa, Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2005).
- [9] Lesley Smart ; Elaine Moore, Introduction à la chimie du solide, (1997).
- [10] M.M. Woolfson, An introduction to X ray crystallography, Cambridge University Press, London, (1970).
- [11] C. Boudaren, Thèses de Doctorat, Université de Constantine, (2002).
- [12] F. Bollaert-A; Lemascon, Analyse de défaillance, pièces plastiques, élastomères ou composites, Guide pratique ou composites, Guide pratique, Centre technique des industries mécaniques (CETIM), (1999).
- [13] Skoog, et. al., Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 2007, 349-351.
- [14] Skoog, et. al., Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 2007, 351.
- [15] Ecole d'automne « Electrochimie des Céramiques », (Novembre 2010) Saint Martin d'Hères.
- [16] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, « Electrochimie des Solides », Collection Grenoble Sciences, (1994) ISBN 2-7061-0585-1.
- [17] A. Hammou, S. Georges, « Electrochimie des solides : exercices corrigés avec rappels de cours », Collection Grenoble Sciences, (2011) ISBN 978-2-7598- 0658-4.
- [18] J.E. Bauerle, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 30 (1969), 2657- 2670.

## IV.1. Introduction :

Dans ce dernier chapitre ; nous allons essayer de présenter et commenter les résultats obtenus grâce à l'utilisation des diverses techniques de caractérisation dont le principe général et la description ont été rapportés d'une manière détaillée au cours du chapitre qui vient d'être examiné.

L'avantage principal de cette étude, c'est qu'elle offre la possibilité d'optimiser certaines propriétés et en particulier les propriétés optique et électriques.

## IV.2. Procédure expérimental :

### IV.2.1. Préparation de la solution de trempage :

La préparation de la solution de dépôt peut être décrite en deux étapes, la première étape est consacrée à la préparation de la solution de  $MgCr_2O_4$  et la seconde étape à la préparation des solutions de dopage en Ti.

Pour préparer la solution de  $MgCr_2O_4$ , nous avons dissout une quantité de chrome de magnésium et de l'acide oxalique avec l'éthanol pour chaque solution. Ces solutions sont soumises à une agitation pendant 10 min. Le mélange a été agité pendant 18 heures à une température ambiante.

La solution du dopant a été préparée par la dissolution des quantités appropriées de titane dans l'isopropanol. Les solutions ainsi préparées seront mélangées séparément avec la solution de  $MgCr_2O_4$ . Les mélanges obtenus ont été homogénéisés par agitation magnétique pendant 18 heures à une température ambiante.

Les solutions finales ont été utilisées pour réaliser des dépôts en plusieurs couches et à différents taux de dopages. Après chaque dépôt, nous avons procédé à un séchage de 15 min à  $100^\circ C$ . Les échantillons séchés sont traités thermiquement dans un four pendant 15min à  $500^\circ C$  (Figure IV.1).

## IV.2.1.1. Protocole 1 :

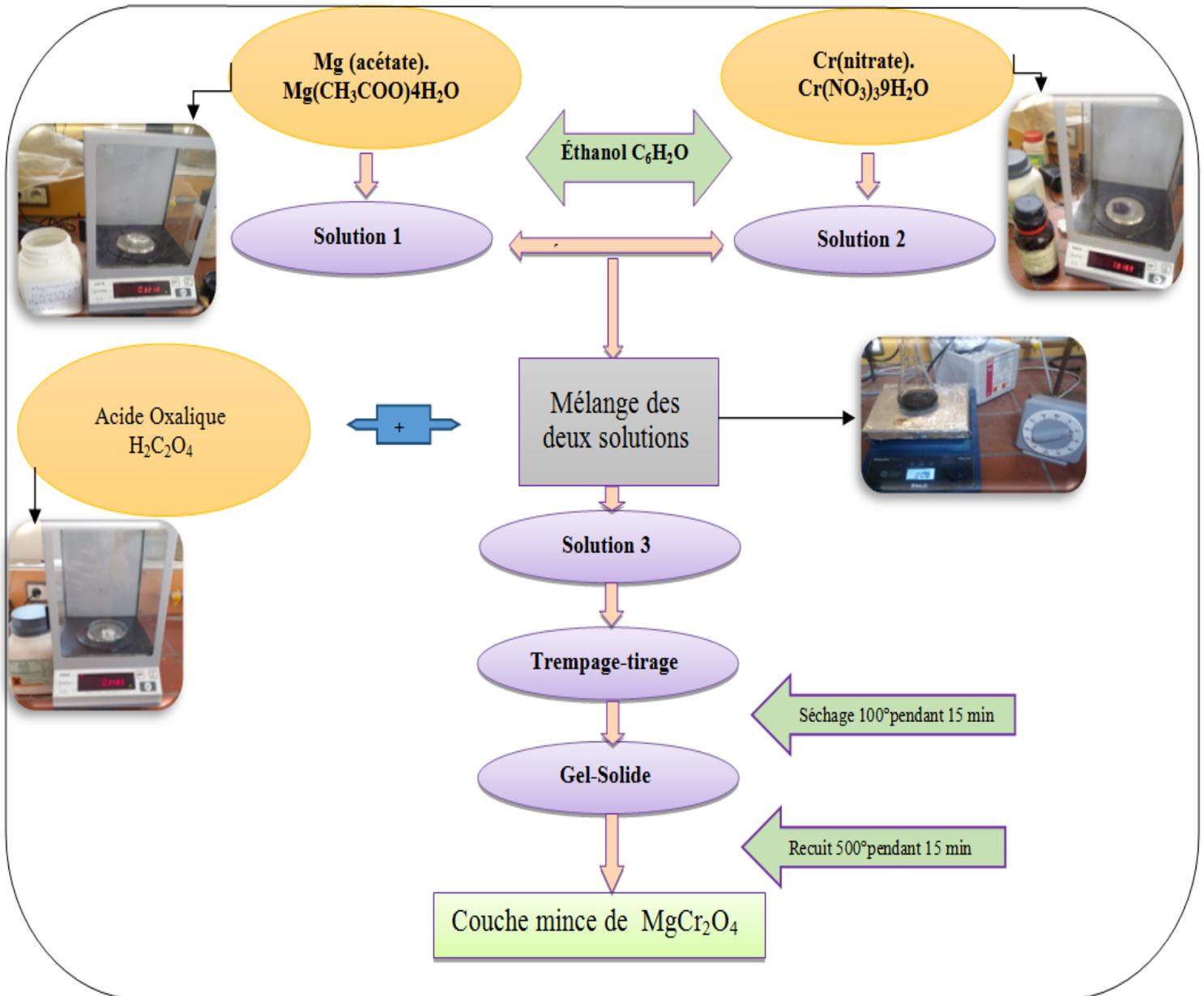


Figure IV.1. Protocole d'élaboration des couches minces de MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopée.

➤ - Les quantités de protocole 1 :

$$\left\{ \begin{array}{l} Cr(nitrate): 1 \text{ g.} \\ Mg(acétate): 0.32 \text{ g.} \\ \text{éthanol}: 25 \text{ ml.} \\ Acide oxalique: 0.34 \text{ g.} \end{array} \right.$$

## IV.2.1.2. Détermination de la quantité de titane :

<i>Les élément chimique</i>	<i>Masse molaire g/mol</i>	<i>Masse en gramme(g)</i>
Magnésium (Mg)	<b>24.305</b>	<b>0.32</b>
Mg (acétate)	<b>214.46</b>	<b>m<sub>Mg</sub></b>
Chrome(Cr)	<b>51.996</b>	<b>1</b>
Cr (nitrate)	<b>400.14</b>	<b>m<sub>cr</sub></b>
Titane(Ti)	<b>47.86</b>	<b>m<sub>Ti</sub></b>
Ti (Isopropoxide)	<b>284.22</b>	<b>m<sub>Ti iso</sub></b>

Tableau IV.1. Les différentes masses des éléments chimique.

- On calcule d'abord la masse molaire qui correspond à la quantité prélevée :

✚ **Mg (acetate):**

$$\left\{ \begin{array}{l} 214.46\text{g/mol} \rightarrow 24.305\text{g/mol} \\ 0.32\text{g} \rightarrow m_{Mg} \text{ g} \end{array} \right. \Rightarrow m_{Mg} = \frac{0.32 \times 24.305}{214.46} = 0.036, \text{ alors } m_{Mg} = 0.036\text{g.}$$

✚ **Cr (nitrate) :**

$$\left\{ \begin{array}{l} 400.14\text{g/mol} \rightarrow 51.996\text{g/mol} \\ 1\text{g} \rightarrow m_{Cr} \text{ g} \end{array} \right. \Rightarrow m_{Cr} = \frac{1 \times 51.996}{400.14} = 0.129, \text{ alors } m_{Cr} = 0.129\text{g.}$$

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

$$\{ m_{MgCr} = m_{Mg} + m_{Cr} = 0.036 + 0.129 = 0.165, \text{ alors } m_{Mg+Cr} = 0.165\text{g.}$$

- Puis ; on calcule la masse de titane qui correspond aux proportions requises ; On prend un exemple de calcul pour MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Ti à 3%.

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{Mg+Cr} + m_{Ti} \text{ g} \rightarrow 100\% \\ m_{Ti} \text{ g} \rightarrow 3\% \end{array} \right. \Rightarrow m_{Ti} = \frac{3 \times (m_{Mg+Cr} + m_{Ti})}{100} = \frac{3 \times (0.165 + m_{Ti})}{100},$$

$$\{ \text{donc } 97m_{Ti} = 0.495 \Rightarrow m_{Ti} = \frac{0.495}{97} = 0.005 \text{ g} \Rightarrow m_{Ti} = 0.005 \text{ g}$$

- Finalement ; on calcule m<sub>Ti iso</sub> :

$$\left\{ \begin{array}{l} 284.22\text{g/mol} \rightarrow 47.86\text{g/mol} \\ m_{Ti iso} \text{ g} \rightarrow 0.005 \text{ g} \end{array} \right. \Rightarrow m_{Ti iso} = \frac{0.005 \times 284.22}{47.86} = 0.03, \text{ alors } m_{Ti iso} = 0.03\text{g}$$

- Avec même méthode pour  $\left\{ \begin{array}{l} 6\% ; \text{ on resulte } m_{Ti iso} = 0.059\text{g} \\ 9\% ; \text{ on resulte } m_{Ti iso} = 0.095\text{g} \end{array} \right.$

Pourcentages de dopage (%)	Masse (g) de Ti isop	Isopropanol(ml)
3%	0.03	15
6%	0.059	20
9%	0.095	25

Tableau IV.2. Les quantités de poudre de Ti (isopropoxide), Isopropanol.

➤ Les quantités de protocole 2 :

$\left\{ \begin{array}{l} Cr(nitrate): 1\text{ g.} \\ Mg(acétate): 0.32\text{g.} \\ \text{éthanol}: 25\text{ml.} \end{array} \right.$

IV.2.1.3. Protocole 2 :

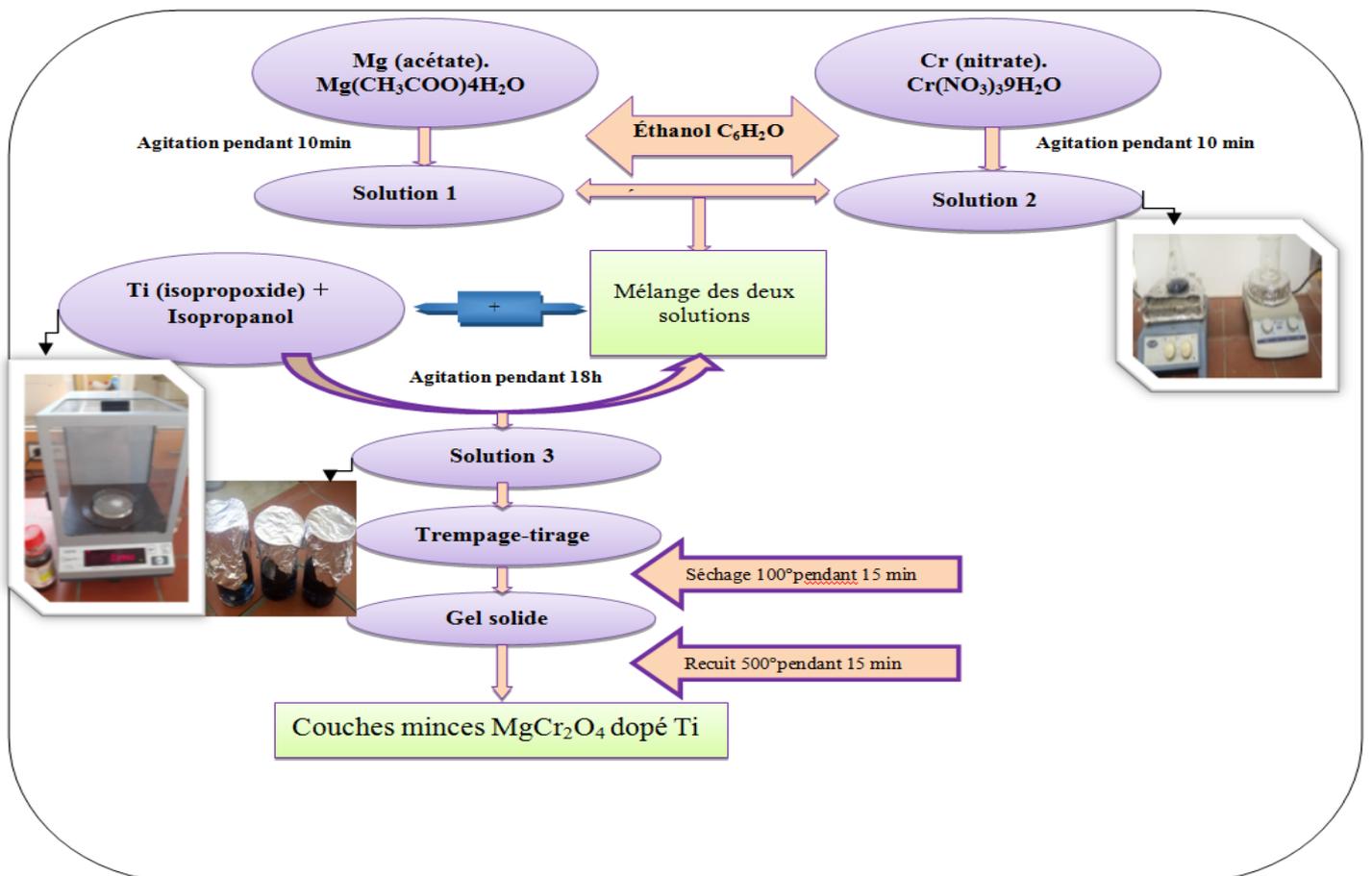


Figure IV.2. Protocole d'élaboration des couches minces de MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopée Ti.

### IV.3. Mise au point du protocole de dépôt :

La solution est tout d'abord filtrée (filtre 0,20 mm) pour éliminer toute impureté et poussière éventuelle. Cette étape peut paraître dérisoire car vu la faible épaisseur des films obtenus (une centaine de nanomètres), elle n'empêchera pas la contamination de particules sans la taille serait de l'ordre de l'épaisseur des films. Mais l'élaboration des sols n'étant pas réalisée dans une boîte à gant ou en salle blanche, cette étape permet d'éliminer les poussières et la formation éventuelle de précipité.

Le dépôt des couches minces de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  par voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage figure (IV-3) monté au laboratoire de Génie physique à la Faculté des Sciences de la Matière.

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

Toutes les couches ont été synthétisées dans les mêmes conditions :

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



**Figure IV.3.** Dispositif de dépôt des couches minces par la technique dip-coating.

#### **IV.4. Séchage et recuit :**

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité qu'elles soient massives en couches minces ou en poudres, pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant, dans notre cas le séchage s'effectue juste après le tirage dans une étuve de marque pendant 15 min à 100°C, le gel subit aussi à traitement thermique de recuit destiné à la transformer en un film céramique dense.

#### **IV.5. Propriétés structurales et physique de Magnésionchromite dopé titane:**

##### **IV.5.1. Analyse structural par diffraction de rayon X :**

Les diffractogrammes DRX de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  non dopé et dopé Ti à 3%, 6% et 9%, sont montrés dans les Figures (4 ;5 ;6 et 7), respectivement. Des pics de diffraction nets et de forte intensité sont enregistrés aux valeurs de  $2\theta$  suivantes : 18.4°, 30.3°, 35.7°, 37.4°, 43.4°, 53.9°, 57.5° et 63.1°, qui correspondent aux plans cristallins (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440) de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  spinelle cubique standard  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  (JCPDS n°65-3106), indiquant que la synthèse de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  via la méthode sol-gel était efficace, donnant du chromite du magnésium avec de bonnes structures cristallines à une température de calcination de 650°C..

Il a été enregistré sur l'ensemble des diffractogrammes la présence de traces de  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comme impuretés dans tous les échantillons. Par contre, dans les échantillons dopés, aucune trace de  $\text{TiO}_2$  n'a été enregistrée, ce qui indique que le dopant a un accès complet au réseau cristallin de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . De plus, aucun procédé de séparation supplémentaire, tel qu'une filtration ou un lavage, n'était nécessaire après la calcination [1].

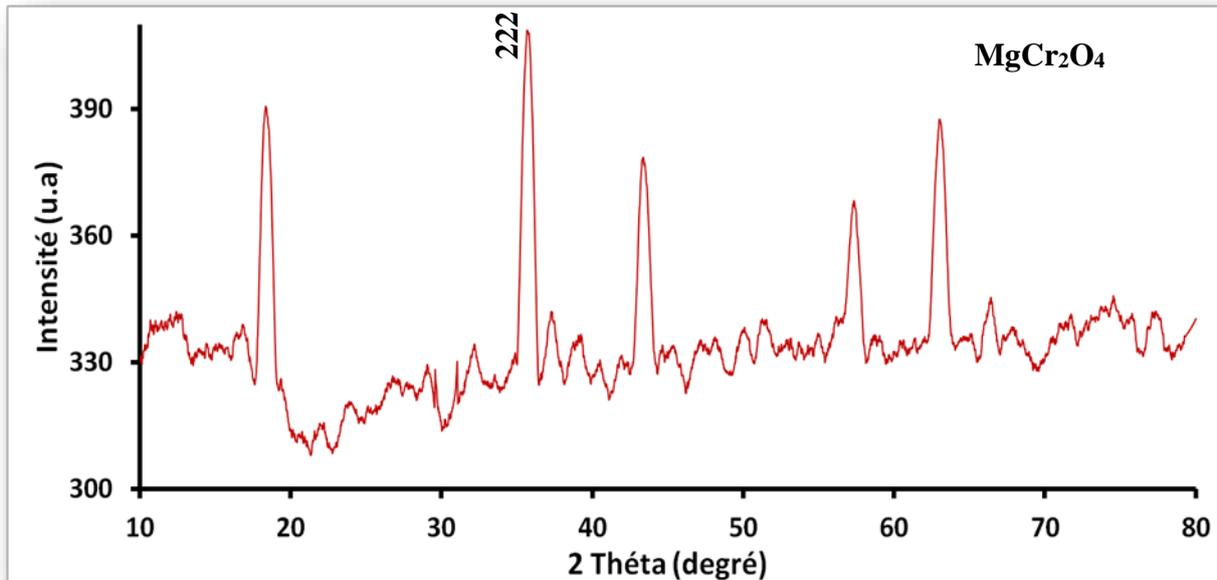


Figure IV.4. Diffractogramme (DRX) de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ .

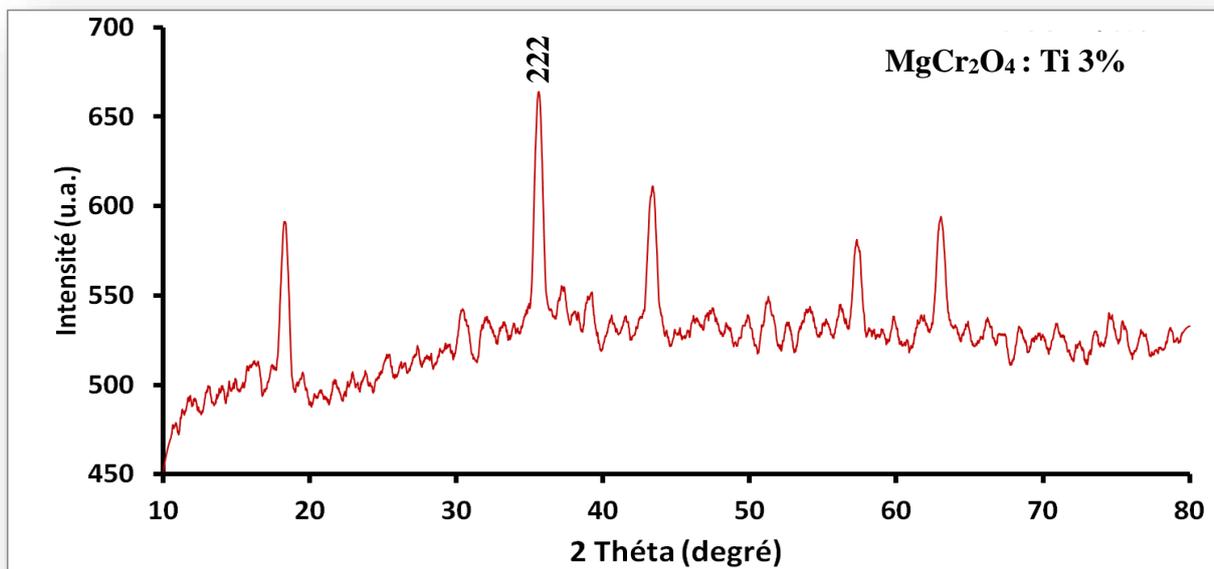


Figure IV.5. Diffractogramme (DRX) de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  : Ti (3%).

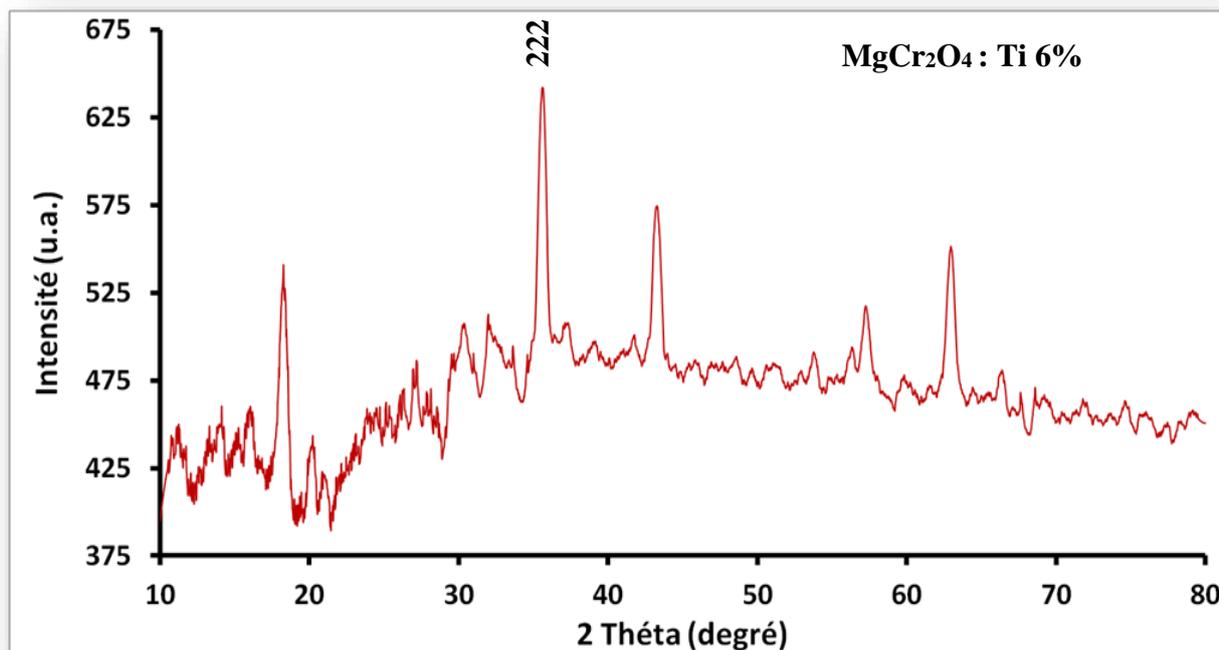


Figure IV.6. Diffractogramme (DRX) de MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Ti (6%).

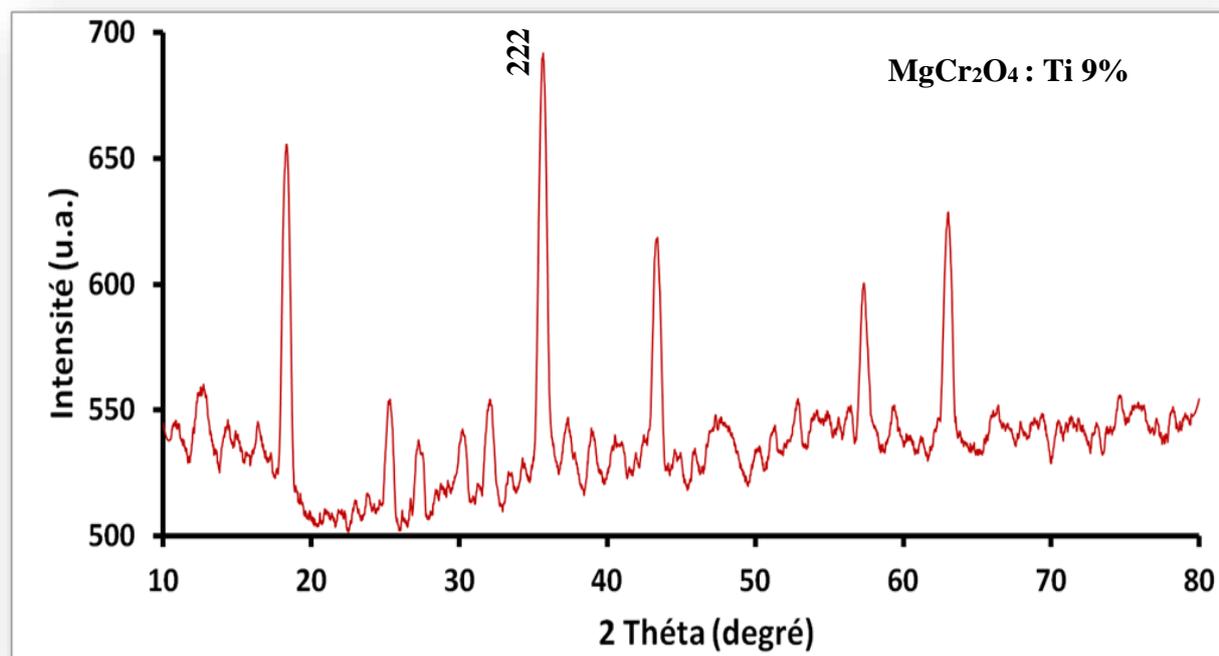


Figure IV.7. Diffractogramme (DRX) de MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Ti (9%).

Les spectres de diffractions des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains composant les poudres des photo catalyseurs. Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites de l'ensemble des échantillons élaborés à l'aide de la formule de Debye-Scherrer (équation (IV.1)) [2] ; appliquée à la raie de diffraction la plus intense :

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

Où :

**K** : Coefficient sans dimension (k = 0.9),

**λ** : Longueur d'onde (λ = 1.5458 Å)

**β** : la largeur à mi-hauteur (rad)

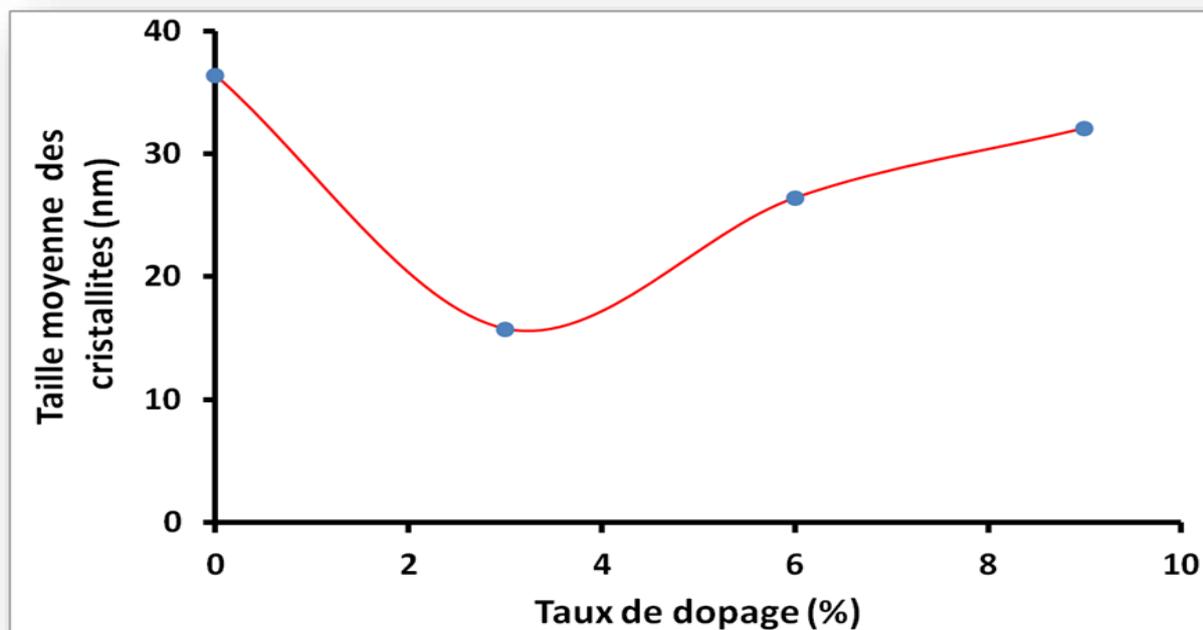
**θ** : l'angle de diffraction.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableaux suivant :

Echantillon	2-thêta (°)	Thêta (°)	cos θ	Largeur à mi-hauteur		Taille des grains D (nm)
				°	rad(10 <sup>-3</sup> )	
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Non dopé	35.70	17.8500	0.9513	0.23	4.00	<b>36,421</b>
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 3%	35.53	17.7650	0.9523	0.52	9.071	<b>15,751</b>
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 6%	35.531	17.7655	0.9523	0.31	5.407	<b>26,424</b>
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 9%	35.644	17.822	0.9520	0.26	4.536	<b>32,1</b>

**Tableau IV.3.** Taille moyenne des cristallites.

La représentation graphique (figure IV.8.) de la taille moyenne des cristallites en fonction du taux d'incorporation de l'étain dans le mélange montre clairement qu'elle a été affectée, du moment qu'elle augmente avec l'augmentation du pourcentage introduit de Ti, et cela peut se produire en raison de l'agglomération [3].



**Figure IV.8.** Taille moyenne des cristallite (nm).

#### IV.5.2. Analyse par spectroscopie Infrarouge :

La caractérisation par Infrarouge (FTIR) a été réalisée pour vérifier l'existence de la structure spinelle dans les échantillons des matériaux ainsi préparés. Les oxydes de structure spinelle présentent deux bandes distinctes dans la gamme des nombres d'onde entre 400 et 700  $\text{cm}^{-1}$ .

L'identification des spectres FTIR réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Alpha Bruker (Infrarouge) dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  sont présentés sur les figures 9, 10, 11, correspondant aux matériaux  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  dopé par titane à 3%, 6% et 9% respectivement. Le pic à 3440  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique d'une faible absorption IR, causée par les vibrations  $\nu$  (O – H) du  $\text{H}_2\text{O}$  absorbé par les échantillons. Des absorptions à 650 et 540  $\text{cm}^{-1}$  caractérisent la présence de Cr(III) -O. La bande à 435  $\text{cm}^{-1}$  est le pic d'absorption caractéristique du Mg(II) -O. Les bandes observées à environ 940  $\text{cm}^{-1}$  dans les échantillons à cette température de calcination sont des vibrations de bande caractéristiques pour les liaisons  $\text{Cr}^{\text{vi}}$ -O à partir de  $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ , cela pourrait être le résultat d'une formation incomplète de liaison Cr-O dans le  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  à la température de calcination [5]. La bande d'absorption présente à environ 1650  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode de déformation hydroxyle de l'eau [6]. Aucune bande caractéristique n'a été détectée dans la plage de 1000 à 1600  $\text{cm}^{-1}$ , indiquant que les matières organiques avaient été décomposées lors de la calcination. Les résultats ont également confirmé

que les nano poudres synthétisées sont constituées d'un spinelle à phase cristalline unique sans aucune impureté [7].

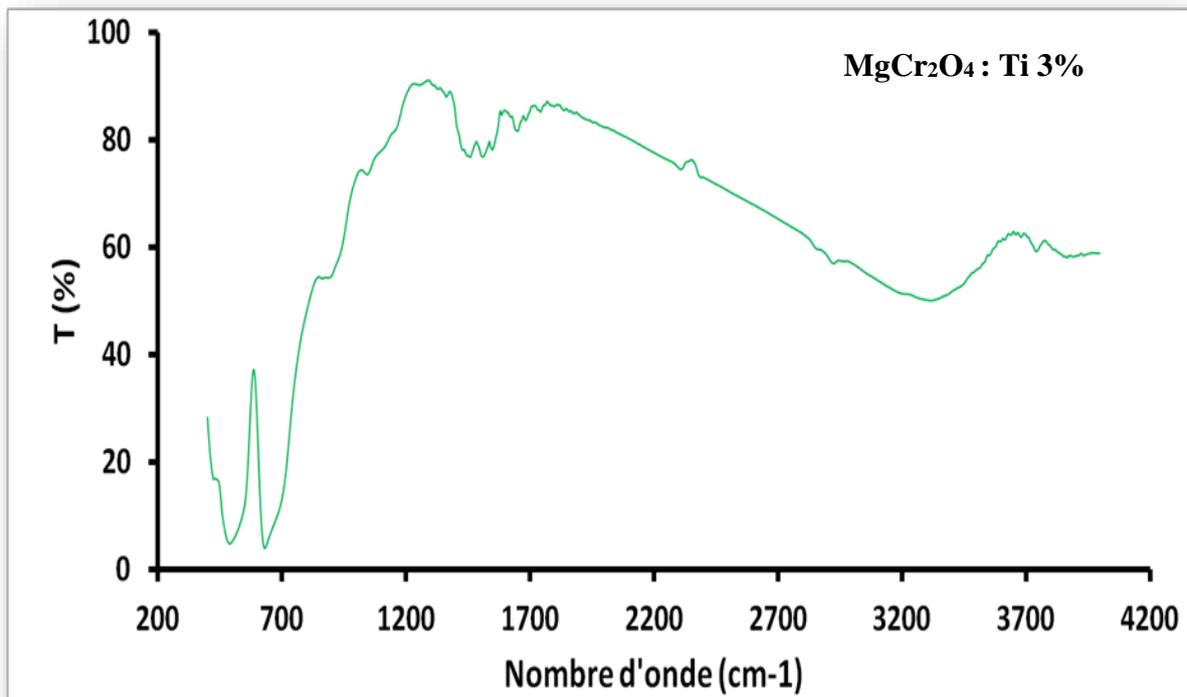


Figure IV.9. Spectre IR de MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Ti (3%)

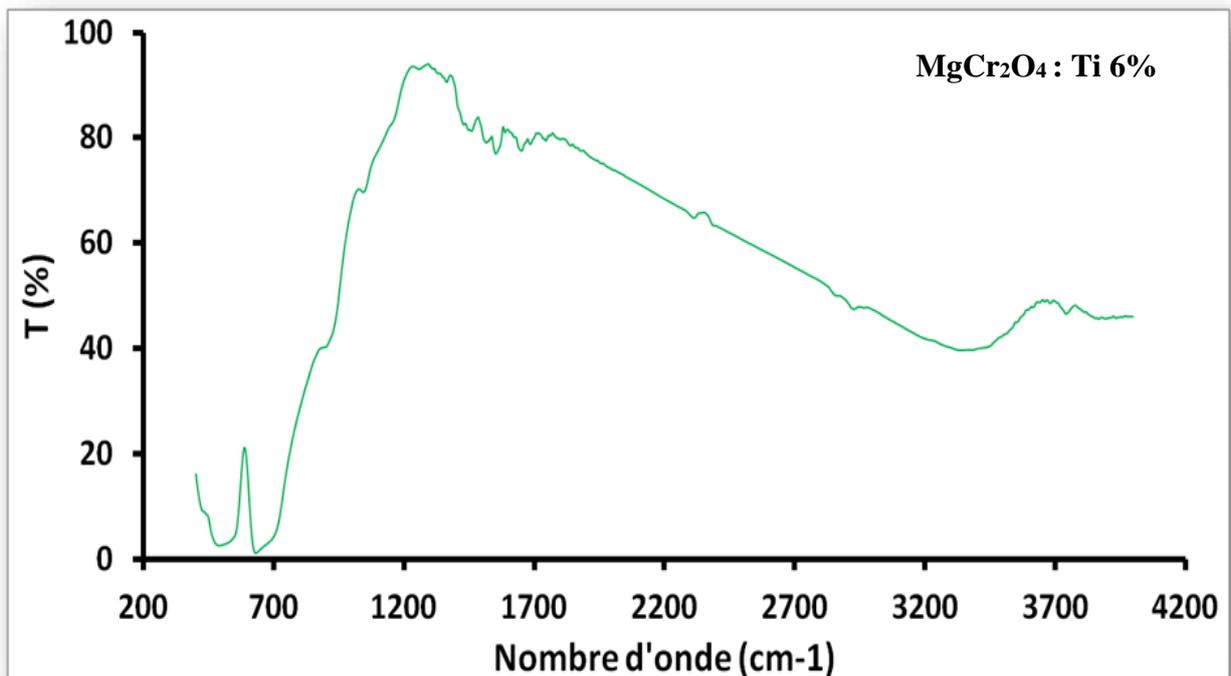


Figure IV.10. Spectre IR de MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Ti (6%)

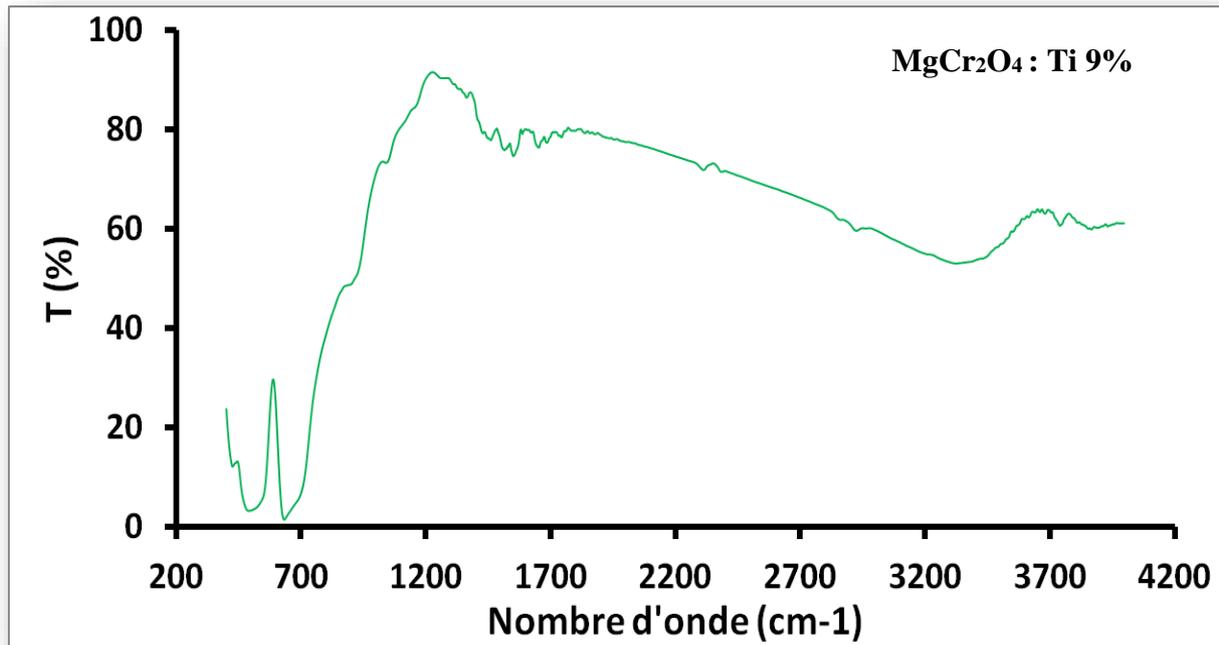


Figure IV.11. Spectre IR de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  : Ti (9%)

#### IV.5.3. Propriétés optiques :

La chromite de magnésium  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  appartient à la famille des oxydes transparents spinelles, pour cette raison, la mesure de ses propriétés optiques est une étape primordiale qui nous permet de déterminer le comportement optique de ce matériau. Notre dispositif permet de tracer les spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde incidente. La transmittance  $T(\lambda)$  est une grandeur définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes  $T(\lambda)$  ainsi obtenues sont appelées spectres de transmittance. Les mesures de la transmission en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) ont été réalisées au sein du Laboratoire de recherche de Génie Physique de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret. L'appareil utilisé dans ce travail est un spectromètre UV-Visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux.

Les spectres UV-Visible des films de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  non dopé et dopés Ti ont été enregistré dans la gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 900 nm. La figure 12 Montré les spectres de transmission optique des couches minces de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  non dopée et dopées en titane.

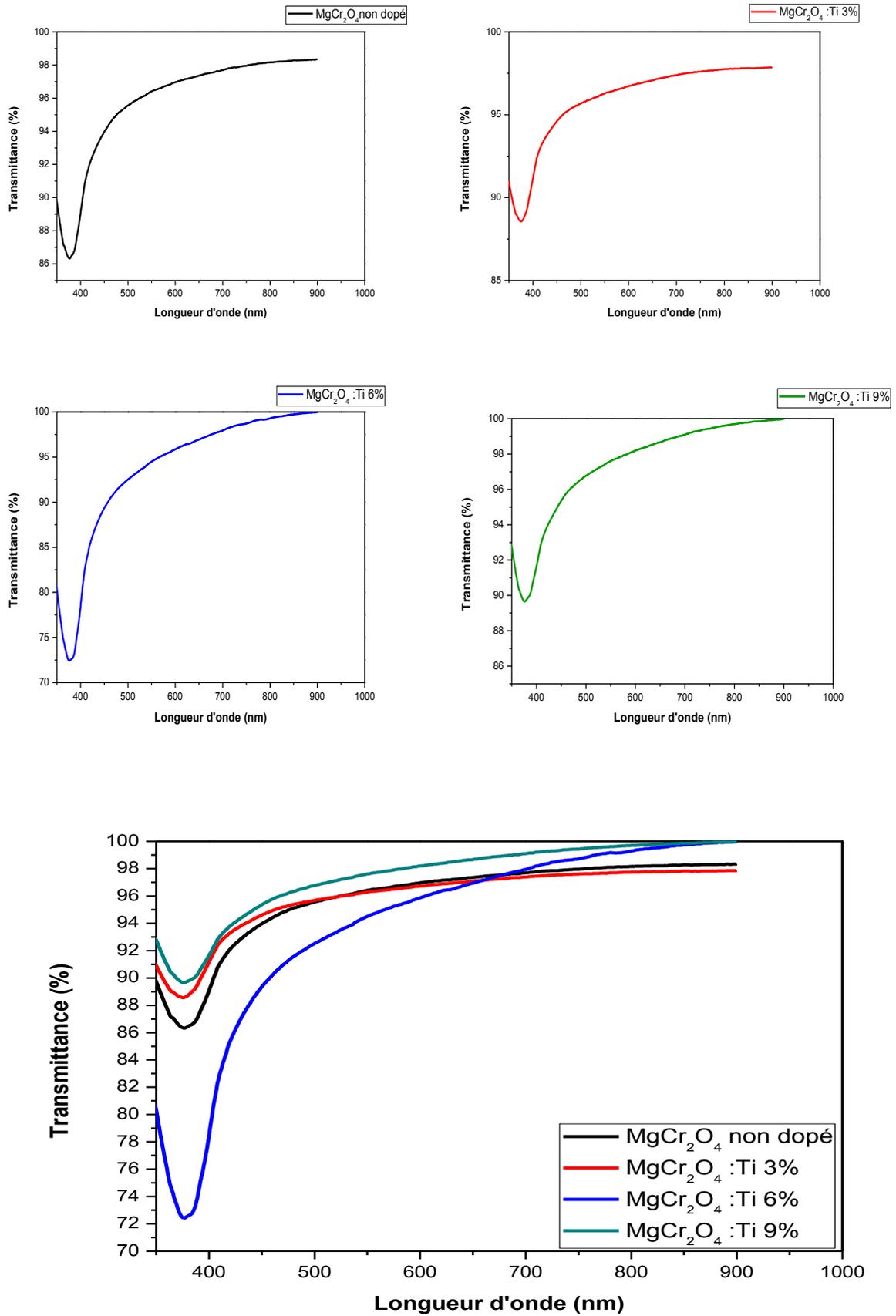


Figure IV.12. Spectres de transmittance des films MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopé et dopés Ti.

L'allure générale de ces spectres est la même, on constate qu'il y a une présence de deux énergies de bande interdite, en accord avec la littérature [8].

La figure 12 montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible ( $T \sim 96\%$  pour  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  pur et entre 95% et 98% pour tous les échantillons dopés), attribuée à une meilleure homogénéité structurale. Il est bien connu que la chromite du magnésium a une structure cristalline spinelle normale, sachant que les ions  $\text{Mg}^{2+}$  occupent les sites tétraédriques, tandis que les ions  $\text{Mg}^{3+}$  occupent les sites octaédriques [9].

#### IV.5.3.1. Détermination du gap optique des films $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ : Ti

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

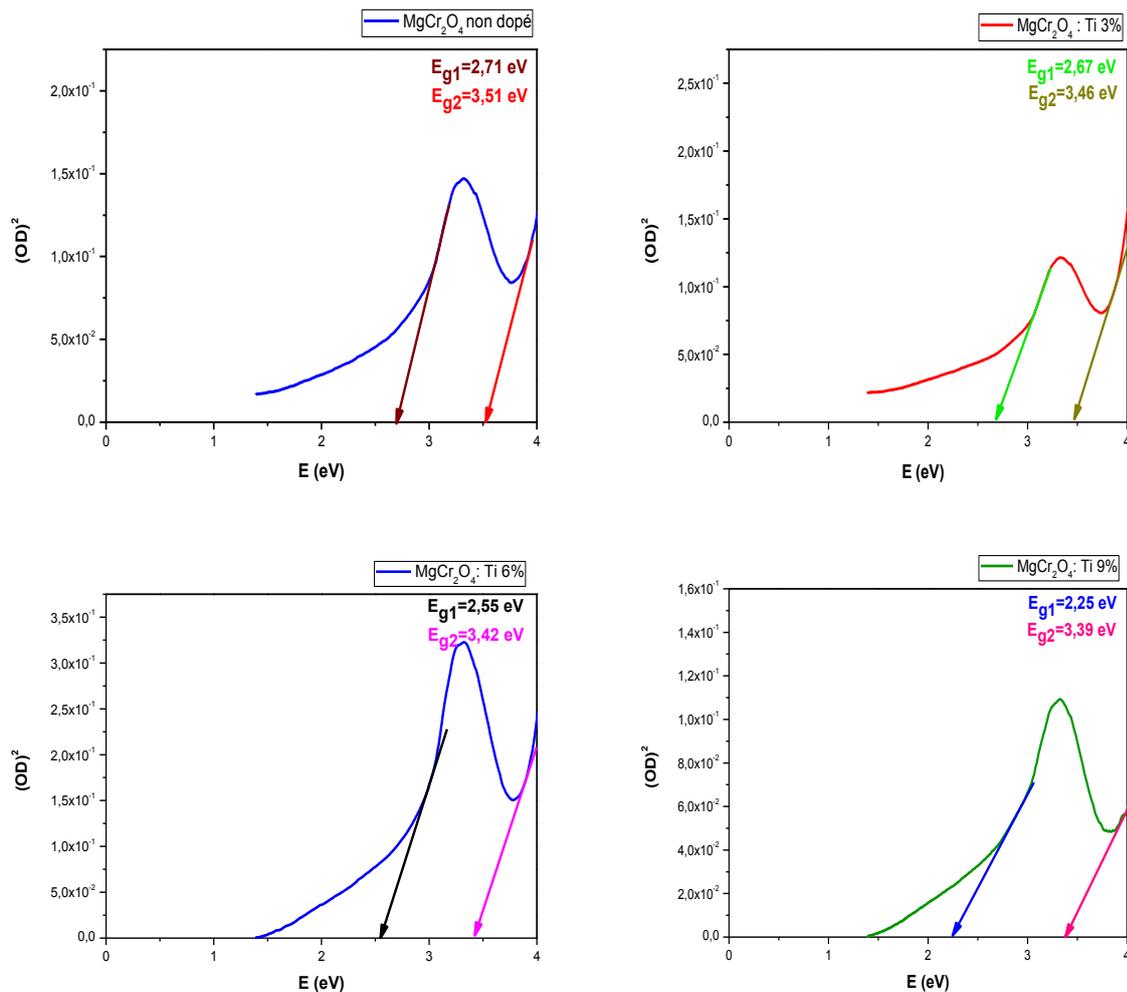
La transition d'un électron excité de la bande de valence vers la bande de conduction est due à l'absorption d'un photon de longueur d'onde correspondant à l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur.

Pour des matériaux cristallins, la variation du coefficient d'absorption par rapport à l'énergie des photons  $h\nu$  pour la transition bande-à-bande directe [10] a la forme de

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

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{1}{T} \right\}$ , A est une constante dépendant du matériau considéré.

Si on porte alors sur un graphe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  on obtient un spectre sous la forme d'une droite, dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite (le gap optique du semi-conducteur). Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en extrapolant la courbe jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  [11-12].



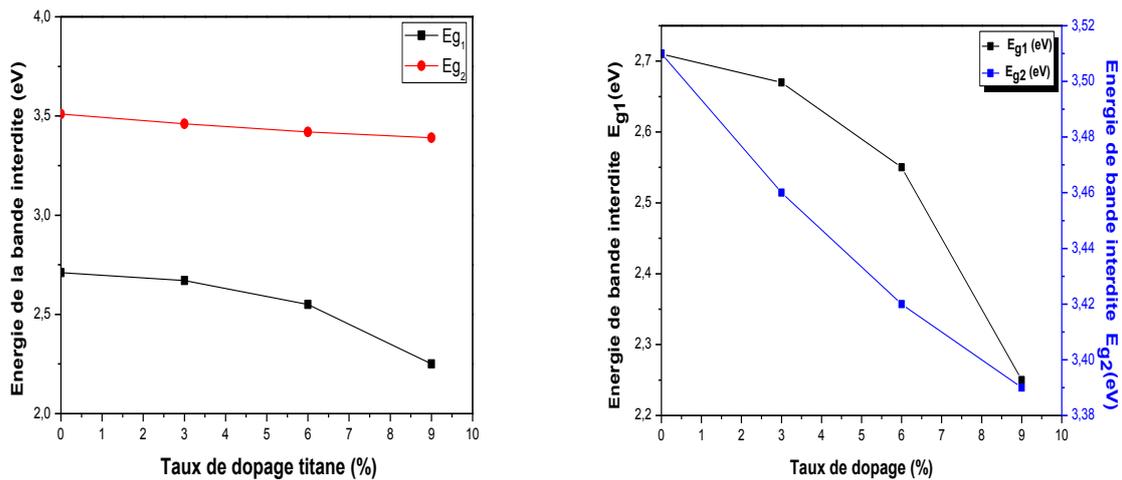
**Figure IV.13.** Courbes de  $(ahv)^2$  en fonction à  $h\nu$  des films  $MgCr_2O_4$  non dopé et dopés Ti pour différents taux de dopage.

Taux de dopage (%)	$E_{g1}$ (eV)	$E_{g2}$ (eV)
$MgCr_2O_4$ non dopé	2.71	3.51
$MgCr_2O_4$ : Ti 3%	2.67	3.46
$MgCr_2O_4$ : Ti 6%	2.55	3.42
$MgCr_2O_4$ : Ti 9%	2.25	3.39

**Tableau IV.4.** Valeurs des gaps optiques en fonction du taux de dopage en titane.

Le  $MgCr_2O_4$  dopé Ti à différents taux de dopage montre une diminution de l'énergie de la bande interdite inférieure est passée de 2.71 eV pour le  $MgCr_2O_4$  pur à 2.25 eV pour le  $MgCr_2O_4$  dopé Ti à 9% et l'énergie de la bande interdite la plus élevée est passée de 3.51 eV pour le  $MgCr_2O_4$  pur et 3.39 eV pour le  $MgCr_2O_4$  dopé Ti à 9%. Ce comportement peut être dû

aux distorsions du réseau causé par l'introduction d'ions de titane dans la matrice du  $MgCr_2O_4$  et à la formation de niveaux d'énergie d'impureté (niveaux d'accepteurs) dans la bande interdite. D'autre part le titane contribue à la création de trous et augmente par son rôle le nombre de porteurs de charge (trous) qui contribuent à la conductivité, sachant que le  $MgCr_2O_4$  est un semi-conducteur de type p. Sur la figure 14 nous montrons les variations des énergies de la bande interdite en fonction du taux de dopage.



**Figure IV.14.** Variation de l'énergie du gap des films  $MgCr_2O_4$  non dopé et dopés Ti pour différents taux de dopage.

\* L'indice de réfraction est calculé par la relation de Ravindra [13].

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

\* La porosité P des films est déterminée à partir de la valeur de l'indice de réfraction calculée. Elle est calculée à partir de l'expression suivante [14] :

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

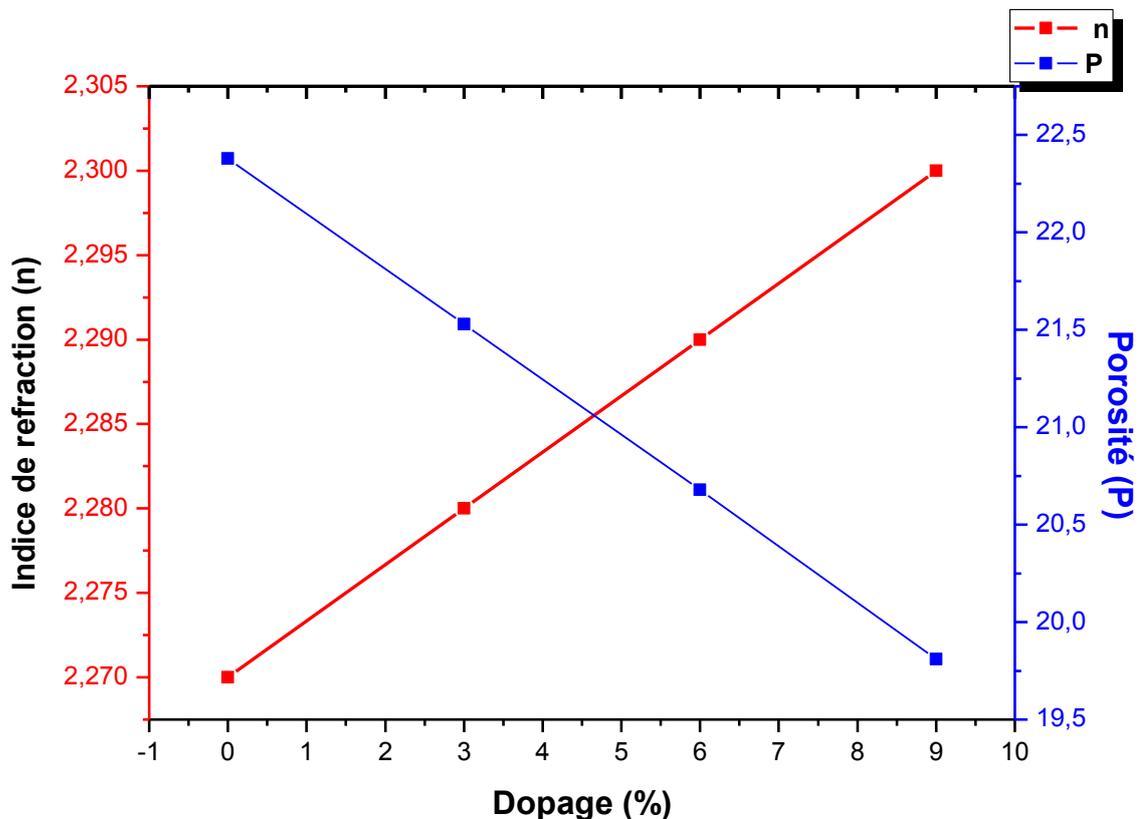
Où :

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

$n$  : Indice de réfraction des couches minces poreuses.

Echantillon	$E_{g2}$ (eV)	Indice de réfraction $n_2$	Porosité $P_2$ (%)
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> non dopé	3.51	2.27	22.38
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Ti 3%	3.46	2.28	21.53
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Ti 6%	3.42	2.29	20.68
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Ti 9%	3.39	2.30	19.81

**Tableaux IV.5.** Valeur de énergies de bande interdite, l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du taux de dopage.



**Figure IV.15.** Variation de l'indice de réfraction  $n$  et de la porosité  $P$  en fonction du taux de dopage.

L'indice de réfraction augmente de 2.27 pour le non dopé à 2.30 pour le dopé à 9% Ti. Cela s'explique par la cristallisation et la densification du matériau [14], suggèrent que les atomes de titane sont situés dans les sites octaédriques du réseau spinelle. De plus, au niveau microscopique, l'augmentation de l'indice de réfraction se réfère à la modification de la polarisabilité des ions et du champ local dans le matériau [15-16].

La porosité diminue en augmentant le taux de dopage, ceci est probablement lié à la cristallisation du matériau, à l'élimination des pores et à la densification du film associée ainsi que à l'élimination des composés organiques.

**IV.5.4 Les mesures électriques :**

Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu : on parle alors de conductivité ( $\sigma$ ) alternatif ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue  $V$  (ou potentiel) et un ampèremètre afin de mesurer le courant  $I$ . La résistivité  $\rho$  a pour expression :

$$\begin{cases} \rho = d \cdot \frac{R}{K} \dots\dots 1 \\ K = \frac{D}{2\pi r} \dots\dots 2 \end{cases}$$

Avec :

- ✚  $d$  : Epaisseur du film.
- ✚  $R$  : Résistance électrique.
- ✚  $\rho$  : Résistivité.
- ✚  $K$  : Constante sans dimension ( $K=0.9$ )
- ✚  $R$  : Résistance.

Nous substituons la deuxième équation a la première équation nous obtenons le résultat :

$$\rho = 2\pi \cdot d \cdot r \cdot \frac{R}{D} \dots\dots IV.5$$

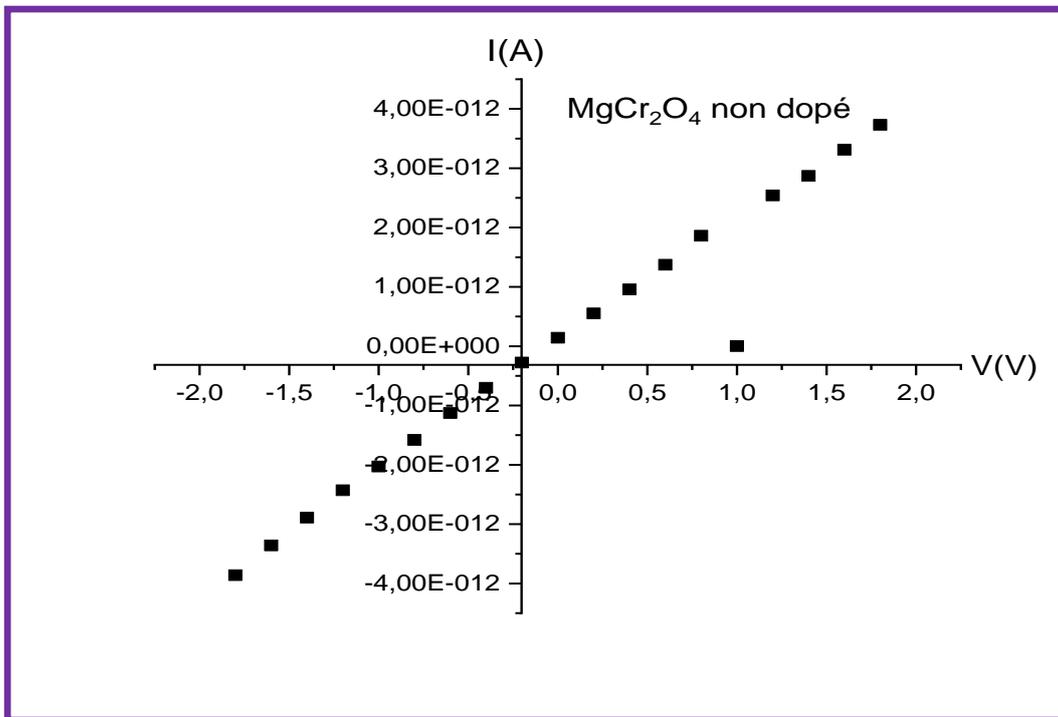
Et nous avons :  $\begin{cases} U = R \times I \\ R = U/I \end{cases} Avec \left( \begin{matrix} r=0.056 \text{ mm} \\ D=1.18 \text{ mm} \\ d=200 \text{ nm} \end{matrix} \right) \dots\dots 3$

Après les calculs :

$$\rho = 0.3 \cdot d \cdot R \text{ (d en cm)} \dots\dots IV.6$$

conductivité  $\sigma$  est l'inverse de la résistivité  $\rho$  :

$$\sigma = \frac{1}{0.3 \times d \times \left(\frac{U}{I}\right)} \Rightarrow \sigma = \frac{I}{0.3 \times d \times U} \dots\dots IV.7$$

IV.5.4.1. Calcul de la conductivité  $\sigma$  pour différents taux de dopage en Ti.IV.5.4.1.1.  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  non dopé :

**Figure IV.16.** Courbe I-V des couches minces  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  non dopé.

✚ La mesure de la pente de la caractéristique courant - tension conduit à la valeur de la Résistance à partir de la loi d'ohm  $U = R.I$  [17] ; et d'après l'équation (IV.7) on a :

$$\sigma = \frac{I}{0.3 \times d \times U} \rightarrow \sigma = \frac{10^{-12}}{0.3 \times 200 \times 10^{-9} \times 0.5}$$

$$\sigma = \frac{10^{-3}}{30} = \frac{1}{30} \times 10^{-3}.$$

$$\sigma = 0.033 \times 10^{-3} (\Omega \cdot m)^{-1}$$

$$\sigma = 3.3 \times 10^{-5} (\Omega \cdot m)^{-1}$$

$$\sigma = 3.3 \times 10^{-3} (\Omega \cdot cm)^{-1}$$

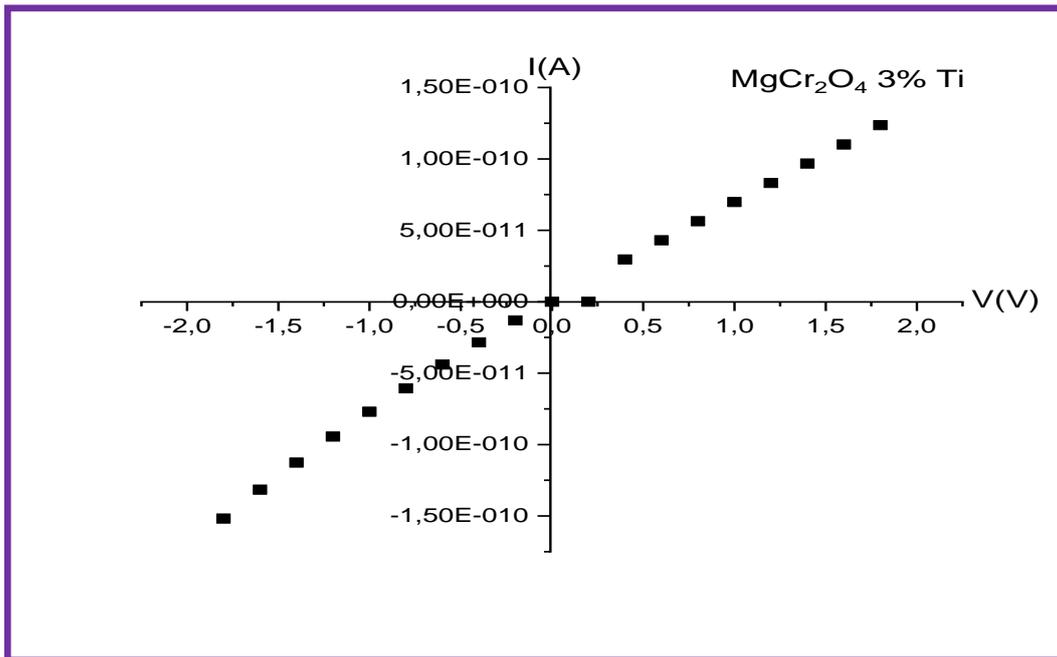
IV.5.4.1.2.  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  dopé Ti (3%) :

Figure IV.17. Courbe I-V des couches minces  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  dopé 3% Ti.

✚ On peut calculer la conductivité pour  $R = 2 \times 10^{10} \Omega$ .

$$\sigma = \frac{2.5 \times 10^{-11}}{0.3 \times 200 \times 10^{-9} \times 0.5}$$

$$\sigma = \frac{2.5 \times 10^{-2}}{30} = \frac{2.5}{30} \times 10^{-2}.$$

$$\sigma = 0.083 \times 10^{-2} (\Omega \cdot m)^{-1}$$

$$\sigma = 8.3 \times 10^{-4} (\Omega \cdot m)^{-1}$$

$$\sigma = 8.3 \times 10^{-2} (\Omega \cdot cm)^{-1}$$

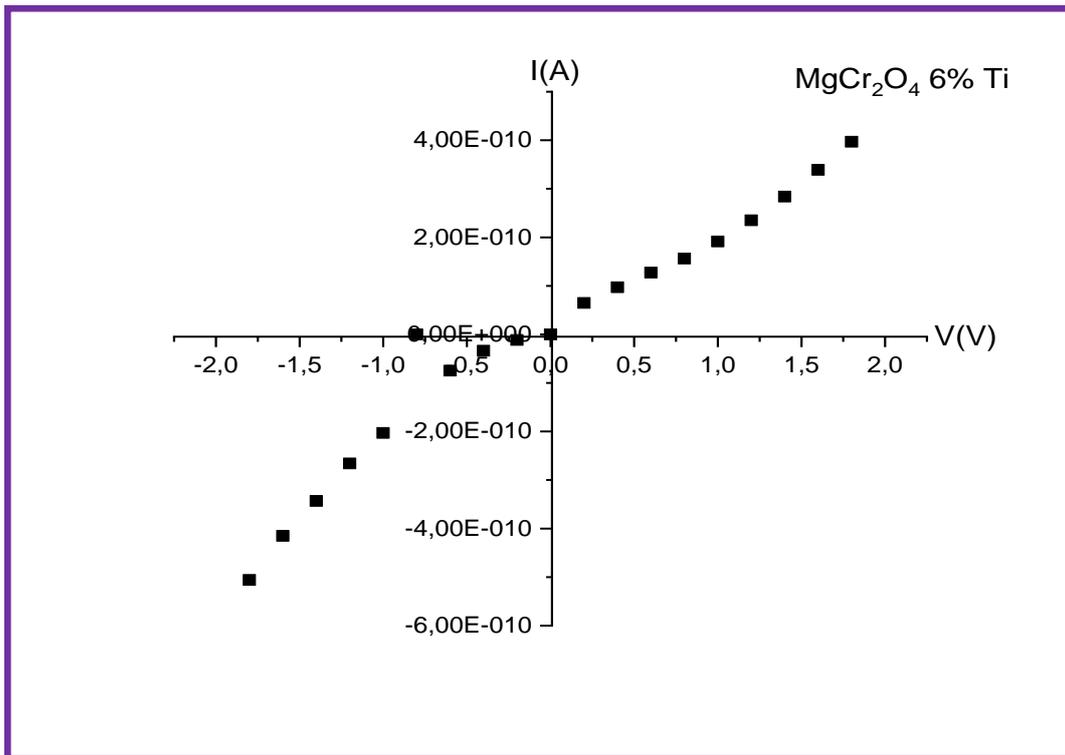
IV.5.4.1.3.  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  dopé Ti (6%) :

Figure IV.18. Courbe I-V des couches minces  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  dopé 6% Ti.

✚ On peut calculer la conductivité pour  $R=5 \times 10^9 \Omega$ .

$$\sigma = \frac{10^{-10}}{0.3 \times 200 \times 10^{-9} \times 0.5}$$

$$\sigma = \frac{10^{-1}}{30} = 0.0033.$$

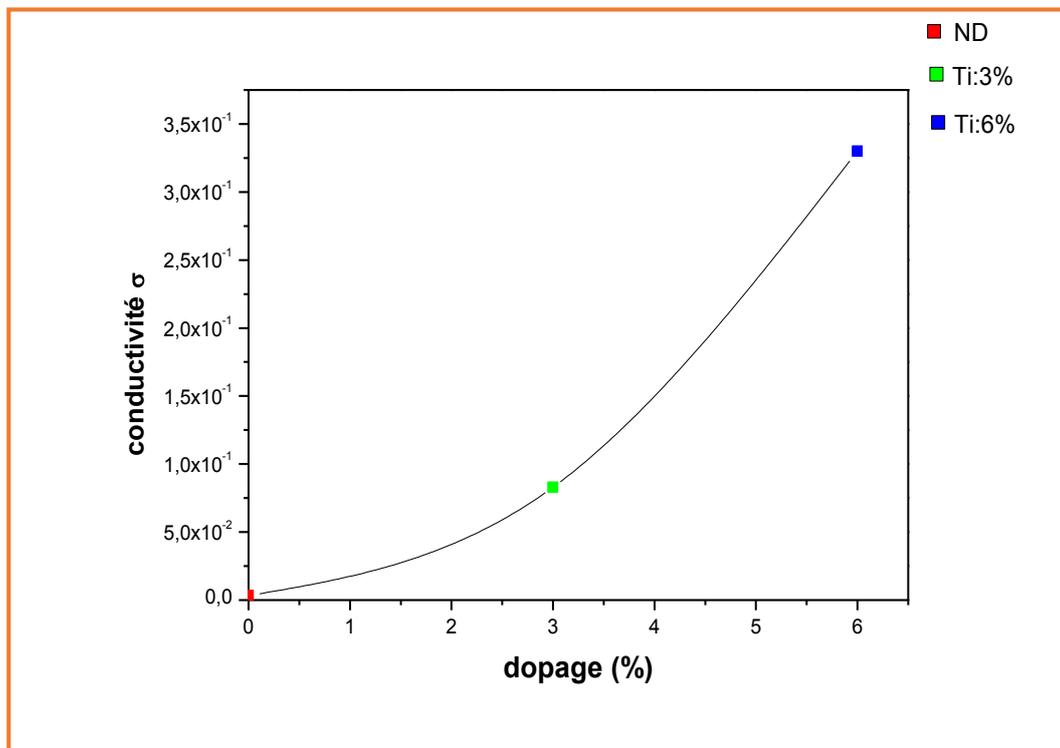
$$\sigma = 3.3 \times 10^{-3} (\Omega \cdot m)^{-1}$$

$$\sigma = 3.3 \times 10^{-1} (\Omega \cdot cm)^{-1}$$

Les figures 16, 17 et 18 représentent les caractéristiques courant-tension (I-V). Le tableau ci-dessous nous indique les valeurs de la conductivité  $\sigma$  pour différents taux de dopage en Titane. On remarque que les valeurs de la conductivité sont faibles, donc le matériau qu'on a utilisé est résistif.

Dopage (%)	Conductivité électrique ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> non dopé	$3.3 \times 10^{-3}$
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 3% Ti	$8.3 \times 10^{-2}$
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 6% Ti	$3.3 \times 10^{-1}$

**Tableau IV.6.** Variation de la conductivité électrique des couches minces MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction de taux de dopage en titane.



**Figure IV.19.** Variation de la conductivité  $\sigma$  en fonction du taux de dopage en titane.

D'après les résultats obtenus, on remarque que la conductivité électrique des films de MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction du dopage en titane augmente régulièrement, tout en augmentant le taux de dopage. Cette augmentation atteint sa valeur maximale de  $3.3 \times 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  pour un dopage de 6% en Titane. L'augmentation de ses deux paramètres est due probablement à l'augmentation du nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs Ti<sup>2+</sup> incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Mg<sup>4+</sup> [18].

**Bibliographie du chapitre IV :**

- [1] : Jianan Hu Wenyan Zhao Ruisheng Hu Guiying, Chang Chun Li Lingjie Wang, Catalytic activity of spinel oxides  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  for methane combustion, *Materials Research Bulletin*, 2014][ Ehsan Jafarnejada, Salah Khanahmadzadeha, Fatemeh Ghanbarya and Morteza Enhessari., Synthesis, characterization and optical band gap of Pirochromite ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) Nanoparticles by Stearic Acid Sol-Gel Method, *Current Chemistry Letters* 5 (2016) 173–180][ Hailiang Lü, Wenling Ma, Hongxia Zhao, Jiyong Du, and Xiaohua Yu., ynthesis and Characterization of  $\text{MgCr}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$  Fabricated by a Microwave Method, *Materials and Manufacturing Processes*, 26: 1233–1235, 2011.
- [2] : G. Bergeret, P. Gallezot, in : G. Ertl, H. Kn€ o zinger and J. Weitkamp (eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Wiley-VCH, Weinheim, 1997), p. 439.
- [3] : S. Ishak<sup>1</sup>, S. Johari<sup>1</sup>, a) and M. M. Ramli., Sn Doped ZnO Thin Film For Formaldehyde Detection, *AIP Conference Proceedings* 2203, 020027 (2020)
- [4] : <https://doi.org/10.1063/1.5142119>.
- [5] : Stefanescu, M., Mirela B., Titus V., Paul B., Lucian B. T., and Marcela S. (2011). "Novel Low Temperature Synthesis Method for Nanocrystalline Zinc and Magnesium Chromites." *Thermochimica Acta* 526, no. 1–2: 130-36.].
- [6] : A Venugopala, R Sarkari, S Naveen Kumar, M Kotesh kumar, S Syed john, J Krishna Reddy and A Hari Padmasri., Effective utilization of glycerol for the synthesis of 2-methylpyrazine over ZnO-ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst, *J. Chem. Sci.* 126(2014)387–393]
- [7] : [Hailiang Lü, Wenling Ma, Hongxia Zhao, Jiyong Du, and Xiaohua Yu., Synthesis and Characterization of  $\text{MgCr}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$  Fabricated by a Microwave Method, *Materials and Manufacturing Processes*, 26: 1233–1235, 2011].
- [8]: Kandalkar, S. G., Gunjekar, J. L., Lokhande, C. D., & Joo, O. S. Synthesis of cobalt oxide interconnected flacks and nano-worms structures using low temperature chemical bath deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1-2), 594-598. (2009).
- [9] :Thota, S., Kumar, A., & Kumar, J. Optical, electrical and magnetic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol–gel derived oxalates. *Materials Science and Engineering: B*, 164(1), 30-37. (2009).

- [10]: Mass, J., Bhattacharya, P., & Katiyar, R. S. Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering: B*, 103(1), 9-15. (2003).
- [11]: El-Amin, A. A., Badr, A. M., & Abdel-Wahaab, F. Optical Properties and Determination of Thermal Transformation Parameters for Se {0.65} Te {0.35} High Reflectance Thin Films. *Turkish Journal of Physics*, 31(6), 331-340. (2008)
- [12]: You, Y. F., Xu, C. H., Xu, S. S., Cao, S., Wang, J. P., Huang, Y. B., & Shi, S. Q. Structural characterization and optical property of TiO<sub>2</sub> powders prepared by the sol-gel method. *Ceramics International*, 40(6), 8659-8666. (2014).
- [13]: Ravindra, N. M. Energy gap-refractive index relation—some observations. *Infrared Physics*, 21(5), 283-285. (1981).
- G] B. E. Yoldas et D. P. Partlow, « Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications », *Thin Solid Films*, vol. 129, no 1, p. 1-14, juill. 1985.
- [14]: Tareen, J. A. K., Małecki, A., Doumerc, J. P., Launay, J. C., Dordor, P., Pouchard, M., & Hagemuller, P. Growth and electrical properties of pure and Ni-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> single crystals. *Materials research bulletin*, 19(8), 989-997. (1984).
- [15]: Goktas, A., Aslan, F., Tumbul, A., & Gunduz, S. H. Tuning of structural, optical and dielectric constants by various transition metal doping in ZnO: TM (TM= Mn, Co, Fe) nanostructured thin films: A comparative study. *Ceramics International*, 43(1), 704-713. (2017).
- [16]: Goktas, A., & Mutlu, I. H. Structural, optical, and magnetic properties of solution-processed co-doped ZnS thin films. *Journal of Electronic Materials*, 45(11), 5709-5720. (2016).
- [17]: P. GASTALDO, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (1999).
- [18]: M.A. MALATI and W.K.WONG, " Doping for solar energy applications", *Surface Technology*, 22 (1984) 305-322.

## CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a permis tout d'abord d'ajuster les paramètres d'élaboration par voie sol-gel (Dip-coating) de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  dopé afin d'obtenir des couches de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ : Ti homogènes. Le taux d'humidité relative dans l'enceinte de trempage - tirage des substrats, est apparu comme un paramètre très important pour l'état de surface des films. Il a été estimé dans nos expériences à 35 %.

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.

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

Notre étude fait ressortir les résultats suivants : les poudres de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  non dopé et dopé titane après cristallisation ont montré une orientation préférentielle selon la direction (222), cubique avec des structures spinelles.

Les spectres de transmission infrarouge obtenus pour différents dopages en titane présentent des pics d'absorption à 650 et 540  $\text{cm}^{-1}$  caractérisent la présence de Cr(III)-O. La bande à 435  $\text{cm}^{-1}$  est le pic d'absorption caractéristique du Mg(II)-O. Les bandes observées à environ 940  $\text{cm}^{-1}$  dans les échantillons à cette température de calcination sont des vibrations de bande caractéristiques pour les liaisons Cr-O à partir de  $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ , cela pourrait être le résultat d'une formation incomplète de liaison Cr-O dans le  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  à la température de calcination.

L'analyse des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible. ( $T \sim 96\%$  pour  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  pur et entre 95% et 98% pour tous les échantillons dopés), attribuée à une meilleure homogénéité structurale. Le  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  dopé Ti à différents taux de dopage montre une diminution de la bande interdite. L'énergie de la bande interdite inférieure est passée de 2.70 eV pour le  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  pur à 2.25 eV pour le  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  dopé Ti à 9% et l'énergie de la bande interdite la plus élevée est passée de 3.51 eV pour le  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  pur et 3.39 eV pour le  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  dopé Ti à 9%.

## CONCLUSION GENERALE

Les mesures électriques I-V, montrent que la valeur la conductivité augmente avec le taux de dopage en Ti pour atteindre un maximum de  $3.3 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot cm)^{-1}$  autour de 6 %. L'augmentation de ces deux paramètres est due probablement à l'augmentation du nombre de porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs  $Ti^{4+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de  $Mg^{2+}$ .

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

**Résumé :** Des films minces de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  non dopés et dopés Ti ont été préparés sur des substrats en verre (pyrex) et silicium par procédé sol-gel et déposés par la technique Dip-coating. Les effets de la concentration de Ti (3%, 6% et 9%) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  ont été étudiés en utilisant la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie FTIR, la spectrométrie UV-Vis – NIR et I-V. Les poudres de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  non dopée et dopées Ti après cristallisation ont montré une orientation préférentielle selon la direction (222), cubique avec des structures spinelles. Les spectres infrarouges obtenus présentent des pics d'absorption à 650 et 540  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la présence de Cr(III)-O. La bande à 435  $\text{cm}^{-1}$  est le pic d'absorption caractéristique du Mg(II)-O. L'analyse des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde montre une transmittance élevée dans la partie visible ( $T \sim 96\%$  pour  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  pur et entre 95% et 98% pour tous les échantillons dopés). Les mesures électriques I-V, montrent que la valeur de la conductivité augmente avec le taux de dopage en Ti pour atteindre un maximum de  $3.3 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  autour de 6% . L'augmentation de ces deux paramètres est due probablement à l'augmentation du nombre de porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs  $\text{Ti}^{4+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Abstract :** Undoped and Sn-doped  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  thin films were prepared on glass (pyrex) substrates by sol-gel process and dip-coating technique. The effects of Sn concentration (3,6 and 9 at%) on structural, optical and electrical properties of the  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  films were studied using X-ray diffraction (XRD), FTIR spectroscopy, UV-Vis-NIR spectrometry and I-V. The undoped and Ti-doped  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  powders after crystallization showed a preferential orientation in the (222) direction with cubic spinel structure. The infrared spectra obtained show absorption peaks at 650 and 540  $\text{cm}^{-1}$  characterizing the presence of Cr (III)-O. The 435  $\text{cm}^{-1}$  band is the characteristic absorption peak of Mg(II)-O. The analysis of the optical transmission spectra as a function of the wavelength shows a high transmittance in the visible part ( $T \sim 96\%$  for pure  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  and between 95% and 98% for all the doped samples). The electrical I-V measurements show that the value of the conductivity increases with the Ti doping rate to reach a maximum of  $3.3 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  around 6%. The increase in these two parameters is probably due to the increase in the number of charge carriers (electrons) from the  $\text{Ti}^{4+}$  donor ions incorporated in the substitutional or interstitial locations of the  $\text{Mg}^{2+}$  cations.