

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

***Synthèse et caractérisation de nanomatériaux à base de
 $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$ par voie sol-gel et son application comme
capteur d'humidité***

Présenté par : M^{lle} ABDELLAZIZ Sara

Soutenu publiquement, le 22/07/2019, devant le Jury composé de :

M ^{me} OUABADI	Nadia	MCB	UMMTO	PRESIDENTE
M ^{me} AMAOUZ	Nouara	MCA	UMMTO	ENCADREUR
M ^r CHAOUCHI	Ahcène	Professeur	UMMTO	EXAMINATEUR
M ^{me} SAIDI	Malika	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

Je remercie Mr Smain Hocine, Directeur du Laboratoire LCAGC, de m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce travail de mémoire de fin d'étude au sein de laboratoire de recherche.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Mme LAMRANI AMAOUZ Nouara, Maître de Conférences à la faculté des sciences de l'Université de MOULOUD Mammeri de Tizi-Ouzou, pour son encadrement et son accompagnement durant mon travail. Ses conseils et ses critiques objectives m'ont permis de me remettre continuellement en question pour aller de l'avant.

Je remercie Mme OUABADI Nadia maître de conférences à la faculté des sciences à UMMTO pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie également le Professeur CHAOUCHI Ahcène, responsable de l'équipe céramiques et polymères au laboratoire LCAGC, de m'avoir accueillie dans son équipe, et m'avoir honoré de sa présence et d'avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie chaleureusement Mme SAIDI Malika, Maître de conférences à la faculté des Sciences à l'UMMTO, d'avoir pris le temps de me montrer et expliquer plusieurs de mes expériences au sein du laboratoire et d'avoir accepté de juger mon travail.

Enfin je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin et toutes mes amies et tous amis qui m'ont soutenu. Un grand merci A M'hand.

Dédicaces

Que ce travail témoigne de mes respects :

À mes chers parents

Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

À mes très chère frères et sœurs ainsi mes belles-sœurs et mes beaux-frères

Dieu vous bénissent.

À toute ma famille

LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	v
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Les capteurs	3
I.1.1- Définition d'un capteur	3
I.1.2- Grandeurs influençant le fonctionnement d'un capteur	4
I.2. Définition d'humidité	5
I.2. 1- Le capteur d'humidité	5
I.2.2- Principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité	6
I.2.3- Les différents types des capteurs d'humidité	6
a) Les capteurs capacitifs	6
b) Les capteurs résistifs	7
c) Les capteurs hygrométriques	7
d) Les capteurs gravimétriques	8
e) Les capteurs optiques	8
I.2. 4- Principales caractéristiques d'un capteur d'humidité	8
I.3- Les capteurs à base d'oxyde métallique	9
I.4- Les Nanoparticules	10
I.5- Les oxydes mixtes de type Pérovskite	10
I.6- Le composé multiferroïque BiFeO_3	11
I.6.1- La structure cristallographique de BiFeO_3 (BFO)	11
I.6.2- Propriétés de BiFeO_3	12
a) Propriétés multiferroïques	12
b) Propriétés électriques	12
c) Propriétés optiques	13
I.7- La substitution du matériau BiFeO_3	13

I.7.1- Dopants isovalents	13
I.7.2- Dopants accepteurs	13
I.7.3- Dopants donneurs	13
I.7.4- Substitution de BiFeO_3 par le Nickel	13
I.8- Méthodes de synthèse des nanoparticules de BiFeO_3	14
I.8.1- La méthode Co-précipitation	14
I.8.2- La méthode hydrothermale	15
I.8.3- La méthode sol-gel	15
I.9- Les différentes techniques de dépôt de couche mince	16
I.10- Conclusion	16
 CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES OXYDES METALLIQUES DE $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ET METHODES DE CARACTERISATION	
II.1-Préparation des nanoparticules de $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (BFNO)	17
II.1.1- la méthode de synthèse par voie sol-gel	17
II.1.2- Mode opératoire	18
II. 2- Conception du capteur d'humidité	19
II.2.1- Préparation des solutions salines	19
II.2.2- Dépôt de la couche sensible	20
II.3- Phénomènes surfaciques mis en jeu dans la détection de l'humidité	21
II.3.1- Phénomènes d'adsorption	22
a) L'adsorption physique ou la physisorption	22
b) L'adsorption chimique ou la chimisorption	22
II.3.2- Phénomènes de désorption	23
II.3.3- Mécanisme de conduction à la surface du capteur d'humidité	23
II.4-Les différentes techniques de caractérisation	24
II.4. 1- Caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance	25
II.4. 2- Caractérisation structurale par spectroscopie Infrarouge	26
II.4. 3- Caractérisation optique par spectroscopie UV-visible.	27
II.4. 4- Caractérisation par Microscope Electronique à Balayage (MEB).	29

II. 5- Conclusion.	29
--------------------	----

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1- Caractérisation de la texture des poudres par la microscopie électronique à balayage (MEB).	30
--	----

III.2- Caractérisations structurales par spectroscopie infrarouge FTIR.	31
---	----

III.3 – Détermination du gap par spectroscopie d'absorption UV-Visible.	32
---	----

III.4- Caractérisation électrique par spectroscopies d'impédance	33
--	----

III.4.1-La variation de l'impédance Z en fonction des fréquences	33
--	----

III.4.2-La variation de l'impédance Z en fonction du RH (%)	34
---	----

III.4.3-Les hystérésis de sorption des capteurs	35
---	----

III.4.4-La réponse	37
--------------------	----

CONCLUSION GENERALE	40
----------------------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Les Figures

Chapitre I

Figure I.1:	Schéma représentatif d'une chaîne de mesure.	3
Figure I.2:	Principe de fonctionnement du capteur d'humidité.	6
Figure I.3:	Capteur d'humidité capacitif.	7
Figure I.4:	Les capteurs d'humidité de type résistif.	7
Figure I.5:	Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques.	10
Figure I.6:	Structure pérovskite cubique de type ABO_3 .	11
Figure I.7:	La structure cristallographique de $BiFeO_3$.	12

Chapitre II

Figure II.1:	Organigramme de préparation de la poudre $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$ par voie sol-gel.	19
Figure II.2:	Structure sous forme spirale avant et après le dépôt.	20
Figure II.3:	Dispositif de mesure de la capacité et de l'impédance.	21
Figure II.4:	Principe d'adsorption.	22
Figure II.5:	Phénomène de désorption d'une molécule d'une surface.	23
Figure II.6:	Schéma du mécanisme de Grothuss.	23
Figure II.7:	Diagramme de Nyquist pour un semi-conducteur.	26
Figure II.8:	Représentation schématisée de l'interaction entre un faisceau incident et la surface de l'échantillon.	29

Chapitre III

Figure III.1:	Image MEB des BFO pure (A) et substituées au nickel Ni^{2+} (B).	30
Figure III.2:	Les spectres FTIR des poudres d'oxydes de fer et de bismuth pures calcinée « pur c » et non calcinée « pur nc ».	31
Figure III.3:	Les spectres FTIR des poudres de $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$.	32
Figure III.4:	Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$).	33
Figure III.5:	Variations de l'impédance Z en fonction des fréquences à différents taux d'humidité du capteur à base de BFO.	34
Figure III.6:	Variations de l'impédance Z en fonction de RH % des capteurs à différentes fréquences.	35

Figure III.7:	Variation d'impédance selon les niveaux croissant et décroissant d'humidité (hystérésis) des capteurs A-Pur, B-0.2, C-0.5, D-0.7.	36
Figure III.8:	Les courbes de la réponse en fonction de l'humidité relative.	38
Figure III.9:	La courbe de la réponse moyenne en fonction de x.	39

Les tableaux

Chapitre II

Tableau II.1:	Tableau récapitulatif des caractéristiques des réactifs utilisés.	17
Tableau II.2:	Tableau récapitulatif des masses des réactifs utilisées.	18
Tableau II.3:	Les solutions salines saturées et les taux de RH (%) correspondants.	20
Tableau II.4:	Mécanisme de transport des charges en fonction de l'adsorption (ex : couche sensible de MnWO_4).	24
Tableau II.5:	Relations permettant d'extraire E_g .	28

Chapitre III

Tableau III.1:	Largeur de la bande interdite (E_g) pour les différents échantillons.	33
----------------	---	----

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est l'une des composantes essentielles de tous les organismes vivants sur Terre, de la biosphère, ainsi que de la plupart des matériaux utilisés par l'homme. Même des traces peuvent affecter de façon dramatique les propriétés physiques, chimiques, mécaniques et technologiques des matériaux naturels ou artificiels. La mesure précise et fiable de la teneur en eau dans différents environnements et matériaux est un pré-requis important pour une variété de processus.

Les capteurs d'humidité en tant que capteurs chimiques sont des dispositifs analytiques miniaturisés capables de fournir automatiquement des informations en temps réel de traces d'humidité [1]. Ils sont utilisés dans divers domaines de l'activité humaine et leur conception et fabrication sont devenues l'un des domaines de recherche les plus actifs [2,3].

L'évolution des capteurs de manière générale, s'appuie entre autres, sur les performances des matériaux qui les constituent. L'emploi de polymères, de céramiques diélectriques et conductrices, d'alliages et de composites présentant des propriétés particulières, a profondément modifié l'offre des composants électroniques et a permis des évolutions majeures.

Un certain nombre de capteurs d'humidité est actuellement disponible sur la base de la mesure de l'impédance électrique des matériaux de détection exposés à l'atmosphère. En général, les capteurs commerciaux sont destinés à fonctionner dans des plages d'humidité et / ou de température relativement étroites, car tous les matériaux étudiés pour ce déversement présentent de bonnes caractéristiques dans certaines conditions mais également des limitations extérieures. Par exemple, les capteurs à base de films organiques polymères possèdent une sensibilité élevée dans toute la plage d'humidité relative (0-100% HR), mais ne peuvent pas fonctionner à haute température et nécessitent une compensation de température. Au contraire, les capteurs à base d'oxydes métalliques peuvent être utilisés sur une plage de température plus large, en particulier à haute température.

Aujourd'hui, l'élaboration de nanomatériaux et de nanocomposites est en fort développement et fait l'objet d'une recherche intensive. Elle permet la plupart du temps, d'améliorer certaines propriétés mais également d'apporter des propriétés nouvelles. En affinant leur structure (en volume et/ou en surface) ou en incorporant des objets de taille

nanométrique, on arrive par exemple à augmenter les surfaces d'échanges et la réactivité des matériaux classiques.

Les capteurs à base de matériaux nanocomposites de type ABO_3 présentent un avantage de stabilité élevée. Cette famille offre une énorme variété de modifications structurales et une variation de ces propriétés physiques et chimiques. Parmi les oxydes pérovskites, le $BiFeO_3$ est souvent rencontrée dans la chimie inorganique à l'état solide. La structure contient une grande variété de composés. La plupart des ions métalliques du tableau périodique peuvent former une structure pérovskite, et les cations dans les deux positions cristallographiques peuvent être partiellement substitués sans modifier la structure pérovskite [4,5]. C'est dans cette optique que s'inscrit notre investigation.

L'objectif de notre travail est donc étudier les propriétés de la poudre de $BiFeO_3$ (BFO) pure et substituée e Nickel, et leurs applications en tant que capteurs d'humidité. Le $BiFeO_3$, est un matériau diélectrique dérive de la famille des pérovskites qui peuvent être substituées dans les sites A ou B. Le matériau est obtenu via la synthèse sol-gel.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique. Il décrit dans un premier temps les différents types de capteurs, une brève présentation générale des oxydes métalliques, suivie d'une description de la pérovskite $BiFeO_3$ et des notions sur la substitution du Nickel. Le chapitre se voit clôturer par une présentation des différentes techniques de synthèse physico-chimiques.

- Les modes opératoires des poudres de $BiFeO_3$ pure et dopées au Nickel sont détaillés dans le deuxième chapitre suivi d'un bref rappel sur les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

- Enfin le troisième chapitre est dédié à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus des différentes caractérisations.

On termine notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I :

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans cette partie bibliographique, nous décrivons les notions de base qui seront nécessaire pour notre étude. Dans un premier lieu nous nous intéresserons aux capteurs en particulier les capteurs d'humidité et leurs propriétés physiques. Par la suite nous donnerons un aperçu sur le matériau BiFeO_3 et sur les différents types de substitution. En dernier lieu nous définirons brièvement les méthodes de synthèse existantes et les techniques de dépôt de couches minces.

I.1- Les capteurs

I.1.1- Définition d'un capteur

Un capteur est un dispositif qui transforme une grandeur d'entrée physique (lumière, pression, chaleur...) ou chimique (gaz, liquide, alcool...), appelée mesurande ou analyte, en un signal quantifiable (électrique, optique, thermique...), dans une chaîne de mesure (Fig. I.1). C'est le premier élément de la chaîne ; il constitue l'interface entre le monde physique et le monde électrique.

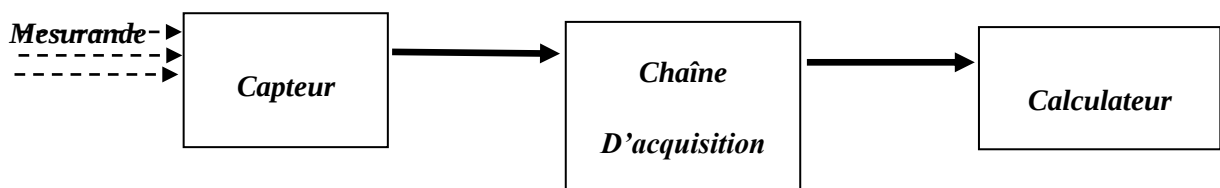


Figure I.1 : Schéma représentatif d'une chaîne de mesure.

On distingue les capteurs actifs¹ et capteurs passifs² qui diffèrent par la grandeur de sortie. Pour un capteur actif il s'agit de la charge, tension ou courant par contre pour un capteur passif il s'agit de la résistance, capacitance, inductance, ou impédance correspondante.

Le capteur se distingue de l'instrument de mesure. L'instrument de mesure est un appareil autonome se suffisant à lui-même, disposant d'un affichage ou d'un système de stockage des données par contre le capteur est une simple interface entre un processus physique et une information manipulable. Il est composé de deux éléments principaux : l'élément sensible et le transducteur.

¹ Un capteur est actif lorsque le phénomène physique qui est utilisé pour la détermination du mesurande effectue directement la transformation en grandeur électrique.

² Le capteur passif a besoin d'abord d'énergie extérieure pour fonctionner. Une variation du phénomène physique étudié engendre une variation de l'impédance. Il faut leur appliquer une tension pour obtenir un signal de sortie.

- ✱ d'une **couche sensible** permettant d'effectuer la reconnaissance chimique des molécules de l'échantillon (gaz, l'humidité...),
- ✱ d'un **transducteur** qui traduit le phénomène d'interaction physico-chimique en un signal électrique [6,7,8]. Ce dernier convertit l'information chimique en une information physique (telle que les mesures d'absorbance, de l'indice de réfraction, de la modification de masse) ou en une information électrique (modification des caractéristiques électriques telles que les charges, impédance, permittivité) suite à une réaction chimique [9].

Les capteurs ont de multifonctions, ils sont utilisés comme capteur de température, de pression, de champs magnétiques, de tension d'alimentation et comme capteurs de gaz et d'humidité [10,11]. Actuellement, la recherche de capteurs est un domaine qui ne cesse de se développer. Parmi ceux-ci, les capteurs chimiques qui ont une importance dans l'industrie grâce à leurs propriétés chimiques diverses. Ces derniers permettent de traduire une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable (électrique ou optique).

I.1-2 Grandeurs influençant le fonctionnement d'un capteur

Ce sont des grandeurs étrangères qui, selon leur nature et leur importance, peuvent provoquer des perturbations sur le capteur. Elles constituent une cause d'erreurs agissant sur le signal de sortie. Les principales grandeurs d'influence sont :

- **La température** qui modifie les caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles des composants du capteur,
- **L'humidité** à laquelle certaines propriétés électriques comme la constante diélectrique ou la résistivité peuvent être sensibles et qui risque de dégrader l'isolation électrique entre composants du capteur ou entre le capteur et son environnement [10].
- **Pression de vibration** : l'accélération et les vibrations susceptibles de créer dans certains éléments du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse.
- **Les champs magnétiques** variables ou statiques ; les premiers créent des f.é.m. d'induction qui se superposent au signal utile, les seconds peuvent modifier une propriété électrique ;

➤ **La tension d'alimentation [12].**

A ces grandeurs externes s'ajoute **la morphologie de la couche sensible** qui dépend de trois facteurs : l'épaisseur de la couche mince, la texture de la surface active (sa porosité) et sa cristallinité [10,11].

I.2- Définition d'humidité

L'humidité relative est définie par le rapport de la pression de la vapeur d'eau contenue dans l'air sur la pression de la vapeur d'eau saturante, à une température donnée. Elle caractérise le contenu de l'air en vapeur d'eau et la capacité de cette vapeur à se condenser. Elle est mesurée suivant une échelle allant de 0 à 100% de l'état de sécheresse de l'air.

L'humidité relative ou le taux d'humidité, avec la température comptent parmi les grandeurs physiques les plus fréquemment mesurées, de part l'influence de ces paramètres sur le fonctionnement des systèmes [13]. La miniaturisation des dispositifs a généralisé la diffusion des capteurs. Les champs d'application comprennent [10]: l'industrie gazière [14,15], pharmaceutique, l'agroalimentaire [14,15] (l'altération de stocks et développement de moisissure), l'agriculture et les biotechnologies [16] (prévention de la rosée); le confort domestique et de consommation, le domaine de l'équipement électronique et le domaine médicale [16,17] (traitement des marchandises du caoutchouc chirurgical...).

I.2. 1- Le capteur d'humidité

Historiquement, le premier capteur d'humidité a été créé en 1450 [18], lorsqu'un philosophe et astronome allemand a construit un hygromètre à l'aide d'un cheveu, une conception ensuite illustrée par Leonard de Vinci en 1480. En 1853 que le physicien français Auguste Bravais a inventé un capteur d'humidité qu'il a nommé « le psychromètre tournant » constitué d'un thermomètre à ampoule humide et d'un thermomètre à ampoule sèche, tous deux montés sur un bras.

En 1973, la société finlandaise Vaisala a développé et breveté le capteur d'humidité « Humicap » ; une fine couche de polymère sensible à la vapeur d'eau dont la capacité électrique change en réponse aux fluctuations d'humidité atmosphérique. Dès lors, des avancées technologiques ont produit de nombreuses formes de capteurs d'humidité.

I.2.2- Principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité

Les capteurs d'humidité ont pratiquement tous du même principe de base : sur un substrat est déposée une couche de matériau actif qui interagit avec le l'humidité de l'air, ce qui entraîne la modification d'une propriété physique de cet ensemble « *substrat-couche active* ». La propriété ainsi modifiée peut être électrique (variation de l'impédance électrique ou la capacité), thermique (température) ou massique (variation de la masse d'une couche sensible), ou optique (variation de l'intensité lumineuse) [11].

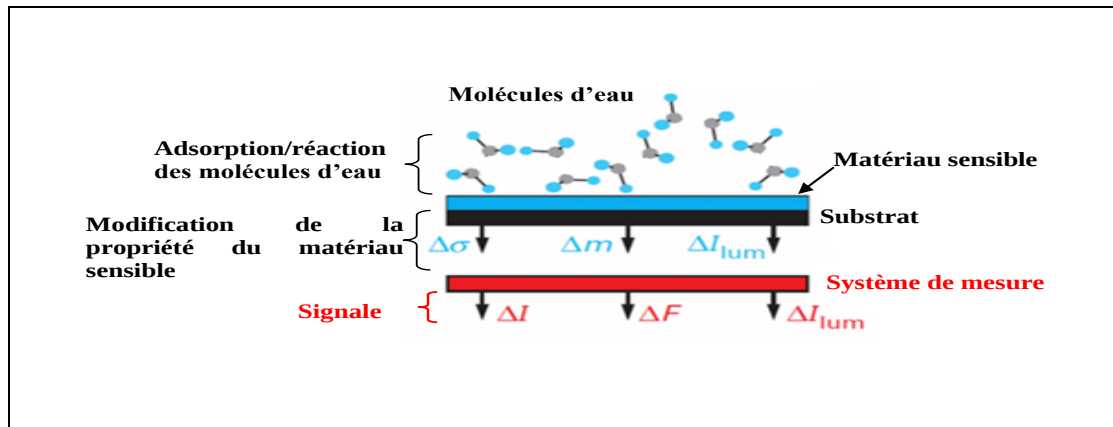


Figure I. 2 Principe de fonctionnement du capteur d'humidité

I.2.3- Les différents types des capteurs d'humidité

Selon les techniques de transduction, on distingue : les capteurs capacitifs, résistifs, hygrométriques, gravimétriques, et optiques. Les capteurs capacitifs et résistifs se comportent comme une résistance en parallèle avec une capacité.

a- Les capteurs capacitifs

Le principe de détection de ce type de capteurs, est basé sur la mesure de la permittivité diélectrique de la couche sensible exposée à un changement du taux d'humidité. La permittivité varie avec l'adsorption des molécules d'eau sur cette couche. Cette variation de la constante diélectrique induit une variation de la capacité qui est directement mesurable [10]. Donc les capteurs capacitifs sont basés sur le changement diélectrique des films en fonction de la vapeur de l'eau, ainsi la constante diélectrique de l'eau est très grand devant celle du diélectrique du capteur. Dès qu'une petite quantité d'eau pénètre dans le matériau, la constante diélectrique de la structure s'élève de manière significative.

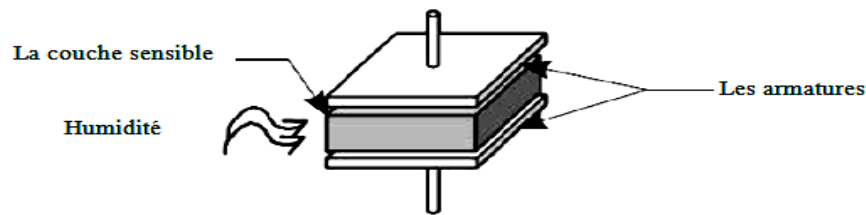


Figure I. 3. Capteur d'humidité capacitif [19]

b- Les capteurs résistifs

Les capteurs résistifs sont basés sur le changement d'impédance d'une couche sensible entre deux électrodes après adsorption de l'humidité. 3 types de matériaux sont généralement utilisés : céramiques, polymères et électrolytes. Le circuit électrique est simple et de faible coût de fabrication [17].

Un exemple de capteur d'humidité résistif est représenté dans la figure I.3 [20] : Le matériau sensible utilisé est un trioxyde de tungstène WO_3 , préparé par sol-gel et déposé sur les résistances dédiées à la transduction. Le capteur comporte des résistances chauffantes pour l'évacuation de l'humidité dans la couche sensible.

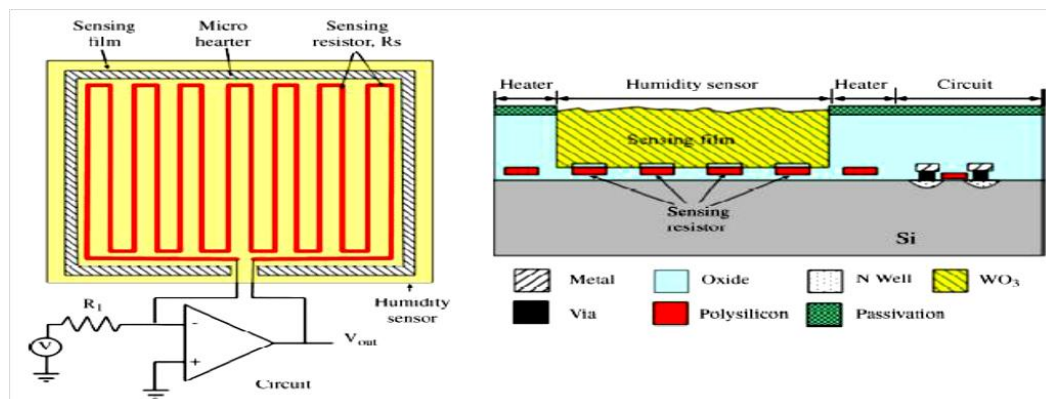


Figure I.4 : Les capteurs d'humidité de type résistif [20].

c- Capteurs hygrométriques

Ce type de capteur est historiquement le premier utilisé pour évaluer le taux ambiant d'humidité. La transduction repose sur la déformation d'un solide : membrane, cheveu...etc, après adsorption de l'humidité [10]. Dans le cas du cheveu, l'absorption de l'humidité provoque un effet de gonflement qui se traduit essentiellement par une variation de la

longueur qui va être transmise à une aiguille ou une pointe d'enregistrement par une transmission spéciale.

d- Capteurs gravimétriques

Le principe de transduction repose sur la variation de masse d'une couche sensible exposée à une variation du taux d'humidité. Ces capteurs utilisent généralement une microbalance à quartz pour détecter la variation de masse. La mesure est alors effectuée en mesurant la variation de fréquence de résonance du matériau piézorésistif (du quartz), excité par un signal électrique [21]. La résolution de ces microbalances atteint les quelques nanogrammes par cm^2 de surface exposée.

e- Capteurs optiques

Ces capteurs reposent généralement sur l'utilisation de fibres optiques. Leur principe est basé sur la variation des propriétés physiques d'un composant de la fibre sous l'influence de l'humidité, cela se traduit soit par une variation de l'intensité lumineuse transmise, une variation du spectre de fluorescence, ou une variation d'indice d'optique qui permettent des mesures par réflectométrie [21,22].

I.2. 4- Principales caractéristiques d'un capteur d'humidité

Les performances d'un capteur chimique en particulier un capteur d'humidité, sont évaluées sur la base de quelques critères déterminants : « **le critère des 3S** », la réversibilité et la reproductibilité, la limite de détection et le temps de réponse/recouvrement.

a) La Sensibilité : est défini comme étant le rapport entre la résistance du capteur R_0 dans l'air pur et la résistance R en présence d'une certaine concentration de gaz ou d'humidité dans l'air. Elle dépend généralement de la concentration de la vapeur d'eau. De plus, la résistance augmente ou diminue selon le milieu. La sensibilité est défini de plusieurs façons, dont les plus courantes sont :

- ❖ La variation différentielle $(R-R_0)$.
- ❖ La variation relative (R/R_0) .
- ❖ La variation fractionnelle $(R- R_0)/ R_0$.

❖ La variation logarithmique $\ln (R/ R_0)$.

Actuellement, les capteurs d'humidité sont suffisamment sensibles. La sensibilité dépend de la température de fonctionnement et de la structure de l'élément sensible [23].

b) La Stabilité : ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Le vieillissement du capteur limite son utilisation à long terme. Différentes solutions sont proposées pour y remédier, notamment par un traitement préalable de la couche sensible.

c) La Sélectivité : est définie comme étant l'aptitude du capteur à reconnaître une espèce c'est-à-dire à interagir avec l'entité à analyser, ceci en dépit de la présence de plusieurs autres espèces interférentes.

d) La Réversibilité : définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse.

e) La reproductibilité : est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.

f) La limite de détection : est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, et qui sort significativement du bruit de fond.

g) Le temps de réponse et de recouvrement : est la quantification du temps que met le capteur à réagir avec les molécules à détecter (temps de réponse) et le temps mis pour revenir à l'état initial (temps de recouvrement). Le temps de réponse exprime le temps nécessaire à la stabilisation du capteur lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Il est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée.

I.3- Les capteurs à base d'oxyde métallique

Les oxydes métalliques de formule générale MO (M pour métal et O pour oxygène), tels que WO_3 , Y_2O_3 [10], SnO_2 et ZnO [24] sont utilisés en tant que couche active de capteurs depuis de nombreuses années. Ce sont des matériaux semi-conducteurs de type n [10]. Dans le domaine de la détection gazeuse, les matériaux à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs sont les plus utilisés car l'adsorption d'un gaz à la surface de ces oxydes provoque des variations de propriétés électriques. Les premiers qui ont publié sur la sensibilité au gaz du Germanium sont M. Brattain et M. Barden en 1952 [25]. Plus tard, en

1962 Seiyama a montré que des couches minces de ZnO, chauffées à 300°C dans l'air, ont une conductivité qui change en présence de gaz réactifs [26]. La même année, Taguchi [27] a montré des propriétés similaires pour SnO₂ avec l'avantage d'une plus grande sensibilité.

I.4- Les Nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. État intermédiaire entre le matériau massif et la molécule, une nanoparticule possède des propriétés chimiques et physiques originales qui résultent des effets quantiques de taille et de surface. Les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines [22].

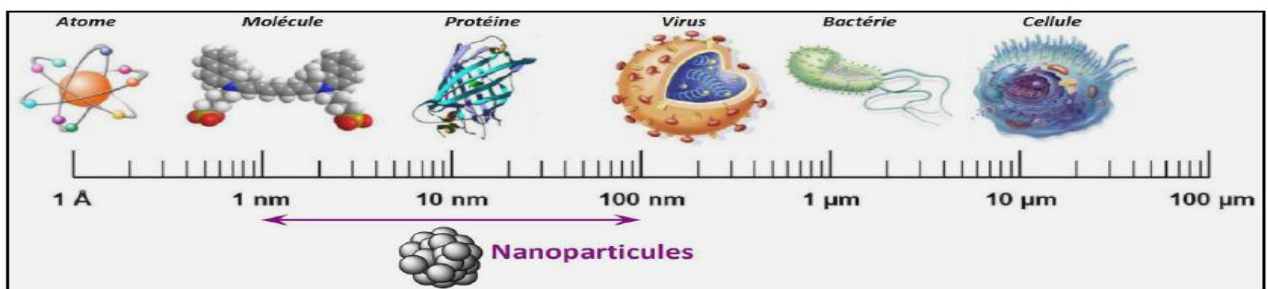


Figure I. 5: Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques [22].

I.5- Les oxydes mixtes de type Pérovskite

Le terme « pérovskite » a été donné par Gustav Rose en 1839 en l'honneur du minéralogiste russe **Lev. A. Von Perovski**. Le premier minéral qui correspond à la structure spécifique des pérovskites : est l'oxyde mixte de titane et de calcium de formule CaTiO₃ [2].

Les matériaux de type pérovskite sont des oxydes de formule ABO₃ où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition (BaTiO₃, SrSnO₃, LiAlO₃, BiFeO₃...) [29]. L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO₃, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications des éléments (A et B) entraînent un changement des propriétés physiques du matériau en fonction de la nature chimique et électronique de ces derniers (Fig. 6) [29].

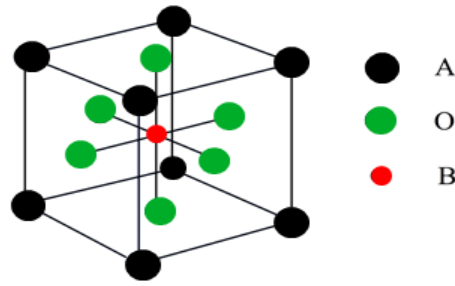


Figure I. 6: Structure pérovskite cubique de type ABO_3 [30]

A fin d'améliorer les propriétés des pérovskites, les scientifiques ont eu recours à des nanoparticules qui contiennent de faibles charges avec des tailles de grains plus petites.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux nanoparticules à base d'oxydes métalliques, de type pérovskite $BiFeO_3$ qui a été utilisé dans un grand nombre d'applications, comme : le stockage d'informations, les capteurs, en raison de ses propriétés magnétique et électriques [31].

I.6- Le composé multiferroïque $BiFeO_3$

Le $BiFeO_3$ (noté BFO), est l'un des matériaux les plus étudiés depuis 2003. Il est l'un des multiferroïques magnétoélectriques à température ambiante. BFO a été synthétisé pour la première fois sous forme massive en 1957 par Royen et Swars [32].

I.6.1- La structure cristallographique de $BiFeO_3$ (BFO)

A température ambiante, BFO a une structure cristalline de type rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$ constitué de deux mailles pérovskites pseudo-cubiques [33]. La représentation dans la figure 7 montre que l'atome de fer est situé au centre de la maille, il est entouré par 6 atomes d'oxygènes et les atomes de bismuth sont situés aux sommets de la maille.

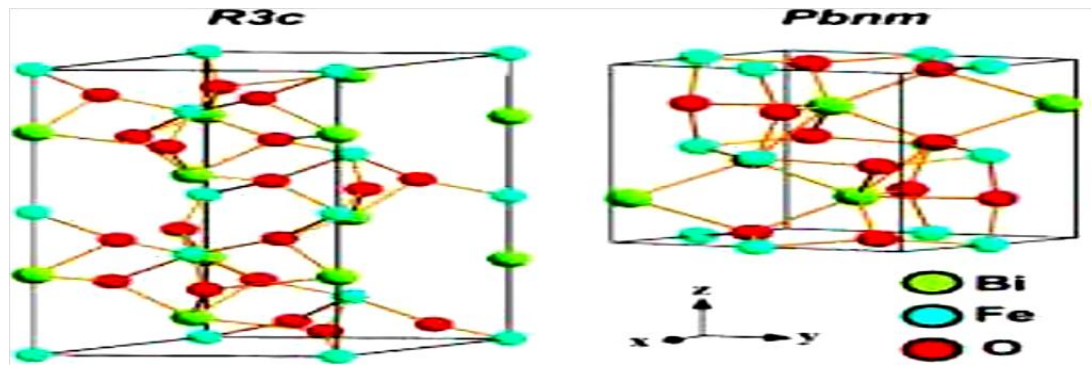


Figure I. 7 : La structure cristalllographique de BiFeO_3

I.6.2- Propriétés de BiFeO_3

a) Propriétés multiferroïques

La ferrite de bismuth (BFO) est un matériau de choix pour l'étude des multiferroïques, car c'est l'un des rares oxydes dans lequel les ordres ferroélectrique et magnétique couplés entre eux, coexistent à température ambiante [34].

La ferroélectricité du BFO est due à la distorsion pseudo-cubique de la structure pérovskite entraînant un déplacement des cations Bi^{3+} et Fe^{3+} et une déformation des octaèdres d'oxygène. Ce déplacement est à l'origine de la séparation des barycentres des charges positives et négatives, impliquant une polarisation spontanée. La littérature recense des valeurs de polarisation allant jusqu'à $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dans des nanocristaux de BFO, ce qui constitue l'une des plus élevées pour des matériaux de ce type [34].

A température ambiante, le BFO possède également un ordre antiferromagnétique, de type G, en raison des moments magnétique des ions Fe^{3+} qui sont orientés antiparallèlement avec chacun de leurs voisins immédiats [34].

b) Propriétés électriques

Le BiFeO_3 présente un comportement semi-conducteur thermiquement actif, sa conductivité augmente avec le pouvoir oxydant. Cela induit la réaction pour la plus forte pression d'oxygène, ce qui facilite la conduction suite à l'augmentation de nombre de porteurs de charges (électron ou trous électronique) [34].

c) Propriétés optiques

Les propriétés optiques de ce matériau font l'état d'absorption dans le domaine du visible. Celle-ci est liée à une énergie de bande interdite de 1.8 eV à température ambiante correspondant à l'absorption théorique des longueurs d'onde inférieures à 800 nm [34].

I.7- La substitution du matériau BiFeO₃

Plusieurs stratégies comme le dopage dans les sites A ou B ont été adoptées par les chercheurs pour améliorer le moment magnétique dans le BFO, qui produit à son tour un couplage important [35]. Les dopants sont généralement classés en trois catégories selon leurs valences et celle de l'ion substitué.

I.7.1- Dopants isovalents

Les dopants isovalents sont des dopants de valence égale à celle de l'ion substitué. L'utilisation de ce type de dopants augmente le caractère ionique de la maille, ce qui se traduit par une augmentation de la permittivité diélectrique à température ambiante.

I.7.2- Dopants accepteurs

Les dopants accepteurs sont des dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué. Les matériaux dopés avec des dopants accepteurs sont dits **durs** car ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte mécanique.

I.7.3- Dopants donneurs

Les dopants donneurs sont des dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué. Les matériaux dopés avec des dopants donneurs sont dits **doux** car ils sont facilement dépolarisables et ne sont pas ou peu affectés par le vieillissement [36]. Les dopants donneurs entraînent généralement d'une part une augmentation de la permittivité et des pertes diélectriques et d'autre part une diminution du facteur de qualité mécanique et de la conductivité [36].

I.8.4- Substitution de BiFeO₃ par le Nickel

Le Nickel est l'un des dopants le plus étudié pour améliorer les propriétés diélectriques et magnétiques du BFO. Ce métal de transition, est un élément potentiellement utilisé comme agent dopant pour BiFeO₃ car il peut contribuer avec un moment magnétique différent à celui de Fe³⁺, aussi Ni²⁺ peut facilement remplacer Fe³⁺ (des valences différentes) en formant une solution solide complète et réduit le courant de fuite en empêchant la génération de lacunes d'oxygène, ce qui entraîne la réduction de Fe³⁺ en Fe²⁺, et augmentation de la résistivité diélectrique de BiFeO₃ [37].

Le nickel est un métal gris blanc de masse volumique 8,89 g/cm³ [38] avec un point de fusion assez élevé ($T_f = 1453^\circ\text{C}$). C'est un élément de transition appartenant à la triade du groupe VIII, possédant des propriétés mécaniques remarquables ; dureté élevée et une très bonne malléabilité. En outre, c'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité et légèrement magnétique. Il se cristallise dans le système cubique à face centrées (c.f.c).

Le rayon ionique de Ni²⁺ ($R_{\text{Ni}^{2+}} = 0,69 \text{ \AA}$) est voisin de celui du Fe³⁺ ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0,64 \text{ \AA}$) [39], et comme on a par définition que les dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué se sont des dopants accepteurs alors dans ce cas le nickel est un dopant accepteur.

I.8- Méthodes de synthèse des nanoparticules de BiFeO₃

Les oxydes pérovskites peuvent être synthétisés par différentes méthodes de synthèse solide et liquide. A fin de contrôler la structure nanométrique des poudres de ferrite de bismuth, la synthèse par voie liquide est la plus utilisée car, l'un des inconvénients de la synthèse par voie solide est la taille des grains relativement grande avec une distribution assez large due au manque d'homogénéité des compositions. Ce phénomène peut entraîner la formation de phases parasites (secondaires) qui peuvent altérer les propriétés finales souhaitées.

Les procédés de synthèse par voie liquide permettent l'obtention de poudres à répartition chimique homogène, formées de grains de faible taille et ayant une distribution granulométrique étroite. Parmi les procédés les plus courants on peut citer : la synthèse par voie sol-gel, la synthèse par coprécipitation et la synthèse hydrothermale.

I.8.1- La méthode Co-précipitation

La précipitation chimique est une méthode largement utilisée pour synthétiser des matériaux solides, la réaction de précipitation se déroule en phase liquide, lorsque plusieurs métaux se précipitent ensemble le processus est dit Coprécipitation. Cette méthode permet une diffusion facile des réactifs et une bonne homogénéité. Mais comme tout procédé, elle présente aussi des inconvénients comme la difficulté de contrôler la stœchiométrie, qui provient des différences entre les produits de solubilité des réactifs [40].

I.8.2- La méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale est un processus de cristallisation des substances en solution aqueuse à pression et température élevée. Cette méthode peut être considérée comme une méthode de synthèse des monocristaux. La croissance cristalline s'effectue dans un appareil dit autoclave. C'est une méthode non coûteuse et très simple à réaliser. Elle présente beaucoup d'avantages tels que : l'obtention des produits très homogènes (poudres fines), grande pureté, bonne qualité cristalline, une stœchiométrie et une morphologie contrôlées [41].

I.8.3- La méthode sol-gel

Le terme Sol-Gel a été décrit pour la première fois par le chimiste français, Ebelmen, vers la moitié du XIX^{ème} siècle (lors d'une séance à l'académie des sciences à paris le 18 août 1845) [42]. Il a décrit une méthode de synthèse à basse température qui utilise les précurseurs chimiques, pouvant produire des céramiques ou des verres avec une plus grande pureté et une meilleure homogénéité que les procédés conventionnels à hautes températures. Le premier brevet fut déposé en 1939 pour la fabrication de rétroviseurs par la société Schott-Glaswerke [42].

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, le plus souvent à basses températures, d'où le terme de chimie « douce ».

La méthode Sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations. Cette grande diversité des matériaux préparés par cette technique a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique [43, 44], l'électronique [45], les biomatériaux [46], les senseurs (détection), la chromatographie.

Les avantages de ce procédé sont multiples on cite [47]:

- ✓ La grande pureté du produit.
- ✓ La basse température du procédé.
- ✓ La composition du matériau final contrôlable à l'échelle moléculaire ce qui n'est pas le cas avec des méthodes conventionnelles.
- ✓ La facilité de production de systèmes dotés de composés multiples.
- ✓ La grande maîtrise du dopage.
- ✓ Faible épaisseur du revêtement.
- ✓ Pouvoir conduire à des matériaux très purs.

I.9- Les différentes techniques de dépôt de couche mince

Les oxydes métalliques, utilisés comme couche sensible, peuvent être obtenus sous forme de poudres, de films fins ou épais, de grains, de nanoparticules,Des études [48,49] ont démontré que la sensibilité et la sélectivité sont directement liées à la taille de grain, la morphologie de la surface, et à la porosité du film déposé, et donc à la technique de dépôt. L'oxyde métallique peut être synthétisé puis déposé sur le capteur ou fabriqué pendant son dépôt (dépôt chimique).

Le film d'oxyde métallique peut être déposé par différentes méthodes tel que : la pulvérisation cathodique, la voie sol-gel ou encore, PLD (Pulsed Laser Deposition) ; l'ablation laser.... [50,51].

I.10- CONCLUSION

Dans cette partie nous avons présenté une synthèse théorique sur les capteurs, en particulier les capteurs d'humidité et le mécanisme d'adsorption et de désorption à la surface des couches sensibles. Nous avons également donné un aperçu sur les pérovskites, le matériau BiFeO_3 et les différents types de substitutions. Dans notre travail nous allons nous focaliser

sur les propriétés spectrales et électriques de $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$ élaboré par voie sol-gel et son application en tant que capteur d'humidité.

CHAPITRE II :

SYNTHESE DES OXYDES METALLIQUES

DE $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ET METHODES DE

CARACTERISATION

La synthèse a un rôle capital dans la chimie ce qui laisse cette discipline au cœur de la science. Les chimistes n'ont pas seulement découvert et synthétisé un grand nombre de substances qui existent dans la nature mais ils ont aussi créé de nouveaux composés, de nouveaux catalyseurs et de nouvelles molécules par dopage ou par substitution.

Ce chapitre est composé de deux parties. Dans la première partie nous exposons la méthode d'élaboration choisie, qui est le procédé sol-gel à fin de synthétiser les matériaux de $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (avec $x = 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,7$) et le dépôt de la couche sensible du capteur d'humidité. Dans la deuxième partie nous décrivons les techniques de caractérisations utilisées.

II.1-Préparation des nanoparticules de $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (BFNO)

II.1.1- la méthode de synthèse par voie sol-gel

Le procédé de synthèse adopté dans cette étude est la méthode sol-gel. On rappelle que ce procédé est utilisé typiquement pour préparer des oxydes métalliques via l'hydrolyse des précurseurs métalliques utilisés comme réactifs. La condensation des hydroxydes obtenus par élimination de l'eau, produit un réseau d'hydroxyde métallique. Lorsque l'ensemble des fonctions hydroxydes est lié, la gélification est achevée et un gel poreux est obtenu. Après élimination des molécules du solvant par un séchage approprié du gel on obtient un xerogel. Un traitement thermique ultérieur du xerogel, donne une poudre ultrafine correspondant à l'oxyde métallique souhaité. Les propriétés des précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$ notées BFNO sont regroupées dans le tableau II.1 ci-dessous.

Tableau II.1 : tableau récapitulatif des caractéristiques des réactifs utilisés

Nom du composé	La formule chimique	Etat physique	Masse molaire (g/mol)	La pureté en %
Chlorure de fer	FeCl_3	Solide	270,30	99
Nitrate de Bismuth	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Solide	485,07	99
Nitrate de Nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Solide	290,81	99
Acide Citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$	Solide	210	99,8
Acide nitrique	HNO_3	Liquide	63	69

II.1.2- Mode opératoire

Les sels métalliques et l'acide citrique sont dilués et dissous séparément dans les proportions stœchiométriques souhaitées puis mélangés selon le mode opératoire suivant :

➤ La solution de sels d'oxydes métalliques « solution N°1 » est obtenue par dissolution de nitrate de bismuth, chlorure de fer et nitrate de nickel dans 10ml d'acide nitrique (HNO_3) à 14 mol.L^{-1} , selon les proportions souhaitées. Les quantités des sels utilisées -selon la valeur de x- sont regroupées dans le tableau II.2.

➤ La solution d'acide citrique constitue la « solution N°2 » ; elle est obtenue par dissolution d'une masse de 6,2427g dans 50ml d'eau distillée.

➤ Après dissolution totale, la solution d'acide citrique est ajoutée goutte à goutte à la solution N°1 sous agitation magnétique constante à 40°C . Le mélange obtenu est maintenu sous agitation à 80°C pendant trois heures jusqu'à la formation du gel. Le pH du sol est fixé à (0.12).

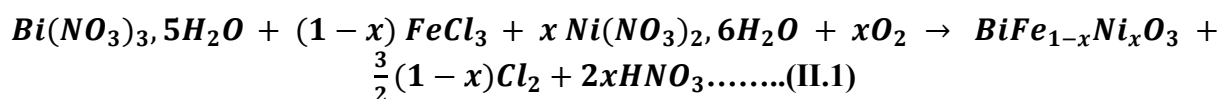
➤ Le gel formé est séché à l'étuve pendant 12 heures à 100°C ce qui entraînera l'élimination de l'eau jusqu'à la formation d'un réseau d'oxyde plus ou moins hydraté. Le xerogel obtenu est broyé dans un mortier puis calciné à 500°C .

➤ Etant donnée la quantité de l'acide citrique utilisée, le xerogel obtenu est riche en matière organique. Afin d'avoir des poudres bien cristallisées et pures et éliminer le carbone et l'eau, nous avons opté pour un cycle de calcination composé de deux paliers. Le premier à 250°C pendant 2heures et le deuxième palier à 500°C pendant 2 heures.

Tableau II. 2 : Tableau récapitulatif des masses des réactifs utilisées.

Les précurseurs	Valeur de x			
	0	0.2	0.5	0.7
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,5466g	3,038g	2,9495g	2,8928g
FeCl_3	1,3515g	1,3543g	0,8218	0,4836g
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	/	0,5464g	1,3262g	1,8210g

Les précurseurs ont été mélangés dans un rapport stœchiométrique pour obtenir $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ suivant l'équation selon le scientifique Betancourt-Cantera [52]:



Les différentes étapes de la synthèse des poudres de BiFeO_3 pure et substituées, sont schématisées dans l'organigramme de la figure II.1.

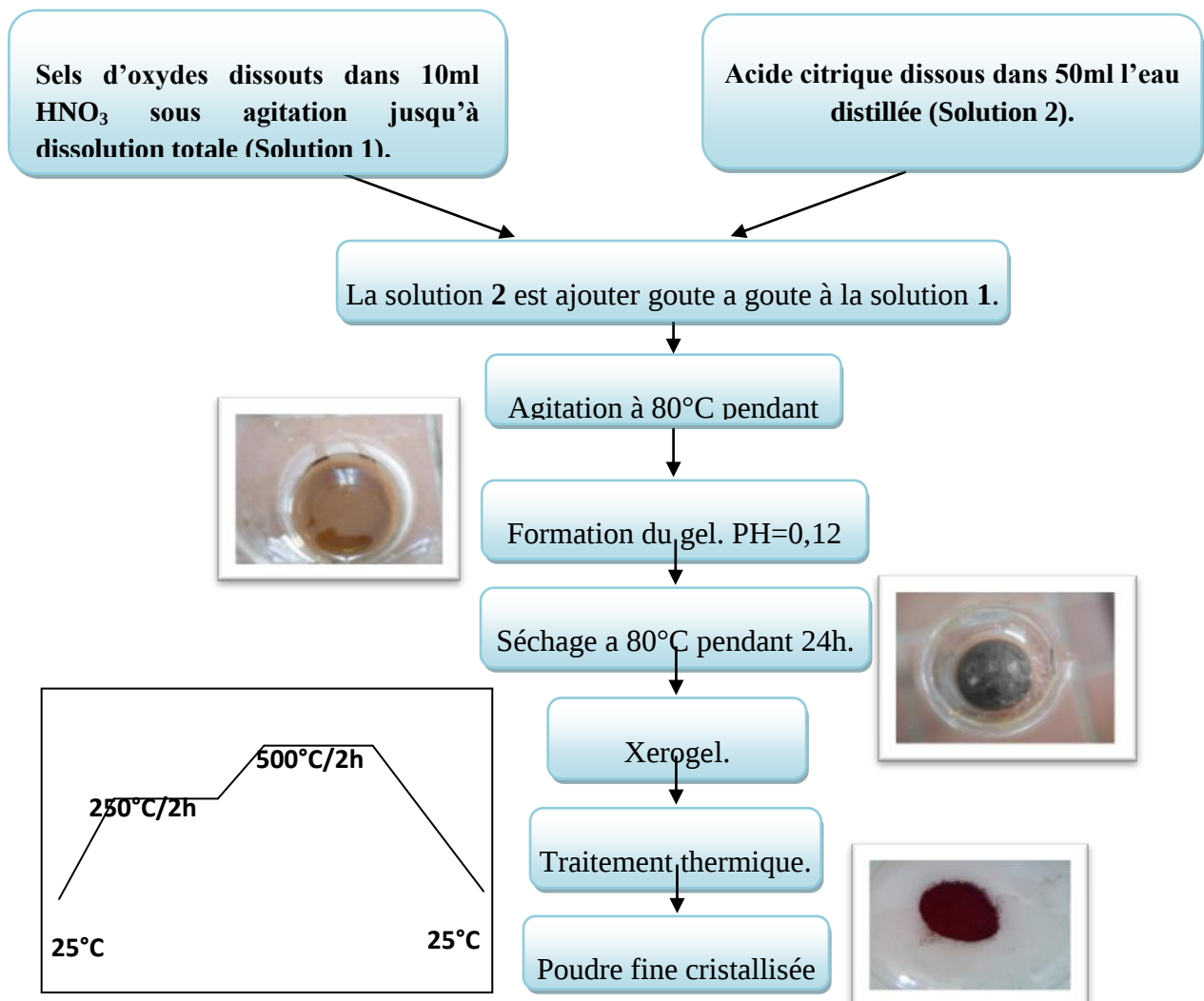


Figure II.1 : Organigramme de préparation de la poudre $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ par voie Sol-Gel.

II. 2- Conception du capteur d'humidité

II.2.1- Préparation des solutions salines

Les différents niveaux d'humidité relative (HR) ont été générés dans des bouteilles en verres fermées. Les sept solutions salines aqueuses saturées standards de KOH , MgCl_2 , NH_4NO_3 , MgNO_3 , NaCl , KNO_3 , KCl , et gel de silice ont été utilisées pour agir comme source d'humidité. Les solutions de sel saturées ont été placées dans des bouteilles hermétiques pendant 12 h pour s'assurer que l'air dans la bouteille atteint l'état d'équilibre.

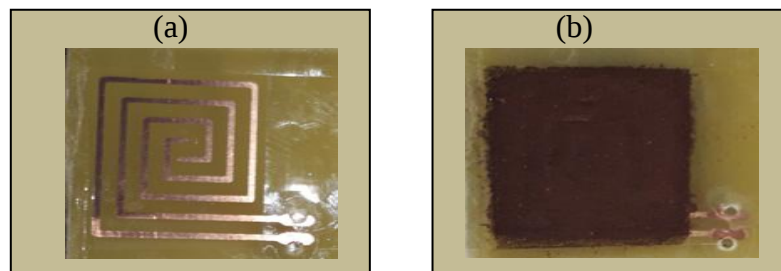
Le taux d'humidité de ces solutions sont résumé dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : Les solutions salines saturées et les taux RH% correspondants

Solution saline	Gel de silice	KOH	MgCl ₂	MgNO ₃	NH ₄ NO ₃	NaCl	KCl	KNO ₃
Taux d'humidité(%)	12	20	35	52	65	75	82	92

II.2.2- Dépôt du la couche sensible

Le capteur d'humidité à base du film d'oxyde métallique de ferrite de bismuth pur ou dopé est obtenu en déposant une couche d'oxyde sur des structures sous forme spirale. Nous avons adopté une méthode simple de coulée de goutte manuelle pour fabriquer une couche plus au moins fine de nanoparticules de BFNO sur la structure. Une solution homogène a été obtenue en dispersant 0,02g d'oxyde cristallisé dans une goutte de la matrice PVA. Cette solution composite a ensuite été coulée sur une structure électronique propre puis séchée à 150 °C pendant 1 heure afin d'éliminer l'excès de PVA et former un film d'oxyde uniforme. Le polymère PVA (alcool polyvinylique) a été utilisé comme matrice pour augmenter l'adhésion des nanoparticules oxyde sur la structure spirale. Les figures II.2 (a et b) montrent respectivement les photographies du capteur à blanc et du capteur recouvert de film de particules de BFNO.



**Figure II.2: Structure sous forme spirale avant le dépôt
(a) avant le dépôt. (b) après dépôt du film d'oxyde BFNO.**

Les électrodes de cuivre de la structure spiralée ont été reliés à deux fils de cuivre à l'aide d'une soudure avec l'étain. Le capteur obtenu est placé dans une cellule de mesures contenant une solution saline. La cellule est connectée à un impédance-mètre qui nous permettra de prélever les valeurs de l'impédance Z en fonction du taux d'humidité mesuré par le thermo-hygromètre.

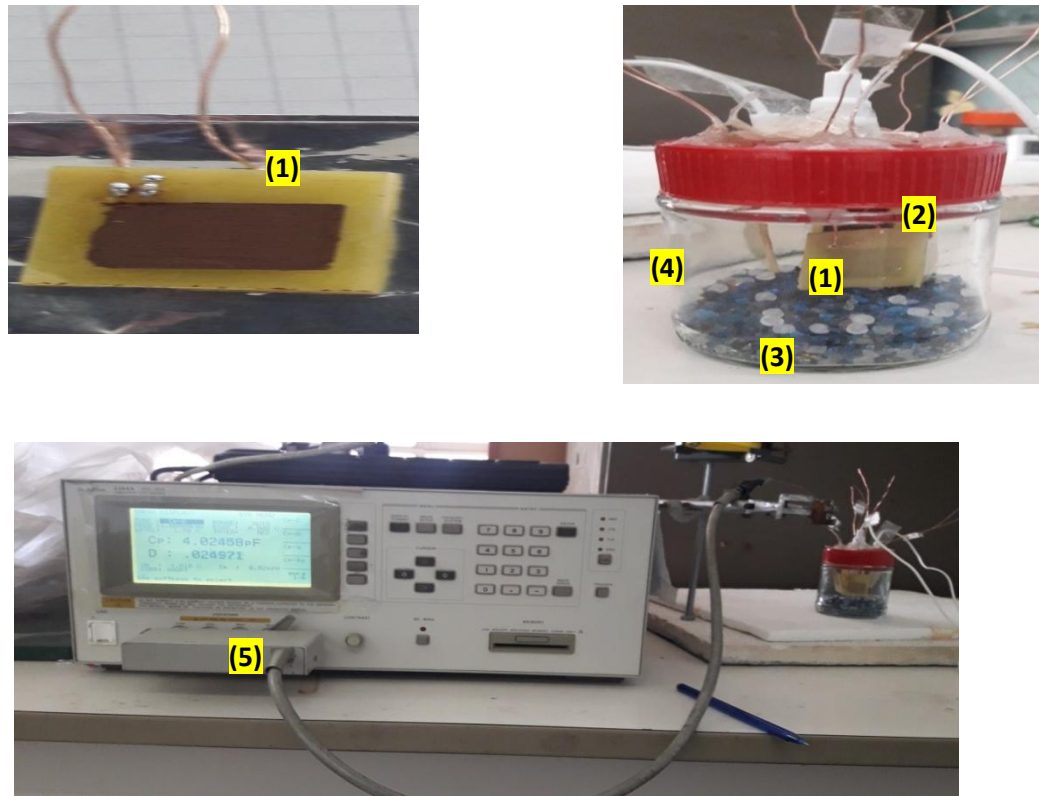


Figure II. 3: Dispositif de mesure de la capacité et de l'impédance

1 : Le capteur

3 : Gel de silice

5 : L'impédance-mètre

2 : La cellule de mesure

4 : La sonde d'hygromètre (le thermo-hygromètre)

II.3- Phénomènes surfaciques mis en jeu dans la détection de l'humidité

Il est nécessaire de noter que malgré la simplicité du principe de fonctionnement des capteurs, le mécanisme de détection reste assez complexe. Les interactions molécules d'eau / surface du semi-conducteur sur laquelle est fondé le mécanisme de détection, englobent généralement les mécanismes d'adsorption de l'humidité directement sur la surface du semi-conducteur, les processus d'oxydoréduction et les mécanismes de conduction électrique dans une structure semi-conductrice [53]

II.3.1- Phénomènes d'adsorption

Le mécanisme de fixation d'une molécule de la vapeur d'eau sur la surface d'un solide est appelé adsorption. En présence d'humidité, la surface du solide (appelé adsorbant) se

recouvre de molécules d'eau adsorbées (l'adsorbat) par des sites d'adsorption : atomes de métal ou d'oxygène, ou des lacunes. Selon la force de l'interaction entre les deux objets considérés (adsorbat-adsorbant), on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

c) L'adsorption physique ou la physisorption

Elle se produit à des températures assez basses. Elle fait intervenir des forces d'origine électrostatique de type Van Der Waals avec des chaleurs d'adsorption de 1 à 20 kJ/mol. Lors de la physisorption, la molécule adsorbée et l'adsorbant peuvent être considérés comme deux systèmes indépendants, dans les quels l'adsorption se produit sans échange de charges [53]

d) L'adsorption chimique ou la chimisorption

Elle fait intervenir des interactions plus fortes. Elle s'accompagne d'une modification de la répartition des charges électriques entre les espèces adsorbées et l'adsorbant. Elle est souvent irréversible.

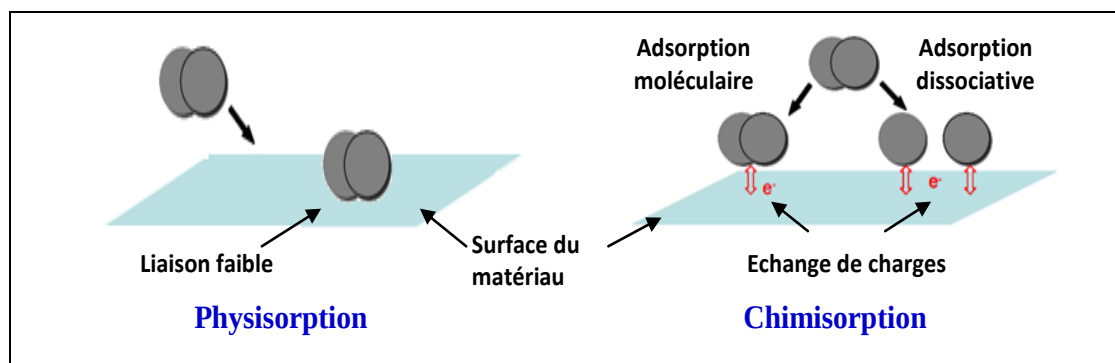


Figure II.4: Principe d'adsorption

II.3.2- Phénomènes de désorption

La désorption est définie comme étant la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules adsorbées se détachent ou quittent la surface du matériau sensible. Selon l'interaction envisagée, l'énergie nécessaire au départ de l'adsorbat sera plus ou moins importante. Ainsi, la physisorption est aisément réversible alors que la chimisorption nécessitera un apport d'énergie plus important (chauffer et/ou pomper) et sera dans certains cas irréversible.

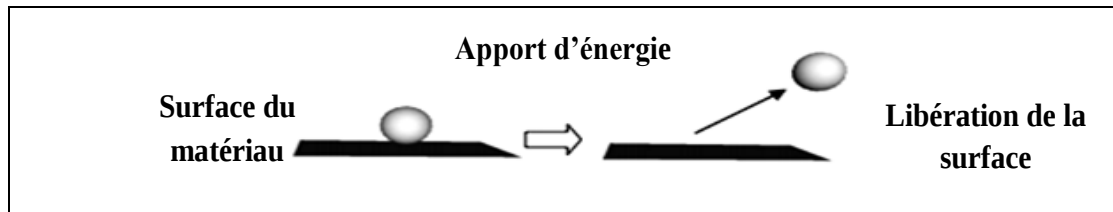


Figure II.5: Phénomène de désorption d'une molécule d'une surface [53].

II.3.3- Mécanisme de conduction à la surface du capteur d'humidité

La conduction ionique augmente avec l'adsorption de l'eau car l'adsorption entraîne une augmentation de la mobilité ionique et/ou des concentrations de porteurs de charges. A faible humidité, de petits ions à la surface présentent d'importantes densités locales de charges et de forts champs électrostatiques, ce qui en fait de très bons sites pour l'adsorption chimique des molécules d'eau.

Lors de l'exposition à l'humidité, des molécules d'eau fortement liées occupent les sites disponibles. Cette couche, une fois formée, n'est plus affectée par l'exposition à l'humidité mais peut être thermiquement désorbée. Les couches supérieures sont adsorbées physiquement. L'eau adsorbée de cette manière se dissocie à cause des importants champs électriques de la couche adsorbée chimiquement : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Un transport de charges se met en place entre les ions H_3O^+ , ce phénomène est connu sous le nom de réaction en chaîne de Grothuss (fig. II-6).

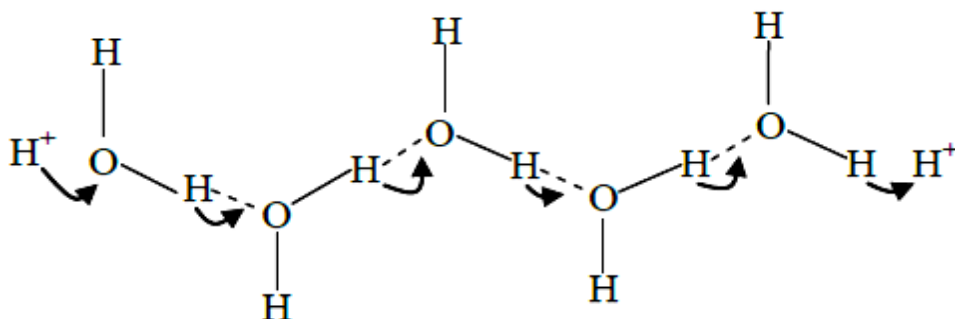


Figure II.6: Schéma du mécanisme de Grothuss[54].

A hauts niveaux d'humidité (%HR), l'eau se condense dans les pores et la conduction électrolytique prend place en plus du transport d'ion H_3O^+ dans la couche adsorbée. Les porteurs de charges augmentent avec l'humidité aux différentes étapes de l'adsorption. Alors, la résistance de la structure varie avec la quantité d'eau adsorbée.

Les différents mécanismes de transport des charges qui interviennent au cours de l'adsorption d'après W. Qu et al [55] sont présentes dans le tableau II-1 pour une couche de MnWO_4 .

Tableau II-4: Mécanisme de transport des charges en fonction de l'adsorption (ex : couche sensible de MnWO_4 [16]).

Etat d'adsorption	Type de conduction	Mécanisme de transport
San eau Adsorption chimique	Electrique Ionique	$\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{3+} = \text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ H^+ - transfert entre les molécules H_2O adjacentes sur une petite surface
Adsorption physique, 1ère couche	Ionique	H^+ - transfert entre les molécules H_2O adjacentes à l'intérieur d'un film continu d'eau
Adsorption physique, couches supérieures	Ionique	H^+ - transfert entre les molécules H_2O adjacentes à l'intérieur d'un film continu d'eau
Condensation capillaire	Electrolytique	H^+ - transfert entre électrode positive et négative

II.4-Les différentes techniques de caractérisation

De nombreuses techniques physico-chimiques ont été utilisées pour la caractérisation microstructurale, spectrales et électriques de l'oxyde $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$ synthétisé. Toutes ces méthodes sont bien développées dans la littérature (livres de recherche ou pédagogique, thèses, mémoires de fin d'étude...) Pour cette raison, dans ce manuscrit nous décrivons l'essentiel de chaque méthode utilisée.

II.4. 1-Caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance

a- Définition de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse puissante. Elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche telle que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc... Elle relie les résultats des mesures aux propriétés physiques et chimiques du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés, composés de résistances et de condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau.

b- Les mesures d'impédance

La spectroscopie d'impédance permet de mesurer l'impédance électrique Z en fonction de la fréquence du signal d'entrée sur un grand choix de fréquence. Dans ce travail les mesures électriques ont été réalisées avec un impédance-mètre de type HP 4284A sur la gamme de fréquences allant de 100Hz à 1MHz. L'impédance « Z » peut être décrite comme une quantité composée d'une partie réelle (Z') et une partie imaginaire (Z''), qui nous permettent de tracer les cercles d'impédance, les valeurs de la capacité « C_p », et de facteur de perte « $\tan(\delta)$ ». Elle est donnée par l'équation suivante :

$$Z = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \dots \dots (II.4)$$

Avec :

$$\omega = 2\pi f$$

ω : La pulsation

$$Z' = R_s$$

Z' : La partie réelle (Ω)

$$Z'' = R_s / \tan \delta$$

Z'' : la partie imaginaire (Ω)

$\tan \delta$: Les pertes diélectriques

R_s : Résistance en série (Ω).

La spectroscopie d'impédance électrique (SIE) permet de tracer dans le plan, les variations de « $-Z''(\omega)$ et $Z'(\omega)$ » pour différentes valeurs de « ω ». Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist.

A partir des résultats de mesures d'impédance, il est possible de remonter aux propriétés diélectriques et électriques des matériaux. En effet, l'impédance Z d'un solide se réduit à une résistance ohmique pure « R » dans le cas d'un conducteur parfait, à une capacité pure « C » pour un isolant parfait, et à un circuit « RC » en parallèle pour un semi-conducteur

(Fig. II.7). Dans le cas d'un semi-conducteur, le circuit équivalent comprend une résistance « R » et une capacité « C » en parallèle.

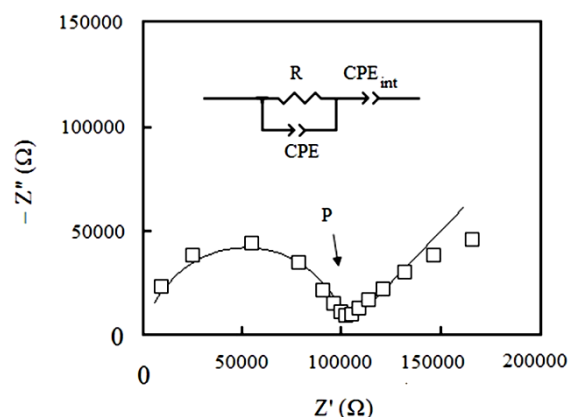


Figure II.7 : *Diagrammes de Nyquist pour un semi-conducteur*

II.4. 2-Caractérisation structurale par spectroscopie Infrarouge

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements et donner des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge situé entre 4000 et 400cm^{-1} excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques. La comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donnée, le spectre d'absorption comprend un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400s.

II.4. 3-Caractérisation optique par spectroscopie UV-visible

L'UV-visible est une technique d'analyse quantitative. Généralement elle fournit peu de renseignements sur la structure chimique d'un matériau, mais elle nous renseigne sur les

propriétés optiques de l'échantillon comme : la transmission et l'absorption de la lumière ainsi que l'estimation de gap optique.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction « lumière-matière » dans le domaine de longueur d'onde compris entre 180-900 nm (Ultraviolet : $200 \leq \lambda \leq 400$ nm et Visible : $400 \leq \lambda \leq 800$ nm). Elle s'intéresse aux transitions électroniques de l'état fondamental vers un état excité provoqué par l'absorption d'un rayonnement incident d'intensité « I_0 » en fonction de la longueur d'onde λ , lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur « L ».

Les spectres enregistrés donnent la transmittance « T » ou l'absorbance « A » en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde.

L'intensité du rayonnement transmis « I » est donnée par la loi de BEER-LAMBERT suivante :

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon C L \dots\dots(\text{II.4.1}).$$

A : Absorbance

T : Transmittance

I_0 et I : Intensité lumineuse respectivement incidente et transmise

ε : Absorbance linéique ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

L : Longueur du trajet optique dans la solution traversée (cm)

C : Concentration de la substance absorbante (mol/L)

La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière).

a) Préparation des échantillons

Des solutions de concentration de 10^{-3} mol/l ont été préparées par dispersion d'une masse de 0,1 mg de poudre dans un volume d'eau déionisée sous ultrasons pendant 10 min afin de dissoudre les grains de la poudre. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV-Visible de type thermo Scientifique EVOLUTION 220 relié à un ordinateur, au laboratoire LPCM de l'UMMTO.

b) Détermination de l'énergie de gap E_g

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photon. Elle est déterminée graphiquement à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ donnée par l'équation de Trauc [56]. L'extrapolation de la partie linéaire de cette courbe sur l'axe des abscisses donne la valeur de la bande interdite. Les relations permettant de calculer $(\alpha h\nu)^2$ et $(h\nu)$ sont rassemblées dans le tableau II.4.

$$\propto h\nu = A(h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots \text{(II.4.)}$$

Tableau II. 5: Relations permettant d'extraire E_g .

$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \dots \text{(II.4.3)}$	h : Constante de PLANCK (6.626×10^{-34} J.s) ; ν : Fréquence de radiation ($\nu = \frac{c}{\lambda}$, avec $c=3.10^8$ m/s). A : Absorbance ; $n = \frac{1}{2}$ pour les semi-conducteurs de bande interdite direct ; $h\nu$: Energie du photon (ev) ;
$\alpha = \frac{(1-R')^2}{R'} \dots\dots \text{(II.4.4)}$	α : Coefficient d'adsorption ;
$R' = \frac{R}{100} \dots\dots \text{(II.4.5)}$	R : Réflexion.
$R = 1 - \left[\frac{T}{e^{-A}} \right]^{1/2} \dots\dots \text{(II.4.6)}$	T : Transmittance; A: Absorbance.

II.4. 4-Caractérisation par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM), est une technique qui permet l'observation morphologique de l'échantillon : la porosité, la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

Son principe consiste à l'interaction « électrons-matière », pour produire des images 2D ou 3D avec une résolution nanométrique de la surface d'un échantillon et une grande profondeur du champ. En pratique, une source du faisceau d'électrons (canon à électrons de 10- 40 keV) balaye la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit l'émission d'électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence (**Figure II.8**). Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Le microscope utilisé dans cette étude est un modèle Philips ESEM XL30.

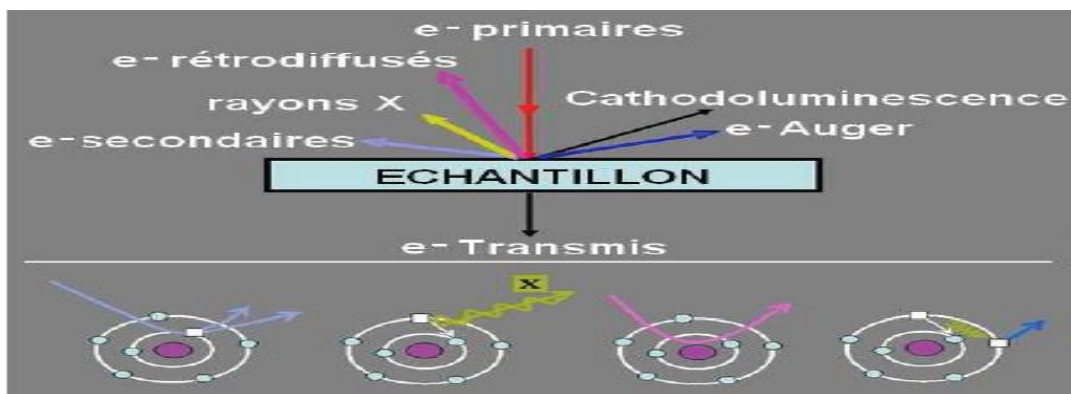


Figure II. 8 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau incident et la surface de l'échantillon.

II. 5- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit la méthode utilisée pour la synthèse de nos matériaux, tout en décrivant le mode opératoire et le cycle de calcination choisi pour l'obtention de nanoparticule de ferrite de bismuth pur et substitué. Ensuite nous avons rappelé brièvement les définitions et les principes des techniques de caractérisation utilisées dans notre étude.

Chapitre III :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous présentons dans ce chapitre, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation des nanoparticules d'oxyde de bismuth et de fer pures et substituées au nickel Ni^{2+} , synthétisées via la méthode sol-gel ; par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge (IR), spectroscopie UV-Visible et spectroscopie d'impédance dans la gamme de 100Hz à 1MHz.

III.1- Caractérisation de la texture des poudres par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III.1, présente les images de morphologie MEB des poudres calcinées à 500°C observées au grossissement de 10µm. La qualité de résolution du microscope utilisé ne nous permet pas d'avoir des images plus exploitables à faible grossissement pour pouvoir estimer la taille des particules et leurs formes géométriques. Ces clichés MEB montrent la présence des particules fortement agglomérées avec une distribution irrégulière en forme et en taille.

De plus, les micrographies des poudres substituées (Fig. III.1.B) présentent toutes le même phénomène qui est la formation d'agrégats de formes géométriques bien particulières ce qui n'est pas observé dans la poudre pure.

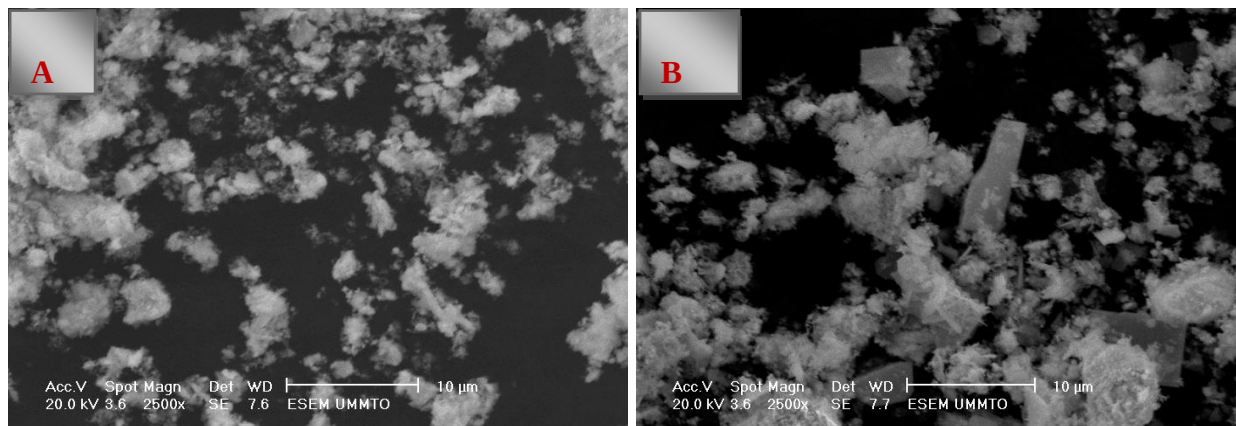


Figure III.1 : Image MEB des BFO pure (A) et substituées au nickel Ni^{2+} (B).

Il est important de noter que ces micrographies sont obtenues sur des poudres déposées directement sur le porte-échantillon du microscope, sans dispersion préalable dans l'éthanol sous ultrason, dont le rôle principale est de réduire les agrégats.

III.2- Caractérisations structurales par spectroscopie infrarouge FTIR

Les spectres FTIR pour l'ensemble des particules synthétisées ont été enregistrés en phase solide dans la région allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

III.2. 1- Les spectres des poudres de BiFeO_3 pur calcinée à 500 °C et non calcinée.

La figure III.2, montre les spectres FTIR des poudres de BFO avant et après le processus de calcination. Le spectre de la poudre de gel (poudre non calcinée) présente quatre bandes d'absorptions importantes. La bande enregistrée aux environs de 1700 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la double liaison C=O de l'acide citrique [57]. La bande observée à 1600 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation du groupement OH des molécules d'eau adsorbées à la surface des particules [58]. Cependant, les bandes enregistrées à 1390 cm^{-1} [59] et 1180 cm^{-1} [60] correspondent aux pics caractéristiques de groupement nitrate.

Après avoir effectuée le processus de calcination et de cristallisation, on remarque la disparition de ces quatre bandes et l'apparition de nouvelles bandes d'absorptions aux environs de $\nu_1=450$ et $\nu_2=550$ cm^{-1} ce sont des bandes d'étirement métal-oxygène. La bande ν_2 est attribuée aux vibrations d'étirement intrinsèques des sites tétraédriques composés de Fe^{3+} -O tandis que la bande ν_1 correspond aux vibrations d'étirement des sites octaédriques Bi^{3+} -O [61].

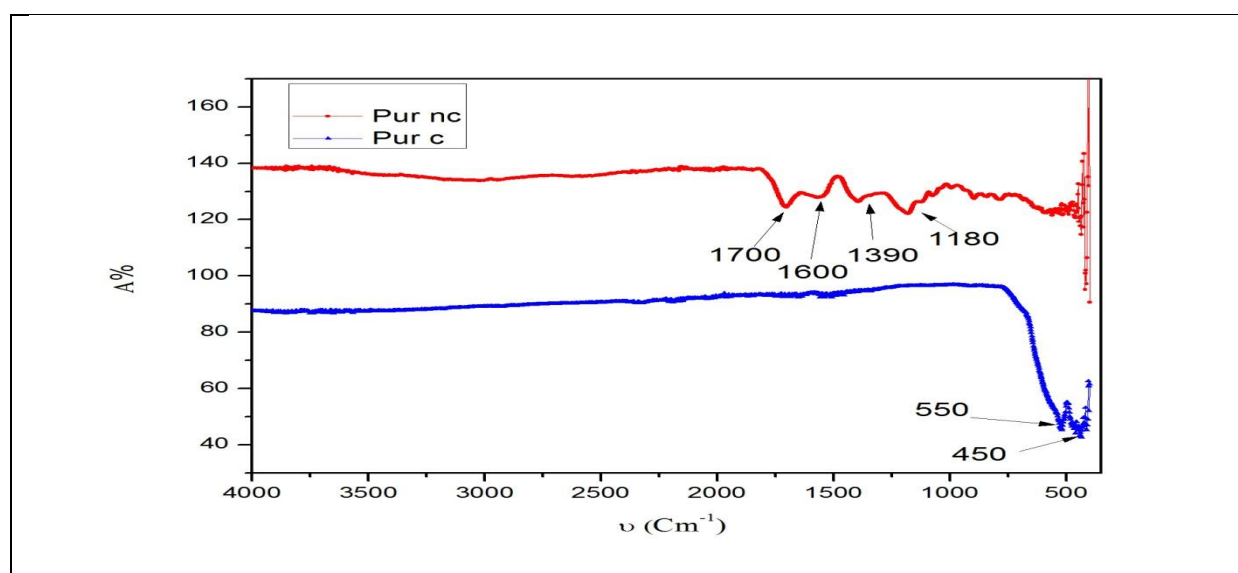


Figure III.2 : Les spectres FTIR des poudres d'oxydes de fer et de bismuth pures calcinée « pur c » et non calcinée « pur nc ».

III.2. 2- Les spectres des poudres de BiFeO_3 substituées au nickel

La figure III.3 présente les spectres d'absorption obtenus pour les poudres de $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ avec ($x=0$; 0,2 ; 0,5 ; 0,7). L'effet du dopage est bien observé sur les spectres d'absorption. En effet, on peut noter un éclatement du pic 550 cm^{-1} en deux pics à 520 et 565 cm^{-1} pour un dopage de 20% de Nickel (la bande à 565 cm^{-1}). Ces deux pics correspondent aux étirements tétraédriques $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ et $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ [62]. On note aussi que l'intensité du pic à 550 cm^{-1} diminue avec l'augmentation du taux de dopage et se déplace vers les faibles fréquences pour un taux de substitution de 50% en Ni^{2+} ; la bande d'absorption $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ est enregistrée à 500 cm^{-1} . Cette dernière se transforme à un petit pic d'épaule pour de taux de dopage à 70%.

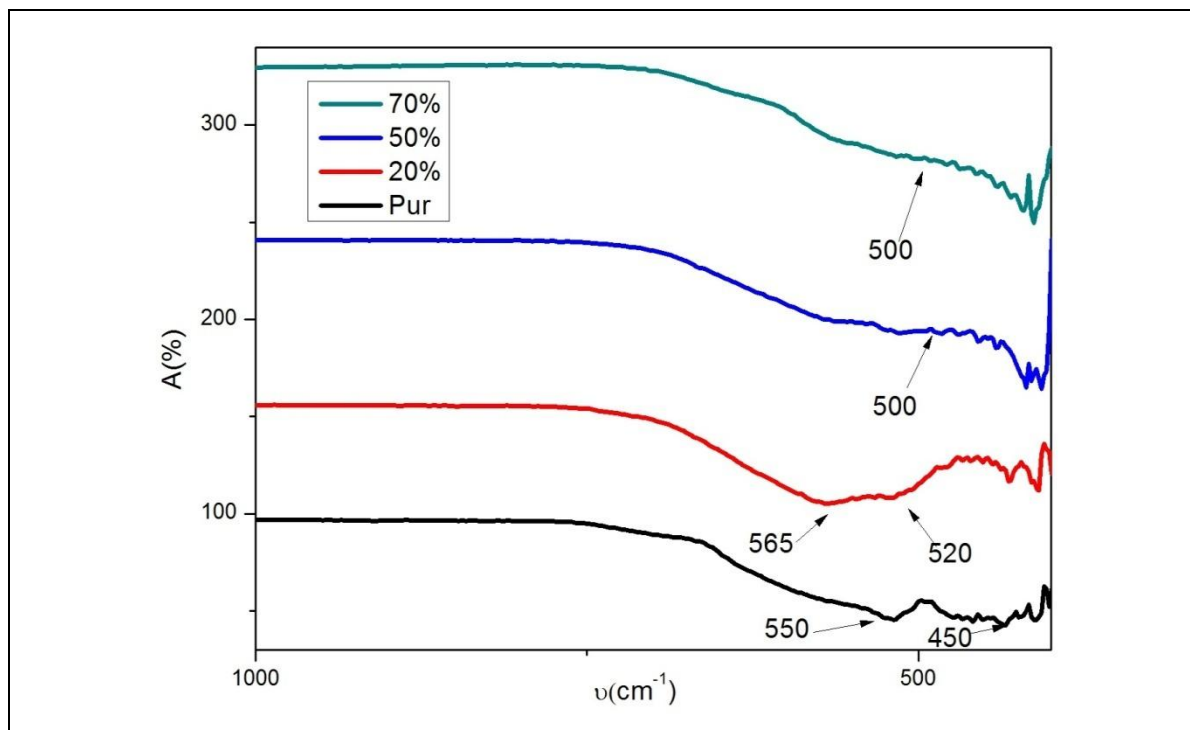


Figure III.3 : Les spectres FTIR des poudres de $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

III.3 – Détermination du gap par spectroscopie d'absorption UV-Visible

Le tracé de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) (Fig. III. 4) nous a permis de déterminer l'énergie du gap des nanoparticules de BFO par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe. Les valeurs de l'énergie de gap des poudres BFO, BFNO ($x=0,2$) et BFNO ($x=0,5$) sont regroupées dans le tableau (III.1).

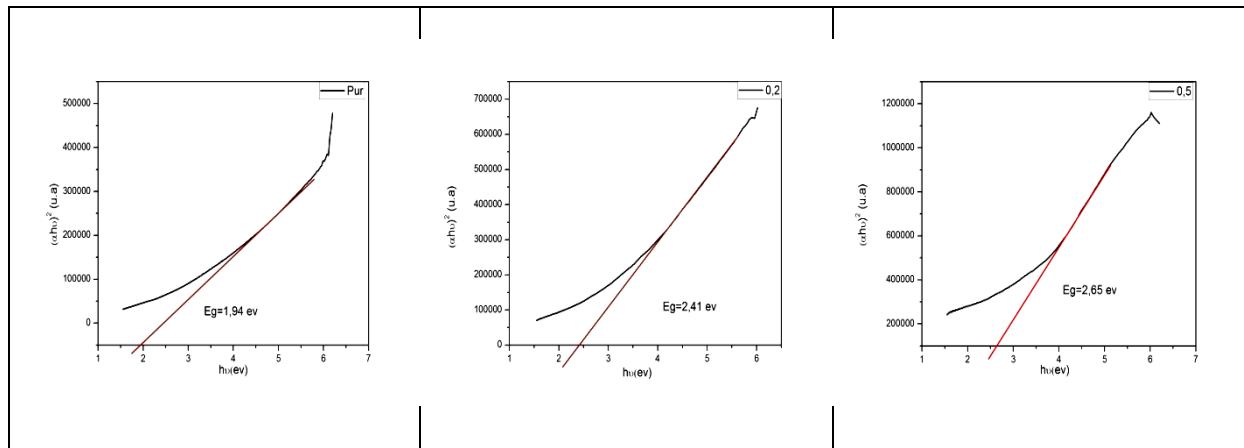


Figure III.4 : Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$).

Les résultats montrent que la valeur de l'énergie de la bande interdite de BiFeO_3 pur est de 1.94 (eV), ce qui est en accord avec la littérature [63]. Cette valeur augmente avec l'augmentation de la concentration des ions Ni^{2+} dans la structure ; autrement dit, la largeur de la bande interdite augmente avec l'augmentation du taux de dopant. Ceci est dû probablement à la valence et à la taille des cations métalliques d'une part et à la diminution de la taille des particules d'autre part. La diminution de la taille des particules est confirmée par les mesures de la surface spécifique ; qui montrent que la poudre non dopée présente une surface BET de l'ordre de $8\text{m}^2/\text{g}$ alors que les poudres dopées en Ni^{2+} , la surface BET dépasse les $17\text{m}^2/\text{g}$.

Tableau III.1: Largeur de la bande interdite (E_g) pour les différents échantillons.

échantillons	pur	0.2	0.5
Energie de gap (eV)	1.94	2.41	2.65

III.4- Caractérisation électrique par spectroscopies d'impédance

La spectroscopie d'impédance a été largement utilisée pour étudier le comportement de transport de charges des matériaux nanocristallins. Cette analyse fournit une corrélation entre les propriétés électriques et structurales des matériaux. Pour une étude détaillée des propriétés des matériaux de BiFeO_3 pur et dopés, les mesures d'impédance ont été réalisées dans la gamme des fréquences allant de 100 Hz à 1 MHz.

III.4. 1- La variation de l'impédance Z en fonction des fréquences

La variation de l'impédance (Z) des capteurs à base de BiFeO_3 pur en fonction des logarithmes des fréquences à différents taux d'humidité, est illustrée dans la figure III.5. Les résultats montrent que l'impédance Z des capteurs diminue avec l'augmentation des fréquences appliquées. Il est clair qu'aux basses fréquences, les valeurs de l'impédance Z sont élevées, tandis qu'à des fréquences plus élevées, Z diminue jusqu'à se stabiliser et reste constant quelque soit le taux d'humidité de l'environnement. Cette diminution peut être due à l'augmentation de la conductivité résultante du phénomène des sauts de charges [64]. En conclu qu'aux basses fréquences, Z dépend fortement de l'humidité par contre à des fréquences élevées Z est indépendant d'humidité.

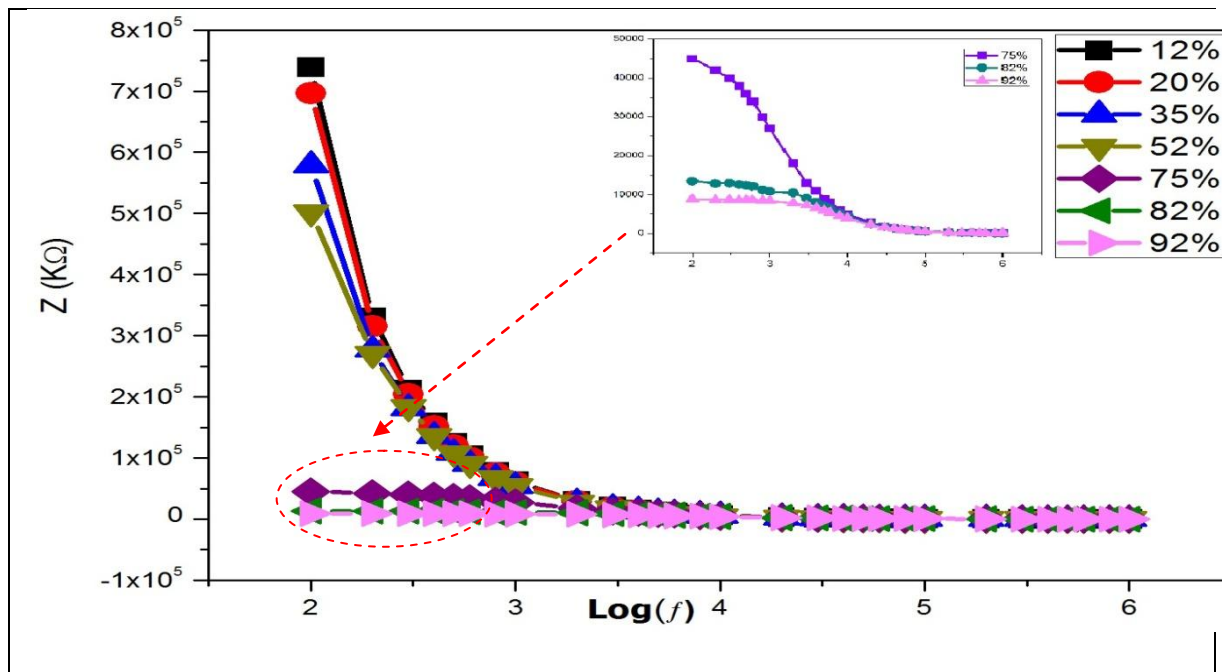


Figure III.5 : Variations de l'impédance Z en fonction des fréquences à différents taux d'humidité du capteur à base de BFO.

III.4. 2- La variation de l'impédance Z en fonction du RH (%)

A fin de mettre en évidence l'effet de la fréquence sur le comportement diélectrique des couches sensibles, nous avons travaillé à différentes valeurs de fréquences et les meilleurs résultats ont été enregistrés de 0,5 kHz à 10 kHz.

La figure III.6, illustre la variation de l'impédance Z en fonction du taux d'humidité relative des capteurs à base de BFO non dopé et dopés. Pour des fréquences de mesures de 0,5 kHz et 1kHz, les courbes de variations de Z montrent un comportement stable, pour des

valeurs d'humidité comprises entre 12%-65% et entre 12%-38%, respectivement pour le BFO pur et BFO dopé. Ce comportement indique une faible conductivité électrique dans ces intervalles de RH tandis qu'à des valeurs d'humidité élevées, on remarque une forte diminution d'impédance Z à partir du $RH\% = 65\%$ pour le BFO pur et à partir de $RH = 40\%$ pour BFNO.

D'autre part, la figure III.6, montre clairement qu'à des hautes fréquences (5 kHz, 10kHz), l'impédance du capteur est indépendante de l'humidité, ce qui se traduit par des courbes plates. Ce comportement peut être attribué au phénomène diélectrique du matériau BFO, en effet à des fréquences élevées (10KHz), l'eau adsorbée ne peut pas être polarisée et le phénomène diélectrique n'apparaît pas tandis qu'aux basses fréquences (0,5KHz) la direction du champ électrique change lentement avec l'apparition de la polarisation de la charge d'espace due à l'eau adsorbée [65].

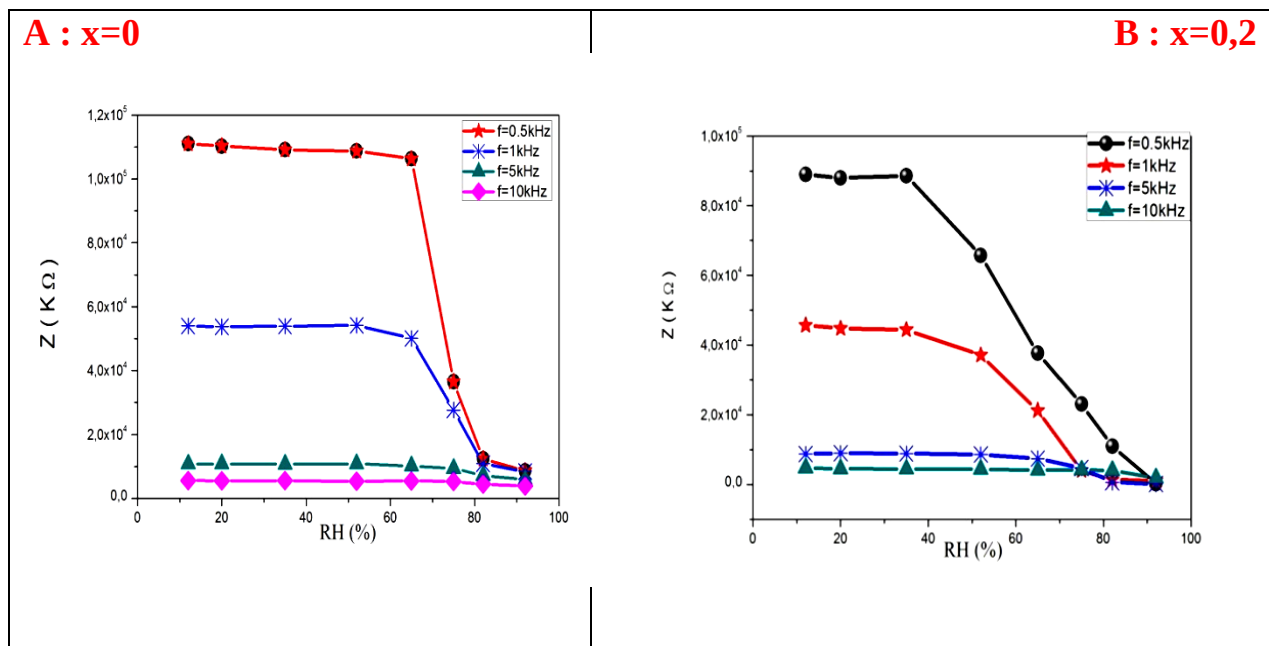


Figure III.6: Variations de l'impédance Z en fonction de RH % des capteurs à différentes fréquences.

D'après ces résultats, on constate que ces capteurs d'humidité ont une fréquence de fonctionnement optimale à 0,5 KHz. Alors dans la suite de notre travail on s'intéresse à cette fréquence.

III.4. 3- Les hystérésis de sorption des capteurs

L'hystérésis est l'un des paramètres caractéristiques les plus importants qui est habituellement utilisé pour estimer la fiabilité des capteurs d'humidité. Il est défini comme la différence maximale entre les deux cycles d'adsorption et de désorption.

Nous avons effectué les mêmes mesures d'impédance selon les taux d'humidité relative croissants et décroissants (**Fig. III.7**). Les mesures de sorption ont montré une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption pour les quatre échantillons.

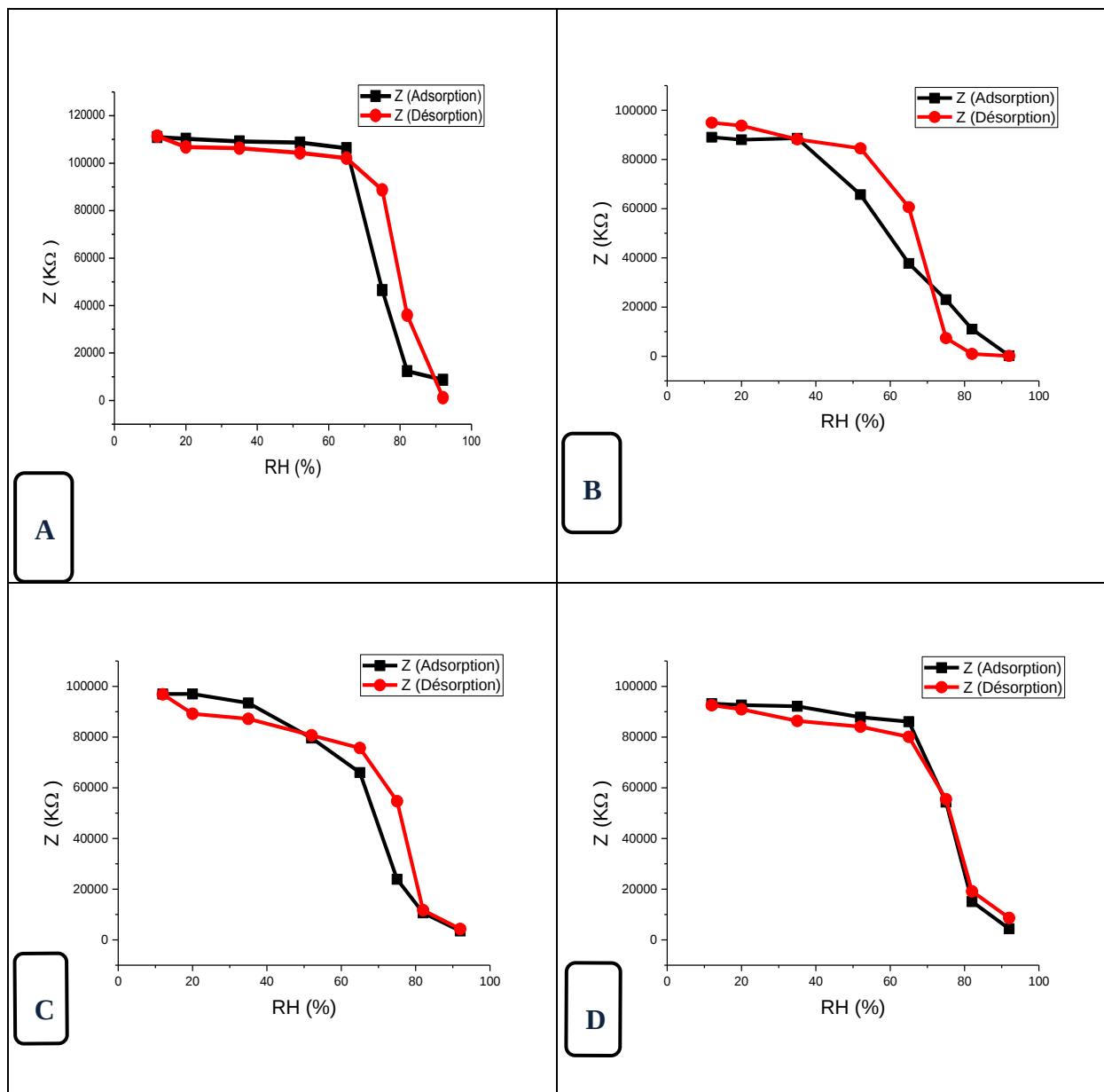


Figure III.7: Variation d'impédance selon les niveaux croissant et décroissant d'humidité (hystérésis) des capteurs A-Pur, B-0.2, C-0.5, D-0.7.

D'après ces résultats, il apparaît que cette hystérésis est plus marquée à faibles niveaux d'humidité pour l'ensemble des capteurs avec des valeurs d'impédance plus élevées dans le processus d'adsorption, ce qui peut être attribué soit à l'adsorption capillaire des molécules d'eau probablement due à la présence de nanopores, soit que celles-ci sont adsorbées à la surface par un processus chimique (chimisorption) donc leur évacuation demande plus d'énergie pour les désorber.

D'autre part, pour des valeurs de RH% important, on constate que la courbe désorption est au dessus de la courbe d'adsorption, à l'exception du capteur à base de BFNO dont $x=0,7$. La désorption est plus lente ceci peut s'expliquer par le fait que les pores sont saturés de molécules d'eau chimisorbées et physisorbées. On note que le meilleur cycle d'hystérésis est obtenu pour le capteur à base de BFO substitué à 70% en Ni^{2+} .

III.4. 4- La réponse

La réponse de couches sensibles élaborées est calculée en utilisant les valeurs de l'impédance Z lors du processus d'adsorption, mesurées pour chaque composition. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III. 8. Ils sont calculés à partir de la relation suivante :

$$R = \frac{Z_{RH} - Z_{RH12}}{Z_{RH12}} \dots \dots \dots (III.1)$$

Avec Z_{RH} est l'impédance au taux d'humidité étudié et Z_{RH12} l'impédance au taux d'humidité RH=12%.

On observe que la sensibilité des capteurs augmente avec l'augmentation des taux d'humidités ce qui est dû à l'adsorption des molécules d'eau à leurs surfaces. Ces molécules constituent des dipôles capables de s'orienter sous l'effet d'une réponse électrique.

La réponse d'humidité est tardive pour le capteur à base de BFO pur et BFO-70% Ni, elles ne sont enregistrées qu'au delà de 65% et 50% en RH respectivement, tandis que les couches sensibles à base de $BiFeO_3$ -20%Ni et $BiFeO_3$ -50% en Ni, la réponse à l'humidité est plus rapide, elle est enregistrée à partir 35%.

Ces résultats montrent clairement, que la réponse du capteur à base de BFO est améliorée avec la substitution du Fe^{3+} par Ni^{2+} . Ceci peut être dû au nombre élevé de molécules d'eau adsorbées à la surface du capteur contenant le nickel. L'augmentation du

nombre de molécules d'eau adsorbées à la surface des capteurs engendrent l'augmentation de la réponse électrique.

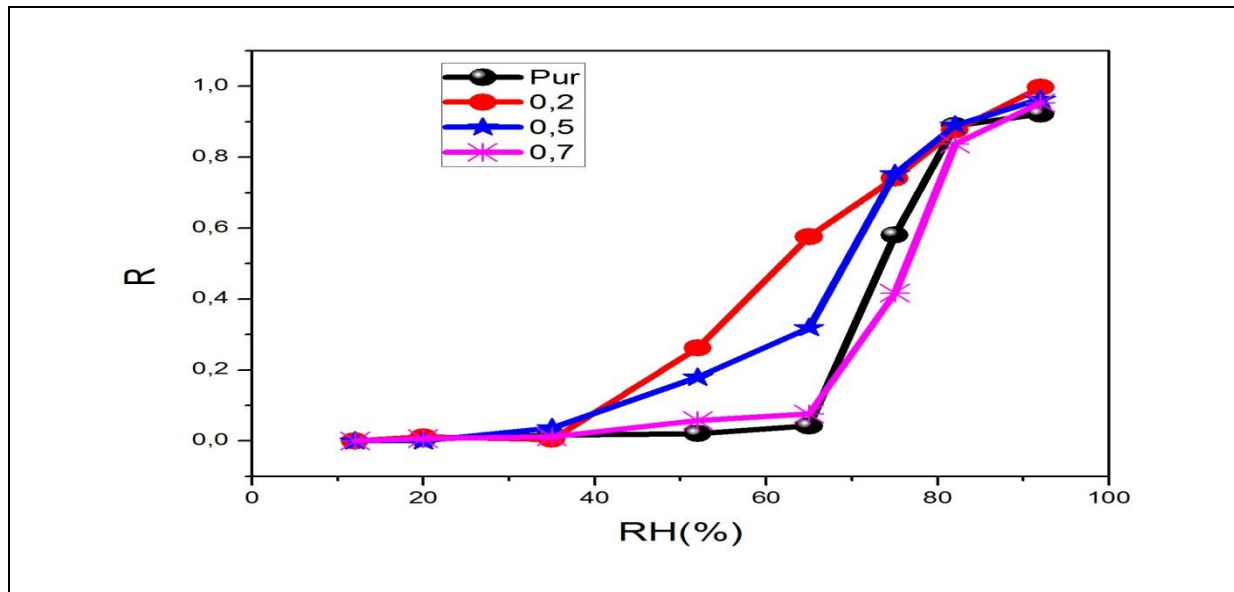


Figure III. 8 : Les courbes de la réponse en fonction de l'humidité relative.

D'après la littérature [66,67] ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que les particules de BiFeO_3 dopées possèdent une surface spécifique plus grande ($> 15 \text{ m}^2/\text{g}$) comparée à celle de BFO non dopé ($\approx 8 \text{ m}^2/\text{g}$).

La figure **III.9**, représente la réponse moyenne en fonction de pourcentage de dopage en Nickel. La courbe $R_{\text{moy}} = f(x)$, montre une augmentation de la réponse après l'ajout de Ni^{2+} jusqu'à $x=0.2$. La substitution de Fe^{3+} dans le site B de la pérovskite BiFeO_3 par Ni^{2+} conduit à l'augmentation des lacunes d'oxygène, qui constituent des sites préférentielles pour l'adsorption de molécules d'eau [68] d'où l'augmentation de la réponse avec le taux du dopage.

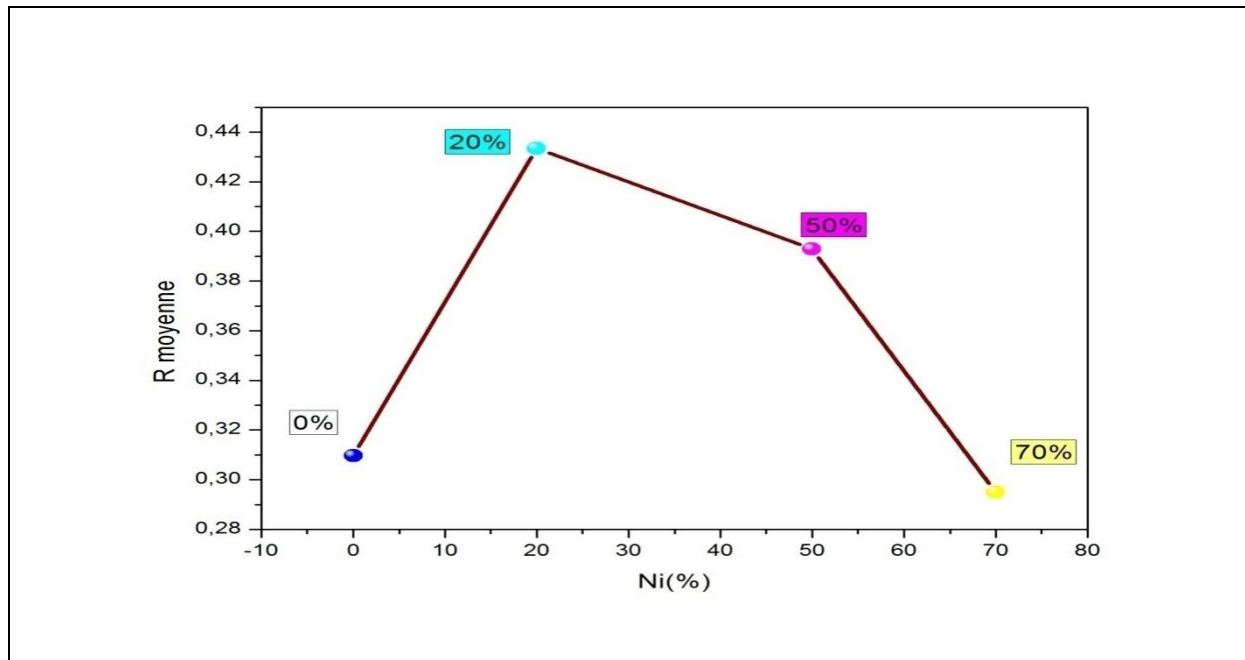


Figure III. 9 : La courbe de la réponse moyenne en fonction de x.

Cependant la diminution de la réponse au-delà de dopage à 20% de Ni peut être expliqué par l'augmentation de l'énergie de gap (E_g) (pur=1,94eV ; 20%=2,41eV ; 50%=2,65eV), en effet l'augmentation de E_g réduit la concentration des e^- dans la bande de conduction, ce qui conduit à la réduction de nombre des molécules adsorbées chimiquement à la surface du capteur [69].

III.5- Conclusion

D'après les résultats obtenus dans cette étude, on conclut que la substitution du fer (III) par des ions de Ni^{2+} , a permis d'améliorer la sensibilité du capteur d'humidité à base de ferrite de bismuth.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons élaboré et caractérisé des particules d'oxyde de fer et de bismuth non dopées et dopées en nickel notées respectivement BFO et BFNO, synthétisées par voie sol-gel. Nous avons étudié l'effet du dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques. La partie expérimentale de ce travail a été consacrée à la mise au point d'un protocole de synthèse par voie sol-gel puis application des matériaux synthétisés dans le domaine de capteurs d'humidité.

Au cours de la première partie de ce travail, nous avons procédé à la caractérisation des poudres par la spectroscopie infrarouge (FTIR), la spectrophotométrie UV-visible la morphologie de la surface a été analysée par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure de la surface spécifique.

Dans la deuxième partie nous avons étudié le comportement électrique des poudres BFO et BFNO vis-à-vis de l'humidité. Pour cela, des couches minces de ces poudres ont été déposées sur des structures interdigitées de forme spirales, les mesures d'impédances ont été effectuées à des taux d'humidités relatives allant de 12 à 92% dans la gamme des fréquences allant de 0,5kHz et 1 MHz.

Les observations par microscopie électronique à balayage ont révélées que les compositions sont composées d'agglomérats. Les micrographies MEB mettent en évidence une forme et une distribution irrégulières des particules. Les mesures BET montrent que la surface spécifique augmente de 8g/cm² pour les poudres non dopées à plus de 17g/cm² pour les poudres substituées à 70% en Ni²⁺.

La caractérisation par la spectroscopie IRTF a montré la présence de plusieurs bandes d'absorptions caractéristiques de ferrite de bismuth pur et dopée en nickel. Nous avons remarqué l'apparition des bandes aux environs de 450cm⁻¹, 520cm⁻¹, 500cm⁻¹, 565cm⁻¹ qui correspondent au mode de vibration des oxydes métalliques M-O (Bi-O, Fe-O et Ni-O). Les bandes à 450 cm⁻¹ et 550 cm⁻¹ sont Attribuées respectivement, aux vibrations d'étirement des sites octaédriques Bi³⁺-O et aux vibrations d'étirement intrinsèques des sites tétraédriques composés de Fe³⁺-O. Un éclatement du pic 550 cm⁻¹ en deux pics à 520 et 565 cm⁻¹ est observé dans les spectres des poudres dopées en nickel. Ces deux pics correspondent aux étirements tétraédriques Fe³⁺-O et Ni²⁺-O.

Les valeurs de l'énergie de gap de BFO pur et dopé en Nickel ont été déterminée graphiquement par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de l'énergie (hv). Elle est de 1.94eV pour le BFO pur comparée aux valeurs de BFNO qui sont

Conclusion générale

de 2,41eV et 2,65eV pour $x=0,2$ et $x=0,5$. Cette augmentation de E_g peut s'expliquer par la diminution de la taille des particules qui est confirmée par les mesures BET.

L'étude des propriétés électriques et diélectriques des capteurs réalisés, en fonction de logarithme des fréquences et le taux d'humidité relative à la température ambiante, a montré d'une part que les capteurs fonctionnent mieux aux basses fréquences. Nous avons constaté que les courbes d'adsorption et de désorption ont la même allure avec une faible d'hystérésis, ce qui a été attribué à la désorption des molécules d'eau à la surface des couches sensibles.

Les tracés des courbes de sensibilités en fonction de RH%, ont montré que la sensibilité des capteurs augmente avec l'augmentation des taux de substitution. La substitution avec 20% en Ni permet d'obtenir une réponse moyenne de l'ordre de 44%, comparée à la réponse moyenne de la couche sensible de BFO pur, qui est de l'ordre de 32% uniquement.

L'ensemble des résultats obtenus montre la substitution de Fe^{3+} par Ni^{2+} améliore les propriétés de détection de l'humidité, par conséquent la pérovskite $BiFe_{(1-x)}Ni_xO_3$ est un candidat prometteur pour la détection d'humidité.

En perspective, il serait intéressant de compléter ce travail, par des caractérisations morphologiques et structurales plus approfondies pour remonter à la composition chimique, tels que la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et par MEB-EDX.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] O. S. Wolfbeis, B. M. Weidgans, « Fiber optic chemical sensors and biosensors», Optical Chemical Sensors, Springer, Netherlands, (2006), 16–44.
- [2] S. Cha, M. G. Choi, H. R. Jeon, S. K. Chang, « Negative solvatochromism of merocyanine dyes: Application as water content probes for organic solvents », Sensors & actuators A, (2011) 14–18.
- [3] J. Liu, M. Agarwal, K. Varahramyan, E. S. Berney, W. D. Hodo, «Polymer-based microsensor for soil moisture measurement», Sensors & Actuators: B. Chemical, (2008), 129, 2, 599– 604.
- [4] E. He, W. Ma, J. Yu, J. Yue, J. Gao, «Solid state reaction synthesis and total electrical conductivity of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{(1-y-z)}\text{O}_{3-\delta}$ », J. of Rare Earths, (2010) vol. 28, 88–91.
- [5] G. Zhang, Q. Li, J. Cao, M. Cui, «Defect structure and electrical properties of $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ », J. of Rare Earths, (2010) vol. 28, 270– 273.
- [6] J. FRADEN, Handbook of Modern Sensors Physics, Designs, and Applications, 3rd Edition Springer, (2004).
- [7] M. K. BENDIEMRAD, « Réalisation d'un capteur de gaz ». Mémoire de magister , Université d'U.S.T.O, (2007).
- [8] G. Tortissier « Etude et développement d'une plateforme de détection des ondes acoustiques de surface pour environnement sévère haute température », thèse doctorat, l'université Bordeaux, (2009).
- [9] A. Hulanicki, S. Glab et F. Ingman: « Chemical Sensors Definitions and classification ». Pure & Appl. Chem. (1991), 63, 9:1247-1250.
- [10] Isabelle Bord « Etude d'un capteur capacitif différentiel pour la détection de pluie ». Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1. (2006).
- [11] T. T. Nguyen, K. A. Dao, V. P. Phan, T. M. H. Pham, M. Le Hoang, « Study and performance of humidity sensor based on the mechanical–optoelectronic principle for the measurement and control of humidity in storehouses ». Sensors &actuators B, chemical, (2000) 66, 1-3, 200-202.
- [12] G. Hasch, B. Poussery. « Les capteurs en instrumentation industrielle », 8^e édition, Collection : Technique et ingénierie, Dunod ; novembre (2017).
- [13] X. Lv, Y. Li, L. Hong, D. Luo, M. Yang. « A highly water-resistive humidity sensor based on silicon-containing polyelectrolytes prepared by one-pot method ». Sensors and Actuators B (2007)124-2, 347–351.
- [14] E. Traversa. « Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments ». Sensors & Actuators B; Chemical. (1995) 23, 2-3, 135-156.

Références Bibliographiques

- [15] Antonio Esteban-Cubillo, « Iron-oxide nanoparticles supported on sepiolite as a novel humidity sensor ». J. Eur. Ceram. Soc. (2007) 27, 1983–1989.
- [16] N. Guermat, « Élaboration des couches minces sensibles à la présence de vapeur d'eau par polymérisation plasma ». Thèse de Doctorat en Science, Université de Constantine, (2011).
- [17] Ludurczak Willy, « Capteur d'humidité en Si poreux pour la fiabilité des Systems in Package ». Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (2008).
- [18] Humidity Sensor Capteur d'humidité – RS « <https://fr.rs-online.com/humidity-sensor/infozone> » (20 mars 2019).
- [19] R. Hamoi., « Contribution à une plate-forme d'aide à la conception de micro système ». Thèse de doctorat, Institut national de sciences appliquées de Lyon, (2009).
- [20] C. L. Dai, M. C. Liu, F. S. Chen, C. C. Wu, M. W. Chang. « A nanowire WO_3 humidity sensor integrated with micro-heater and inverting amplifier circuit on chip using CMOS-MEMS technique manufactured ». Sensors & Actuators B, (2007) 123, 2, 896-901.
- [21] R. Forke, D. Scheibner, K. Hiller, T. Gessner, W. Dötzel, J. Mehner. « Fabrication and characterization of a force coupled sensor–actuator system for adjustable resonant low frequency vibration detection ». Sensors & Actuators A, (2008), 145-146, 245- 256.
- [22] Z. Zhao, M. Knight, S. Kumar, E. T. Eisenbraun, M.A. « Carpenter Humidity effects on Pd/Au-based all-optical hydrogen sensors ». Sensors and Actuators B: chemical, (2008). 129, 2, 726-733.
- [23] A. Moustaghfir. « Elaboration et caractérisation des matériaux en couches minces d'oxydes de zinc pour applications capteurs ». Thèse de doctorat de l'Université BLAISE Pascal, (2004).
- [24] W. Qu, A. Haeusler, J.-U. Meyer, W. Wlodarski. « Thick-film Gas and Humidity sensing Array Based on Semiconducting Metal Oxides ». Conference: Optoelectronic and Microelectronic Materials Devices, 1998. Proceedings. IEEE, (1999) 0-7803.
- [25] W. H. BRATTAIN, J. Bardeen. « Surface properties of germanium ». Bell System Technical Journal banner. (1952) 32-1, 1-41.
- [26] T. SEIYAMA, A. KATO, K. FUJUSHI, M. Nagatani. « A new detector for gaseous components using semiconductive thin film ». Anal. Chem., (1962), 32-11, 1502-1503.
- [27] N.Taguchi. Japanese Patent application. (1962) S45-38200.

Références Bibliographiques

- [28] N. L. Allan, M. J. Dayer, D. T. Kulp and W. C. Mackrodt. « Atomistic lattice simulations of the ternary fluorides AMF_3 ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$; $M = Mg, Ca, Sr, Ba$) ». J. Mater. Chem, (1991), 1, 1035-1039.
- [29] D.M. Smyth. « Defects and Order in Perovskite-Related Oxides ». Annu. Rev.Mater. Sci. (1985) 15, 329.
- [30] S. A. Dargham. « Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS ». Université LIBANAISE (2016).
- [31] S. Li. Y.H Lin, B.P. Zhang. Y. Wang, C.W. Nan. J Phys. Chem. C 114 (2010) 2903-2908.
- [32] P. Royen Dr. N. Dürer. and K. Swars. « The system bismuth oxide iron oxide in the range of 0 to 55 mol% iron oxide ». Angewandte chemie-international edition, (1957), 69 -24, 779.
- [33] R. P. Ozerov S. V. Kiselev and G. S. Zhdanov. "Detection of magnetic order in ferroelectric $BiFeO_3$ by neutron di_raction ». Soviet Physics Doklady, 7:742, 1963.
- [34] C. JOULAUD. « Caractérisation par diffusion de second harmonique de nanocristaux pour l'imagerie biomédicale ». L'Université de Grenoble, (2013) : 105-106.
- [35] Randall. M German, « sintering theory and practice ». John wiley et sons, Inc, New York 1996.
- [36] R. D. Shannon. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic ». Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst. A32 (1976) 751- 767.
- [37] B. Deka, S. Ravi, D. Pamu. "Evolution of structural transition, grain growth inhibition and collinear antiferromagnetism in $(Bi_{1-x}Sm_x)FeO_3$ ($x= 0$ to 0.3) and their effects on dielectric and magnetic properties ». Ceram. Inter. 43 (2017) 16580-16592.
- [38] A, B, "Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie dans les céramiques piézo-électriques de type PZT : Effets du dopage au potassium et au niobium ». thèse de doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2002.).
- [39] Y. Cao and al. « Low-heating solid-state synthesis and excellent gas-sensing properties of α - Fe_2O_3 nanoparticles ». Sensors and Actuators B: Chemical, 176: 618- 624, (2013).
- [40] G. Poncelet and al. «Preparation of catalysts III». Elsevier Science Publisher B.V. Amsterdam, (1983).
- [41] R.E Riman and al. « Hydrothermal crystallization of ceramics ». Annales de Chimie Science de Matériaux, Volume 27, Issue 6, Pages 15-36. Novembre- Décembre (2002).
- [42] [Http: //fr.wikipedia.org /wiki/ poc %c3%A9d%C3%A9S_sol-gel](http://fr.wikipedia.org/wiki/poc_%c3%A9d%C3%A9S_sol-gel) (18 avril 2019).
- [43] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica. « titre ». P E13 (2002) 403.

Références Bibliographiques

- [44] M.V. Artemyer, U.Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, w. Langbien , « **titre** » Nano letters.1(6) (2001) 309.
- [45] L. Banyai, S. W.Koch. « Semiconductors Quantum Dots », World Scientific publishing, Singapore (1993).
- [46] V. Ptatschek , T. Schmidt, M. Lerch , G.Mülller , L .Spanhel , A .Emmerling , J. Fricke, Foitzik, E.Lang, B.Bunsenges. « **titre** » phys.chem.102 (1998) 85.
- [47] B.A « Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type: α -Fe₂O₃) aux propriétés photocatalytiques », 2017.
- [48] T. Islam, H. Saha, «Study of long-term drift of a porous silicon humidity sensor and its compensation using ANN technique », Sensors and Actuators A 133 (2007) 472–479 .
- [49] Y. Kim, B. Jung, H. Lee, H. Kim, K. Lee, H. Park. « Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide », Sensors and Actuators B 141 (2009) 441–446.
- [50] R. Morent, N. De Geyter, S. V. Vlierberghe, P. Dubruel, Ch. Leys, E. Schacht. «Organic–inorganic behaviour of HMDSO films plasmapolymerized at atmospheric pressure», Surface & Coatings Technology 203, (2009) 1366–1372.
- [51] D. Theirich, Ch. Soll, F. Leu, J. Engemann, « Intermediate gas phase precursors during plasma CVD of HMDSO », Vacuum 71, (2003) 349–359.
- [52] L.G.Betancourt-Cantera' A.M.Bolarín-Miró' C.A.Cortés-Escobedo, L.E.Hernández-Cruz' F.Sánchez-De Jesús. « Structural transitions and multiferroic properties of high Ni-doped BiFeO₃», J. Magnetism and Magnetic Materials. 456 (2018) 381-389.
- [53] N. BARSAN ET AL., « Influence of water vapour on nanocrystalline SnO₂ to monitor CO and CH₄ » J. Proc. Euro sensors XI Warsaw, (1997).
- [54] W. Qu, J. U. Meye. «Thick film humidity sensor based on porous MnWO₄ material». Measurement Science and Technology, 8 (1997) 593-600.
- [55] P.M. Faia, C.S. Furtado, A.J. Ferreira, « AC impedance spectroscopy: a new equivalent circuit for titania thick film humidity sensors'', Sensors and Actuators B 107(1) (2005) 353–359.
- [56] J. Tauc, « Optical Properties of Amorphous Semiconductors. Amorphous and Liquid Semiconductors, (Chapter 4). (1974), 159–220.
- [57] N. Sanpo, J. Wang, C.C. Berndt, « Influence of chelating agents on themicrostructure and antibacterial property of cobalt ferrite nanopowders ». J. Aust. Ceram. Soc. 49 (2013) 84–91.
- [58] K. Nakamoto, « Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds ». John Wiley & Sons, New York, (1997) 70- 75.

- [59] I. Nakagawa, J.L. Walter. « Optically active crystal vibrations of the alkalimetal nitrates ». *J. Chem. Phys.* 51 (4) (1969) 1389–1397.
- [60] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, and H. Sekhar S. Maiti, « Low-Temperature Synthesis of Nanosized Bismuth Ferrite by Soft Chemical Route » *J. Am. Ceram. Soc.* 88(5), (2005) 1349–1352.
- [61] G. V. Subba Rao, C. N. R. Rao, J. R. Ferraro. « Infrared and electronic spectra of rare earth perovskites: ortho chromites, -manganites and -ferrites ». *Appl. Spectrosc.* 24(4) (1970) 436–445.
- [62] A. T. Raghavender, N.H. Hong. « Effects of Mn doping on structural and magnetic properties of multiferroic BiFeO₃ nanograins made by sol-gel method», *J. Magnetism*. 16 (2011) 19–22.
- [63] A. Pradeep, G. Chandrasekaran. « FTIR study of Ni, Cu and Zn substituted nanoparticles of MgFe₂O₄ ». *Mater. Letts.* 60 (2006) 371–374.
- [64] P.W Anderson. « Absence of Diffusion in Certain Random Lattices ». *Phys. Rev.*, 109(5) (1958), 1492–1505.
- [65] V. Bondarenka, S. Grebinskij, S. Mickevičius, V. Volkov, G. Zacharova. « Thin films of poly-vanadium-molybdenumacid as starting materials for humidity sensors». *Sens. Actuators B: Chem.* 28 (1995) 227–231.
- [66] T. Bagwaiya, P. Khade, H. A. Reshi, , Sh. Bhattacharya, V. Shelke, M. Kaur, A.K. Debnath, K.P. Muthe, S.C. Gadkari. « Investigation on Gas Sensing Properties of Ag Doped BiFeO₃. *AIP Conference Proceedings* 1942. (2018) 1-4.
- [67] A. Azam, A. Jawad, A. S. Ahmed, M. Chaman, A.H. Naqvi. « Structural, optical and transport properties of Al³⁺ doped BiFeO₃ nanopowders synthesized by solution combustion method ». *J. of All. and Comp.*, 509 (6) (2011) 2909-2913.
- [68] X. Liu, B. Cheng, J. Hu, H. Qin, & M. Jiang. « Semiconducting gas sensor for ethanol based on LaMg_xFe_{1-x}O₃ nanocrystals ». *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129(1) (2007) 53–58.
- [69] B. Weng, J. Wu, N. Zhang, Y. Xu. « Observing the Role of Rraphene in Boosting the Two-Electron Reduction of Oxygen in Graphene-WO₃ ». *Photocatalysts, Langmuir*, 30 (2014) 5574-5584.

Résumé :

Notre travail est consacré à la synthèse par voie sol-gel, et l'étude de l'effet du dopage de BiFeO₃ noté BFO par le Nickel (BFNO) sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

Les clichés MEB, ont montré une distribution irrégulière des particules fortement agglomérées. Les résultats de la spectroscopie infrarouge ont confirmé la formation de l'oxyde de fer et de bismuth pur et dopé, par la présence des liaisons correspondantes à la formation des liaisons Fe-O et Ni-O à 565 et 520cm⁻¹ respectivement. Les mesures de la surface spécifique par la méthode BET ont montré que les échantillons dopés en Nickel développent une surface spécifique plus grande que celle de BFO pure, et la détermination de l'énergie de gap par la spectrophotométrie UV-Visible a confirmé l'augmentation de E_g avec l'augmentation de la concentration des ions Ni²⁺ dans la structure. La caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance des poudres de BFO et BFNO, déposées en couches minces sur des structures spirale, a montré une sensibilité à la présence des molécules d'eau, qui se traduit par la diminution des valeurs d'impédance (Z) en fonction du taux de HR%, et les tracés des courbes de sensibilités en fonction de RH%, ont montré que la sensibilité des capteurs augmente avec l'augmentation des taux de substitution. Les résultats obtenus ont montré que la substitution de Fe³⁺ par Ni²⁺ améliore les propriétés de détection de l'humidité, par conséquent la pérovskite BiFe_(1-x)Ni_xO₃ est un candidat prometteur comme capteur d'humidité.

Mots clés : BiFeO₃ dopé en Nickel ; synthèse sol-gel ; spectroscopie d'impédance ; capteurs d'humidité.

Abstract:

Our work is focused on sol-gel synthesis, and the study of the effect of BiFeO₃ (noted BFO), doping with nickel (BFNO) on structural, optical and electrical properties. The SEM images showed an irregular distribution of the highly agglomerated particles. The results of infrared spectroscopy confirmed the formation of pure and doped iron and bismuth oxide by the presence of the bonds corresponding to the formation of the Fe-O and Ni-O bonds at 565 and 520cm⁻¹ respectively. Measurements of the specific surface area by the BET method showed that Nickel-doped samples develop a larger specific surface area than pure BiFeO₃, and the determination of the gap energy by UV-Visible spectrophotometry confirmed the increase in E_g with the increase in Ni²⁺ ion concentration in the structure. Electrical characterization by impedance spectroscopy of BFO and BFNO powders, deposited in thin layers on spiral structures, showed a sensitivity to the presence of water molecules, which results in the decrease of impedance values (Z) as a function of the HR% rate, and the plots of sensitivity curves as a function of RH%, showed that the sensitivity of the sensors increases with the increase in substitution rates. The results obtained showed that the substitution of Fe³⁺ by Ni²⁺ improves humidity sensing properties, therefore perovskite BiFe_(1-x)Ni_xO₃ is a promising candidate as a moisture sensor.

Keywords: BiFeO₃ doped in Nickel; sol-gel synthesis; impedance spectroscopy; humidity sensors.