



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

Thème

**Effet du dopage au manganèse sur les propriétés de
détection d'humidité des nanoparticules de BiFeO_3 .**

Présenté par : Melle TEBANI Soumeia

Soutenu publiquement, le 26 / 06 /2024, devant le Jury composé de :

M ^{me} SAIDI MALIKA	Maitre de conférences B	UMMTO	PRESIDENTE
M ^{me} DOUANI Rachida	Maitre de conférences A	UMMTO	ENCADRANTE
M ^{me} AIDROUS HAKIMA	Maitre de conférences B	UMMTO	EXAMINATRICE

Promotion 2024.

Remerciements

Ce fut pour moi un grand honneur d'avoir la chance de réaliser ce mémoire au sein de Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou, sous la direction de madame AMAOUZ NOUARA, à qui j'exprime ma profonde gratitude.

Je porte le plus grand mérite à celle qui m'a accompagné et orienté dans mes recherches

Madame Rachida DOUANI Maître de Conférence A à l'Université de Tizi-Ouzou, je la remercie pour avoir accepté de m'encadrer et d'avoir été toujours présente en suivant toutes

Les étapes de mon travail, m'avoir fait profiter de ces connaissances, pour sa gentillesse,

Son écoute et sa patience.

Je remercie vivement madame SAIDI MALIKA maître de conférences B à l'université de Tizi-Ouzou pour m'avoir honoré de sa présence et d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens aussi à remercier madame AIDROUS HAKIMA maître de conférences B à l'université de Tizi Ouzou pour m'avoir honoré de sa présence et avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens à remercier mes très chers parents, mes sœurs, pour leur soutien et leurs encouragements durant toutes mes années d'études.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUES	
I. Généralités sur les capteurs	3
II. Généralités sur les oxydes mixtes.....	7
III. Energie de gap	15
CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHÈSES ET DE CARACTÉRISATIONS	
I. Protocole de synthèse.....	17
II. Techniques de caractérisation.....	19
III. Préparation des échantillons	22
Chapitre III : résultats et discussions	
I. Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier	24
II. Caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible des poudres.....	25
III. Mesure de la surface spécifique (BET).....	27
IV. Propriétés de détection de l'humidité des couches sensibles	27
Conclusion générale	30
Références bibliographiques	33

LISTE DES FIGGURES

Liste des figures

Chapitre I

I.1 Schéma synoptique d'un capteur.....	5
I.2 structure cubique de pérovskite.....	8
I.3 La structure cristallographique de BiFeO_3	9
I.4 Les différentes étapes de la méthode sol-gel.....	12
I.5 les différents éléments utilisés pour doper BFO.....	15
I.6 L'énergie de gap d'un semi-conducteur.....	15

Chapitre II

II.1 les différentes étapes de synthèse de BiFeO_3 pur par la méthode sol gel.....	18
II.2 Les différentes étapes de synthèse de $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ pur par la méthode sol gel.....	18
II.3 Représentation de la méthode de détermination de l'énergie de gap.....	20
II.4 Photographie des capteurs d'humidité avant et après le dépôt.....	22
II.5 Photographie du montage de mesure.....	23

Chapitre III

III.1 Spectres IR de BiFeO_3 et de $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$	25
III.2. Les spectres d'absorption UV-visible des poudres de BiFeO_3 et $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$	25
III.3. Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $(h\nu)$	26
III.4. Variation de C_p en fonction du taux d'humidité pour les capteurs à base de BiFeO_3	

LISTE DES FIGURES

III.5. Variation de Cp en fonction du taux d'humidité pour les capteurs à base de BiFe _{0.90} Mn _{0.1} O ₃ à 100 HZ.....	27
III.6. Variation de Cp en fonction du taux d'humidité pour BiFeO ₃ et de BiFe _{0.9} Mn _{0.1} O ₃ à différentes fréquences.....	29
III.7. Evolution de la sensibilité en fonction du taux d'humidité (%) des capteurs à base de BiFeO ₃ et de BiFe _{0.90} Mn _{0.1} O ₃ à 100 HZ.....	30

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Chapitre II

II.1 Caractéristiques physico-chimiques des différents réactifs.....17

II.2 les différents solutions salines et les taux d'humidité correspondants.....22

INTRODUCTION GENERALE

La fabrication des capteurs chimiques sensibles à l'humidité a fait l'objet d'une attention particulière en raison de leurs diverses applications dans la production industrielle, la surveillance et la protection de l'environnement, le stockage, le confort humain, ... etc. Au cours de la dernière décennie, de nombreux efforts scientifiques et technologiques ont été consacrés à l'amélioration des propriétés de détection d'humidité telles que : la sensibilité élevée, la réponse linéaire, la stabilité à long terme...etc. Par conséquent, une grande variété de matériaux a récemment été développée pour fabriquer la partie sensible des capteurs d'humidité, tels que les matériaux polymères, les matériaux électrolytiques et les matériaux céramiques.

Parmi ces matériaux la ferrite de bismuth BiFeO_3 (BFO) qui a attiré l'attention des chercheurs grâce à ses applications potentielles dans le stockage des données, les capteurs, les dispositifs spintroniques, ... etc [1]. Des recherches récentes ont également attiré l'attention sur l'activité photocatalytique de BFO, comme le fractionnement photocatalytique des molécules d'eau [2] et la dégradation des composés organiques [3,4] grâce à sa bande interdite étroite (1.8 eV) et son excellente stabilité chimique [5].

À ce jour, plusieurs études ont été réalisées pour améliorer les propriétés optiques, ferroélectriques et ferromagnétiques de BFO par l'introduction des ions métalliques dans les sites A ou/et B dans le réseau ABO_3 [6,7]. Motivé par ces études, le dopage en ions métalliques pourrait être considéré comme une méthode efficace afin d'obtenir un bon capteur d'humidité [8,9], en outre l'ajout de dopants tel que le manganèse (Mn) au BiFeO_3 peut modifier ses propriétés intrinsèques, améliorant ainsi ses performances en tant que capteur d'humidité, le dopage en Mn peut accroître la sensibilité du matériau, sa sélectivité et sa stabilité à long terme ouvrant la voie à des applications plus avancées et variées dans le domaine de détection d'humidité.

L'objectif de cette étude est la conception de capteurs d'humidité à base des nanoparticules de $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 10\%$) préalablement synthétisées par voie sol-gel. Les tests ont été réalisés dans une gamme d'humidité relative (HR) allant de 10 à 85%.

Ce mémoire sera structuré en trois chapitres et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous aborderons les notions bibliographiques. Commençant par des généralités sur les capteurs d'humidité et les pérovskites notamment la ferrite de bismuth BiFeO_3 utilisée comme matériaux de base de nos capteurs.

Le deuxième chapitre sera scindé en deux parties, dans la première nous détaillerons les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules de (BFO) et BFO dopés en Manganèse. Dans la seconde nous décrirons les différentes techniques physico-chimiques utilisées dans la

CHAPITRE I : NOTIONS BIBLIOGRAPHIQUE

caractérisation de nos poudres à savoir ; la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF), la spectrophotométrie UV-Visible, la spectroscopie d'impédance, et la mesure de la surface spécifique (BET).

Dans le troisième chapitre, nous présenteront les différents résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

Enfin nous termineront par une conclusion générale dans laquelle nous exposerons les principaux résultats.

CHAPITRE I : NOTIONS BIBLIOGRAPHIQUES

Dans ce chapitre nous développerons les notions bibliographiques nécessaires pour la compréhension de cette étude. Il sera composé de deux parties. Dans la première, nous présenterons un aperçu sur les détecteurs chimiques notamment les détecteurs d'humidité. Quant à la deuxième, elle sera consacrée à la pérovskite BiFeO_3 (sa structure cristallographique, ses propriétés, ses applications, ... etc.), ainsi que les différents procédés chimiques utilisés dans la synthèse des oxydes.

I.1. Généralités sur les capteurs

I.1.1. Définition

Un capteur est un appareil qui mesure ou détecte un phénomène physique ou une grandeur spécifique et il le convertit en un signal mesurable. Il peut être également conçu pour détecter la présence de substances spécifiques telles que les gaz toxiques (monoxyde de carbone), les polluants atmosphériques composés essentiellement des composés organiques volatils (COVs) [10].

I.1.2. Principe de fonctionnement d'un capteur

Le principe de fonctionnement d'un capteur est basé sur la conversion d'une grandeur physique en un signal électrique qui peut être mesuré et interprété par un système de contrôle ou un dispositif d'affichage. Les capteurs peuvent mesurer une grande variété de grandeurs physiques telles que la température, la pression, le niveau d'humidité, la vitesse, ...etc.

I.1.3. Caractéristiques d'un capteur

Les caractéristiques d'un capteur sont les propriétés qui décrivent son comportement et sa performance lors de la mesure des différentes grandeurs. Ces caractéristiques peuvent varier en fonction de types du capteur et leurs domaines d'application [11].

❖ Sensibilité

Elle représente le rapport entre la variation du signal de sortie du capteur et la variation correspondante de la grandeur mesurée [12].

❖ Sélectivité

Elle est définie comme le rapport entre la sensibilité d'un capteur à un gaz sur sa sensibilité à un autre gaz pour des concentrations données. Un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est peu affectée par la présence d'autres gaz [13].

❖ Stabilité à long terme

Ce paramètre est destiné à caractériser la dérivée du signal du capteur au cours du temps. Il y a un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme [14].

❖ Réversibilité

Elle détermine la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsque l'excitation est supprimée. Dans ce cas, nous devons, dans toutes les expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas inverse, on parle d'empoisonnement du capteur.

❖ **L'hystérésis**

C'est une caractéristique importante utilisée pour déterminer la stabilité et la fiabilité d'un capteur. Ce phénomène d'hystérésis est lié à la condensation capillaire des molécules adsorbées dans le film poreux.

❖ **Limite de détection**

C'est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer qui peut être détectée, avec une incertitude acceptable, et qui est significativement en dehors du bruit de fond [15].

❖ **Temps de réponse et de recouvrement**

Le temps de réponse correspond au temps mis par le capteur pour réagir suite à sa mise en contact avec la vapeur d'eau. Quant au temps de recouvrement ; il correspond à la durée mise par le capteur pour revenir à son état d'origine.

I.2. Généralités sur l'humidité et les capteurs d'humidité

I.2.1. Définition de l'humidité

L'humidité de l'air est un paramètre très important comme la pression et/ou la température. Elle a une grande influence dans divers domaines tels que : l'industrie pharmaceutique, l'industrie agroalimentaire, l'industrie gazière, le domaine médical et aussi dans les équipements électroniques [16]. L'humidité désigne la présence d'un mélange d'air sec de vapeur d'eau dans l'air ambiant. Pour mesurer la quantité des molécules d'eau dans l'atmosphère, on utilise des capteurs d'humidités. On distingue :

L'humidité absolue

L'humidité absolue est définie comme le rapport de la masse de vapeur d'eau en g sur le volume d'air humide en m³ à une pression et une température considérée, qui peut être exprimée par l'équation (I-1)

$$H_{ab} = \frac{m_{eau}}{V_{tot}} \text{ (g/m}^3\text{)} \dots\dots\dots \text{(I-1)}$$

L'humidité relative

L'humidité relative est le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air (Pw) et de la pression de vapeur saturante à une température donnée [Pws (t)] [17].

$$HR(\%) = \left(\frac{P_w}{P_{ws}(t)} \right) * 100(\%) \dots \dots \dots (I-2)$$

I.2.2. Définition d'un capteur d'humidité et son principe de fonctionnement

Un capteur d'humidité est un appareil d'une très grande importance, est largement utilisé dans plusieurs processus de production et d'expérimentations pour mesurer l'humidité ambiante [18]. Son utilisation permet d'assurer un contrôle efficace de l'humidité environnante dans le but d'améliorer le confort des individus. Le principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité repose sur la variation de l'impédance électrique, la résistance ou de la capacité due à l'adsorption des molécules d'eau à la surface de la couche sensible [19].

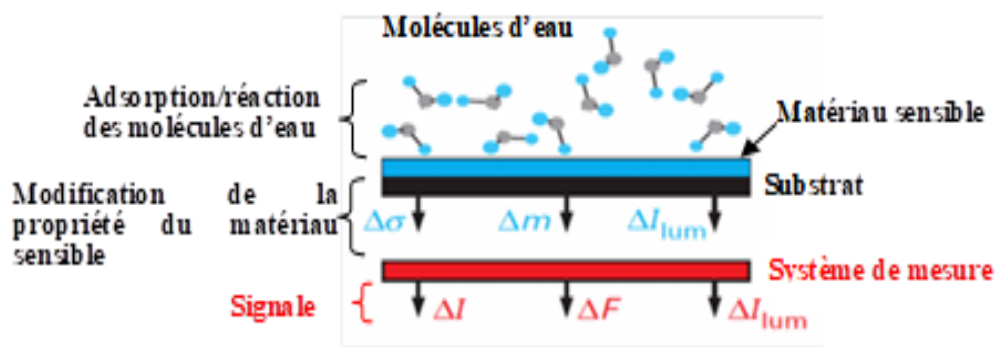


Figure (I.1) : Schéma synoptique d'un capteur.

I.3. Classification des capteurs d'humidité

a- Capteurs capacitifs

Le principe de fonctionnement de ce type de capteur repose sur la mesure de la constante diélectrique qui varie avec l'adsorption des molécules d'eau sur la couche sensible. Cette variation de la constante diélectrique ou permittivité (ϵ_r) induit une variation de la capacité qui est directement mesurable. En rappelant que l'eau présente une constante diélectrique de valeur très élevée ($\epsilon_r=80.1$), elle provoque une fois adsorbée sur le film (surface) une forte variation de la capacité électrique de ce dernier.

Parmi les avantages des capteurs capacitifs est qu'ils fonctionnent à basse consommation d'énergie et offrent un signal de sortie élevé [20].

b- Capteurs résistifs

Les capteurs résistifs sont très utilisables à cause de leurs avantages tels que leur haute sensibilité, leur réponse rapide, leur facilité de préparation et leur faible coût [21]. Ces capteurs sont spécifiquement conçus pour convertir l'humidité de l'air en un changement d'impédance, qui peut être mesuré par le courant, la tension ou la résistance. Trois groupes de matériaux sont

utilisés comme couche sensible dans ces capteurs, les céramiques, les polymères et les électrolytes, qui revêtent une importance particulière.

c- Capteurs hygrométriques

Ils sont généralement utilisés pour évaluer le taux ambiant d'humidité, par la transduction, son principe repose sur la déformation d'un solide tel que les membranes et les cheveux après absorption d'humidité. L'avantage de cette technique de transduction est qu'elle n'est pas sujette à la dérive en température, le matériau est généralement fiable sur une longue durée.

d- Capteurs optiques

La structure de ces capteurs est basée sur les fibres optiques. Leur principe est basé sur la variation des propriétés physiques d'un composant de la fibre sous l'influence de l'humidité qui se traduit soit par une variation de l'intensité lumineuse transmise, une variation du spectre de fluorescence, ou une variation de l'indice optique. Ce sont des systèmes stables chimiquement, peu encombrants avec des temps de réponse inférieurs à la minute mais ils sont en revanche coûteux et difficile à concevoir [22].

I.4. Généralités sur l'adsorption gaz/solide

I.4.1 Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. La désorption c'est un phénomène inverse de l'adsorption.

I.4.2. Types d'adsorption

On a deux types d'adsorption (adsorption chimique et physique), elle dépend du type de forces d'interaction intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

a- Adsorption physique (physisorption)

La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface se fait essentiellement grâce aux forces de type Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible.

b- Adsorption chimique (chimisorption)

Le processus d'adsorption résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison

est beaucoup plus forte comparé au cas de l'adsorption physique et le processus est parfois irréversible.

II. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes qui possèdent plusieurs types de cations métalliques de différents états d'oxydations. Ces cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} donnant une structure cristallographique bien définie. Ainsi, les méthodes de préparations, la nature chimique, la composition chimique de ces oxydes ont une importance évidente. La variation des propriétés physiques comme la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, avec des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux sont due à la présence de ces cations [23]. Ils sont classés en trois familles :

❖ **Les pérovskites** : cette famille est composée d'oxydes de type ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition (exemples : $BaTiO_3$ et $BiFeO_3$).

❖ **Les spinelles** : ce sont des oxydes de type AB_2O_4 où A et B sont généralement des métaux de transition, il existe des spinelles formés de cations A^{2+} et B^{3+} (exemple : $MgAl_2O_4$) et des spinelles formés de cations A^{4+} et B^{2+} (exemple : $MnCo_2O_4$).

❖ **Les pyrophores** : ils sont à base de terres rares et de cations tétravalents [24]. Leur structure est de type $A_2B_2O_7$ où A est un cation de degré d'oxydation (+3) et B de degré d'oxydation (+4) (exemples : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$).

II.1. Pérovskites

a- Définition

Les pérovskites sont une classe de cristaux avec une composition similaire à celle de $CaTiO_3$. En 1839, Gustav Rose a découvert ce minéral dans les montagnes de l'Oural et le nomma pérovskite. D'après un minéralogiste Russe, Comte Lev Aleksevich Von Perovski, la formule la plus simple et la plus générale pour cette pérovskite est ABO_3 où A et B sont des cations [25]. Avec :

- A est typiquement le cation plus gros (exemples : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 12).
- B est un cation de rayon ionique plus petit (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta) de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6).
- O est l'ion oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B) [26].

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple où

- ✚ Les atomes A occupent les sommets des cubes
- ✚ Les atomes B occupent les centres des cubes.
- ✚ Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes. [28] (Figure I.2).

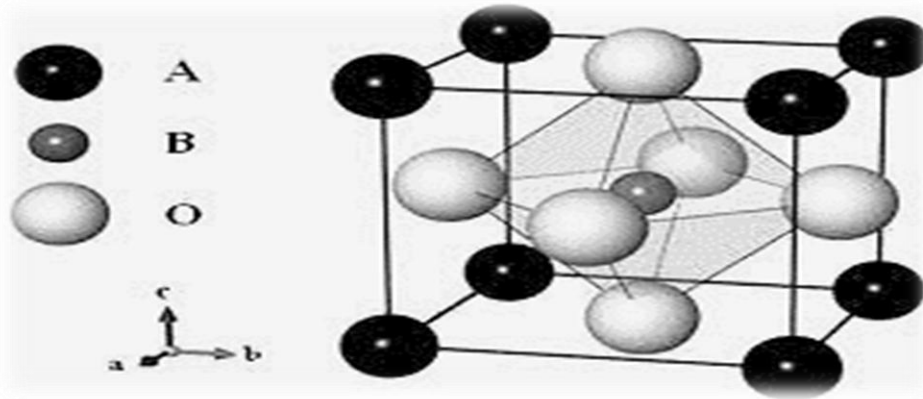


Figure.I.2 : structure cubique de pérovskite.

II.2. Les types de pérovskite

On distingue deux types de structures pérovskites selon les atomes qui occupent les sites A et B :

- Les pérovskites simples : les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes : BaTiO_3 , KNbO_3 , BiFeO_3 ...etc.
- Les pérovskites complexes : les deux sites A et B sont occupés par deux types d'atomes : $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (KBT). Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément : $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (PCZT).

II.3. Pérovskite de ferrite de bismuth BiFeO_3 (BFO)

II.3.1. Définition de BFO

La ferrite de bismuth BiFeO_3 (BFO) fait partie des matériaux multiferroïques monophasés à température ambiante les plus prometteurs. Grâce à ses propriétés distinctives ; sa température élevée de ferroélectricité de Currie (TC ~ 1103 K), sa température élevée de Néel d'antiferromagnétisme (TN ~ 643 K), sa piézoélectricité sans plomb et son caractère

photoélectrique remarquable dans la gamme du visible, le BiFeO_3 est particulièrement utilisé dans les domaines de la ferroélectricité, de la

Piézoélectricité et dans les dispositifs photovoltaïques. De plus, le couplage de ces propriétés pourrait doter les appareils électroniques de prochaine génération de multiples Fonctionnalités.

Pour la première fois, il a été synthétisé en 1957 par Royen et Swars. De nombreuses études ont par la suite été réalisées sur ce composé, principalement sur les céramiques, motivées par l'intérêt d'un possible fort couplage magnétoélectrique au sein de ce matériau. Toutefois, depuis de nombreuses années, les propriétés physiques et structurales du BiFeO_3 restent un sujet de discussion et de contestation entre les différents groupes et les laboratoires de recherche.

II.3.2. Structure cristallographique de BiFeO_3 (BFO)

A température ambiante, BiFeO_3 se cristallise sous forme massive selon une maille rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$ et conserve cette symétrie, jusqu'à sa décomposition vers 780°C . Cependant, cette décomposition est lente et on peut noter une transition de phase vers 830°C [27]. Une étude récente par la spectrométrie Raman [28] a montré que cette transition s'effectuait de la symétrie rhomboédrique $R3c$ vers la symétrie cubique prototype à cette température. Celle-ci correspond alors à la température de Curie de ce composé. Ainsi, BFO est ferroélectrique jusqu'à 830°C et para électrique au-delà de cette température.

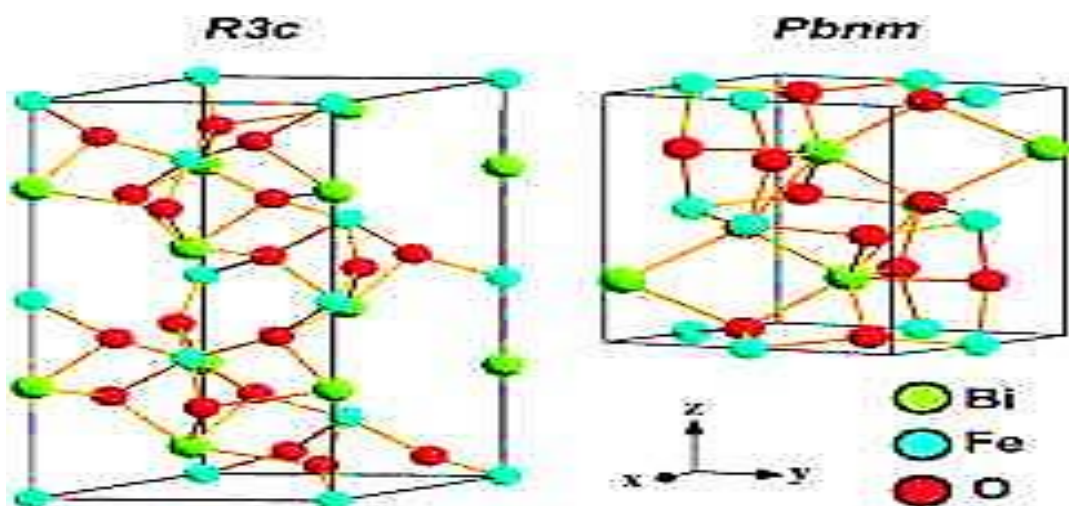


Figure I.3 : La structure cristallographique de BiFeO_3 .

II.3.3. Propriétés de BiFeO_3

CHAPITRE I : NOTIONS BIBLIOGRAPHIQUE

a- Propriétés optiques

Les propriétés optiques de ce matériau font état d'absorption dans le domaine du visible. Celle-ci a une relation avec l'énergie de la bande interdite qui est de 1.8 eV à température ambiante

Correspondant à l'absorption théorique des longueurs d'onde inférieures à 443 nm. Cette caractéristique confère au BFO une couleur allant du jaune au brun selon la pureté des cristaux.

b-Propriétés multiferroïques

Plusieurs études multiferroïques sont effectuées sur la ferrite de bismuth (BFO), car c'est l'un des rares oxydes dans lequel les ordres ferroélectrique et magnétique couplés entre eux, coexistent à température ambiante. La ferroélectricité du BFO est due à la distorsion pseudo-cubique de la structure pérovskite qui induit un déplacement des cations Bi^{3+} et Fe^{3+} et une déformation des octaèdres d'oxygène[29]. Ce déplacement est à l'origine de la séparation des barycentres des charges positives et négatives, entraînant 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.

c-. Propriétés électriques

Plusieurs mesures de conductivités prouvent que le BFO présente bien un comportement semi-conducteur thermiquement actif. De plus, sa conductivité augmente avec le pouvoir oxydant du gaz du recuit utilisé, cela entraîne une création de défauts pour les plus fortes pressions d'oxygène, ce qui simplifie la conduction suite à l'augmentation de nombre de porteurs de charges (électrons ou trous) [30].

II.3.4. Procédés de synthèse des nanoparticules de BiFeO_3

Des différentes techniques ont été utilisés pour synthétiser les nanoparticules de la ferrite de bismuth. On distingue la voie solide et la voie liquide.

a- Synthèse par voie solide

Ce procédé est simple à mettre en œuvre et très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire réagir à hautes températures un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différents précurseurs. Le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique dans des bols en téflon en utilisant un broyeur en présence de billes de zircone, le but est d'obtenir une poudre homogène [37, 38]. La poudre obtenue est calcinée à des températures élevées, puis broyée [31].

Les inconvénients de ce procédé sont :

CHAPITRE I : NOTIONS BIBLIOGRAPHIQUE

- ✚ La taille des grains est relativement grande avec une distribution assez large.
- ✚ Les températures de frittage et de calcination sont élevées.

b- Synthèse par voie liquide

Les procédés par voie liquide aide à obtenir des poudres à répartition chimique homogène, et à former des particules de faible taille et ayant une distribution granulométrique étroite. Parmi les procédés les plus utilisés on a : le procédé sol-gel, la synthèse par co-précipitation et la synthèse hydrothermale.

❖ **Méthode hydrothermale** : le processus hydrothermal est défini comme étant une réaction hétérogène dans un système fermé « un autoclave », en présence des précurseurs solides tels que les chlorures et les nitrates et de l'eau distillée comme solvant. Le mélange réactionnel est chauffé à une température comprise entre 100 et 300°C et une pression interne pouvant atteindre 150 bars. Ces conditions servent à dissoudre et à cristalliser les précurseurs relativement insolubles dans les conditions de température et de pression normales (dans l'eau à basse température et pression atmosphérique) [32]. La synthèse hydrothermale est une méthode non coûteuse et très simple à réaliser. Elle présente beaucoup d'avantages telsque ; l'obtention de produits très homogènes (poudres fines, grande pureté, bonne qualité cristalline, une stœchiométrie et une morphologie contrôlées, ...etc.). Mais, elle possède également des inconvénients tels que la nécessité d'autoclave assez coûteux (recouverts de téflon), la réaction est lente, etc. Du fait, de ce grand nombre de paramètres, les réactions sont parfois non reproductibles et conduisent souvent à des produits polyphasés.

❖ **Méthode sol-gel** : la méthode sol-gel est une voie de la chimie douce permettant l'élaboration des différents oxydes sous différentes formes (couches minces, poudres, fibres, ... etc.). Elle implique la transition d'un système de l'état liquide (« sol ») à l'état solide (« gel »). L'état liquide peut être constitué d'entités moléculaires ou de particules colloïdales [33] généralement obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques. La transformation de l'état liquide à l'état solide se fait par des réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation à basses températures. Le sol obtenu est un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé gel. Le gel humide est généralement séché puis désagglomérée dans un mortier avant d'être calciné. La calcination ou le chauffage intense sert

aussi à décomposer les groupes des alcoxydes ou les carbonates et permet le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées dans la Fig. I.4.

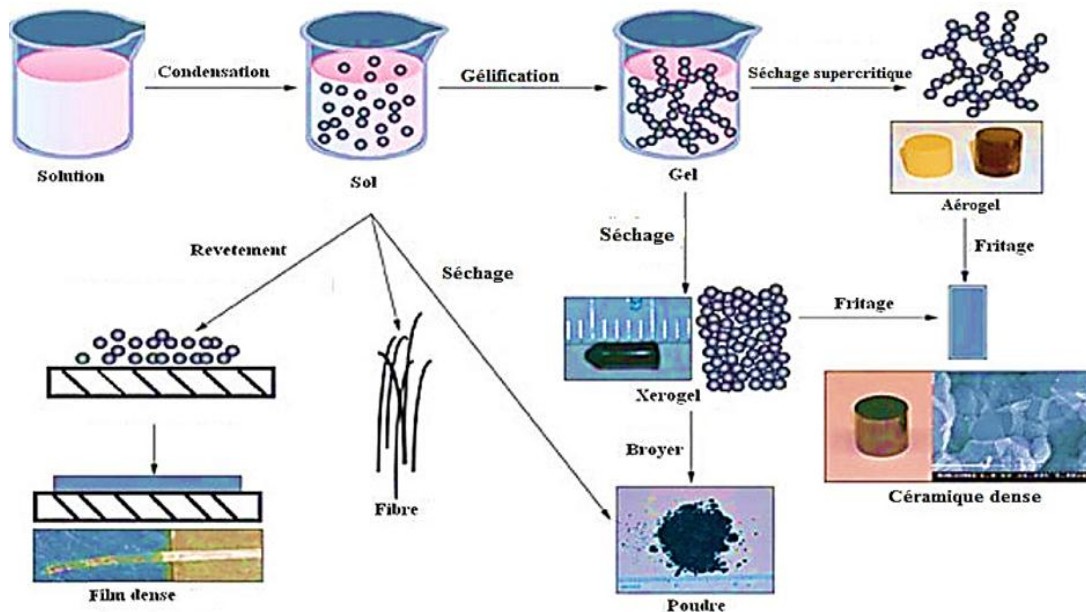


Figure (I.4) : les différentes étapes de la méthode sol-gel.

❖ **Méthode de co-précipitation** : la méthode de co-précipitation est une méthode largement utilisée, car elle ne demande pas de dispositifs compliqués. Elle consiste à précipiter simultanément au moins deux composants métalliques dans une solution. Le précipité obtenu est filtré, lavé, séché puis calciné pour obtenir des oxydes mixtes. En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs. En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont ajoutés simultanément, à faible concentration, goutte à goutte au milieu basique sous agitation magnétique [34]. Cette méthode a d'autres avantages comme la diffusion facile des réactifs et la 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. Le BFO trouve des applications potentielles dans le domaine des communications, le domaine des dispositifs optoélectroniques, micro-électromécaniques, la résonance ferromagnétique contrôlée par un champ électrique et les cellules photoélectrochimiques [35].

CHAPITRE I : NOTIONS BIBLIOGRAPHIQUE

II.4. Nanostructures de BFO dopées

II.4.1 Définition de dopage :

Le dopage est un processus d'imprégnation de la surface d'un matériau avec de petites quantités d'une substance étrangère, pour perfectionner ses propriétés, par exemple augmenter la conductivité superficielle ou améliorer la stabilité physique des matériaux céramiques. Les atomes étrangers sont « incorporés » dans le réseau cristallin du matériau [36]. Les inclusions ainsi générées dans le réseau cristallin confèrent au matériau les nouvelles propriétés souhaitées.

II.4.2. Dopage en site A :

Le dopage en site A consisté à substituer les ions Bi^{3+} par d'autres ions. Cette substitution peut indirectement influencer la structure des bandes car les niveaux électriques des ions du site A sont éloignés du niveau de Fermi. Les substitutions des sites A par des ions de rayon ionique plus petit peuvent réduire l'angle des liaisons Fe-O-Fe, ce qui conduit à un caractère plus isolant. Un fort taux de dopage peut également entraîner des propriétés supplémentaires liées à la présence de lacunes d'oxygène [37,38]. Il existe un lien étroit entre la structure cristallographique, l'orientation de la polarisation et la réponse électrochimique, ainsi que les propriétés ferroélectriques, diélectriques et piézoélectriques, qui dépendent de la taille ionique des éléments de substitution. Ces résultats récents mettent en évidence l'importance du dopage du site A dans les nanostructures de BFO [39].

II.4.3. Dopage de site b :

Les substitutions du site B se font en remplaçant les ions Fe^{3+} Par d'autres ions de métaux de transition. Puisque la bande de conduction de BFO est liée à l'état d'orbitals d des ions Fe^{3+} , les substitutions du site B peuvent avoir une forte influence sur les propriétés physiques en changeant la structure électronique près du niveau de Fermi. La substitution peut entraîner des structures ordonnées d'ions dopants ou distributions aléatoires qui sont fortement liées au rayon du dopant. Par conséquent, le dopage du site B modifie les propriétés électroniques et magnétiques, ce qui peut réduire les fuites courantes [40]. Ces différents types de dopages sont présentés dans cette figure I.5.

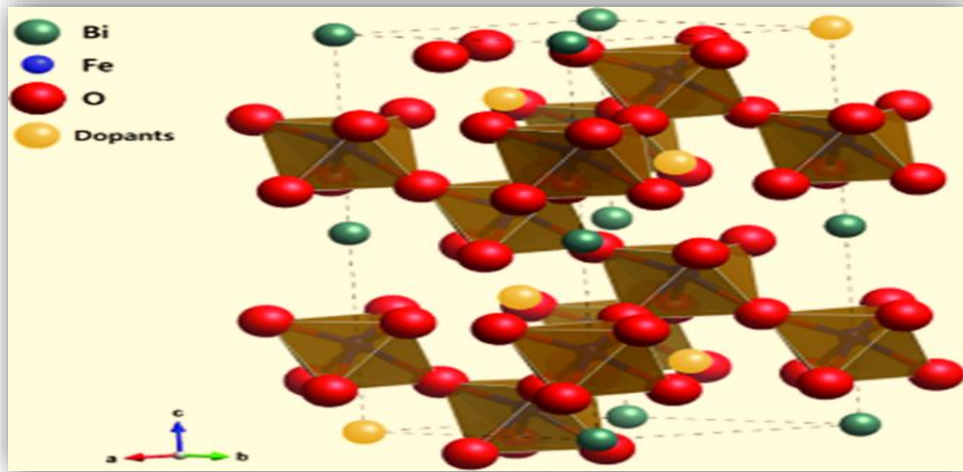


Figure I.5 : les différents éléments utilisés pour doper BFO.

III. Energie de gap

III.1. Définition de l'énergie de gap

Les états énergétiques électroniques se scindent en formant deux bandes continues appelées bande de conduction (Bc) et bande de valence (Bv). L'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée « l'énergie de gap » (Figure I.6)

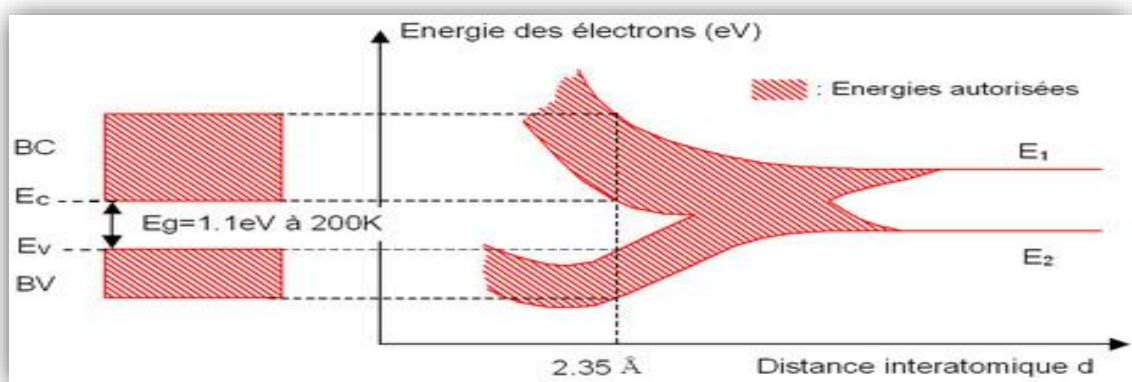


Figure I.6 : L'énergie de gap d'un semi-conducteur.

III.2. L'effet de dopage sur l'énergie de gap

CHAPITRE I : NOTIONS BIBLIOGRAPHIQUE

Le dopage peut avoir un effet significatif sur l'énergie de gap d'un matériau semi-conducteur, en général le dopage de type N (ajoute d'électrons) augmente la conductivité du matériau et diminue l'énergie de gap, alors que le dopage de type P (enlèvement des électrons) diminue la conductivité et augmente l'énergie de gap.

L'énergie de gap d'un matériaux semi-conducteur peut varier en fonction e la taille des nanoparticules, en générale lorsque la taille des nanoparticules diminue, l'énergie de gap de matériau semi-conducteur a tendance à augmenter, cela est dû à la réduction de la dimensionnalité du matériau

A l'échelle nanométrique, ce qu'entraîne une augmentation de l'écart d'énergie entre les niveaux d'énergie électronique. Cette augmentation de l'énergie de gap peut conduire à des modifications dans les propriétés optiques et électroniques du matériau.

CHAPITRE II
PROCEDES DE SYNTHESE ET
TECHNIQUES DE
CARACTERISATION

CHAPITRE II : PROCÉDES DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Ce chapitre, sera scindé en deux parties, dans la première partie, nous détaillerons le protocole d'élaboration des nanoparticules de BiFeO_3 pures et de BiFeO_3 dopées au manganèse. Dans la deuxième partie, nous exposerons les diverses techniques de caractérisation utilisées dans la caractérisation de nos matériaux.

I. Protocole de synthèse

Dans ce travail, nous avons utilisé le procédé sol-gel dans l'élaboration des nanoparticules de ferrite de bismuth (BiFeO_3) pures et celles dopées en manganèse ($\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$) avec ($x=0.1$). Les réactifs utilisés dans les différentes synthèses ainsi que leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques des différents réactifs.

Nom commercial	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Etat physique	Pureté (%)
Nitrate de Bismuth	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485,01	Solide	99
Nitrate de fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,15	Solide	99
Eau distillée	H_2O	18,015	Liquide	99
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210	Liquide	99.5
Acide nitrique	HNO_3 (69%)	63	Solide	/
Chlorure de Manganèse	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	197.91	Solide	/

I.1. Synthèse des nanoparticules de BiFeO_3 (BFO)

Une solution aqueuse de nitrates de bismuth est préparée par la dissolution d'une masse $m_1=2,5468$ g de $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O})$ dans 20 mL d'eau distillée et 20 mL d'acide nitrique (HNO_3)

CHAPITRE II : PROCÉDES DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

sous agitation magnétique. Une deuxième solution de nitrate de fer est aussi préparée par la dissolution d'une masse $m_2 = 2,02$ g de $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ dans 50 mL d'eau distillée.

Les deux solutions sont mélangées, puis, une masse de 5.708g d'acide citrique (agent chélatant) est additionnée au mélange. L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique à une température comprise entre 75 et 80°C pendant environ 3 heures. A la fin de la réaction un gel est obtenu et est séché à l'étuve pendant 16 heures à 100°C. La poudre récupérée est ensuite broyée à l'aide d'un mortier, puis calcinée dans un four à moufle à 550°C pendant 2 heures. Enfin, la poudre est lavée puis séchée à nouveau.

I.2. Préparation des nanoparticules de $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

Les nanoparticules de BFO dopées au manganèse $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ avec ($x = 0,1$) sont élaborées par le procédé sol-gel dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées dans le protocole précédent. Pour faire, des masses et des volumes appropriés des précurseurs sont mélangés avec la quantité nécessaires de chlorures de manganèse.

II. Techniques de caractérisation

L'utilisation de techniques d'analyse physico-chimiques est nécessaire pour la caractérisation de nos matériaux.

II.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation qui met en jeu des photons avec des longueurs d'onde dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm–400 nm) et du visible (400 nm–750 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques.

On utilise cette technique généralement dans le mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert, (équation II.3).

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T = \epsilon LC \dots\dots\dots \text{(II.3)}$$

$T = \frac{I}{I_0}$: est la transmittance de la solution.

CHAPITRE II : PROCÉDES DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DES CARACTÉRISATION

- ✚ A : est l'absorbance ou la densité optique à une longueur d'onde λ .
- ✚ ε : est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.
- ✚ L : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).
- ✚ C : est la concentration molaire de la solution (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

II.1.1. Détermination de l'énergie de gap E_g

L'énergie de gap correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. Elle est déterminée à partir de l'équation de Trauc (équation **(II.4)**).

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

α : coefficient d'adsorption

h : constante de Planck ($6,62\cdot 10^{-34}$ J.s)

ν : fréquence de la radiation ($\nu = \frac{c}{\lambda}$, avec $c=3\cdot 10^8$ m/s).

$n = \frac{1}{2}$ pour les semi-conducteurs de bande interdite direct.

C : constante.

Le coefficient d'absorption est donné par la relation suivante :

$$a = \frac{(1-R')^2}{R'} \quad \text{(II.5)} \quad \text{avec} \quad R' = \frac{R}{100} \quad \text{(II.6)}$$

La réflexion R est exprimée comme suit :

$$R = \left[\frac{T}{e^{-A}} \right]^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots \text{(II.7)}$$

T et A désignent respectivement la transmission et l'absorbance, sachant que :

$$T = 10^{-A} \dots \dots \dots \text{(II.8)}$$

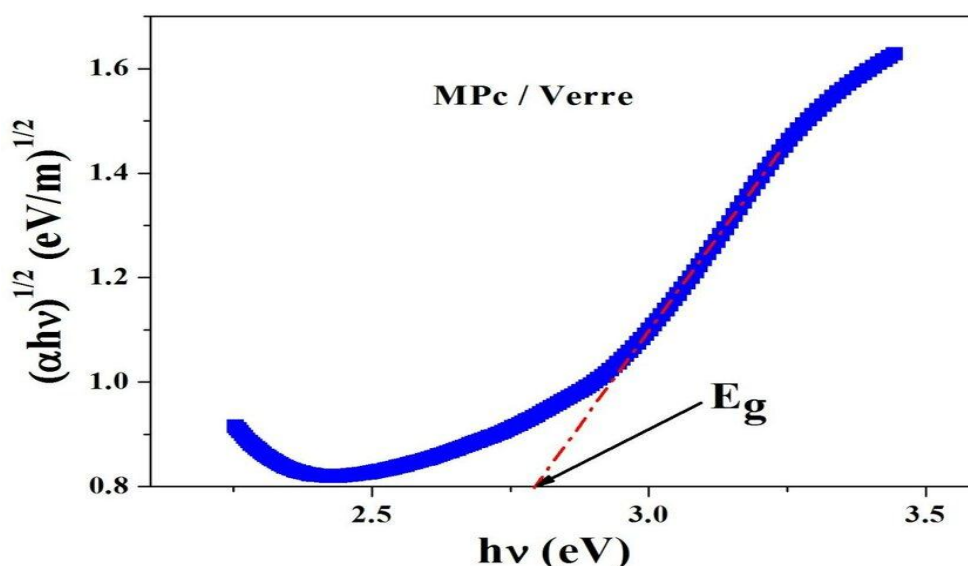


Fig. II-3 : Représentation de la méthode de détermination de l'énergie de gap.

II.2. Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (IRFT)

La spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier est une technique d'analyse non destructive utilisée pour identifier les groupes fonctionnels des molécules organiques mais également dans la caractérisation des matériaux inorganiques.

Son principe est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé dans la gamme de longueur d'onde ($2.5\mu\text{m} < \lambda < 50\mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec les dipôles des molécules constituant le matériau. Lorsque la fréquence du champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction crier peut engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons.

Nos échantillons sont analysés en utilisant un Spectromètre FTIR- Shimadzu 8400s.

II.3. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Brunauer, Emmet et Teller ont proposé une théorie de l'adsorption physique en 1938. Ils ont montré qu'il existe une relation entre la quantité du gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même. La relation entre ces différents paramètres est exprimée par l'équation suivante (équation (II.4)) :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \times \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots (II.4)$$

Avec :

- ✚ P : pression du gaz adsorbé ;
- ✚ P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure,
- ✚ V : volume du gaz adsorbé sur le substrat à la pression P ;
- ✚ V_m : volume du gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide en une monocouche.
- ✚ C : constante caractéristique du système gaz - solide étudié.

L'appareil utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est Quantachrome instrument piloté par le logiciel Nova Win.

II.5. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse non destructive, qui a présenté une large contribution à la recherche et au développement des matériaux (la corrosion, les propriétés diélectriques et l'influence de la composition sur la conductivité électrique des solides) [14]. Son principe est d'appliquer une tension sinusoïdale superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (Inversement, le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse est le potentiel). L'interprétation des courbes de la spectroscopie d'impédance se fait par la modélisation de La réponse du matériau en utilisant un circuit équivalent. Elle permet ainsi d'attribuer un phénomène physique à chaque élément de ce circuit.

III. Préparation des échantillons

III.1. Préparation des solutions salines

Nous avons utilisé les solutions salines pour produire des milieux avec un taux d'humidité contrôlé. Les solutions avec leurs RH (%) correspondants sont regroupées dans le tableau (II-3).

CHAPITRE II : PROCÉDES DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Tableau (II.2) : les différentes solutions salines et les taux d'humidité correspondants.

Solution saline	Gel de silice	MgCl ₂	MgNO ₃	NH ₄ NO ₃	NaCl	KCl	KNO ₃
HR(%)	10	30	42	54	65	75	85

III.2. Préparation des détecteurs

Une masse égale à 0.02g de la poudre de BiFe_{1-x}Mn_xO₃ (x=0, 0.1) mélangé à quelques gouttes du poly vinyl alcohol (PVA) est déposée sous forme d'une couche mince sur une structure interdigitée branchée à deux électrodes puis on va les sécher à 15°C pendant 1 heure.

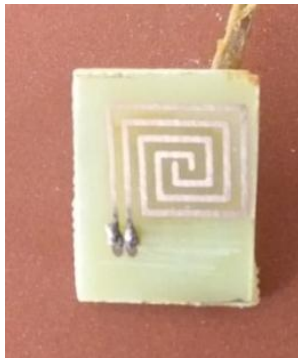


Fig. II.4 : Photographie des capteurs d'humidité avant et après le dépôt.

Le détecteur est ensuite placé dans la cellule de mesures contenant la solution saline. Cette cellule est connectée à un impédancemètre qui nous permet de prélever les valeurs de l'impédance électrique Z et de la capacité C_P en fonction du taux d'humidité mesuré à l'aide d'un thermohygromètre à des fréquences allant de 100Hz jusqu'à 1MHz.



Figure II.5 : Photographie du montage de mesure.

CHAPITRE III : RESULTATS DE DISCUSSION

Ce chapitre sera consacré à la présentation ainsi qu'à la discussion de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail.

I. Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier

Les spectres infrarouges IR ont été enregistrés en phase solide dans la région de nombre d'onde allant de 400 à 2400 cm^{-1} . La figure III.1 présente les spectres obtenus pour les nanoparticules de BiFeO_3 et celles de $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$. Ils révèlent la présence de bandes d'absorption dans l'intervalle de nombre d'onde [532cm^{-1} - 802cm^{-1}] qui peuvent être attribuées au mode de vibrations de valence de la liaison Fe-O caractéristique des groupes octaédriques FeO_6 dans la pérovskite. La bande vers 864cm^{-1} peut être associée à l'élongation symétrique des liaisons Bi-O dans la pyramide de BiO_3 . Quant à la bande enregistrée vers 2167cm^{-1} , elle correspond probablement à la liaison C=N de l'ion NO_3^- . Le spectre caractéristique de $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ montre une bande aux alentours de 1442cm^{-1} qui est probablement due aux liaisons C=C et C=O [56] et une bande vers 424cm^{-1} qui correspond à la liaison métal oxygène.

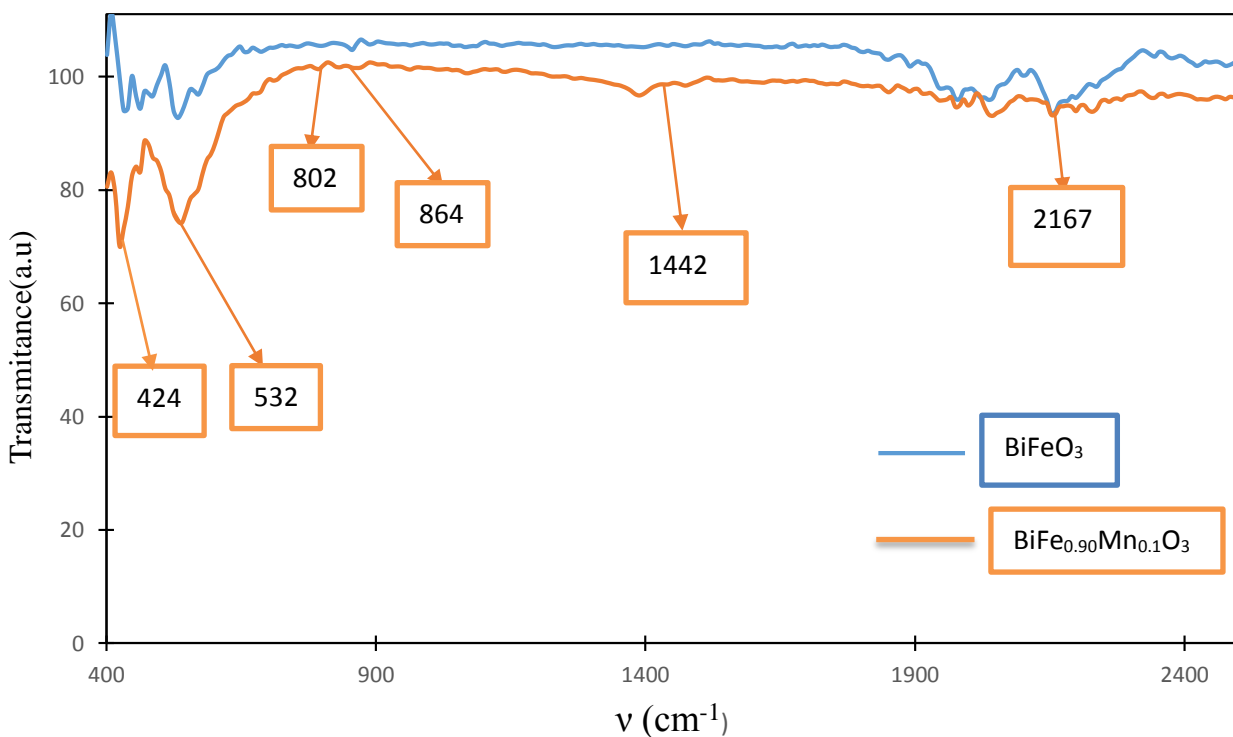


Figure. III.1. : Spectres IRTF de BiFeO_3 et de $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$.

CHAPITRE III : RESULTATS DE DISCUSSION

II. Caractérisation optique par spectroscopie UV-visible des poudres

Les spectres d'absorption UV-visible des poudres de BiFeO_3 et de $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ sont illustrés dans la figure (III.2). Les résultats montrent que les poudres absorbent les longueurs d'onde comprises entre 600 et 670 nm qui correspondent à la couleur rouge. On constate que le spectre de BiFeO_3 présente un maximum aux alentours de 654 nm, qui peut être attribué à la transition interbandes [41]. Le maximum du pic enregistré dans le cas de $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ montre un léger décalage vers les petites valeurs de longueurs d'onde (651 nm).

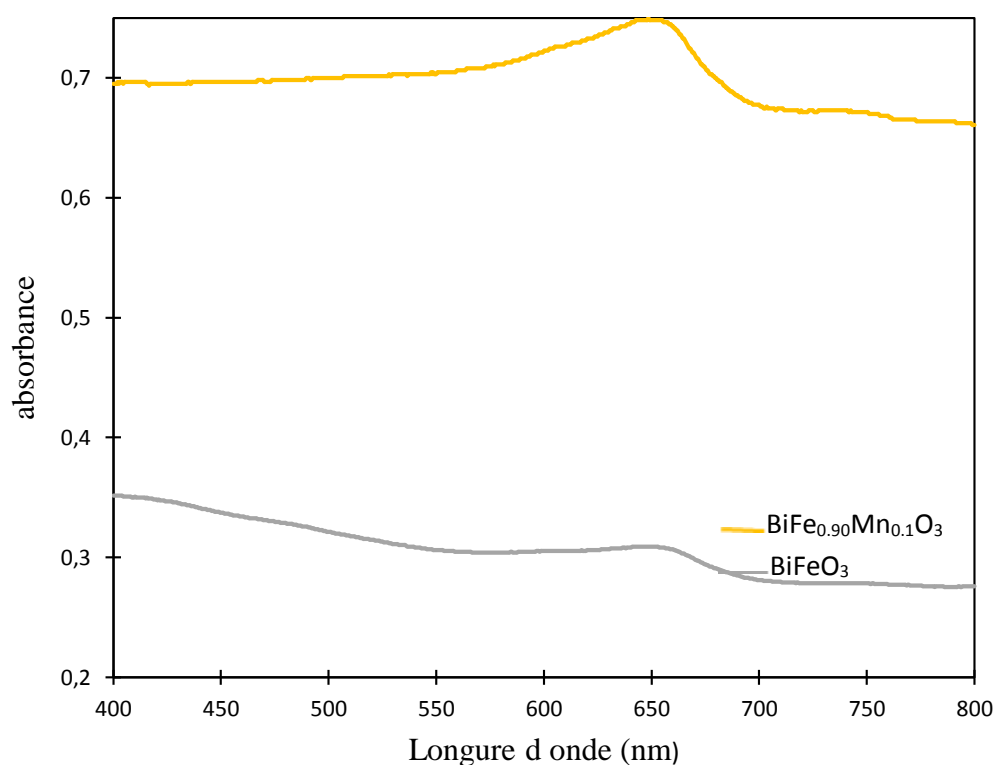


Figure III.2 : Les spectres d'absorption UV-visible des poudres de BiFeO_3 et $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$

II.1. Détermination de l'énergie de gap

Le tracé de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) (figure (III.3)) nous a permis de déterminer l'énergie du gap des nanoparticules de BiFeO_3 et de $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe

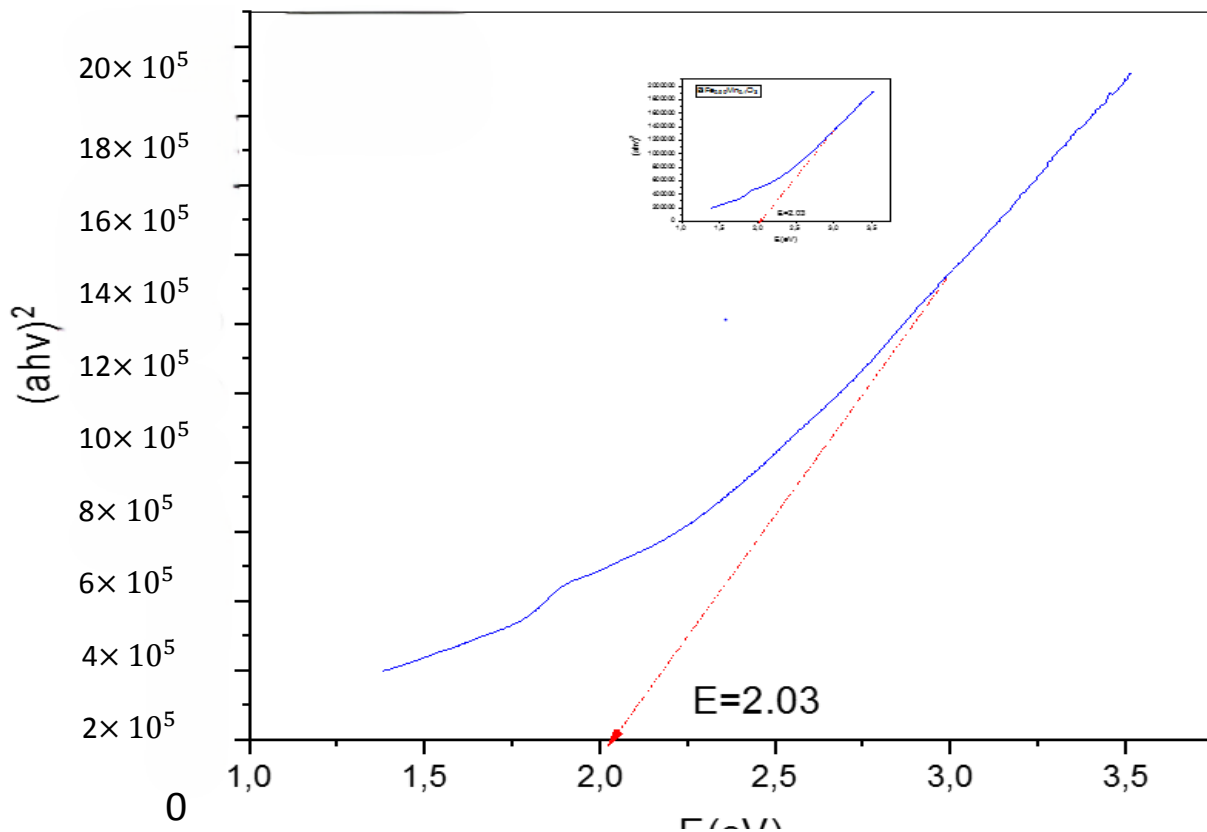


Figure III.3 : Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie (hv) BFO

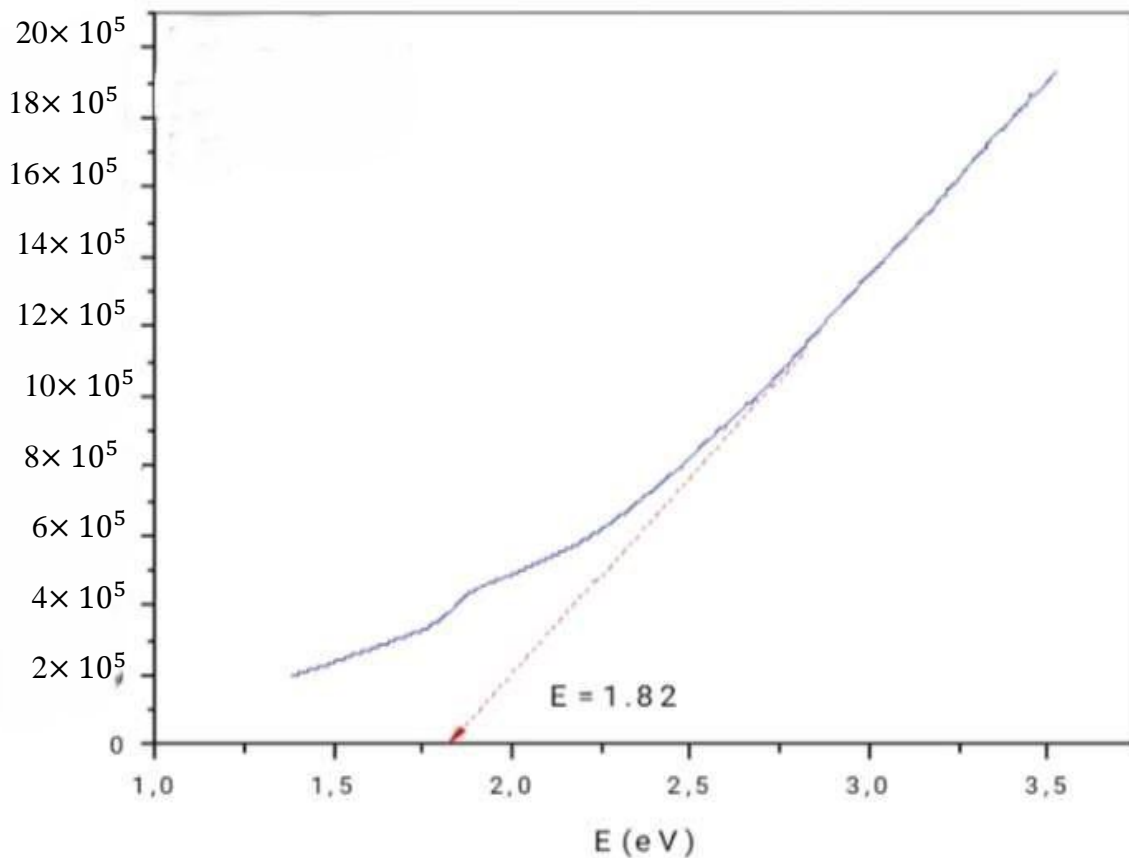


Figure III.4 : Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie (hv) BiFe 0.90Mn0.1O3.

Les résultats montrent que la valeur de l'énergie de la bande interdite de BiFeO_3 est de 1.8 eV ce qui est en accord avec la littérature. Cependant, elle est plus élevée dans le cas des nanoparticules dopées au manganèse, cette augmentation peut s'expliquer par la diminution de la taille des particules.

III. Mesure de la surface spécifique (BET)

Les mesures de la surface spécifiques des poudres ont été réalisées par la méthode BET. Les résultats montrent une surface spécifique de $13.166 \text{ m}^2/\text{g}$ pour $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ dopé, est 10 fois plus grande que celle de BiFeO_3 pure qui est de $1.524 \text{ m}^2/\text{g}$. ont conclue alors que l'ajout de Mn^{2+} dans la structure de BFO engent une augmentation de la surface spécifique de la poudre (BFO).

IV. Propriétés de détection de l'humidité des couches sensibles

IV.1. Variation de la capacité en fonction du taux d'humidité

IV.1.1. Effet de l'ajout de Mn^{2+}

La figure (III.4) représente une superposition des valeurs de la capacité des capteurs à base de BiFeO_3 et de $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ en fonction du taux d'humidité relative. Les résultats montrent que l'incorporation de Mn^{2+} dans la structure de BFO induit l'augmentation de la capacité électrique de ce dernier. Les résultats révèlent également que la capacité des couches sensibles augmente avec l'augmentation du taux d'humidité du milieu qui implique l'augmentation de la conductivité des deux capteurs.

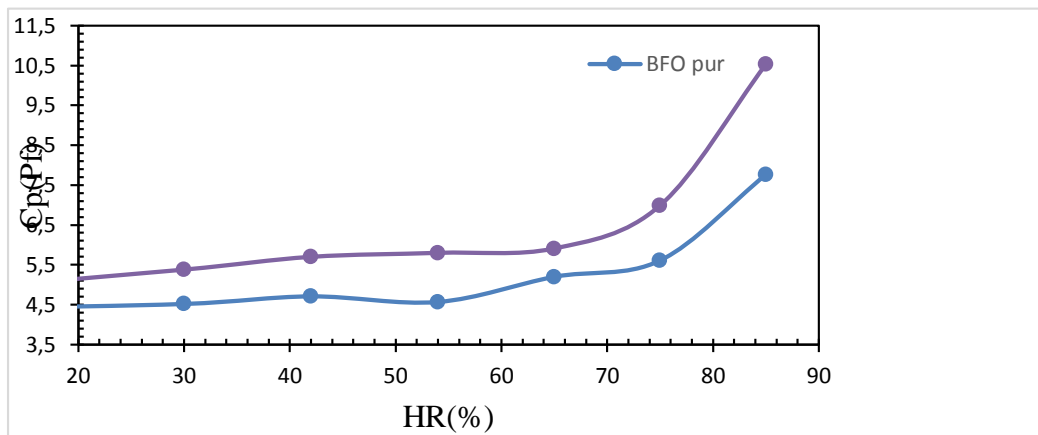


Figure (III.5) : variation de C_p en fonction du taux d'humidité pour les capteurs à base de BiFeO_3 et de $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ à 100 HZ.

VI.1.2. Effet de la fréquence

La variation de la capacité en fonction du taux d'humidité (HR) à différents fréquences (100 Hz, 1KHz, 10KHz et 100 KHz). Les résultats expérimentaux indiquent que la capacité augmente avec le taux d'humidité dans la zone des basses fréquences (100 Hz et 1 KHz.) Cependant, pour les hautes fréquences (10 KHZ et 100 KHZ), la capacité varie faiblement avec le taux d'humidité. Ce comportement est probablement dû à la polarisation des molécules d'eaux adsorbées sur les couches sensibles qui suivent la direction de champ électrique aux bases fréquences, par contre pour les hautes fréquences, la variation de la capacité est totalement indépendante du taux d'humidité, car pour les hautes fréquences la direction du champ électrique change rapidement, par conséquent la polarisation des molécules d'eau ne peut pas rattraper sa direction [42].

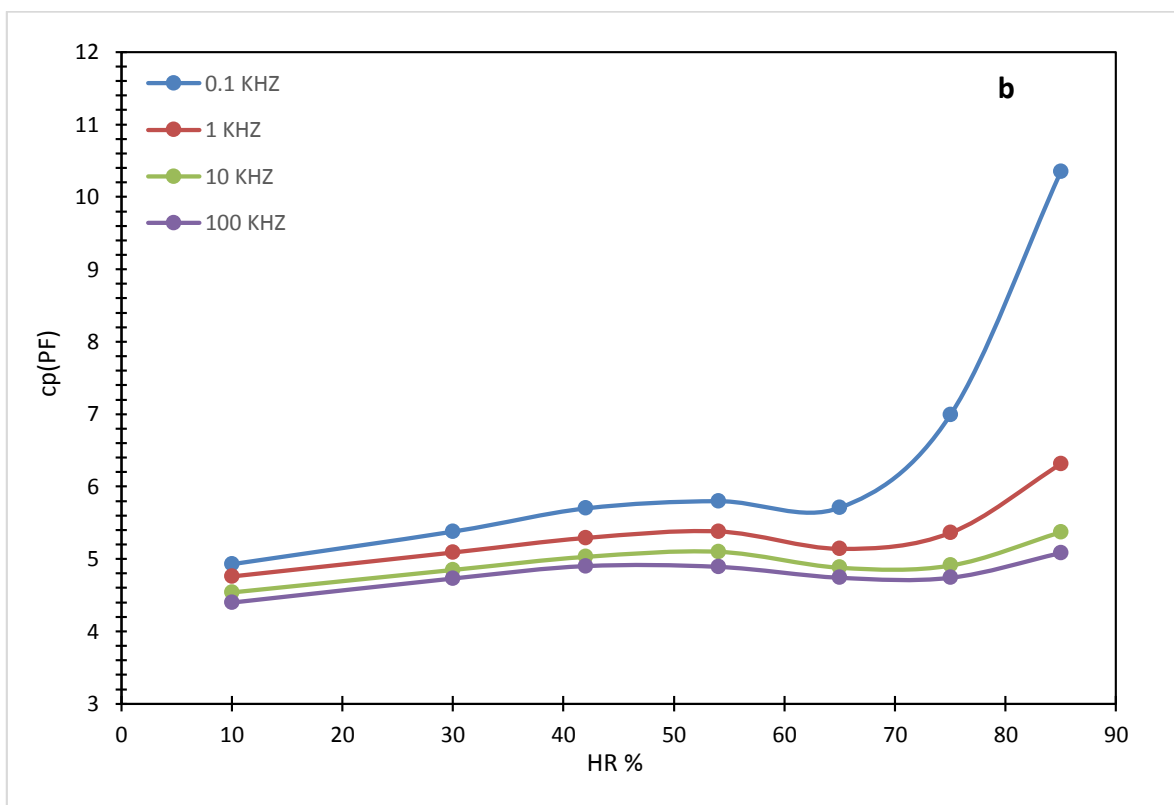
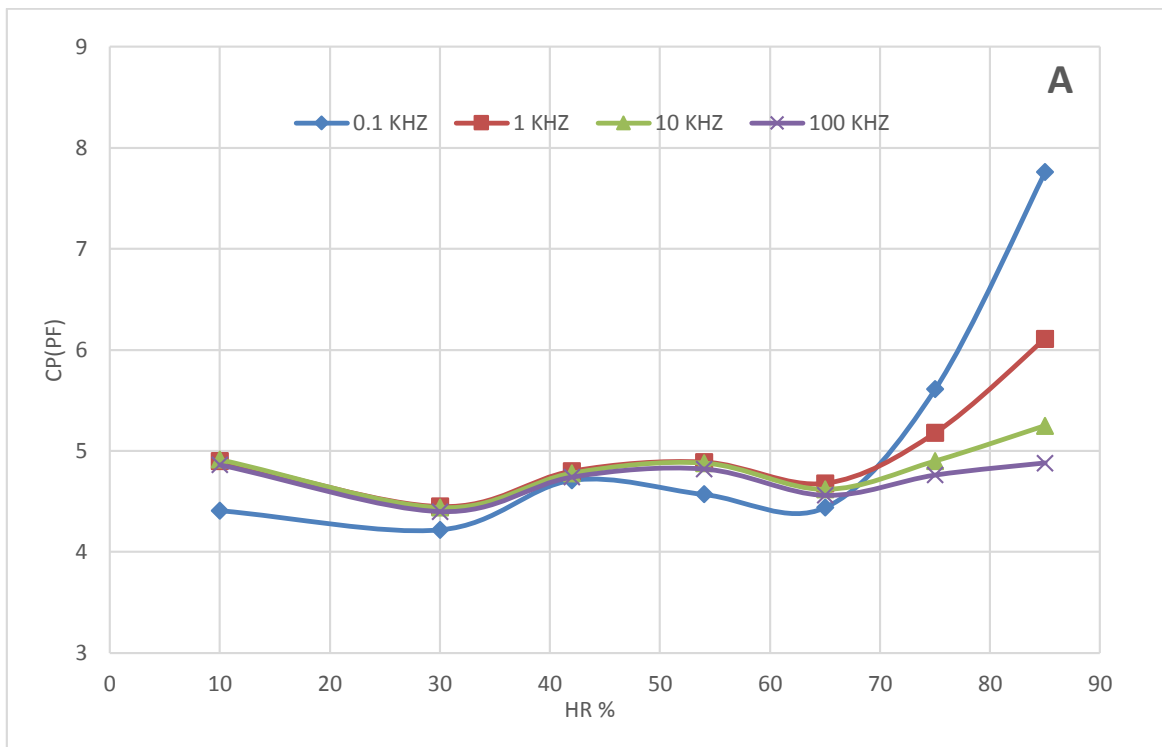


Figure (III.6) : (figure a et b) variation de la capacité en fonction du taux d'humidité pour BiFeO_3 et $\text{BiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ à différentes fréquences.

IV.2. Sensibilité en fonction du taux d'humidité

La sensibilité d'un capteur dépend beaucoup plus de la morphologie de la couche de détection et de la géométrie des électrodes, elle est calculée à l'aide de l'équation suivante (équation III-1)

$$S(\%) = \left(\frac{C_{P_x} - C_{P_{10}}}{C_{P_{10}}} \right) * 100 \dots\dots\dots(III-1)$$

Où

- C_x : c'est la capacité au niveau x d'humidité relative ;
- C_{10} : c'est la capacité au niveau d'humidité 10%.

Les résultats sont illustrés par la figure (III-6). Elle montre que la sensibilité augmente avec l'augmentation du taux d'humidité relative pour les deux capteurs, cette augmentation commence pour les deux capteurs à partir de 65% de HR. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface des capteurs.

Les résultats montrent que l'ajoute de Mn^{2+} améliore la sensibilité du capteur. Ce comportement peut être attribuer à l'augmentation de la surface spécifique des nanoparticules de BFO qui produit en effet plus de sites d'adsorption des molécules de vapeur d'eau.

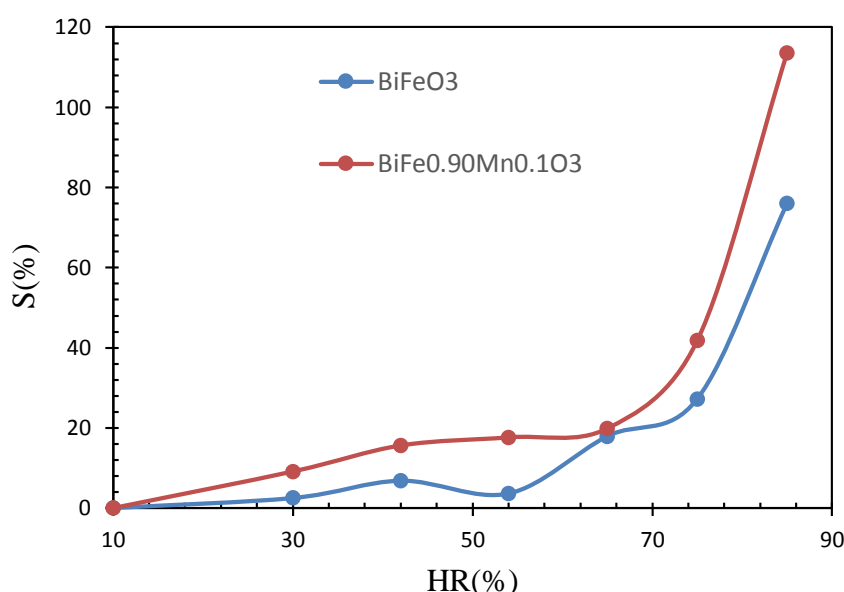


Figure (III.7) : Evolution de la sensibilité en fonction du taux d'humidité (%) des capteurs à base de BiFeO₃ et de BiFe_{0.90}Mn_{0.10}O₃ à 100 HZ.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif mené au cours de ce travail est l'étude des propriétés de détection d'humidité des couches sensibles à base de BiFeO_3 et $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$. Les différentes nanoparticules ont été synthétisées par la méthode sol-gel.

Au cours de la première partie nous avons procédé à la caractérisation des matériaux synthétisés par la spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR), la méthode BET, et la spectroscopie UV-visible.

Dans la deuxième partie nous avons étudié les propriétés électriques de nos capteurs en mesurant à température ambiante la variation de leur capacité électrique en fonction du taux d'humidité (10-85%) à différentes fréquences (100 Hz-100 kHz).

Les résultats des analyses UV-Visible, ont montré la présence d'un pic d'absorption à 651 nm dans le cas de BFO. Ce pic a observé un léger décalage vers des valeurs de longueurs d'onde plus petites en présence de l'ion dopant Mn^{2+} . Le tracé de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) nous a permis de déterminer l'énergie du gap des nanoparticules de BiFeO_3 et de $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$. Les résultats ont montré que la valeur de l'énergie de la bande interdite de BiFeO_3 est de 1.8 eV, qui passe à 2,08 eV dans le BFO dopé au manganèse.

La caractérisation par la spectroscopie FTIR de BiFeO_3 et $\text{BiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ a montré la présence de plusieurs bandes d'absorptions. Nous avons enregistré l'apparition des bandes entre 532 cm^{-1} et 802 cm^{-1} qui sont attribuées aux modes de vibration de valence de la liaison Fe-O caractéristiques des groupes octaédriques FeO_6 dans la pérovskite, la bande vers 846 cm^{-1} peut être associée à l'élongation symétrique des liaisons Bi-O dans la pyramide de BiO_3 .

La mesure de la surface spécifique par la méthode BET, a montré que l'échantillon dopé au manganèse développe une surface spécifique plus grande que celle de BiFeO_3 pur.

Dans la deuxième partie nous avons étudié le comportement diélectrique de nos matériaux BiFeO_3 et $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ vis-à-vis de l'humidité. Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans une gamme de fréquence comprise entre 100 Hz et 100 kHz pour différents taux d'humidité (10% à 85%).

L'étude de l'effet de l'ajout des ions Mn^{2+} a montré que les valeurs de la capacité électrique augmentent avec le dopage au Mn^{2+} .

Les résultats expérimentaux ont indiqué que la capacité augmente avec le taux d'humidité dans la zone des basses fréquences, cependant, pour les hautes fréquences, la capacité varie faiblement avec le taux d'humidité.

En termes de sensibilité, l'ajout de Mn^{2+} à améliore la sensibilité du capteur à base de $BiFeO_3$, elle passe de 75% pour le capteur d'humidité à base de BFO pour atteindre 113 % pour le $BiFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

Références

1. G. Catalan et al., « Physics and applications of bismuth ferrite », *Adv. Mater.*, 21 (2009) 2463-2485.
2. W. Ji et al., « Epitaxial ferroelectric BiFeO₃ thin films for unassisted photocatalytic water splitting », *Appl. Phys. Lett.*, 103 (2013) 062901.
3. B.F. Gao et al., « Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO₃ nanoparticles », *Adv. Mater.*, 19 (2007) 2889–2892.
4. S. Li et al., « Controlled fabrication of BiFeO₃ uniform microcrystals and their magnetic and photocatalytic behaviors », *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 2903–2908.
5. I. Grinberg et al., « Perovskite oxides for visible light absorbing ferroelectric and photovoltaic materials », *Nature*, 503 (2013) 509–512.
6. R. Das et al., « Effect of quantum confinement on optical and magnetic properties of Pr-Cr-codoped bismuth ferrite nanowires », *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 20209–20216.
7. B.D. Kan et al., « Universal behavior and electric-field-induced structural transition in rare earth substituted BiFeO₃ », *Adv. Funct. Mater.*, 20 (2010) 1108-1115.
8. S. Mohan et al., « Nanostructured Bi(1-x)Gd(x)FeO₃- a multiferroic photocatalyst on its sunlight driven photocatalytic activity », *RSC Adv.*, 4 (2014) 16871–16878.
9. N. Zhang et al., « Enhanced visible light, photocatalytic activity of Gd-doped BiFeO₃ nanoparticles and mechanism insight », *SCI. Rep.*, 6 (2016) 26467.
10. Mebrakia Intissaret et Gueddoudj Fatima, « Elaboration et caractérisation d'un capteur d'humidité à base d'un polymère hygroscopique », mémoire de master, Université de Mohamed El Bachir El Ibrahimi, wilaya de Bordj Bouarréridj (2023).
11. H. Adam, S. Glab, F. Ingman, F. Folke, « Chemical sensors: definitions and classification », *Pure and Applied Chemistry*, 63 (1991) 1247-1250.
12. A. Bellel, B. Meriam, « Etude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couches minces », Thèse de doctorat (2017).
13. S. Chaoui, « Elaboration et caractérisation de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale », Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas-Sétif (2018).
14. A. Vijayan et al., « Optical fibre based humidity sensor using Copolyaniline clad », *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129 (2008) 106-112.
15. Mouzarine Thanina, « Caractérisation des propriétés électriques et diélectriques d'un composé à base de BiFeO₃ », mémoire de master, Université de Mouloud Mammeri (2018).
16. W. Ludurczak, « A resistive-type humidity sensor based on cross-linked polyelectrolyte prepared by UV irradiation », *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135 (2009) 581-586.
17. C. Boukaous, « Etude et caractérisation des nanomatériaux à base de ZnO pour l'analyse d'humidité », Thèse de doctorat, Université de Constantine I (2014).
18. Abdelhakim Benaïcha, « Synthèse et propriétés des oxydes LaFe_{1-x}Cu_xO₃ », Thèse de doctorat, Université Mohammed Khider Biskra (2018).
19. Yakoubi Roumaïssa et Mehennef Nour Djihane, « Effet de dopage dans la synthèse des composés pour pile à combustible caractérisé par diffraction des rayons X, Microscope électronique à balayage (MEB) et EDAX », Université de Jijel (2021).

20. M. Addou Oussama, « Investigation des propriétés électroniques et semi-métalliques ferromagnétiques du composé pérovskite SrCrO₃ », mémoire de master, Université de Saïda (2021).
21. Gheraba Kawther, Abbes Wafa, « Formation de la phase pérovskite des céramiques multiferroïques à base de BiFeO₃-BaTiO₃ », mémoire de master, Université de Guelma (2019).
22. S. Quignon, « Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb », Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis (2013).
23. J. Wang et al., « Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures », Article Scientifique (2013).
24. F. Zavaliche et al., « Multiferroic BiFeO₃ films: Domain structure and polarization dynamics », *Journal of Phase Transitions*, 79 (2006) 991.
25. P. Royen et al., « Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von bis Eisenoxyd », *Angewandte Chemie*, 69 (1957) 779.
26. E.M. Vogel et al., « *Journal of the American Ceramic Society* », *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 31-33 (1977).
27. K.S. Chan et al., « *Applied Catalysis, A: General* », *Appl. Catal. A: Gen.*, 107 (1994) 201-227.
28. Mouzarine Thanina, « Caractérisation des propriétés électriques et diélectriques d'un composé à base de BiFeO₃ », mémoire de master, Université de Mouloud Mammeri (2018).
29. Khelifi Tassadit, « Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de Bi_{1-x}Al_xFeO₃. Application : capteur d'humidité », mémoire de master, Université de Mouloud Mammeri (2017).
30. Y. Cao et al., « Low-heating solid-state synthesis and excellent gas-sensing properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles », *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176 (2013) 618-624.
31. K.J. Sreeram et al., « Template synthesis of highly crystalline and monodisperse iron oxide pigments of nanosize », *Mater. Res. Bull.*, 41 (2006) 1875-1888.
32. Dengxin Li et al., « Preparation of nano-iron oxide red pigment powders by use of cyanided tailings », *J. Hazardous Materials*, 155 (2008) 369-377.
33. A. Collomb et al., « Synthèse de quelques oxydes mixtes de type A₆+B₂₃+O₆ en milieu hydrothermal sous très haute pression », *J. Solid State Chem.*, 23 (1978) 315-319.
34. G. Poncelet et al., « Preparation of Catalysts III », *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 13 (1983) 1-XXX.
35. R.E. Riman et al., « Hydrothermal crystallization of ceramics », *Annales de Chimie Science de Matériaux*, 27 (2002) 15-36.
36. S. Saitzek, « Systèmes multifonctionnels de matériaux à base d'oxydes de cérium ou vanadium : capteur gaz ou émetteurs IR », Thèse de doctorat, Université Sud Toulon-Var (2005).
37. C. Shi et al., « The magnetic properties of Bi_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.81}M_{0.09}Ti_{0.1}O₃ solid solutions (M = Co, Mn, Sc, Al) », *Mater. Res. Bull.*, 46 (2008) 1848-1852.

38. Z. Quan et al., « Surface chemical bonding states and ferroelectricity of Ce-doped BiFeO₃ thin films prepared by sol–gel process », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 48 (2008) 261-266.
39. F.G. Garcia et al., « Lanthanum-doped BiFeO₃ powders: syntheses and characterization », *J. Alloys Compounds*, 501 (2010) 25-29.
40. M. Bibes et al., « Towards a magnetoelectric memory », *Nat. Mater.*, 7 (2008) 425-426.
41. S. Clark et al., « Band gap and Schottky barrier heights of multiferroic BiFeO₃ », *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 132903.
42. S. Basu et al., « Photoconductivity in BiFeO₃ thin films », *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 091905.

TABLE DES MATIERES

<i>Remerciements</i>	1
Liste des figures.....	1
Liste des tableaux.....	1
INTRODUCTION GENERALE	2
CHAPITRE I : NOTIONS BIBLIOGRAPHIQUES	0
I.1. Généralités sur les capteurs	5
I.1.1. Définition	5
I.1.2. Principe de fonctionnement d'un capteur	5
I.1.3. Caractéristiques d'un capteur.....	5
I.2. Généralités sur l'humidité et les capteurs d'humidité	6
I.2.1. Définition de l'humidité.....	6
I.2.2. Définition d'un capteur d'humidité et son principe de fonctionnement	7
I.3. Classification des capteurs d'humidité	7
a- Capteurs capacitifs	7
b- Capteurs résistifs	7
c- Capteurs hygrométriques	8
d- Capteurs optiques.....	8
I.4. Généralités sur l'adsorption gaz/solide	8
I.4.1 Définition	8
I.4.2. Types d'adsorption	8
II. Généralités sur les oxydes mixtes	9
II.1. Pérovskites	9
II.2. Les types de pérovskite	10
II.3. Pérovskite de ferrite de bismuth BiFeO ₃ (BFO).....	10
II.4. Nanostructures de BFO dopées	1
III. Energie de gap	16
III.1. Définition de l'énergie de gap.....	16
III.2. L'effet de dopage sur l'énergie de gap.....	16
CHAPITRE II	1
PROCEDES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE.....	1
CARACTERISATION	1
I. Protocole de synthèse	19
I.1. Synthèse des nanoparticules de BiFeO ₃ (BFO).....	19

I.2. Préparation des nanoparticules de $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	20
II. Techniques de caractérisation	20
II.1. Spectrophotométrie UV-Visible	20
II.2. Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (IRFT)	2
II.3. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET	2
II.5. Spectroscopie d'impédance	24
III. Préparation des échantillons	24
III.1. Préparation des solutions salines	24
III.2. Préparation des détecteurs	2
CHAPITRE III : RESULTATS DE DISCUSSION	2
I. Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier	26
II. Caractérisation optique par spectroscopie UV-visible des poudres	1
II.1. Détermination de l'énergie de gap	1
III. Mesure de la surface spécifique (BET)	28
IV. Propriétés de détection de l'humidité des couches sensibles	28
IV.1. Variation de la capacité en fonction du taux d'humidité	28
IV.2. Sensibilité en fonction du taux d'humidité	33
CONCLUSION GENERALE	34
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	34