



Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite

Khalid Ouzaouit

► To cite this version:

Khalid Ouzaouit. Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite. Mécanique [physics.med-ph]. Université du Sud Toulon Var, 2007. Français. <NNT : >. <tel-00257241>

HAL Id: tel-00257241

<https://theses.hal.science/tel-00257241v1>

Submitted on 18 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de

l'Université du Sud Toulon Var

en co-tutelle avec l'Université Ibn Zohr d'Agadir

Discipline : Chimie

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Khalid OUZAOUT

**Matériaux bi-fonctionnels
pour applications catalytiques et piézoélectriques,
à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite**

Soutenue le mardi 23 Octobre 2007 à La Garde, devant la commission d'examen :

Rapporteurs :

Monsieur Mohamed ELAATMANI, Professeur, Université Caddi-Ayyad, Marrakech

Monsieur Bernard LEGENDRE, Professeur, Université Paris-Sud, Paris

Examineurs :

Monsieur Abdeljalil BENLHACHEMI , Professeur, Université Ibn Zohr, Agadir

Madame Houria BENYAICH, Professeur, Université Ibn Zohr, Agadir

Monsieur Jean-Raymond GAVARRI, Professeur, Université du Sud Toulon Var, La Garde

Madame Sylvie VILLAIN, Maître de Conférences, Université du Sud Toulon Var, La Garde

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des matériaux et microélectronique de Provence (L2MP) à l'université du Sud de Toulon et Var en collaboration avec le laboratoire matériaux et environnement (LME) de l'université Ibn Zohr d'Agadir. Je remercie ces deux organismes pour tous ce qu'ils ont eu m'apporter lors de ces quatre années de thèse.

Je remercie sincèrement monsieur le professeur JEAN – RAYMOND GAVARRI, directeur du laboratoire (L2MP) de m'avoir confié un sujet de recherche aussi passionnant. Sa disponibilité et ses idées lumineuses m'ont permis d'apprendre énormément à ses côtés. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de mes études de troisième cycle et de doctorat. Je lui serais reconnaissant pour la grande passion de recherche qu'il m'a communiqué. Par la suite, son attention et ses conseils m'ont toujours été précieux.

Je remercie également le professeur Madame HOURIA BENYAICH, directrice du laboratoire (LME) d'avoir consenti à co- diriger cette thèse, je la remercie également pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire, je la remercie abondamment pour ses qualités scientifiques et humaines, ses conseils et son aide efficace.

Je remercie vivement le professeur Monsieur ABDELJALIL BENLHACHEMI, professeur à l'université IBN ZOHR d'Agadir, pour l'intérêt qu'il n'a cessé d'apporter à ce travail, pour ses conseils, ses idées souvent originales, l'aide qu'il m'a apportée et sa disponibilité quotidienne. Par ses qualités humaines, et enfin par le grand honneur qu'il m'a fait d'avoir accepter de participer à juger ce travail. Je tiens particulièrement lui faire part de toute mon admiration.

Que monsieur BERNARD LEGENDRE, Directeur du laboratoire de chimie physique, minérale et bioinorganique, professeur à l'université Paris – Sud, trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance pour le temps qu'il a consacré à cette étude. Ses remarques me furent très utiles.

Je suis extrêmement honoré que monsieur le professeur ELAATMANI MOHAMED professeur à l'université CADDI – AYYAD de Marrakech, ait accepté d'être rapporteur de ce travail, je le remercie sincèrement pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail ainsi que pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigué.

Que MADME SYLVIE VILLAIN, maître de conférences à l'université du Sud de toulon et Var, reçoive ici l'expression de ma sincère sympathie pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour l'accueil amical qu'elle m'a toujours accordé lors des compagnes de mesures électriques, ses grandes connaissances en microscopie électronique à balayage et élaboration des couches minces et sa constante bonne humeur n'ont fait qu'accroître l'intérêt que je portais aux expériences que nous avons réalisé.

Je voudrais remercier aussi toutes les personnes qui m'ont aidé dans ce travail, plus particulièrement J.A.MUSSO, M.A.FREMY, J.P.DALLAS, C.MULLER, M. CHRISTIAN, M.MANSOURI, ainsi que l'ensemble des membres du laboratoire (L2MP) à l'université du sud de Toulon et Var et les membres du laboratoire (LME) à l'université IBN ZOHR d'Agadir.

Rien au monde ne pourrait substituer cette relation sacrée entre fils et parents : C'est une véritable symbiose affective tellement forte et solide que je ne saurai la traduire par des mots. Ce travail qui vous est dédié, mes chers parents, n'est que le fruit de vos efforts continus, de vos grands sacrifices et de vos peines. Que Dieu le tout puissant, vous protège et vous assure une bonne santé et longue vie.



Sommaire

<i>Introduction</i>	1
Chapitre I: Études bibliographiques	5
I. Généralités.	
1. La pollution atmosphérique	6
2. Les principaux gaz polluants	7
3. Les différents types de capteurs	11
4. Les comportements originaires des nanomatériaux	11
5. Evolution du paramètre de maille avec la taille des grains	12
6. L'effet de la taille sur l'activité catalytique	12
II. L'oxyde de cérium CeO_2	
1. Propriétés structurales, physiques et chimiques de la cérine pure et dopée	14
2. Le comportement non stœchiométrique du CeO_2	16
3. Le CeO_2 , composant fondamental de la (TWC)	17
4. Autres applications potentielles de la cérine	18
5. Méthodes d'élaboration de la cérine nanométrique	20
III. Le cérate de Baryum BaCeO_3	
1. Introduction	21
2. Propriétés structurales	21
3. Propriétés du BaCeO_3	23
4. Généralités sur la conduction protonique	24
5. Mécanisme de la conduction protonique dans les composés à base du BaCeO_3	25
6. Domaines d'applications des matériaux à base du BaCeO_3	26
7. Elaboration du BaCeO_3	26
IV. La Langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	
1. Introduction	28
2. Le choix du matériau	29
3. Propriétés de la langasite	29
4. Domaines d'applications de la langasite	31
5. Elaboration et diagramme de phase de la langasite	33
V. Oxyde de lanthane et hydroxycarbonates.	
Généralités	35
VI. Généralités sur les méthodes de synthèse	
1. Introduction	36
2. La co-précipitation	36
3. Le procédé sol-gel	37
4. Elaboration des couches minces par centrifugation (Spin – coating)	38
Chapitre II : Techniques de caractérisation	
1. La diffraction des rayons X	50
2. Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermo - Gravimétrique (ATG)	54
3. Analyse Granulométrique	55
4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	57
5. Analyse microstructurale	57
6. Spectroscopie d'impédance électrique	61

Chapitre III, Partie1 : Élaboration et étude des matériaux nanométriques à base du CeO₂

1. Introduction	71
2. Synthèse de la Cérine nanométrique pure	71
2.1. Le procédé sol-gel	71
2.2. Optimisation de la synthèse de la cérine pure à partir des acétates par Sol-gel	74
2.3. Rôle du mode de synthèse	76
2.4. Rôle de la température de calcination	78
2.5. Influence de l'atmosphère du traitement thermique	81
2.6. Rôle de la durée de calcination	82
3. Etude des systèmes CeO ₂ - MnO _x	83
4. Tests catalytiques sur les matériaux à base de la cérine	89
5. Conclusion	91

Chapitre III, Partie 2 : Les cérates de Baryum

1. Introduction	94
2. Synthèse du BaCeO ₃ par voie sol - gel	94
3. Analyse de la décomposition thermique du précurseur	95
4. Etude structurale	97
5. Caractérisation micro – structurale de la poudre du BaCeO ₃	102
6. Analyse X	104
7. Analyse granulométrique du BaCeO ₃	104
8. Etude des propriétés électriques du BaCeO ₃	106
9. Etude des propriétés catalytiques du BaCeO ₃	110
10. Dopage du BaCeO ₃ par le Néodyme	117
11. Conclusion	128

Chapitre IV : Matériaux catalytiques évolutifs : Le système oxyde de lanthane/ hydroxycarbonates. Poudres et couches minces.

1. Synthèse d'oxyde de lanthane La ₂ O ₃ (Poudre et couche mince)	131
1.1. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle	133
1.2. Caractérisation par diffraction de rayons X	134
1.3. Paramètres cristallins	135
2. Etude des couches minces : Etude de l'effet de la température de recuit	135
2.1. Etude du film A	136
2.2. Etude du film B	138
3. Analyses microstructurales	140
3.1. Microscopie électronique à balayage	140
3.2. Analyse EDX	141
4. Décomposition thermique de la phase oxyde de lanthane « hydraté et carbonaté ».	142
4.1. Spectroscopie Infrarouge	142
4.2. Spectrométrie d'Impédance Électrique (SIE).	144
5. Conclusion	146

Chapitre V : Matériaux supports piézoélectriques : Langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ et premières bicouches Langasite/oxyde de lanthane.

1. Elaboration de la langasite par réaction solide – solide	149
2. Modes de synthèses	149
3. Caractérisation des échantillons et proposition du mécanisme réactionnel de la synthèse	156
3.1. Mode 1 de synthèse	156
3.2. Mode 2 de synthèse	157
3.2.1. Affinement structural	160
3.2.2. Microstructure et porosité	162
3.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)	165
3.2.4. Etude de la conductivité électrique de la langasite polycristalline	167
4. Elaboration de la couche mince de la langasite	169
4.1. Mode de synthèse	169
4.2. Caractérisation par diffraction de rayons X	171
4.3. Élaboration et Étude de la couche mince de langasite	172
4.3.1. Élaboration.	172
4.3.2. Caractérisation par (DRX)	173
4.3.3. Analyses microstructurales	176
4.4. Conclusion.	179
5. Élaboration et Étude du système double couche La_2O_3 /Langasite sur substrat de silicium.	176
5.1. Double couche	176
5.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	177
6. Conclusion	180
<i>Conclusion générale</i>	182

Introduction



Dans le cadre général de la protection de l'environnement, le développement de nouveaux concepts de détection de gaz polluants est l'une des solutions envisagées pour prévenir des risques encourus par les populations. Dans cette optique, il est aussi possible d'améliorer les systèmes de détection existants en introduisant de nouveaux matériaux au sein de technologies industrielles déjà existantes. C'est la raison pour laquelle la science des « capteurs » a pris ces dernières années un essor exceptionnel, au niveau de la recherche fondamentale mais aussi technologique. Les technologies « capteurs et microcapteurs » doivent aujourd'hui répondre à des demandes croissantes dans le domaine de la miniaturisation des dispositifs, ce qui induit une recherche accentuée vers les matériaux nanostructurés, et leurs assemblages dans des systèmes miniaturisés.

L'objectif de ce travail est la mise en œuvre de nouveaux systèmes de matériaux susceptibles d'interagir de manière sélective avec certains gaz, toxiques ou non, et d'être à terme insérés dans des dispositifs de capteurs et multicapteurs miniaturisés de gaz. De

nombreux systèmes de matériaux sensibles, permettant de détecter des gaz de type CH_4 , CO , NO_x , SO_x existent déjà et le principe de détection repose sur plusieurs effets : réaction catalytique ou variation de conduction [1, 2]. Nous nous intéressons ici aux systèmes couplés de matériaux catalytiques et de matériaux piézoélectriques : les premiers subissent l'action catalytique (chimique), les seconds répondent aux sollicitations de surface par des variations de fréquences de résonance. Mais pour coupler ces matériaux catalytiques et piézoélectriques, il est nécessaire de résoudre divers problèmes : réaliser des couches minces compatibles entre elles sur un plan structural et de cohésion, associer des matériaux résistant aux hautes températures pour que les effets catalytiques soient optimaux à haute température, tout en préservant la propriété piézoélectrique. En d'autres termes, la température de Curie de la phase piézoélectrique doit être largement supérieure à la température de catalyse optimale du matériau catalytique.

Deux types de matériaux catalytiques ont ainsi été étudiés :

- Le dioxyde de cérium CeO_2 , réactif à CH_4 et CO [3,4].
- Le cérate de baryum BaCeO_3 , réactif en présence d'éthylène et de CO_2 [5,6].

Une autre approche a été abordée à partir de l'oxyde de lanthane, catalyseur connu pour sa capacité de convertir le méthane en CO et H_2 : les phases hydratées ou carbonatées issues de l'oxyde de lanthane La_2O_3 pourraient être utilisées pour la détection de mélanges CH_4 , CO_2 , H_2O , au travers notamment d'un pilotage de la température d'usage du capteur.

Parmi les matériaux piézoélectriques capables de garder leur piézoélectricité à des températures élevées (supérieures à 600°C), la langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS) est apparue comme étant une phase très intéressante pour être utilisée dans des systèmes couplés à haute température. Cet oxyde garde ses propriétés piézoélectriques pratiquement jusqu'à son point de fusion (1470°C), et des utilisations industrielles existent déjà : filtres dans le domaine de télécommunication, capteurs à ondes acoustiques, microbalances [7,8].

Ce mémoire se compose ainsi de cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous abordons une revue générale de l'état de l'art : quelques aspects relatifs aux matériaux à l'échelle nanométrique, ainsi que les propriétés physico-chimiques des différents matériaux abordés dans cette étude, seront présentés.

Dans le chapitre II, une description des méthodes et techniques expérimentales utilisées dans notre étude est proposée.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude propriétés structurales, électriques et catalytiques des matériaux actifs, essentiellement des systèmes à base d'oxydes CeO_2 et BaCeO_3 .

Dans le chapitre IV, nous développons un nouveau concept concernant des matériaux catalytiques, évolutifs, constitués d'oxydes de lanthane, de carbonates ou d'hydroxycarbonates.

Le chapitre V est quand à lui consacré à l'étude de matériaux supports piézoélectriques et de premiers assemblages de bicouches langasite - oxyde de lanthane.

En conclusion, nous ouvrons un certain nombre de perspectives sur les assemblages de bi -matériaux catalytiques piézoélectriques, pouvant entrer en jeu dans des applications de type détection par ondes acoustiques.

Références

- [1] J.R.Salgado, thèse de l'université Joseph Fourier Grenoble I (**2001**).
- [2] H.Meixner, U.Lampe, Sensors and Actuators B33 (**1996**) 198 – 202.
- [3] S. Saitzek, S. Villain, J-R Gavarri, Trans Tech Publications, Materials Science forum, Vol. 513 (**2006**) 1-14.
- [4] L.Aneflous, J.Musso, S.Villain, J.R.Gavarri, H.Benyaich, Journal of Solid State Chemistry 177 (**2004**) 856 -865.
- [5] J.Wu, R.A.Davies, M.S.Islam, S.M.Haile, Chem.Mater. 17 (**2005**) 846 – 851.
- [6] H.Takashi, H.Iwahara, Sensors and Actuators 13 (**1993**) 483 – 485.
- [7] J.Wang, X.Yin, R.Han, S.Zhang, H.Kong, H.Zhang, M.Jiang, Optical Materials 23 (**2003**) 393 – 397.
- [8] H.Seh, H.L.Tuller, H.Fritze, Sensors and Actuators B 93 (**2003**) 169 – 174.

Chapitre I :
Etudes bibliographiques



Introduction

Dans le cadre du problème général de la protection et de l'assainissement du milieu naturel, la lutte contre la pollution de l'atmosphère et des eaux vient désormais au premier plan des urgences. En effet, la santé et la validité de la quasi-totalité des composants du milieu naturel dépendent en premier lieu de la qualité du milieu aérien et aquatique : il est donc naturel de considérer, comme l'une des tâches les plus importantes des chercheurs et des industriels, la mise en place systématique de mesures d'antipollution efficaces et économiquement rentables. En effet, les capteurs de gaz présentent une réelle alternative pour résoudre ce problème. On peut bien sûr imaginer d'améliorer leur fonction de détection en élargissant leur champ d'action : les capteurs de gaz doivent non seulement vérifier l'existence (ou non) d'un gaz donné, mais devraient aussi en déterminer sa concentration et, pourquoi pas, le convertir en produits non nuisibles.

Après avoir donné un aperçu général sur le problème de la pollution atmosphérique, une étude particulière sera consacrée aux matériaux impliqués dans la détection des gaz polluants (capteurs gaz) avec une présentation de leurs propriétés structurales et physico-chimiques ainsi que leurs applications importantes. Enfin, ce chapitre s'achève par des généralités sur les méthodes de synthèse et spécifiquement celles découlant de la chimie douce, ainsi que sur le procédé d'élaboration des couches minces par centrifugation (Spin – coating).

I. Généralités

1. La pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique est définie comme étant un état contenant des gaz, des molécules ou odeurs offensives, et des particules nuisibles aux humains, aux animaux, à la végétation. Plus généralement, la pollution est un état laissant l'environnement loin des limites de régulation standards [1].

La pollution atmosphérique devient de plus en plus un problème sérieux et particulièrement depuis la révolution industrielle et technologique. En outre, la croissance spectaculaire de la population et le développement industriel sont souvent accompagnés d'un usage intensifié des matériaux dégageant des gaz nocifs, ce qui conduit à la pollution et par la suite à la détérioration de l'environnement atmosphérique naturel [2, 3].

Actuellement avec la croissance de la conscience du public intéressé à la santé environnementale, la demande de la surveillance et du contrôle de l'environnement atmosphérique est devenue une nécessité indéniable. Des recherches intenses ont ainsi été conduites dans plusieurs domaines, afin de résoudre ces problèmes.

Les sources d'émission de pollution peuvent être classées en deux catégories selon l'état de la source. Ainsi, elles se distinguent en sources stationnaires ou mobiles. Les premières résident dans les habitats, les stations thermiques, les raffineries, les usines chimiques ou énergétiques... Les sources mobiles sont représentées en général par les moyens de transport [4].

2. Les principaux gaz polluants

Aujourd'hui les principaux gaz polluants faisant l'objet d'une attention marquée en termes de santé et d'environnement sont les suivants :

➤ Les oxydes d'azote (NO et NO₂) : aussi bien pour leur action directe sur l'organisme que pour leur contribution en réaction avec les composés organiques volatils à la production d'ozone troposphérique ;

- L’ozone, polluant secondaire, par son action oxydante dans les voies respiratoires ;
- Les oxydes de carbone (CO et CO₂) : en plus de leurs effets néfastes sur la santé des êtres vivants, ces deux polluants entraînent un échauffement de l’atmosphère ;
- Les hydrocarbures (C_xH_y) pour leurs effets génotoxiques ; le méthane est un exemple de cette famille, en plus de son caractère combustible, il est nuisible à la santé des êtres vivants même avec des concentrations faibles [5, 6].
- Le dioxyde de soufre SO₂, un des polluants majeurs de l’atmosphère produisant des nuisances écologiques et sanitaires [7, 8].

Le tableau 1 présente quelques molécules engendrant la pollution atmosphérique, et les valeurs environnementales standard.

Tableau 1 : les valeurs limites des gaz polluants et des moyens de détection utilisés [4].

Gaz	Les valeurs de régulations standard (ppm)			Méthode de détection	La limitation des émissions de polluants atmosphériques
	Dans l’air	Dans les échappements	Dans les endroits publics		
CO ₂	350 - 500	10 ⁴ – 10 ⁵	5000	Absorption IRTF Électrode sélective d’ions	
NO _x	10 ⁻² - 10	1-1000	3 - 25	Absorption IRTF Absorption atomique	
SO ₂	10 ⁻² - 10	10-1000	3	Absorption atomique Absorption UV	
O ₃	10 ⁻³ - 1		0,1	Absorption UV	
CO	1 - 50	10 - 1000	50	Absorption IRTF Spectroscopie de masse	

se passe, d’une part, par une analyse de la concentration de ces gaz, et d’autre part, par la réduction de cette concentration. L’analyse des polluants gazeux s’effectue généralement à l’aide d’analyseurs spectrométriques (UV, infrarouge (IRTF), absorption atomique, Chromatographie à phase gazeuse,...) [9].

En revanche, ces moyens d’analyse présentent un grand nombre d’inconvénients, dont on peut citer :

- Les appareillages sont relativement lourds et onéreux ;
- Problème de prélèvement et d’échantillonnage de la matière à analyser ;
- Des réétalonnages fréquents doivent être effectués ;

- Des conditions d'environnement de l'appareillage sont imposées [10].

Dans ce contexte, les capteurs de gaz présentent une réelle alternative qui peut répondre aux exigences tant sur l'échelle industrielle, environnementale et économique. Le tableau 2 présente une comparaison entre les moyens conventionnels de détection des gaz polluants d'une part et les capteurs de gaz d'autre part.

Tableau 2 : Comparaison entre les moyens usuels de détection des polluants et les capteurs de gaz [4, 9].

	Instruments analytiques de mesure	Capteur de gaz
Résolution	Excellente	Comparable
Coût	Très élevé	Relativement bas
Taille	Volumineux	Compact
Processus de contrôle	Difficile	Facile
Production en masse	Difficile	Facile
Méthode de mesure	Instantanée	Continue

3. Les différents types de capteurs

Un capteur de gaz est un composant intégré qui présente la propriété de fournir des informations spécifiques grâce à des éléments de reconnaissance en contact spatial direct avec le composé à détecter [10]. Ces dernières années, les capteurs de gaz ont été l'objet de nombreuses recherches [11].

La classification des capteurs de gaz se fait selon la nature de l'interaction entre le gaz et la partie sensible du capteur, trois grandes catégories peuvent alors être distinguées :

- Les capteurs chimiques et physiques
- Les capteurs optiques
- Les capteurs à fluorescence.

Les capteurs de gaz, de manière générale, doivent avoir certaines propriétés pour fonctionner sous des conditions sévères et hostiles, comme le sont l'attaque chimique ou la résistance aux traitements thermiques. Sur ce point, les capteurs « à l'état solide », à base de céramiques, semblent pouvoir bien couvrir ces aspects [12, 13].

3.1. Les capteurs chimiques et physiques

Le principe de fonctionnement de ce type de capteur repose sur la variation mesurable d'une propriété physique due à une réaction chimique, à la surface ou dans le volume du capteur [14]. Dans cette catégorie de capteurs on peut distinguer plusieurs types ; la différence réside essentiellement dans la propriété physique qui subit le changement en présence du gaz à détecter. En effet, on distingue :

Les **capteurs électrochimiques** (à électrolyte solide) dont la variation de la force électromotrice de l'électrode sensible M^{n+} / M permet de remonter à la quantité de gaz en présence grâce à la loi de Nernst :

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(c_{M^{n+}})$$

La grandeur $E_{M^{n+}/M}$ est le potentiel de l'électrode de métal M, $E_{M^{n+}/M}^0$ son potentiel standard, R la constante des gaz parfaits, T la température, n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction, F le nombre de Faraday (96485,309 C.mol⁻¹) et $c_{M^{n+}}$ la concentration de l'ion Mⁿ⁺ [15].

Les **capteurs à conductivité superficielle** : le principe de la mesure repose sur la variation de la conductivité électrique d'un semi-conducteur déposé en couche mince (typiquement SnO₂, WO₃, ZnO...) lorsque celui-ci est exposé à un gaz. L'adsorption d'un gaz à la surface de l'oxyde modifie la répartition des charges et provoque par la suite une variation de la conductivité superficielle [16].

Les **capteurs à microbalance** : la fréquence de vibration propre d'un cristal de quartz diminue par effet de masse lorsqu'une espèce s'adsorbe à sa surface. Ce type de capteur est réalisé en déposant sur les deux faces du cristal une couche appropriée dont le rôle est d'adsorber sélectivement l'espèce analysée, le décalage progressif des réponses est le principal inconvénient de ces composants [17].

Les **capteurs à ondes acoustiques de surface** : ils ont le même principe de fonctionnement que les capteurs à microbalance, mais dans ce cas, l'adsorption réversible du gaz sur une couche sélective modifie la conductibilité de cette couche, ce qui conduit par conséquence à une variation des caractéristiques de propagation des ondes acoustiques de surface (amplitude et vitesse de phase) [18,19]. La recherche de matériaux piézoélectriques qui ne subit pas de pertes avec la température et qui peut être utilisé à des températures très élevées serait d'un grand intérêt pour ce type de capteur dans le domaine industriel.

3.2. Choix des matériaux

Dans ce contexte, il est important de noter que plusieurs études ont montré que la sensibilité et la sélectivité des matériaux utilisés dans le domaine des capteurs de gaz sont directement liées à la granulométrie, la morphologie de la surface, et à la porosité du matériau [20, 21]. Et par la suite, ces propriétés sont gouvernées par la technique d'élaboration (conditions de synthèse, produits de départ, traitement thermique, ajout de dopant..). L'optimisation de ces facteurs est d'un grand intérêt dans la mise au point d'un capteur performant.

Les matériaux interagissant avec des gaz, étudiés dans notre travail, sont à base de dioxyde de cérium CeO₂, de cérate de baryum (BaCeO₃), pur ou dopé, mais aussi d'oxydes, carbonates ou hydroxycarbonates de lanthane. Le choix du matériaux piézoélectrique impliqué dans les détections à ondes acoustiques s'est exclusivement porté sur la langasite (La₃Ga₅SiO₁₄). Nous présenterons dans la suite les comportements originaux des matériaux nanométriques, un aperçu bibliographique sur les propriétés des matériaux étudiés ainsi que leurs applications.

4. Les comportements originaux des nanomatériaux

Les comportements originaux des matériaux nanométriques peuvent être expliqués par deux effets principaux : un effet de « dimensionnalité » et un effet de « surface » [22].

4.1. Effet de dimensionnalité

Il intervient quand une propriété nécessite un couplage d'atomes à longue distance : il apparaît ainsi une taille critique de cristallite en dessous de laquelle cette propriété disparaît. Ce type d'effet a été développé pour BaTiO₃ [23]. Cet effet de couplage d'atomes de surface est intéressant dans le cadre des nanopoudres, dans la

mesure où il conduit à l'augmentation du nombre des sites actifs, et par la suite à une meilleure réactivité par rapport aux matériaux classiques.

4.2. Effet de surface

Il peut être expliqué en remarquant que les propriétés des matériaux varient en fonction des quantités relatives des atomes de surface et de volume. Or, dans le cas des nanomatériaux un pourcentage important des atomes se trouvent en surface des grains : pour des particules sphériques les atomes de surface peuvent représenter jusqu'à 70% du nombre total d'atomes. Les propriétés physico-chimiques de ces nanomatériaux sont par conséquent modifiées par rapport à celles des matériaux classiques [23, 24, 25].

Deux grandeurs physiques peuvent être liées à l'effet de surface pour expliquer les comportements particuliers des nanomatériaux, la contrainte de surface Γ et l'énergie de surface : γ [22].

4.2.1. La contrainte de surface

La contrainte de surface induit une dépendance du paramètre de maille avec la taille des grains, ce qui a été démontré pour différents matériaux [26]. D'autres facteurs liés aux modes de préparation peuvent affecter cette dépendance ; parmi ces facteurs : l'adsorption non maîtrisée ou la stœchiométrie en oxygène mal définie.

4.2.2. L'énergie de surface

L'énergie de surface peut quant à elle expliquer qu'une phase est thermodynamiquement stable en dehors des domaines de stabilités classiques des monocristaux à haute température. Elle peut également rendre compte qu'une transition de phase peut se produire non seulement sous l'effet d'une variation de température ou de pression mais également sous l'effet d'une variation de la taille des grains [22].

En effet, l'influence de l'énergie de surface peut être qualitativement expliquée par la compétition qui existe entre elle et l'énergie de volume : en diminuant la taille des grains on augmente sa contribution, et c'est cette énergie de surface qui finit par régir les phénomènes physiques [27].

5. Évolution du paramètre de maille avec la taille des grains

L'évolution du paramètre de maille avec le diamètre apparent des grains est généralement expliquée par la loi de LAPLACE :

$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + \frac{4\gamma}{\Phi}$$

La pression à l'intérieur de chaque grain P_{int} doit équilibrer la pression extérieure P_{ext} mais aussi les tensions liées à l'énergie superficielle γ . Ainsi, quand la taille des grains Φ diminue, la pression interne des grains augmente [23]. Ce type de comportement traduit l'effet de l'énergie de surface sur les propriétés des matériaux nanométriques.

En revanche, l'inverse peut être également observé ; c'est –à– dire une augmentation du paramètre de maille avec la diminution de la taille des grains. Ce comportement a été observé pour BaTiO₃ [28] ; c'est une analyse plus précise qui a permis d'expliquer ce paradoxe apparent en montrant que c'est la tension superficielle qui doit figurer dans la loi de LAPLACE au lieu de l'énergie de surface γ . Ceci traduit l'effet de la contrainte de surface,

et permet par la suite de rendre compte de l'évolution du paramètre de maille avec la taille des grains.

$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2 A}{R}$$

Où R est le rayon de courbure de la surface et A est la tension superficielle exprimée en Nm^{-1} .

6. L'effet de la taille sur l'activité catalytique

Les propriétés catalytiques de quelques oxydes et de leurs solutions solides dépendent essentiellement de trois facteurs : la taille des particules, les distorsions structurales et la non- stœchiométrie. La réduction de la taille des particules des catalyseurs conduit à l'augmentation de leurs surfaces spécifiques, et, en général, au changement de la morphologie de leurs particules, ainsi qu'à la formation d'un grand nombre de sites actifs, qui se traduit par l'augmentation de l'activité catalytique [25, 29, 30].

En particulier, lorsque la taille des particules décroît vers des valeurs inférieures à 100 nm, les matériaux sont dits « nanophasés » et la densité des défauts augmente pour atteindre des valeurs supérieures à 50% du nombre total des atomes du matériau. Cette densité élevée des défauts et leur diffusion à travers les interfaces nanométriques peut induire des cinétiques d'activation du catalyseur et, par la suite, de réactions [25].

Parmi les défauts stœchiométriques, les lacunes d'oxygène et leur mobilité à la surface du catalyseur sont d'une grande importance pour les conversions oxydo- réductrices gazeuses. Or, il est maintenant admis que la mobilité des lacunes d'oxygène augmente avec la diminution de la taille des particules du catalyseur [25, 31]. D'autre part, la diminution de la taille des particules est aussi motivée par le prix élevé des matériaux souvent employés dans la catalyse, comme c'est le cas de la cérine et du cérate de baryum, d'où la nécessité de maîtriser les aspects de synthèse de ces catalyseurs, afin de les rendre efficaces et économiquement rentables [32].

II. L'oxyde de cérium

1. Propriétés structurales, physiques et chimiques de la cérine pure et dopée

Le but de ce paragraphe est de présenter les propriétés structurales, physiques et chimiques du dioxyde de cérium (CeO_2) pur et dopé, afin de déterminer les potentiels réels et les limitations des applications pratiques des systèmes à base de la cérine.

1.1. Propriétés structurales

Le dioxyde de cérium (CeO_2), plus communément appelé cérine, purement stœchiométrique, cristallise selon une structure type fluorine (CaF_2), de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ [33].

La maille cubique de CeO_2 comporte quatre unités formulaires, chaque cation Ce^{4+} est entouré de huit anions d'oxygène O^{2-} , dans un arrangement cubique à faces centrées, et chaque anion O^{2-} est entouré de quatre cations cérium dans un arrangement tétraédrique (figure 1) [34, 35, 36]. En outre, même s'il peut perdre une quantité notable de son oxygène, la cérine CeO_{2-x} où x désigne l'écart à la stœchiométrie en oxygène, garde toujours sa structure type fluorine [34].

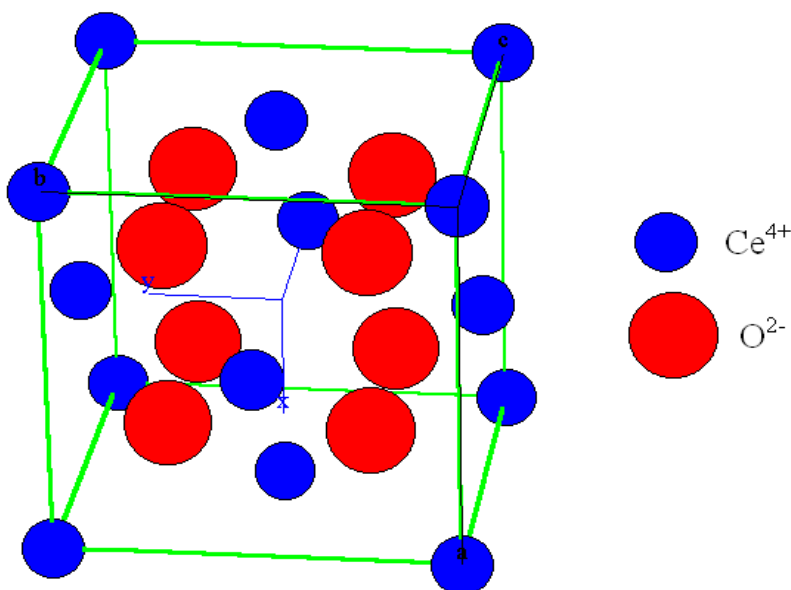


Figure 1 : Structure fluorine de la maille de la Cérine CeO_2

Dans le tableau 3 sont recensées les données cristallographiques de CeO_2 .

Tableau 3 : Les données cristallographiques de CeO_2 [37].

	CeO_2
Système cristallin	Cubique
Groupe spatial	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
Paramètre de maille (nm)	0,5411
Coordonnées atomiques	Ce (0,0,0)

	O (1/4,1/4,1/4) O (1/4,3/4,1/4)
Distances inter réticulaires relatives aux raies les plus intenses (nm)	$d_{111}=0,312$ $d_{110}=0,383$

1.2. Propriétés physiques

La cérine pure, présente une couleur jaune - pâle, due au transfert de charge Ce (IV) - O(-II). La cérine peut subir un nombre considérable de réduction sans aucun changement de phase, même à des températures très élevées [34]. En revanche, la cérine fortement sous stœchiométrique CeO_{2-x} , au sein de laquelle des couplages Ce^{3+} - Ce^{4+} apparaissent, prend une couleur bleue et devient noire lorsque sa non- stœchiométrie (x) est élevée [33]. La couleur de CeO_2 est sensible à la présence d'autres Lanthanides : par exemple, l'addition de 0,02% de Pr donne une couleur marron- jaunâtre attribuée aux transitions Ce^{4+} - Pr^{3+} [33]. Le tableau 4 rassemble certaines propriétés physiques du CeO_2 .

Tableau 4 : Propriétés physiques du CeO_2 [33].

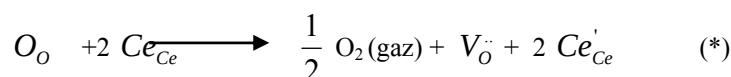
La propriété	La valeur
Densité	7,22
Point de fusion	2750 K
Conductivité thermique	$12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Chaleur spécifique	$460 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Indice de réfraction	2,1 Visible 2,2 Infrarouge
Constante diélectrique relative (0,5 – 50 MHz)	11
Module d'Young	165 GPa

2. Comportement non stœchiométrique de CeO_2

Lorsque CeO_2 est réduit en CeO_{2-x} , des défauts se manifestent sous forme d'ions Ce^{3+} et sont désignés d'après la notation de Kröger-Vink [30] par Ce'_{Ce} puisque le Ce^{3+} présente une charge négative par comparaison au Ce^{4+} du réseau normal de la Cérine CeO_2 [33, 38].

Actuellement, il est généralement admis que la compensation principale des lacunes d'oxygène dans CeO_{2-x} se fait par création des défauts Ce'_{Ce} [24, 33].

L'étude de la distribution de la densité électronique par diffraction des rayons X, a permis à Faber et ses collaborateurs de conclure que la quantité du Ce interstitiel est un peu inférieure à 0,1% de la concentration des défauts totaux dans le $CeO_{1,81}$ [33]. Le processus de réduction du CeO_2 s'écrit :



Où :

Ce_{Ce} : désigne le cérium présent dans le réseau normal du CeO_2 , c'est-à-dire sous forme d'ions Ce^{4+} .

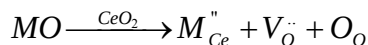
O_O : sont les oxygènes du réseau normal de la Cérine : les ions O^{2-}

$V_O^{\bullet\bullet}$: sont les lacunes d'oxygène.

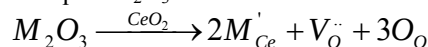
En effet, les lacunes d'oxygène peuvent être introduites dans le réseau de la Cérine par dopage avec des oxydes de métaux de valences inférieures à +4 [39, 40].

Les réactions de réduction correspondantes sont :

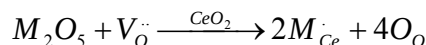
➤ Pour un oxyde d'un métal divalent comme CaO :



➤ Pour un oxyde d'un métal trivalent tel que Gd_2O_3 :



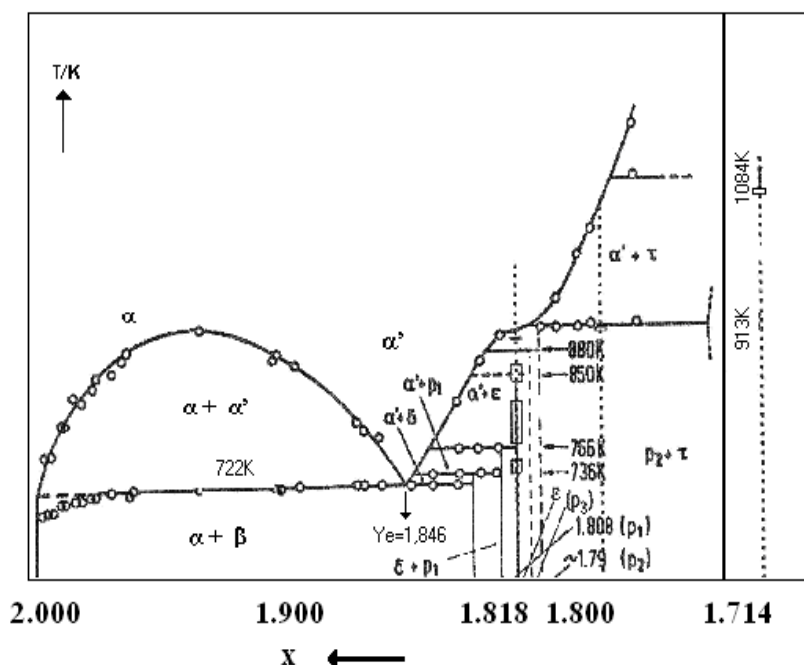
En revanche, ces lacunes peuvent être supprimées par dopage par des oxydes des métaux de hautes valences, comme dans le cas de Nb_2O_5 pour lequel la réaction de réduction est :



La réaction de réduction (*) peut avoir lieu même dans le cas de la cérine pure, et le dopage affecte évidemment l'équilibre de la réaction par variation de la concentration des lacunes d'oxygène et par décroissance de la concentration de Ce_{Ce} dans le réseau de la Cérine [22, 33]. La figure 2 présente le diagramme de phase du système binaire $Ce - O_2$.

Figure 2
600 < T < 1
x présent

Ce diag:
et montr
de struct
facilement en CeO_2 [33].



n $CeO_2 - CeO_{1,714}$ et

elles que : $(0 < x < 0,5)$,
e que la forme Ce_2O_3
mais elle se réoxyde

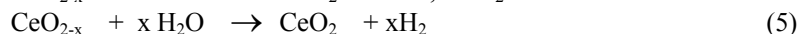
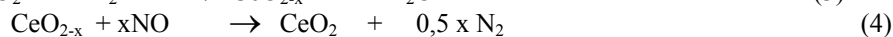
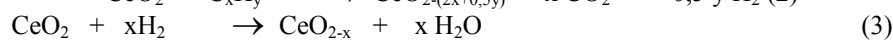
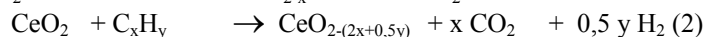
3. Le dioxyde CeO_2 , composant fondamental de la catalyse à trois voies (TWC)

Le développement de la catalyse à trois voies a été dicté par le besoin de convertir les gaz polluants présents dans les échappements automobiles ; il s'agit des hydrocarbures imbrûlés (C_xH_y : 0,5-1%), du monoxyde de carbone (CO : 0,1-6 %) et des oxydes d'azote (NO_x : 0,04-0,4 %). Les autres effluents d'échappements contiennent essentiellement l'azote (N_2 : 70-75%), le dioxyde de carbone (CO_2 : 10-14 %) et l'eau (H_2O : 10-12%) [29]. En effet, le terme trois voies signifie que l'on traite simultanément CO, C_xH_y , et NO_x par des réactions d'oxydoréduction, les deux premiers polluants étant oxydés, le troisième réduit [34, 41].

Les travaux de Ghandi et ses collaborateurs [31, 34, 42] ont montré l'intérêt potentiel que présentait l'introduction d'un composé « réservoir d'oxygène » dans la formulation de la catalyse à trois voies, dans le but de diminuer les oscillations stœchiométriques des effluents automobiles. Un tel composé doit présenter l'aptitude

à accumuler et à emmagasiner l'oxygène quand le gaz d'échappement en contient beaucoup, et à le restituer quand il diminue [42].

Dans cet environnement, la Cérine CeO_2 présente l'aptitude à libérer l'oxygène pour la conversion du CO et des hydrocarbures (C_xH_y) durant la portion du cycle déficitaire en oxygène (réactions 1-3), mais aussi à absorber et emmagasiner l'oxygène à partir de O_2 , NO et l'eau, durant la période riche en oxygène (réactions 4-6). Ces réactions affectent positivement la conversion des trois polluants majeurs : (CO, C_xH_y et NO_x) [42, 43].



Cette propriété par laquelle le dioxyde CeO_2 peut absorber et libérer l'oxygène, en fonction de sa concentration dans les gaz d'échappements, est désignée communément par la capacité de stockage d'oxygène : (OSC) [38, 44].

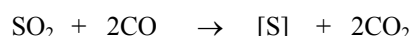
4. Autres applications potentielles de la cérine

4.1. Élimination de l'oxyde de soufre

L'oxyde de soufre SO_2 , est l'un des composés nuisibles à l'atmosphère, il provient essentiellement de la combustion des fuels [34] ; il intervient directement dans la formation des pluies acides [45]. La recherche de technologies permettant la réduction de l'oxyde de soufre, SO_2 , en soufre élémentaire, est de plus en plus motivée par des intentions environnementales, techniques et économiques [32].

Dans ce contexte, plusieurs agents réducteurs ont été utilisés comme le monoxyde de carbone CO, le méthane, CH_4 , l'hydrogène, H_2 , et le carbone. Ces deux derniers réducteurs conduisent à la formation des composés désagréables comme : COS, H_2S et CS_2 , tandis que la réduction par le méthane est difficile à réaliser à cause de la stabilité du méthane [30].

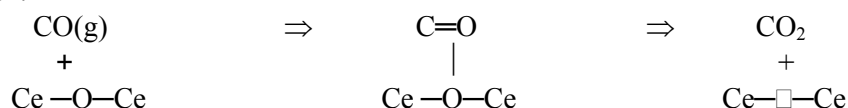
La réaction de réduction de l'oxyde de soufre, SO_2 , s'écrit :



Cette réaction qui se fait en présence d'un catalyseur, conduit à la formation du soufre élémentaire sous ses différentes formes : S_2 , S_6 et S_8 [30, 32, 40].

Parmi les catalyseurs testés, le dioxyde CeO_2 apparaît comme étant le meilleur promoteur de la réduction de SO_2 . Selon M.Muhammed et ses coll. [25] cette réduction se fait suivant le mécanisme d'oxydoréduction suivant :

➤ Oxydation:



➤ Réduction :

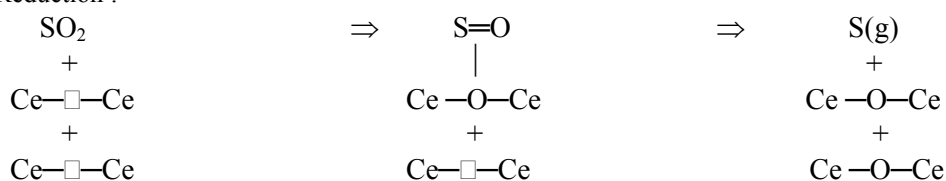


Figure 3 : Le mécanisme de conversion gazeuse CO/ SO₂ via la surface du catalyseur CeO₂ [25].

□ : Lacune d'oxygène

Sans doute, l'élimination de l'oxyde de soufre, SO₂, et la catalyse à trois voies (TWC) présentent les applications majeures de la Cérine en terme de tonnage et de relevance économique, mais d'autres applications sont envisagées, comme le traitement catalytique des eaux usées [46].

4.2. Traitement catalytique des eaux usées

L'oxydation catalytique (WETOX) est un traitement catalytique hétérogène qui permet la destruction de certains composés toxiques et/ou polluants présents dans les effluents industriels, elle consiste à la minéralisation c'est-à-dire la conversion totale en CO₂, des polluants organiques contenant les groupements -CHO. [47, 48], Elle consiste à mettre en contact intime : l'oxygène moléculaire, le catalyseur hétérogène et le polluant. La destruction par oxydation des polluants est réalisée préférentiellement à des températures et à des pressions modérées, ce qui est économiquement avantageux, [49, 50, 51].

Parmi les catalyseurs testés figurent les composites à base d'oxydes de Cérium et de Manganèse, étudiés par F.Larachi et ses collaborateurs [48] : ces composites ont été préparés par coprécipitation des chlorures de cérium (III) et chlorures de manganèse (II). La sélectivité de minéralisation atteinte par ce système est de 95 %, pour plusieurs polluants typiques des eaux usées, tels que : l'ammoniaque, l'acide acétique, la pyridine, le polyéthylène glycol (PEG).

5. Méthodes d'élaboration des nanomatériaux à base de cérine

Ces dernières années, la littérature présente une diversité dans les méthodes d'élaboration des matériaux à base du dioxyde CeO₂ ; la recherche des méthodes à intérêts économiques qui nécessitent de faibles coûts et qui présentent des propriétés intéressantes (granulométrique, catalytiques, électriques, optiques....) est l'objectif commun de toutes ces investigations. Parmi ces méthodes on peut citer :

La réaction à l'état solide des nitrates – ammonium de cérium ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆) avec la soude (NaOH) à hautes températures : des techniques de broyage mécanique sont nécessaires pour diminuer la tailles des cristallites [52].

La décomposition thermique : c'est un procédé qui permet d'obtenir l'oxyde de cérium via la décomposition thermique de certains sels de cérium tel que les hydroxydes, les nitrates, sulfates, carbonates, citrates et oxalates [53].

Les méthodes de chimie douce : la coprécipitation [54, 55] et la voie sol-gel [56, 57, 58] sont les plus utilisées, compte tenu de leur facilité de mise en œuvre, des températures de calcination relativement faibles et des produits de départ souvent disponibles. Ces méthodes permettent aussi de contrôler l'homogénéité des tailles ainsi que la morphologie des cristallites. Des couches minces peuvent être élaborées à partir de ces méthodes par des procédés de centrifugation (spin - Coating, dip - coating, ...) [59].

D'autres méthodes plus poussées sont en cours d'étude, mais restent toujours très coûteuses ce qui les rend difficilement transposables à grande échelle. Parmi ces méthodes : la synthèse par micro-onde [60], les voies hydrothermales [61].....

III. Le cérate de Baryum BaCeO_3

1. Introduction

Les composés de structure pérovskite ou qui en dérivent sont à l'origine de nombreuses applications, en raison de la diversité de leurs propriétés (magnétiques, électrique, diélectrique, optiques, catalytiques...). Au-delà des possibilités évidentes qu'offrent ces composés dans le domaine des applications technologiques actuelles [62], leurs propriétés structurales et physico-chimiques font d'eux des candidats de choix dans un grand nombre d'applications.

L'intérêt pour les composés de structure de type pérovskite en tant que conducteurs protoniques n'a cessé de croître depuis le début des années 1980 [63]. Dans la classe très vaste des pérovskites ABO_3 , cet intérêt concerne essentiellement les cérates et les zirconates ($A = \text{Ba}$, Sr ou Ca) et ($B = \text{Ce}$ ou Zr). En effet, ces matériaux ont été de très bons candidats pour les applications comme électrolytes solides à base d'oxydes dans les piles à combustible (SOFC : solid oxide fuel cells). [64, 65, 66].

2. Propriétés structurales

La famille des composés de structure pérovskite porte le nom du minéral pérovskite CaTiO_3 qui fut le premier à être caractérisé. Leur formule générale est ABX_3 où A est le plus fréquemment un alcalin ou un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X un anion, généralement O^{2-} . Leur diversité résulte des nombreuses possibilités de couple cation A /cation B . Cette diversité induit une multitude de propriétés intéressantes ce qui explique leurs différentes et nombreuses applications. La structure pérovskite peut être décrite comme étant un empilement, le long d'une direction $\langle 100 \rangle$ du cube, de couches d'octaèdres BX_6 liés par les sommets. La charpente tridimensionnelle d'octaèdres libère des cavités octaédriques de grande dimension où sont localisés les atomes A de grande taille [62, 67] (figure 4).

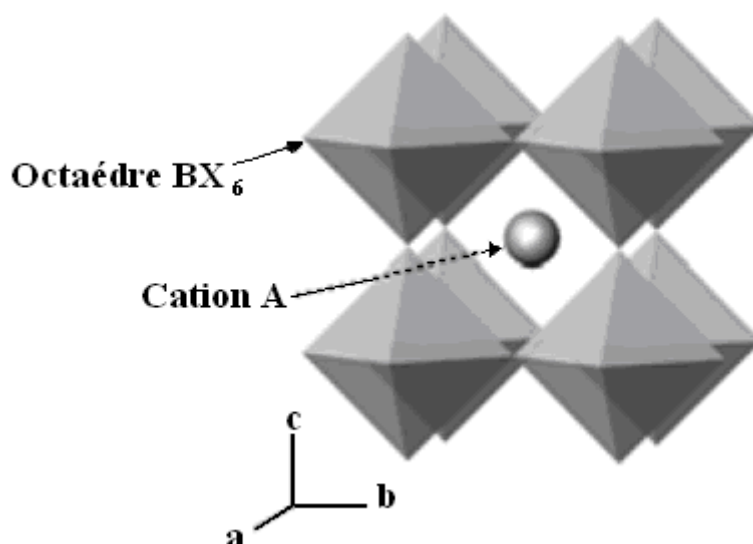


Figure 4 : Représentation de la structure pérovskite.

La symétrie cubique de la structure pérovskite idéale peut être abaissée selon la nature chimique des cations A et B. La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité : $0,75 \leq t \leq 1$ où le facteur de tolérance de

Goldschmidt t est défini par :
$$t = \frac{r_{A_{x+}} + r_{O_{2-}}}{\sqrt{2}(r_{B_{y+}} + r_{O_{2-}})}$$

dans laquelle $r_{A_{x+}}$ et $r_{B_{y+}}$ sont les rayons ioniques de A et B, $r_{O_{2-}}$ est le rayon anionique de l'oxygène [68].

Dans le cas du cérate de baryum (BaCeO_3), nous trouvons une valeur de 0,93 pour le facteur de tolérance en utilisant les rayons ioniques donnés par Shannon et coll.[69].

Jacobson et coll [70] ont déterminé par diffraction de neutrons la structure de BaCeO_3 à température ordinaire. Scherban et coll. [71] et Loridant ont mis en évidence des transitions structurales par spectroscopie Raman. Knight et coll ont précisé les structures et les températures de transitions de phases par diffractions de neutrons [72, 73]. Ensuite, de nombreuses investigations ont été réalisées sur les températures de transitions de phases [74, 75].

Kuzmin et coll. [75] ont montré que la composition de l'atmosphère dans laquelle se trouve le cérate de baryum influe énormément sur les températures de transition. Ces travaux ont confirmé que le cérate de baryum subit trois transitions de phases entre 290 K et 1200 K. Il présente une structure déformée par rapport à celle d'une pérovskite idéale à température ambiante. BaCeO_3 cristallise en effet dans une structure orthorhombique (groupe d'espace Pnma). A 563 K, ce composé subit une transition de phase : la structure est toujours orthorhombique. Plus symétrique que la précédente, et le nouveau groupe d'espace est Imma. De 673 K à 1223K, sa structure est rhomboédrique (groupe d'espace $\bar{R}3C$). A plus haute température, BaCeO_3 cristallise dans la structure cubique d'une pérovskite. La figure 5 présente la structure du BaCeO_3 à température ordinaire (groupe d'espace Pnma).

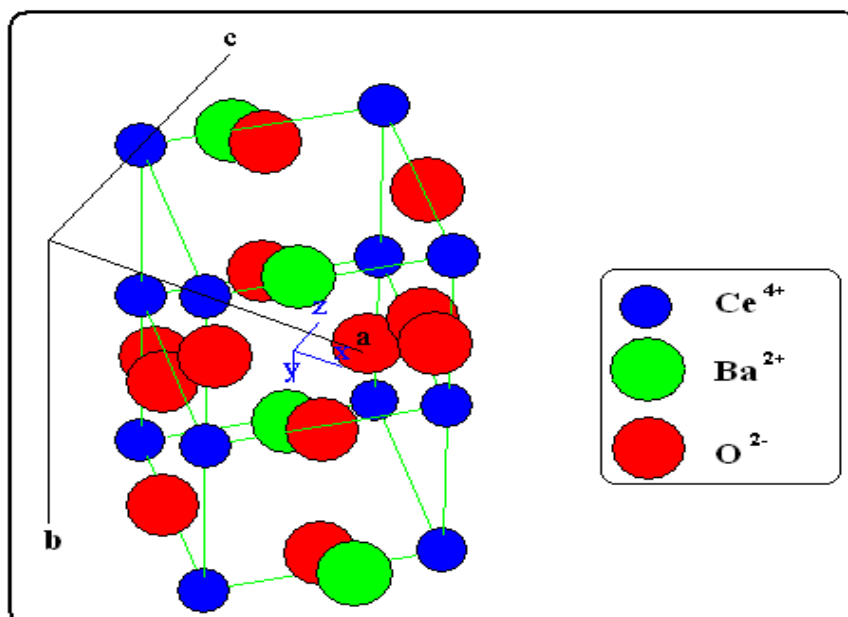


Figure 5 : Structure du BaCeO_3 à température ordinaire.

3. Propriétés de BaCeO_3

Le tableau 5 rassemble quelques données du cérate de baryum à température ambiante [76,77]

Tableau 5 : Quelques propriétés du BaCeO_3 .

Propriété	Valeur
Système cristallin	Orthorhombique
Paramètres de maille (nm) à 25°C	$a = 0,877 \pm 0,002$ $b = 0,622 \pm 0,002$ $c = 0,622 \pm 0,003$
Point de fusion	2016 K
Coefficient d'expansion thermique	$1,12 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
Compressibilité β	$0,00723 \text{ GPa}^{-1}$
Module d'Young	154 GPa

4. Généralités sur la conduction protonique

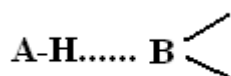
Le proton est plus connu en milieu aqueux ; cependant en matière condensée, il interagit fortement avec son entourage à cause de sa charge et de sa petite taille. Il polarise toutefois énormément son environnement électronique par une interaction stabilisante.

Dans les composés à conduction protonique, le proton n'a aucune chance d'exister dans un espace interstitiel d'électrons libre. Il pénètre l'environnement électronique, d'atomes ou de molécules. La liaison qui en résulte est directionnelle et de caractère fortement ionique. Le proton peut aussi s'immiscer entre deux espèces pour former une liaison hydrogène et grâce à sa masse faible, il peut se déplacer de l'une à l'autre des positions sur la liaison [78].

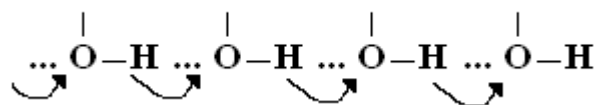
4.1. Mécanismes de conduction

4.1.1. Le mécanisme de Grotthus : transfert coopératif des protons

Il s'agit du transfert du proton sur une liaison hydrogène. Une liaison hydrogène est formée par un atome d'hydrogène, lié à deux atomes électronégatifs. Il s'agit donc d'une interaction dipôle- dipôle, qui est couramment symbolisée par une ligne en pointillés :



Ce déplacement du proton implique que chaque molécule de la chaîne puisse donner et accepter un proton, induisant une réorientation moléculaire. Ce mécanisme revient à un effet de « tunnel protonique » très rapide, qui permet une mobilité exceptionnelle du proton.



L'effet de ce processus est de transférer un atome d'hydrogène d'un bout à l'autre d'une chaîne, par des mouvements coopératifs [78].

4.1.2. Mécanisme véhiculaire

Pour certains matériaux, la conduction protonique se fait par translation moléculaire : le proton est attaché à une molécule qui diffuse, par exemple H_3O^+ (l'atome d'hydrogène migre en même temps que la molécule). Le schéma est simple : $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+$

Par contre ce mécanisme nécessite des contributions entropiques et enthalpiques très élevées, à cause du déplacements des charges : la diffusion est lente [78].

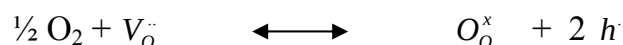
5. Mécanisme de la conduction protonique dans les composés à base de BaCeO_3

Le cérate BaCeO_3 dans son état pur est un semi conducteur type p ayant une contribution ionique limitée dans sa conductivité électrique totale [79]. Quand il est dopé avec des oxydes de terre rare tels que Nd_2O_3 , sa conductivité électronique est énormément améliorée : ceci résulte des lacunes d'oxygènes qui sont introduites par substitution de certains sites de Ce^{4+} par des cations de valences inférieures, comme Nd^{3+} [80, 81]. La

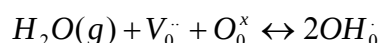
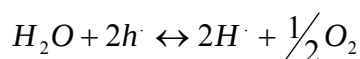
réaction de création de défauts peut s'écrire selon la notation communément utilisée de Krögen -Vink comme suit : $Nd_2O_3 \leftrightarrow 2Nd_{Ce}' + V_O'' + 3O_0^x$

Le terme M_i signifie que l'élément M est en position interstitielle, le terme M_M signifie que l'élément M est situé dans son site et le terme V indique une lacune. Les porteurs de charges (électron et trou) sont modélisés respectivement par e' et h' [33].

Par conséquent, les lacunes d'oxygènes sont les défauts prédominants dans les céramiques du $BaCeO_3$ dopé au néodyme, en présence d'un excès d'oxygène. La conductivité de type p dans ce système peut provenir des trous électroniques créés par annihilation des lacunes d'oxygène décrites par la réaction suivante :



En présence de vapeur d'eau, les protons sont supposés provenant de l'équilibre à haute température entre la phase condensée et la vapeur d'eau environnante, les réactions suivantes ont alors, lieu [82, 83]:

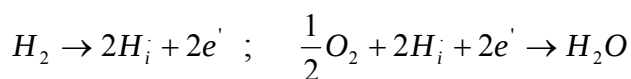


Le transport des protons se fait selon le mécanisme de Grotthuss [84] à travers les ions comme OH_i' et H_3O^+ [85].

6. Domaines d'applications des matériaux à base du $BaCeO_3$

Étant de très bons conducteurs protoniques et spécialement à hautes températures, les matériaux à base du $BaCeO_3$ sont utilisés dans un grand nombre de domaines, entre autres, on peut citer :

- L'intégration dans les piles combustibles à électrolyte solide (SOFC) ; ces piles sont constituées d'une anode alimentée en combustible (H_2) et d'une cathode alimentée en carburant (air ou CO_2), ces deux électrodes étant séparées par l'électrolyte solide, les réactions qui ont lieu de part et d'autre de l'électrolyte sont les suivantes en notation [86, 87] de Krögen -Vink :



- La mise au point de matériaux de séparation dans les cellules électrochimiques, et de matériaux de stockage d'hydrogène [88, 89]

- Dans les procédés biophysiques tel que le transport à travers les membranes [88].

Récemment, les matériaux à base de $BaCeO_3$ ont été utilisés dans les applications liées aux capteurs de gaz. En effet, Takashi et coll. ont prouvé que le $BaCe_{0,95}Y_{0,05}O_{3-\alpha}$ est très sensible au CO_2 dans une atmosphère humide. La résistivité de ce matériau varie de façon linéaire en fonction du taux de CO_2 pour des concentrations variant de 200 à 300 ppm [90].

J.E.Miller et coll. [88] ont montré que les composés à base de $BaCeO_3$ dopé par plusieurs éléments tels que (Ca, Y) sont d'un grand intérêt comme catalyseurs de l'oxydation complète de l'éthane C_2H_6 à 650°C. Cette étude a

montré que ces matériaux peuvent fonctionner jusqu'à des températures de 700°C ; au-delà de cette température, le phénomène de décomposition en carbonates de baryum et CeO₂ ainsi que d'autres phases peut avoir lieu.

7. Élaboration du cérate de baryum BaCeO₃

Dans la majorité des études réalisées sur BaCeO₃, la méthode de préparation est basée sur la réaction à l'état solide [76, 92, 93]. Des quantités stœchiométriques de carbonates de Baryum BaCO₃ et d'oxyde de Cérium CeO₂ sont mélangées et broyées (manuellement [93] ou mécaniquement (Ball-Milling) [94]). Le mélange est par la suite compacté et subit des traitements thermiques. La réaction de formation du cérate de Baryum s'écrit [95] : $BaCO_3 + CeO_2 \rightarrow BaCeO_3 + CO_2$

La synthèse nécessite des frittages à des températures très élevées variant entre 1400 et 1600°C ; de telles températures sont nécessaires pour éliminer les traces des carbonates ; malheureusement de telles températures ne permettent pas d'obtenir des poudres nanométriques. D'où le recours à des méthodes d'élaboration qui découlent de la chimie douce afin d'obtenir la phase BaCeO₃ à des températures plus faibles que celles exigées par la voie solide-solide. Dans ce contexte, F.Chen et coll. ont synthétisé BaCeO₃ par coprécipitation à partir des nitrates de cérium et des nitrates de baryum ; la calcination a été réalisée à 1100°C durant 5 heures [96]. D.W.Lee et coll. ont pu synthétiser des poudres de BaCeO₃ avec des tailles moyennes des cristallites de l'ordre de 100 nm. La synthèse par voie sol – gel a été réalisée à partir des nitrates de cérium et des carbonates de baryum ; malgré la diminution de taille importante réalisée par cette méthode, la présence des traces de carbonates dans la phase finale reste un grand inconvénient [97].

IV. La Langasite La₃Ga₅SiO₁₄

Cette partie est consacrée à l'étude bibliographique de $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, matériau connu par ses propriétés potentielles comme élément piézoélectrique de capteurs d'onde acoustique fonctionnant à haute température. Un aperçu historique sur la langasite, ainsi que sur les différentes applications de ce matériau, est aussi présenté dans cette partie.

1. Introduction

Comme beaucoup d'autres matériaux de la même famille, l'oxyde mixte de lanthane, de gallium et de silicium, appelé selon une terminologie russe « langasite » ou LGS, de formule $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ a été découverte vers le début des années 1980. Initialement développée pour des applications laser [98-100], elle a depuis été étudiée pour ses propriétés piézoélectriques, notamment pour la fabrication des résonateurs et de filtres acoustiques. Les résultats de ces études n'ont été connus qu'au milieu des années 1990 [101, 102].

La langasite a, depuis cette date, attiré une attention grandissante, grâce à la combinaison des propriétés physiques exceptionnelles et multifonctionnelles qu'elle présente. En effet, outre la propriété de production des rayonnements laser, il a été prouvé que la langasite présente des propriétés piézoélectriques, de luminescence, et optiques, très intéressantes [103].

Le grand intérêt de la langasite réside dans le fait de pallier les inconvénients que présentent les matériaux piézoélectriques conventionnels. En effet, les matériaux comme le niobate de lithium (LiNbO_3) et le tantalate de lithium (LiTaO_3) présentent des coefficients de couplage électromécanique élevés par rapport à celui du quartz ; reste toujours le problème des pertes des propriétés piézoélectriques à hautes fréquences et à hautes températures (décomposition à 300°C) [104-106]. Le quartz par exemple qui possède la température de fonctionnement la plus élevée, subit une transition de phase (α - β) à 573°C , destructrice de ses propriétés piézoélectriques [107]. L'introduction de la langasite dans les technologies de télécommunication de pointe et dans les applications des capteurs vibrants de haute performance a été dictée par le coefficient de couplage électromécanique trois fois supérieur à celui du quartz et l'existence des « coupes cristallines » compensées de l'effet de la température pour les ondes de surface et de volume. En outre, la langasite est le seul matériau qui garde ses propriétés piézoélectriques jusqu'à sa température de décomposition péritectique de 1470°C [104,108].

Toutes ces qualités font de la langasite un matériau révolutionnaire dans le domaine des capteurs à ondes acoustiques de surface et de volume, ainsi qu'un matériau de choix pour les substrats des capteurs de gaz qui doivent opérer dans des environnements agressifs (le cas souvent rencontré dans les processus industriels : température élevées, pressions, gaz toxiques..).

2. Le choix du matériau

La langasite a été choisie comme matériau d'étude grâce à ses propriétés exceptionnelles. En effet, les systèmes « capteurs de gaz résonants » sont souvent assujettis à fonctionner dans des environnements agressifs, la partie chimiquement active du capteur (catalyseur) doit être thermiquement activée, l'ensemble catalyseur – piézoélectrique doit supporter de hautes températures. La langasite, en plus de ses qualités piézoélectriques, ne présente aucune limitation d'utilisation. Ce qui la rend un bon candidat pour la partie résonatrice. Le tableau 6 présente quelques matériaux piézoélectriques et les limitations de leurs utilisations.

Tableau 6 : Limitation d'utilisation de quelques matériaux piézoélectriques [109, 110].

Matériau	Température maximale de fonctionnement (°C)	limitation
Quartz	573	Transition de phase ($\alpha - \beta$)
LiNbO ₃	300	décomposition
LiTaO ₃	300	décomposition
GaPO ₄	933	Transition de phase($\alpha - \beta$) Durée de synthèse très longue
Langasite	1470	Point de fusion

3. Propriétés de la langasite

L'objectif de cette partie est de présenter les propriétés cristallographiques et physiques de la langasite.

3.1. Propriétés structurales

La langasite LGS cristallise dans un système hexagonal, avec un groupe d'espace P321 [106, 107] (figure 6). Cette structure correspond à la formule structurale générale $\langle A \rangle_3 \{ B \} [C]_2 [D]_4 O_{14}$, dans laquelle A et B représentent successivement les sites décaédriques et les sites octaédriques liés à des anions O^{2-} . Les atomes C et D sont associés à des sites tétraédriques (entourés par quatre anions O^{2-}) ; la taille du site D est légèrement plus petite que celle du site C. Dans le cas de la langasite (LGS), les cations La^{3+} occupent les sites A ; les cations Ga^{3+} occupent les deux types de sites B et C ainsi que la moitié des sites D. Enfin, les cations Si^{4+} occupent l'autre moitié des sites D [111].

Tableau 7 : Données cristallographiques de la langasite [110].

	La₃Ga₅SiO₁₄
Système cristallin	hexagonal
Groupe d'espace	P321
Paramètres de maille (nm) (à 25°C)	a = 0,8168 ± 0,0005 c = 0 5092 ± 0 0010

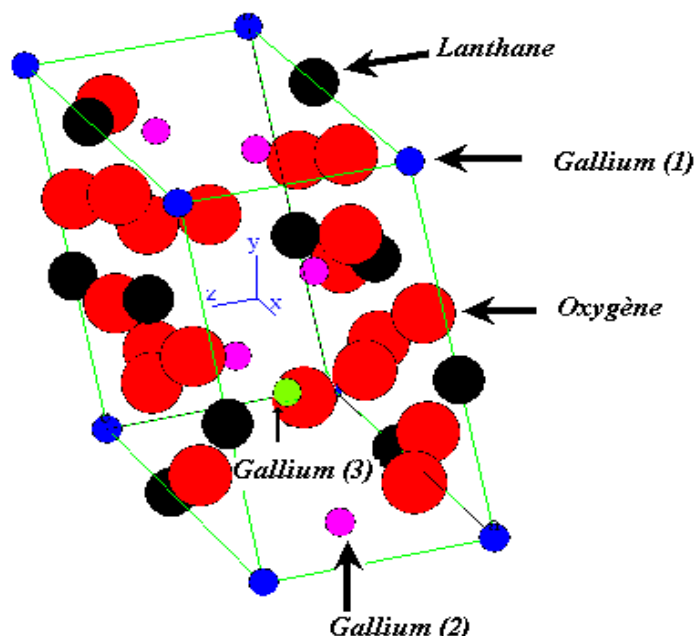


Figure 6 : Structure hexagonale de la langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$.

3.2. Propriétés physiques

La propriété principale des matériaux à base de langasite est la piézoélectricité dont la nomenclature dérive du mot Grec « Piezin » qui signifie « presser ». Elle se produit dans les matériaux n'ayant pas de centre de symétrie dans leurs structures cristallines. Lorsque le matériau piézoélectrique est soumis à une contrainte, le réseau cristallin se déforme et engendre une séparation des centres de gravité des espèces de charges opposées, ce qui conduit à la séparation partielle des charges électriques de signes opposées sur les surfaces du matériau. Ce phénomène d'apparition de courant électrique aux bornes des électrodes d'un matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique s'appelle effet piézoélectrique direct. L'effet piézoélectrique inverse a lieu quand le matériau est soumis à l'action d'un champ électrique et donne lieu à une déformation du matériau [112].

Le tableau 8 rassemble quelques propriétés physiques de la langasite.

Tableau 8 : Quelques Propriétés physiques de la langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [113].

	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$
Masse volumique (kg/m^3)	5764
Température de décomposition péritectique ($^{\circ}\text{C}$)	1470
Résistance électrique spécifique (Ωm)	10^{10} à 25°C ; $3,5 \cdot 10^7$ à 400°C ; 10^5 à 600°C
Module piézoélectrique (10^{-12}As/N)	$d_{11} = -6,2$; $d_{14} = 5,4$
Coefficients de couplage électromécanique	$k_{12} = 0,16$; $k_{26} = 0,134$; $k_t = 0,08$

4. Domaines d'applications de la langasite

4.1. Les dispositifs à ondes acoustiques

L'application principale de la langasite réside dans les dispositifs à ondes de surfaces (SAW : Surface Acoustique Wave) et de volume (BAW : Bulk Acoustic Wave). Ces dispositifs sont d'un grand intérêt dans la fabrication des résonateurs, des filtres de télécommunications ainsi que dans les systèmes électro-optiques pour la production de laser [114,115].

4.2. Microbalances et nanobalances

Les capteurs à base de microbalance ont été découverts depuis l'étude originale réalisée par Sauerbrey en 1951 [116]. Une variation de masse à la surface du quartz engendre une diminution de la fréquence d'oscillation du cristal. L'équation linéaire de Sauerbrey permet d'estimer avec précision la variation de masse :

$$\Delta f = \frac{-\Delta m f_0^2}{A(\mu_q \rho_q)^{0,5}}, \text{ où } \Delta f \text{ est l'augmentation de la fréquence de résonance ;}$$

f_0 : La fréquence de résonance propre au cristal ;

Δm : La variation de la masse élastique (g) ;

A : La surface d'électrode (cm²) ;

ρ_q : La masse volumique à la température ambiante du quartz (2,65 g.cm⁻³) ;

μ_q : Le module de cisaillement du quartz (2,95 .10¹¹ dyn cm⁻²).

Les capteurs à microbalance à base de quartz sont devenus des instruments de pointe : ils permettent d'avoir des mesures en temps réel de l'épaisseur des couches minces avec une résolution de l'ordre du 1/10^{ème} du nm [117-119].

Avec le progrès rapide des sciences des matériaux, la recherche de capteurs à microbalance plus sensibles et qui présentent moins de pertes acoustiques par rapport au quartz devient de plus en plus importante. La langasite apparaît comme un matériau de choix vu ses propriétés exceptionnelles. Ainsi, des capteurs (nanobalances) qui peuvent fonctionner à des températures supérieures à 1000°C à base de langasite sont en cours d'étude [105,107].

Actuellement, D.Shen et collaborateurs, ont essayé d'évaluer la réponse des capteurs à base de langasite au sein d'une phase liquide ; ils ont prouvé que les réponses en fréquences de ces capteurs sont sensibles à des variations de masse à travers la surface des électrodes. La variation de fréquence se fait selon l'équation de Sauerbrey :

$$\Delta f = -1,626.10^{-6} f_0^2 \frac{\Delta m}{A}$$

La limite de détection est de l'ordre de quelques nanogrammes. Les microbalances peuvent être opérationnelles même dans le cas de liquides très visqueux. Les auteurs concluent que ces capteurs peuvent servir dans le contrôle des processus de coagulation du sang, ce qui étend le domaine d'application des capteurs à base de langasite au domaine médical [120].

Selon les mêmes auteurs, l'utilisation des capteurs à base de langasite comme nanobalances dépend énormément de la commercialisation de la langasite, qui elle-même dépend du développement des méthodes théoriques et expérimentales d'élaboration simples et économiquement rentable.

5. Élaboration et diagramme de phase de la langasite

Jusqu'à présent, la seule méthode utilisée pour élaborer la langasite monocristalline est la méthode de Czochralski qui permet d'obtenir une phase monocristalline à partir d'un matériau fondu soumis au refroidissement. Avec cette méthode, le matériau doit être à fusion congruente, ce qui est le cas de la langasite.

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin animé d'un mouvement de rotation à la surface du matériau fondu (T voisin de $T_p = 1470^\circ\text{C}$ pour la LGS) [121] de sorte que le germe ne s'y dissolve pas rapidement et à le retirer lentement et verticalement. Le creuset et le germe sont animés d'un mouvement de rotation de sens opposés, ce qui permet la croissance d'un cristal vertical de section circulaire uniforme. Un bon contrôle des paramètres est nécessaire pour l'élaboration de cristaux de qualité. L'élaboration de la langasite se fait sous un flux de gaz (70% argon et 30% d'oxygène) [122].

Même si cette méthode conduit à l'élaboration de cristaux de haute qualité, elle présente toutefois quelques inconvénients. En effet, C.Klemenzen [123] a montré que ces cristaux présentent des défauts structuraux (Dislocations, présence d'impuretés, précipités provenant du creuset...). S.Q.Wang et coll. [124] ont montré que les monocristaux de la LGS élaborés par cette méthode présentent des variations non seulement le long de la direction de croissance cristalline, mais aussi le long de la direction radiale. En outre, l'utilisation de creusets de platine, d'iridium ou des alliages iridium-platine augmente le coût de la synthèse [108].

La difficulté de la synthèse de la langasite pure, trouve son explication dans les faits suivants :

- L'homogénéité du mélange des oxydes de départ affecte énormément la composition de la phase finale : la fusion congruente de la LGS a lieu pour une composition légèrement riche en Ga_2O_3 proche de la composition stœchiométrique. Par la suite, la croissance cristalline de la LGS est réalisée pour un mélange de composition proche de la composition stœchiométrique [125].

Pour les compositions de départ légèrement riches en La_2O_3 (<1% molaire), la synthèse donne lieu à la formation de LGS et de LaGaO_3 . Pour les régions pauvres en Ga_2O_3 , une large solution solide de structure type apatite est formée ; la formule chimique des composés ternaires de cette solution solide est $\text{La}_{14}\text{Ga}_x\text{Si}_{9-x}\text{O}_{39-x/2}$. Pour les compositions riches en Ga_2O_3 , la phase résiduelle est Ga_2O_3 . Dans le cas des compositions de départ riches en SiO_2 , la phase résiduelle est $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [125] (figure 7).

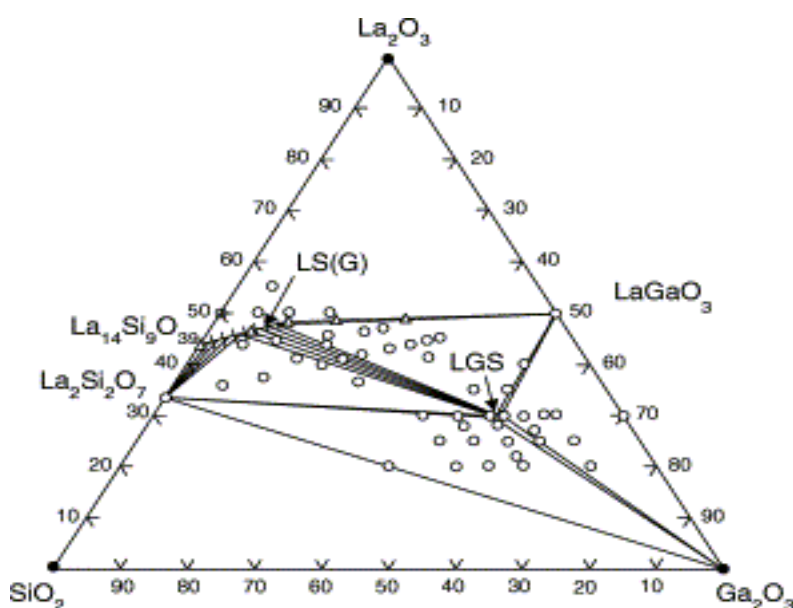


Figure 7 : Diagramme de phase La_2O_3 - SiO_2 - Ga_2O_3 , selon ref . [125]

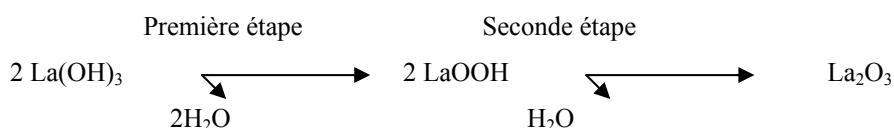
- Un autre problème qui se pose lors de la synthèse de la LGS est la volatilisation de Ga_2O_3 . Selon J.Wang et coll. [126], les pertes en Ga_2O_3 sont plus importantes que celles des autres oxydes.

Il est donc clair que le problème auquel s'affronte la commercialisation de la langasite à grande échelle, réside dans le fait que dans un même cristal, les propriétés physiques varient typiquement d'une région à une autre. Cet effet est attribué aux conditions de synthèse [127]. Afin de pallier ce problème, il est nécessaire d'optimiser les conditions de synthèse de ce matériau, voire de chercher à élaborer ce matériau par des méthodes simples (chimie douce), ce qui permettra par la suite d'élaborer la langasite à faible coût.

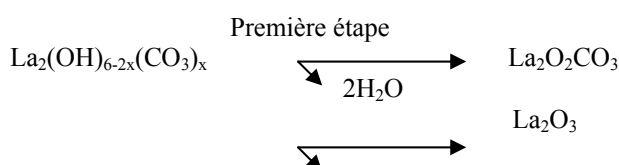
V. Oxyde de lanthane et hydroxycarbonates.

L'oxyde de lanthane est connu pour sa grande labilité à absorber les molécules d'eau (H_2O) et de CO_2 pour donner ce que nous désignerons comme étant des systèmes complexes d'hydroxycarbonates ou oxydes de lanthane hydratés et carbonatés en surface. Le mécanisme d'hydratation et de carbonatation fait toujours l'objet d'un grand nombre de recherches [128]. La réactivité élevée de l'oxyde de lanthane vis à vis de la vapeur d'eau (H_2O) a été considérée comme l'une des clés permettant l'interprétation des propriétés singulières des catalyseurs métalliques sur support d'oxyde de lanthane : il a été proposé que, lors des traitements de réduction, la déshydratation du support de $\text{La}(\text{OH})_3$ en oxyde de lanthane La_2O_3 [129], pourrait jouer un rôle crucial sur l'efficacité catalytique du système métal/ La_2O_3 . Ce phénomène n'a jamais été observé dans le cas de la silice et de l'alumine [130]. De ce fait, rares ont été les recherches axées sur l'amélioration de la stabilité texturale de cet oxyde, souvent utilisé comme support de phases catalytiques.

Parmi ces études, S.Bernal et al [131] ont étudié la décomposition d'un échantillon d'oxyde de lanthane exposé à l'air en utilisant plusieurs techniques de caractérisations, essentiellement l'analyse thermogravimétrique (ATG-ATD), la diffraction de rayons X et la spectroscopie de masse. Ils ont prouvé que l'oxyde de lanthane se stabilise à l'air ambiant sous forme d'hydroxyde de lanthane, partiellement carbonaté, de formule $\text{La}_2(\text{OH})_{6-3x}(\text{CO}_3)_x$ où ($x \leq 1$). Le mécanisme de décomposition proposé serait le suivant:



Le schéma réactionnel proposé pour la décomposition de la phase hydroxycarbonate de lanthane serait :



CO₂

où ($x \leq 1$)

Notre étude vise à exploiter ces transformations chimiques, en vue de leur utilisation dans le domaine de nouveaux capteurs de gaz, dont la sensibilité serait évolutive en fonction de la température appliquée.

VI. Généralités sur les méthodes de synthèse

1. Introduction

L'essor de la chimie douce peut être expliqué comme un phénomène découlant de la crise de l'énergie de 1974 durant laquelle les scientifiques ont cherché à diminuer les coûts énergétiques d'élaboration des matériaux. Le développement de cette technique plus sophistiquée que la voie céramique traditionnelle, n'a été possible que grâce au développement d'outils analytiques performants permettant des investigations locales telles que : la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à haute résolution (HRTEM)...

2. La co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la coprécipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [25].

Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la coprécipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la coprécipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser,
- La naissance de germes par condensation,
- La croissance de germes par condensation également,
- Le vieillissement des particules.

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration, température...[23], [132]

3. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une autre voie d'élaboration qui a pris place à côté des voies classiques : il s'agit d'une voie de la chimie douce, qui constitue la suite de la chimie des systèmes colloïdaux qui s'est développée depuis le 19^{ème} siècle.

L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel transite par les quatre étapes importantes : (1) mise en solution des précurseurs de base, (2) gélification, (3) séchage et (4) éventuellement, un traitement thermique [132-133].

Suivant la nature des précurseurs, on distingue deux voies :

- La voie organique, dans laquelle le précurseur est un alcoxyde dissout dans un solvant organique. Le facteur qui contrôle la gélification est le taux d'eau ajoutée.
- La voie aqueuse, où le précurseur est un sel métallique en solution dans l'eau. Le facteur qui contrôle la gélification dans ce cas est le pH [134].

Les procédés sol-gel présentent donc une nouvelle approche permettant d'élaborer des poudres et des couches minces, à basse température, tout en contrôlant la taille, la dispersion et l'agrégation des particules.

Terminologie :

Les termes sol et gel ont été empruntés à la science des colloïdes, discipline introduite par Graham en 1861.

Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Afin que les particules solides, plus denses que le liquide, restent dispersées, leur taille doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) restent supérieures aux forces de gravitation.

Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique.

Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs :

- Les xérogels : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre.
- Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [135].

4. Élaboration des couches minces par centrifugation (Spin – coating)

C'est dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique que les techniques de dépôt chimique sur substrats ont tout d'abord été utilisées. L'obtention de couches minces se fait ainsi en deux étapes : le dépôt du précurseur (sol-gel) et le traitement thermique. Cette technique est souvent désignée sous la dénomination « méthode de dépôt par voie sol-gel » [136].

4.1. Principe du procédé de centrifugation (Spin Coating)

Le procédé de centrifugation consiste à épandre une goutte de la solution (gélifiée) sur un substrat tournant. La solution est versée au centre du substrat manuellement ou mécaniquement. La technique de

dépôt par centrifugation, dite de « Spin Coating », repose sur l'équilibre entre les forces centrifuges contrôlées par la vitesse de rotation du substrat et les forces de viscosité déterminées par la viscosité de la solution.

4.2. Les différents étapes du procédé de Spin Coating

Cette technique est réalisée généralement en quatre étapes principales [137].

1^{ère} étape : dépôt de la solution sur le substrat.

Cette étape consiste à verser le produit (généralement sous forme de sol gélifié) au centre du substrat ; ce dernier peut être immobile ou entraîné dans une rotation adéquate dans le but d'étaler le produit sur la surface du substrat. Habituellement, la quantité du produit versée sur le substrat est de quelques gouttes, l'utilisation d'un micro – filtre s'avère parfois nécessaire afin d'éliminer les particules qui sont précipitées dans la solution, et qui pourraient entraîner des défauts dans la couche déposée. Il est important dans cette étape de s'assurer que la quantité du sol versé est suffisante pour recouvrir toute la surface du substrat, et par la suite éviter la présence des zones non recouvertes en matière.

2^{ème} étape : Rotation accélérée du substrat (Spin –up)

La seconde étape consiste à accélérer le substrat dans son mouvement de rotation jusqu'à sa vitesse de rotation finale désirée. Cette étape est caractérisée par l'expulsion de la solution de la surface vers l'extérieur par le mouvement de rotation. Lorsque le substrat atteint sa vitesse finale désirée, la couche devient très mince et les forces de viscosité équilibrent parfaitement les forces centrifuges.

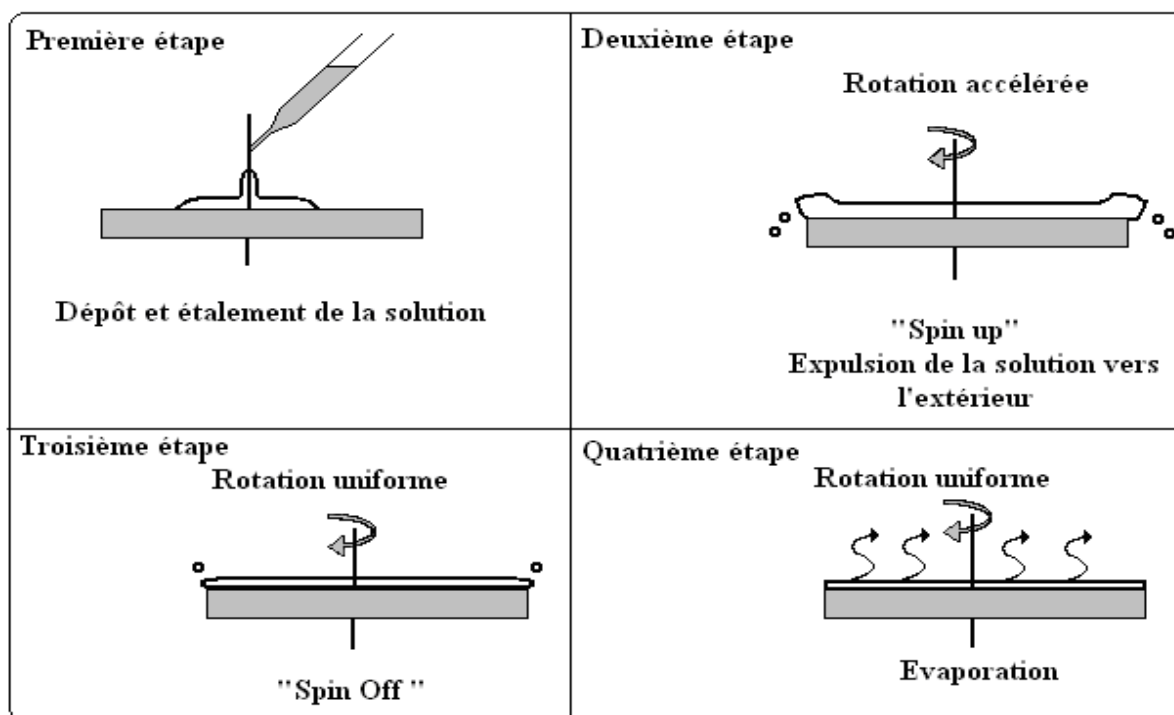


Figure 8 : les quatre étapes du processus de centrifugation [134].

3^{ème} étape : rotation à vitesse constante (Spin- Off)

Dans la troisième étape, le substrat tourne à une vitesse constante et les forces visqueuses de la solution dominent le comportement d'amincissement de la couche liquide qui se fait graduellement. En effet, les forces centrifuges agissent sur l'écoulement de la solution en amincissant celle-ci jusqu'au point où suffisamment de solvant est évaporé et la viscosité augmente à un niveau où l'écoulement cesse. L'étape de spin- Off prend place après environ 10 secondes après de l'étape de « spin – up ».

4^{ème} étape : évaporation

Dans cette dernière étape, le substrat tourne toujours à vitesse constante, et l'évaporation des solvants domine le comportement d'amincissement de la couche. A ce stade, la solution est gelée sur place et l'effet de la viscosité sur l'écoulement de la solution devient négligeable. Ce comportement a été étudié par Meyerhofer qui a mesuré la dépendance de l'épaisseur en fonction de la vitesse de rotation, de la viscosité et de leur relation avec le taux d'évaporation.

Il est clair que les étapes 3 et 4 décrivent deux processus qui doivent se produire simultanément (écoulement visqueux et évaporation). Cependant, l'effet de viscosité sur l'amincissement de la couche domine d'abord tandis que le processus d'évaporation persiste plus tard.

Une fois le mouvement de rotation est arrêté, l'utilisation des couches ainsi élaborées nécessite un traitement thermique afin d'obtenir la phase désirée.

4.3. Paramètres de dépôt influençant le procédé de spin – coating

Plusieurs conditions opératoires peuvent influencer la qualité des couches obtenues par le procédé sol – gel (spin – coating). Entre autres, on peut citer [62]:

- La quantité initiale du sol déposée au centre du substrat. La quantité doit être suffisante pour couvrir le substrat et ne doit pas être en excès.
- La forme du substrat : elle doit être de préférence, symétrique afin d'éviter l'augmentation de l'épaisseur du dépôt aux coins du substrat.
- La vitesse de rotation et le temps de rotation du substrat : en effet, lorsque le substrat tourne à haute vitesse de rotation, les forces centrifuges exercées sur la solution augmentent, ce qui entraîne une augmentation de la quantité de la solution qui est éjectée hors du substrat et une diminution de l'épaisseur. En outre, quand le substrat tourne, une partie de la solution est éjectée, c'est pour cela que le temps de rotation a une forte influence sur l'épaisseur finale de la couche : plus le temps de rotation est grand plus l'épaisseur est faible.

4.4. Avantages et inconvénients du procédé « Spin-coating »

Les dépôts chimiques par spin - coating sont caractérisés par de nombreux avantages qui en font désormais des voies de fabrication de couches minces en pleine expansion, parmi eux, on peut citer [136] :

- La vitesse de dépôt élevée par comparaison à d'autres procédés de dépôt
- Le contrôle de la stoechiométrie et la grande pureté
- L'homogénéité de composition, l'obtention de composés cristallisés complexes

- La faible température de cristallisation
- L'obtention de couches minces de grandes surfaces avec un bon contrôle de l'épaisseur.
- Le coût peu élevé des équipements de dépôt.

Le plus grand inconvénient de cette méthode réside dans le rendement de la solution utilisée. En effet, le procédé spin - coating utilise seulement 2 à 5% de la solution versée sur le substrat [136], alors que le reste est éjecté en dehors du substrat. D'autres inconvénients sont reliés à la qualité des couches obtenues, tels que les défauts de structure qui peuvent apparaître lorsque les paramètres de rotation et les propriétés de la solution ne sont pas choisis convenablement.

Références

- [1] L.Kounitsyme, Homme, Société et Environnement, Editions du Progrès. U.R.S.S, (1975).
- [2] A.B.Lopez, K.Krishna, M.Makkee, J.A.Moulijn, Journal of Catalysis 230 (2005) 237 -248.
- [3] M.El Araby, Citiez, Vol 19, No 6 (2002) 389 – 400.
- [4] D.D.Lee, D.S.Lee, IEEE Sensors Journal, Vol.1, N°3 (2001) 214 – 224.
- [5] M.Benounis, thèse de l'école centrale de Lyon (2004).
- [6] P.Gélin, M.Primet, Applied Catalysis B : Environmental 39 (2002) 1 – 37.
- [7] Environmental-Sulphur Review, Institut Français du Pétrole (1999).
- [8] J.J.Chance, thèse de l'université McGill, Montréal, Quebec, Canada (1997).
- [9] V.Balan, thèse de l'université Sciences et Techniques - Montpellier II (2003).

- [10] T.Mazingue, Thèse de l'université Paul Cézanne Aix-Marseille III (2005).
- [11] P.Jasinski, T.Suzuki, H.Anderson, Sensors and Actuators B 95 (2003) 73 – 77.
- [12] N.Yamazoe, N.Miura, Sensors and Actuators B 20 (1994) 95 -102.
- [13] P.Fabry, E.Siebert, Handbook of Solid State Electrochemistry, Edited by P.J.Gellings, ED. CRC (1997) 329 -370.
- [14] S.Suganuma, M.Wtanabe, T.Kobayashi, S.Wakabayashi, Solid State Ionics 126 (1999) 175 – 179.
- [15] J.R.Salgado, thèse de l'université Joseph Fourier Grenoble I (2001).
- [16] H.Meixner, U.Lampe, Sensors and Actuators B33 (1996) 198 – 202.
- [17] H.Nato, Y.Yokoi, T.Mukai, J.Fujioka, E.Kusano, A.Kinbara, Y.Douguchi, Materials Science and Engineering, C12 (2000) 43 - 48.
- [18] C.Zimmerman, D.Rebiere, C.Dejous, J.Pistre, E.Chasting, R.Planade, Sensors and Actuators B 76 (2001) 86 – 94.
- [19] M.Archenault, H.Gagnaire, J.P.Goure, N.J.Renault, Sensors and Actuators B 8 (1992) 161 – 166.
- [20] A.Lopes, E.Fortunato, P.Nunes, P.Vilarinho, R.Martins, International Journal of Inorganic Materials, 3 (2001) 1349 – 1351.
- [21] P.Nunes, E.Fortunato, A.Lopes, R.Martins, International Journal of Inorganic Materials, 3 (2001) 1129 – 1131.
- [22] J.Kašpar, P.Fornasiero, M.Graziani, Catalysis Today 50 (1999) 285-298.
- [23] N.G.Millot, Thèse de l'université de Borgogne (1998).
- [24] R.Bazzi, thèse de l'université Claude Bernard – Lyon 1 (2002).
- [25] M.Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental 6 (1995) 325-337.
- [26] R.E.Vandenbergh, R.Vankerbergh, G.G.Robbrecht, Sol.State Chem., Studies inorganic Chemistry 3 (1983) 395.
- [27] M.S.Multani, P.Ayyub, Condensed Matter News 1 (1991) 25 – 30.
- [28] K.Uchino, E.Sadanaga, T.Hirose, J.Amer.Ceram.Soc., 72 (1998) 1555 -1562.
- [29] J.R.González-Velasco, M.A.G.Ortiz, J.A.P.Omil, Catalyst Deactivation (1999) 187-194.
- [30] M.F.Stephopoulos, T.Zhu, L.Kunakovic, A.Dreher, Catalysis Today 50 (1999) 381-397.
- [31] M.Ozawa, C.-K.Loong, Catalysis Today 50 (1999) 329 - 342.
- [32] A.E.C.Palmqvist, M.F.M.Zwinkels, Y.Zhang, S.G.Järås, M.Muhammed, Nanostructured Materials, Vol.8, No.7 (1997) 801-813.
- [33] M.Mogensen, N.Sammes, G.A.Tompsett, Solid State Ionics 129 (2000) 63-94.
- [34] A.Trovarelli, Rev 38 (1996) 439 – 450.
- [35] Z.Crnjak Orel, Applied Spectroscopy, Number 2 (1999) 241-245.
- [36] S.N.Jacobsen, U.Helmersson, R.Erlandsson, B.Skärman, L.R.Wallen-Bergh, Surface Science 429 (1999) 22-39.
- [37] S.Bernal, J.J.Calvino, M.A.Cauqui, J.M.Pintados, J.M.R.Izquierdo, Applied Catalysis B, Environmental 16 (1998) 127-138.
- [38] N.Kakuta, N.Morishima, M.Kotubiki, T.Iwase, T.Muzishima, Y.Sato, S.Matsura, Applied Surface Science (1997) 121-122.
- [39] M.Figaj, K.D.Becker, Solid State Ionics 141-142 (2001) 507-512.

- [40] A.E.C.Palmqvist, M.Wirde, U.Gelius, M.Muhammed, Nanostructured Materials (1999) 995-1007.
- [41] K.Hermansson, M.Baudin, M.Wojcik, A.E.C.Palmqvist, M.Muhammed, Chemical Physico Letters 335 (2001) 517 - 523.
- [42] M.Ozawa, Journal of Alloys and Compounds 275-277 (1998) 886 - 890.
- [43] J.M.Rodriguez-Izquierdo, S.Bernal, G.Blanco, G.Cifredo, J.A.Pérez Omil, J.M.Pintado, Journal of Alloys and Compounds 250(1997) 449 - 454.
- [44] Z.C.Kang, L.Eyring, Journal of Solid State Chemistry 155, (2000) 129 - 137.
- [45] A.Trovarelli, C.de Leitenberg, M.Boaro, G.Dolcetti, Catalysis Today 50 (1999) 353 -367.
- [46] N.Docquier, S.Candel, Progress in Energy and Combustion Science 28 (2002) 107 – 150.
- [47] S.Hamoudi, A.Sayari, K.Belkacemi, L.Benneviot, F.Larachi, Catalysis Today 62 (2000) 379 - 388.
- [48] H.Chen, A.Sayari, A.Adnot, F.Larachi, Applied Catalysis B: Environmental 32 (2001) 195 - 204.
- [49] S.Imamura, H.Yamada, K.Utani, Applied Catalysis A: General 192 (2000) 221 – 226.
- [50] S.T.Hussain, A.Sayari, F.Larachi, Applied Catalysis B: Environmental 34 (2001) 1-9.
- [51] A.Alberto, C.Almela, A.Corma, H.García, Tetrahedron 62 (2006) 6666 – 6672.
- [52] F.Bandioli, A.B.Corradi, C.Leonelli, T.Manfredini, Materials Research Bulletin 34 (1999) 2159 – 2166.
- [53] N.Guillou, thèse de l'université de Rennes I (1994).
- [54] Q.Fu, A.Weber, M.F.Stephanoopoulos, Catalysis Letters 77 (2001) 87 – 95.
- [55] C.W.Tang, C.C.Kuo, M.C.Kuo, C.B.Wang, S.H.Chien, Applied Catalysis A: General 309 (2006) 37 – 43.
- [56] S.Villain, C.Leroux, J.Musso, J.R.Gavarri, A.Kopia, M.Klimeczak, J.Kusinski, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials 12 (2002) 59 – 69.
- [57] L.Aneflous, J.Musso, S.Villain, J.R.Gavarri, H.Benyaich, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 856 -865.
- [58] M.Y.Wey, H.Y.S.Liang, Y.C.Chang, C.Y.Lu, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 2166 – 2172.
- [59] H.Y.Yang, C.Huang, A.Tang, X.Zhang, W.Yang, Materials Research Bulletin 40 (2006) 1690 – 1695.
- [60] H.S.Potdar, S.B.Deshpande, A.S.Deshpande, S.P.Gokhale, S.K.Date, Y.B.Khollam, A.J.Pattil, Materials chemistry and Physics 74 (2002) 306 – 312.
- [61] S.Dikmen, P.Shuk, M.Greenblatt, Solid State Ionics 112 (1998) 299 – 307.
- [62] N.Teneze, thèse de l'université de Limoges (2001)
- [63] K.D.Kreuer, Solid State Ionics 97 (1997) 1 – 15.
- [64] A.L.Vinokurov, O.A.Shlyakhtin, Y.J.Oh, A.V.Orlov, Y.D.Tretyakov, Supercond.Sci.Technol. 16 (2003) 416 – 421.
- [65] W.Münch, K.D.Kreuer, G.Seifert, J.Maier, Solid State Ionics 136 – 137 (2000) 183 – 189.
- [66] T.Shimada, C.Wen, N.Taniguchi, J.Otomo, H.Tkhashi, Journal of Power Sources 131 (2004) 289 – 292.
- [67] S.Courjault, thèse de l'université de Bordeaux 1 (1992)
- [68] P.Lampin, Thèse de l'université Aix-Marseille III (1994)
- [69] R.D.Shannon, C.T.Prewitt, Acta Crystallographica B25 (1969) 925 – 946.
- [70] A.J.Jacobson, B.C.Tofield, B.E.F.Fender, Acta Crystallographica B28 (1972) 956 – 961.

- [71] T.Scherban, R.Villeneuve, L.Abello, G.Lucazeau, Journal of Raman Spectroscopy 24 (1993) 805 – 814.
- [72] K.S.Knight, Solid State Ionics 74 (1994) 109 – 117.
- [73] K.S.Knight, Solid State Ionics 145 (2001) 275 – 294.
- [74] H.C.Gupta, P.Simon, T.Pagnier, G.Lucazeau, Journal of Raman Spectroscopy 32 (2001) 331 -337.
- [75] A.V.Kuzim, V.P.Gorelov, B.T.Melekh, M.Glerup, F.W.Poulsen, Solid State Ionics 162 – 163 (2003) 13 – 22.
- [76] S.Yamanaka, M.Fujikane, T.Hamaguchi, H.Muta, T.Oyama, T.Matsuda, S.Kobayashi, K.Kurosaki, Journal of Alloys and Compounds 359 (2003) 109 – 113.
- [77] M.Guilin, T.Shimura, H.Iwahara, Solid State Ionics 120 (1999) 51 – 60.
- [78] K.D.Kreuer, Chem.Mater V8 (1996) 610 – 641.
- [79] V.Longo, F.Riccardiello, O.Sabaizero, Energy and Ceramics (1980) 1123 – 1130.
- [80] D.A.Stevensen, N.Jiang, R.M.Buchman, F.E.Henn, Solid State Ionics 62 (1993) 279 – 285.
- [81] C.H.Lu, L.C.Dejonghe, Journal of the American Ceramic Society 77 (1994) 2523 – 2528.
- [82] H.Uchida, H.Yoshikawa, H.Iwahara, Solid State Ionics 35 (1989) 229 – 234.
- [83] R.C.T.Slade, N.Singh, Journal of Material Chemistry 1 (1991) 441 – 445.
- [84] K.D.Kreuer, A.Fuchs, J.Maier, Solid State Ionics (1995) 157 – 162.
- [85] I.Kosaki, H.L.Tuller, Solid State Ionics 80 (1995) 223 – 229.
- [86] H.Iwahara, Solid State Ionics 28 (1988) 573 - 578.
- [87] H.Iwahara, Solid State Ionics 52 (1992) 99 – 104.
- [88] J.Wu, R.A.Davies, M.S.Islam, S.M.Haile, Chem.Mater. 17 (2005) 846 – 851.
- [89] V.M.Egorov, Y.M.Baikov, N.F.Kartenko, B.T.Melekh, Y.N.Filin, Physics of the Solid State 40 (1998) 1911 – 1914.
- [90] H.Takashi, H.Iwahara, Sensors and Actuators 13 (1993) 483 – 485.
- [91] J.E.Miller, A.G.Sault, D.E.Trudell, T.M.Nenoff, S.G.Thoma, N.B.Jackson, Applied Catalysis A: General 201 (2000) 45 – 54.
- [92] A.Chen, Y.Zhi, J.Zhi, P.M.Vilarinho, J.L.Baptista, Journal of the European Ceramic Society 17 (1997) 1217 – 1221.
- [93] N.V.Sharova, V.P.Gorelov, Russian Journal of Electrochemistry 41 (2005) 1001 -1007.
- [94] A.Tomita, T.Hibino, Journal of Materials Science 39 (2004) 2493 -2497.
- [95] F.L.Chen, O.T.Sorensen, G.Y.Meng, D.K.Peng, Journal of the European Ceramic Society 18 (1998) 1389 – 1395.
- [96] F.Chen, P.Wang, O.T.Sorensen, G.Meng, D.Peng, J.Mater.Chem.7 (1997) 1533 – 1539.
- [97] D.W.Lee, J.H.Won, K.B.Shim, Materials Letters 57 (2003) 3346 – 3351.
- [98] S.A.Ssakharov, I.M.Larionov, A.V.Medvedev, IEEE Frequency Control Symposium (1992) 713 – 723.
- [99] A.A.Kaminsky, S.E.Sarkisov, Reports of the U.S.S.R Academy of Science, Vol.264, N°1 (1982) 93 -95.
- [100] I.Silvestrona, P.Senyushchenkov, A.K.Rupnyl, Sov.Phys Solid State (1986) 1613 – 1614.
- [101] I.H.Jung, K.B.Shim, K.H.Auh, T.Fukuda, Materials Letters 46 (2000) 354 – 357.
- [102] P.Y.Bourgeois, thèse de l'université de Franche-Comté (2004).

- [103] S.Constantinescu, L.Gheorghe, C.Stoicescu, S.Georgescu, O.Toma, I.Bibicu, Romanian Reports in Physics, Vol. 57, No.2 (2005) 249 – 260.
- [104] H.Fritze, O.Schneider, H.Seh, H.L.Tuller, G.Borchardt, Phys. Chem. 5 (2003) 5207 - 5214.
- [105] H.Fritze, H.L.Tuller, H.Seh, G.Borchardt, Sensors and Actuators B 76 (2001) 103 – 107.
- [106] H.Fritze, H.Seh, H.L.Tuller, G.Borchardt, Journal of the European society 21 (2001) 1473 – 1477.
- [107] H.Seh, H.L.Tuller, H.Fritze, Sensors and Actuators B 93 (2003) 169 – 174.
- [108] A.Boltosi, S.I.Novaconi, R.Baies, M.Bartan, I.Grozescu, Moldavian Journal of the Physical Sciences, Vol.2, N 3- 4 (2003) 389 – 392.
- [109] D.Damjanovic, Solid State and Materials 3 (1998) 469 – 473.
- [110] J.A.Kosinski, International Journal of High Speed Electronics and Systems 10 (2000) 1017 – 1068.
- [111] H.Kong, J.Wang, H.Zhang, X.Yin, S.Zhang, Y.Liu, X.Cheng, L.Gao, X.Hu, M.Jiang, Journal of Crystal Growth 254 (2003) 360 – 367.
- [112] J.J.Chance, thèse, McGill University, Montréal, Québec, Canada (1997).
- [113] J.Bohm, R.B.Heimann, M.Hengst, R.Roewer, J.Shindler, Journal of Crystal Growth 204 (1999) 128 - 136.
- [116] G.Sauerbrey, Z.Phys. 155 (1959) 206 – 222.
- [117] R.P.Richter, A.Brisson, Langmuir 20 (2004) 4609 - 4613.
- [118] F.N.Nunalee, K.R.Shull, Langmuir 20 (2004) 7083 – 7089.
- [119] Y.Y.Zhang, Y.S.Fung, H.Sun, D.R.Zhu, S.Z.Yao, Sensors and Actuators B 108 (2005) 933 – 942.
- [120] D.Shen, H.Zhang, Q.Kang, H.Zhang, D.Yuan, Sensors and actuators B (2006)
- [121] J.Wang, X.Yin, R.Han, S.Zhang, H.Kong, H.Zhang, M.Jiang, Optical Materials 23 (2003) 393 – 397.
- [122] I.H.Jung, K.H.Auh, Materials Letters 41 (1999) 241 – 264.
- [123] C.Klemen, Journal of Crystal Growth 237 – 239 (2002) 714 – 719.
- [124] S.Q.Wang, J.Harada, S.Uda, Journal of crystal Growth 219 (2000) 263 – 268.
- [125] S.Q.Wang, S.Uda, Journal of crystal Growth 250 (2003) 463 – 470.
- [126] J.Wang, J.Zhang, H.Kong, H.Zhang, S.Dong, X.Hu, Y.Liu, M.Jiang, Optical Materials (2005) en cours d'édition.
- [127] G.M.Kuzmicheva, E.Domoroschina, V.Rybakov, A.Dubovsky, E.Tyunina, Journal of Crystal Growth 275 (2005) 715 – 719.
- [128] S.M.Beachler, W.Pernia, I.Arroyo, H.Figueroa, G-Cortès, Catalysis Letters 112 (2006) 3 – 4.
- [129] S.Bernal, F.J.Botana, R.Garcia, F.Ramirez, J.M.Izquierdo, Journal of Materials Science 22 (1987) 3793 - 3800.
- [130] D.J.Pettigrew, D.L.Trimm, N.W.Cant, Catalysis Letters 28 (1994) 313 – 319.
- [131] S.Bernal, J.A.Diaz, R.Garcia, J.M.Rodriguez-Izquierdo, Journal of Materials Science 20 (1985) 537 – 541.
- [132] D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi, Solid State Ionics 109 (1998) 239 - 245.
- [133] Z.Cranjak Orel, I.Mušivec, Nanostructured Materials, Vol.12 (1999) 399 – 404.
- [134] E.I.Ko, Sol – gel process, Handbook of heterogeneous catalysis, Editeurs: G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkmap, Wiley –VCH : Weinheim (1997) 86 – 94.
- [135] H.Tayaa, thèse de l'université de Toulouse (1992).

- [136] L.Busuma, thèse de l'université de Limoges (**2000**).
- [137] M.Benmoussa, thèse de l'université Cadi Ayyad (**2003**).
- [138] D.Bornside, C.Macosko, F.Soglio, Hybrid Circuits 32 (**1993**) 12.

*Chapitre II : Techniques de
caractérisation*



Nous présentons dans ce chapitre l'ensemble des techniques expérimentales permettant de caractériser les échantillons élaborés. Toutes ces caractérisations ont été effectuées au laboratoire des Matériaux et Microélectroniques de Provence (L2MP, UMR CNRS 6137) de l'Université du Sud Toulon -Var.

1. La diffraction des rayons X

1.1. Appareillage et principe

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUCKER-SIEMENS D 5000 utilisant la radiation $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ d'une anticathode de Cuivre bombardée par des électrons accélérés par une ddp de 35kV. La source d'électrons est un filament de Tungstène. Un monochromateur arrière permet d'éliminer les radiations $K\beta$ du Cuivre ainsi que les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon. Le calibrage est effectué avec une plaque de quartz polycristallin. Les longueurs d'onde utilisées sont :

$$\lambda_{K\alpha_1}=1,5406 \text{ \AA} \quad ; \quad \lambda_{K\alpha_2}=1,5440 \text{ \AA}$$

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé $\theta - 2\theta$. [1]. L'ensemble du dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel Diffrac – AT [2].

La figure 1 présente un schéma simplifié du diffractomètre utilisé.

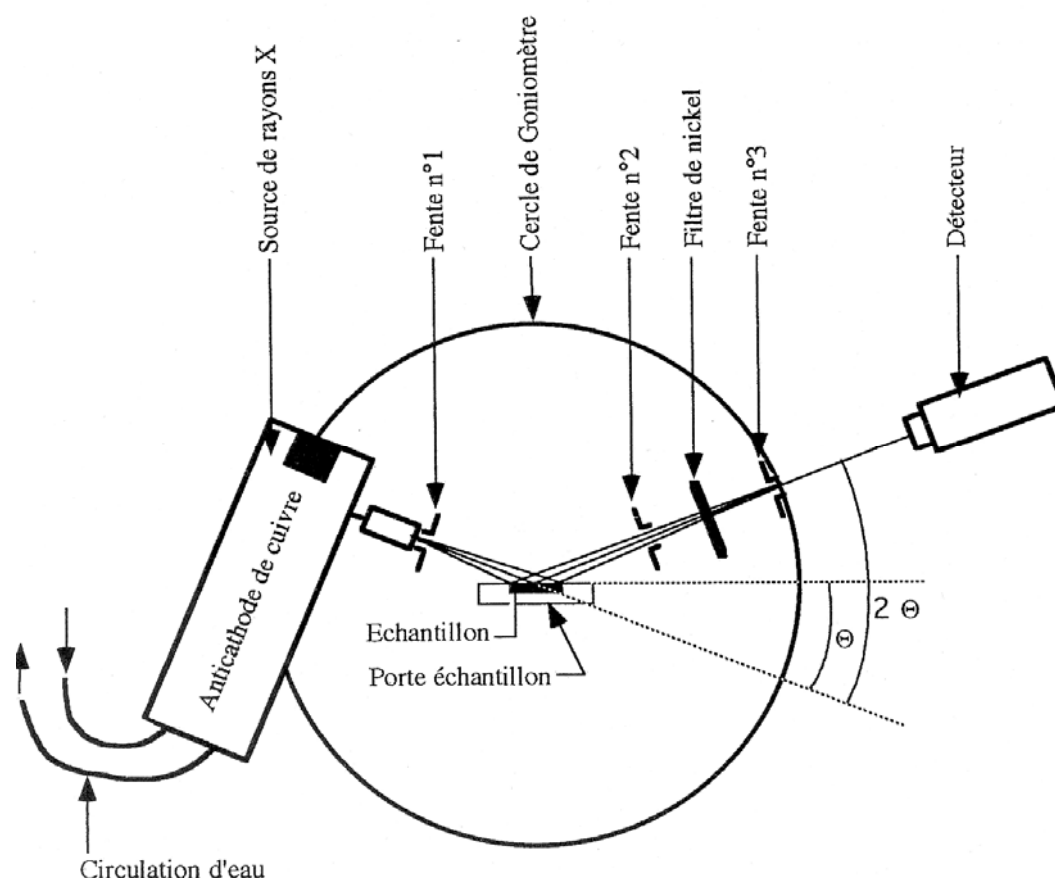


Figure 1 : Schéma du principe du diffractomètre BRUKER-SIEMENS -D5000.

1.2. Analyse des spectres de diffraction de rayons X

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

- **La position** : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- **La forme** : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **L'intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [3].

L'analyse préliminaire des spectres de diffraction de rayons X a été effectuée en utilisant le logiciel **Winplotter** [4] : en effet, ce logiciel permet de déterminer les positions angulaires avec précision, la largeur à mi-hauteur β (Full Width at Half Maximum) relative à chaque

raie, ainsi qu'il permet une grande fonctionnalité en ce qui concerne la juxtaposition et le traitement graphique des spectres de diffraction de rayons X.

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards) [5].

1.3. Affinement des paramètres de maille

i) Programme PARAM

Les paramètres de maille ont été affinés pour chaque échantillon à partir des positions expérimentales des raies de diffraction en utilisant le programme **PARAM** [6] dans le système cristallin correspondant à chaque composé.

ii) Méthode de Rietveld

La méthode, dite de Rietveld [Rietveld, 1967], est basée en partie sur l'étude globale du profil de diffraction du diagramme. Il s'agit de recalculer des intensités de diffraction I_{hkl} à partir d'un programme d'affinement par moindres carrés en comparant intensités calculées et observées. Chaque point du profil de diffraction joue le rôle de donnée expérimentale. Le programme affine à la fois le profil expérimental et les intensités liées aux facteurs de structure.

Dans notre cas, cette technique sera appliquée dans l'étude de la langasite (chapitre 4), le profil de raie est modélisé par une fonction de type pseudo- Voigt [7]. La largeur à mi-hauteur s'écrit en fonction des trois paramètres U, V et W:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W$$

L'affinement structural consiste à minimiser par la méthode des moindres carrés, la somme S avec : $S = \sum_i \omega_i |y_i - y_{ic}|^2$ où y_i est l'intensité mesurée au pas i, y_{ic} est l'intensité calculée au pas i, ω_i est un facteur de pondération statistique. La qualité de l'affinement est accessible, comme dans le cas des monocristaux, à partir des facteurs de confiance.

1.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites

i) La méthode de Scherrer

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans : ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi – hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction [8, 9].

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de **Scherrer** : [9,10]

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Où :

k : Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi - hauteur),

D : est la taille moyenne des cristallites en (Å),

λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),

β : est la largeur à mi – hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction. En effet :

Dans le cas d'un profil Gaussien : $\beta_{\text{corrigée}}^2 = \beta_{\text{expérimentale}}^2 - \beta_0^2$; où : $\beta_{\text{corrigée}}$ désigne la largeur à mi – hauteur corrigée du pic (hkl) en radians 2θ ; $\beta_{\text{expérimentale}}$ désigne la largeur à mi – hauteur du pic (hkl) en radians 2θ de l'échantillon et β_0 la largeur à mi – hauteur du pic (hkl) en radians 2θ de référence. On la prend en général comme étant la largeur à mi – hauteur de l'échantillon de taille micrométrique.

Dans le cas d'un profil Lorentzien : $\beta_{\text{corrigée}} = \beta_{\text{expérimentale}} - \beta_0$

L'incertitude sur la taille moyenne des cristallites est déterminée en utilisant la formule :

$$\Delta D = D \left[\frac{\Delta \beta}{\beta} + \Delta \theta \cdot \tan \theta \right] \text{ où } \Delta \beta \text{ et } \Delta \theta \text{ représentent respectivement les incertitudes sur les}$$

largeurs à mi-hauteur et la position de la raie de diffraction de rayons X.

ii) La méthode de Williamson –Hall

Cette méthode permet en traçant le diagramme de Williamson – hall de séparer les effets liés à la taille des cristallites d'une part et aux microcontraintes d'autre part. Ce diagramme consiste à représenter le produit $(\beta \cdot \cos \theta) / \lambda$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour une famille de réflexions (hkl) ; β représente la largeur à mi hauteur et θ , angle de diffraction de Bragg. En utilisant la formule : $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}$ on constate qu'en exploitant le tracé du diagramme de Williamson – Hall on peut déterminer :

- La taille apparente des cristallites D à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine,
- La déformation ε du réseau cristallin à partir de la pente [11].

2. Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermo - Gravimétrie (ATG)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (Te) et une référence (Tr) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée (figure 2).

D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques [12].

L'ATD est généralement associée à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la variation d'une masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse telle que l'émission de vapeurs ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz par exemple. L'appareil utilisé est de type SETARAM TG-DTA92.

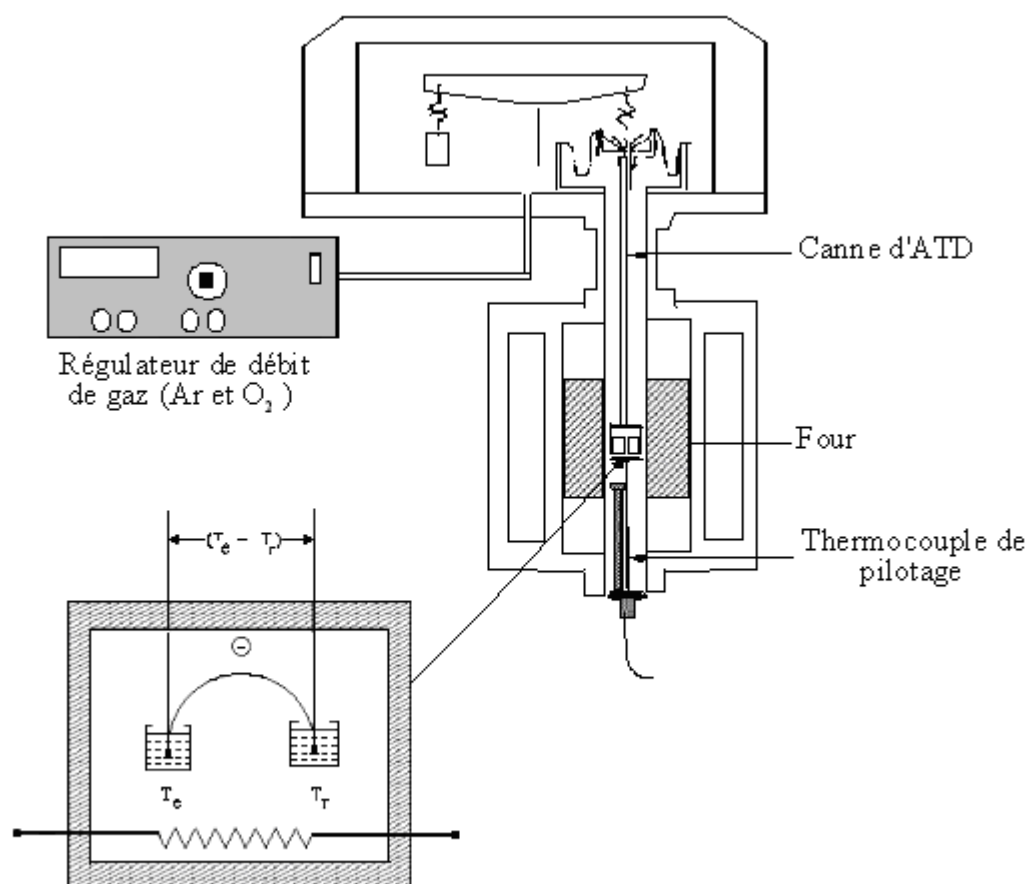


Figure 2 : Principe de fonctionnement du système ATD.

3. Analyse Granulométrique

L'analyse granulométrique d'une poudre a pour objet la détermination de la taille des grains qui la composent et la fréquence statistique des différentes tailles des grains dans l'ensemble étudié. Cette technique repose sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Deux théories sont utilisées selon la taille des grains : pour les grosses particules, la théorie de Fraunhofer (diffraction par les contours de la particule) est applicable. Pour des particules plus petites, il convient d'utiliser la théorie de Mie qui prend en compte les phénomènes de diffusion et d'adsorption, en plus du phénomène de diffraction (Figure 3). L'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules et l'angle de diffraction est d'autant plus grand que les particules sont petites.

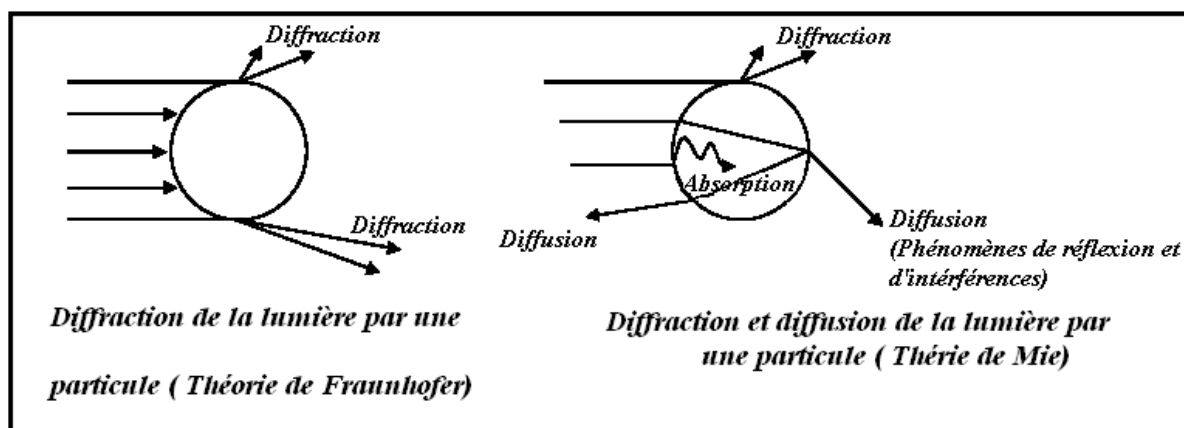


Figure 3 : Théorie de Fraunhofer et théorie de Mie [13].

Les mesures de distribution de taille ont été réalisées à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000. L'analyse permet la détermination de la répartition granulométrique des échantillons dans une gamme allant de 0,3 à 300 μm .

Cet appareil est constitué d'une source laser He - Ne qui émet une onde monochromatique de longueur d'onde $= 632,8 \text{ nm}$, d'une cellule de mesure transparente à faces parallèles et d'un système d'acquisition. Quand la lumière monochromatique du laser rencontre des particules, elle est diffractée. Les images de diffraction ainsi produites permettent à l'aide d'un logiciel de calculer la dimension des particules.

Les mesures sont effectuées avec une quantité de la poudre à analyser qu'on dissout dans un solvant (l'eau distillée par exemple) afin d'éviter la formation d'amas.

Enfin la dispersion totale des particules est assurée par des vibrations ultrasonores au sein du liquide.

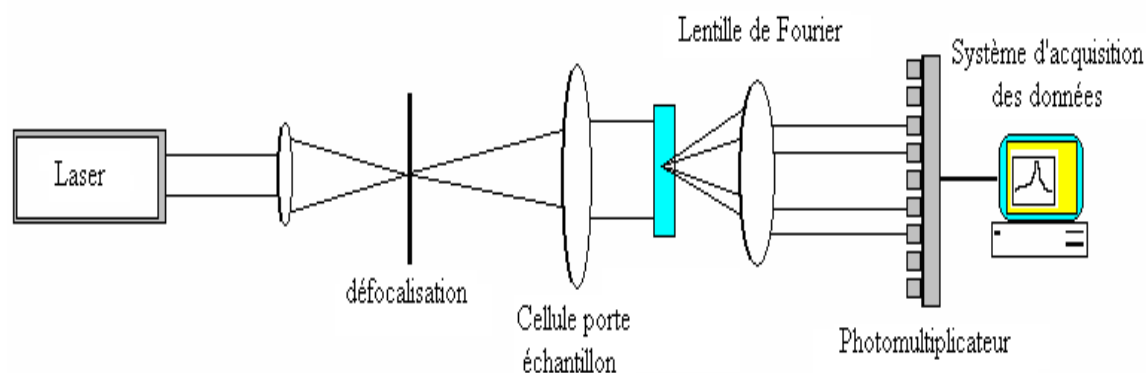


Figure 4 : Principe de fonctionnement du granulomètre Laser.

4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption, non destructives, les plus utilisées. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir des informations sur les modes vibratoires de molécules, et, en particulier, sur la chimie des surfaces des catalyseurs hétérogènes.

Les spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance Tr , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon et l'intensité du rayonnement de référence, ainsi :

$$Tr = \frac{I}{I_0}.$$

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm^2 (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C , car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature.

Le spectrophotomètre IRTF utilisé est un dispositif UNICAM-MATTSON (de type Michelson, technologie coin de cube) qui permet d'obtenir un interférogramme contenant l'ensemble des informations d'un spectre. Chaque point de mesure représente la somme des états d'interférence relatifs à l'ensemble de toutes les radiations du spectre.

5. Analyse microstructurale

5.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des

électrons avec l'échantillon. La figure 5 illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

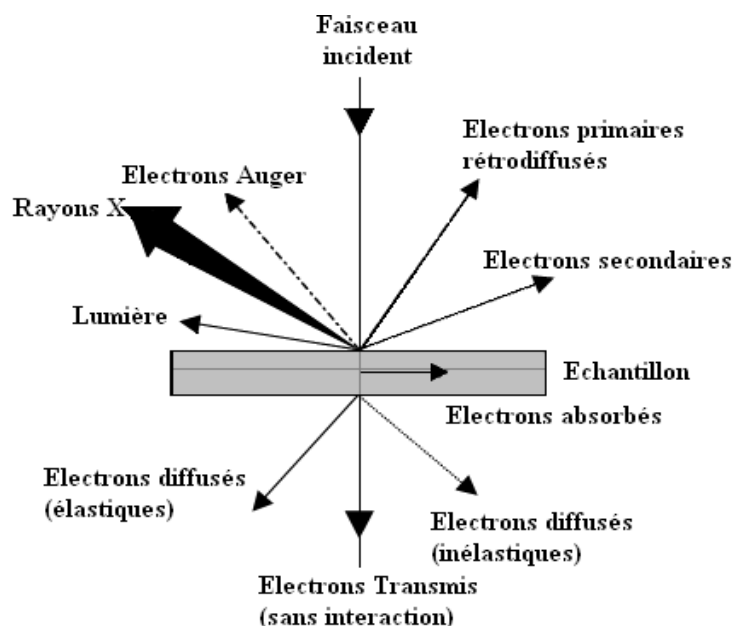


Figure 5 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Dans un microscope électronique à balayage standard, les électrons secondaires sont utilisés pour la réalisation des images. En effet, ces électrons sont très sensibles au milieu qui les entoure. Les images sont réalisées par la collecte des électrons secondaires par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur (Figure 6).

Le microscope utilisé est de marque Philips XL30 et présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium.

Dans le cas des échantillons non conducteurs, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle-ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge. Cette étape se fait par évaporation sous vide secondaire. L'or est un des éléments qui présente la plus faible résistivité ($\rho = 240 \mu\Omega/\text{m}$), il est utilisé dans le cadre d'étude en imagerie. En revanche, l'or absorbe beaucoup les rayons X, ce qui le rend inutilisable dans le

cadre d'étude par microanalyse X. Dans ce cas, il est fréquent d'utiliser l'élément carbone qui a une forte résistivité ($\rho = 0,35 \Omega/\text{m}$), mais qui est peu absorbant pour les rayons X.

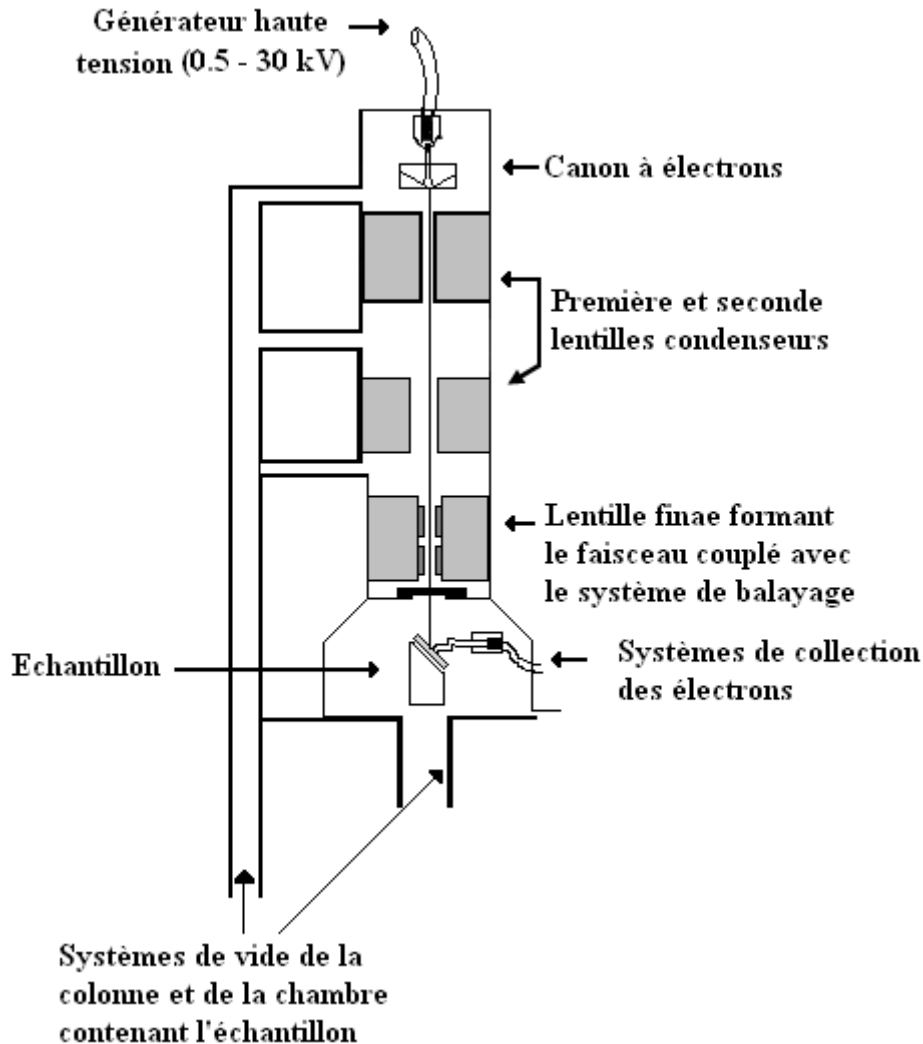


Figure 6 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB).

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto-organisation des nanoparticules [14]. De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux.

5.2. Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

Depuis le premier prototype de microscope électronique en transmission (MET) conçu par Ruska et Knoll en 1931 et qui valut à Ruska un prix Nobel de physique en 1986 [8], la microscopie électronique en transmission a beaucoup évolué et permet aujourd'hui d'atteindre des résolutions de l'ordre de l'Angström. Cette technique permet de caractériser les échantillons d'un point de vue structural (mode diffraction) et d'un point de vue morphologique (mode image), à une échelle locale de quelques nanomètres [15].

Dans cette technique, les électrons sont les particules qui interagissent avec l'échantillon. Ce choix est guidé par le fait que les électrons, accélérés sous une tension de 10 à 200 kV, ont une longueur d'onde associée λ variant entre 0,037Å et 0,025Å (selon la formule de Louis de Broglie appliquée aux électrons $\lambda = \frac{h}{p}$).

Les électrons étant des particules chargées, l'interaction électron – matière est de type coulombienne, et implique une forte absorption des électrons par l'échantillon : ce dernier doit donc être mince (épaisseur inférieure à quelques centaines d'Angström) pour permettre l'observation. On opère sous vide afin de maintenir les trajectoires des électrons rectilignes avant qu'ils ne percutent la cible. Le schéma simplifié d'un microscope électronique à transmission est schématisé sur la figure 7.

Le microscope électronique utilisé est de type Tecnai G² caractérisé par une tension accélératrice de 200 kV ; il est muni d'un canon à électrons en LaB₆. L'échantillon sous forme de poudre est dispersé sur une grille en cuivre ou en nickel (si l'échantillon contient du cuivre) recouverte d'un film de carbone à trous.

Cet appareil est couplé à un système d'analyse X par spectrométrie en dispersion d'énergie. Comme son nom l'indique, ce système utilise les rayons X engendrés par l'interaction électron-cible pour apporter des informations sur la composition du matériau.

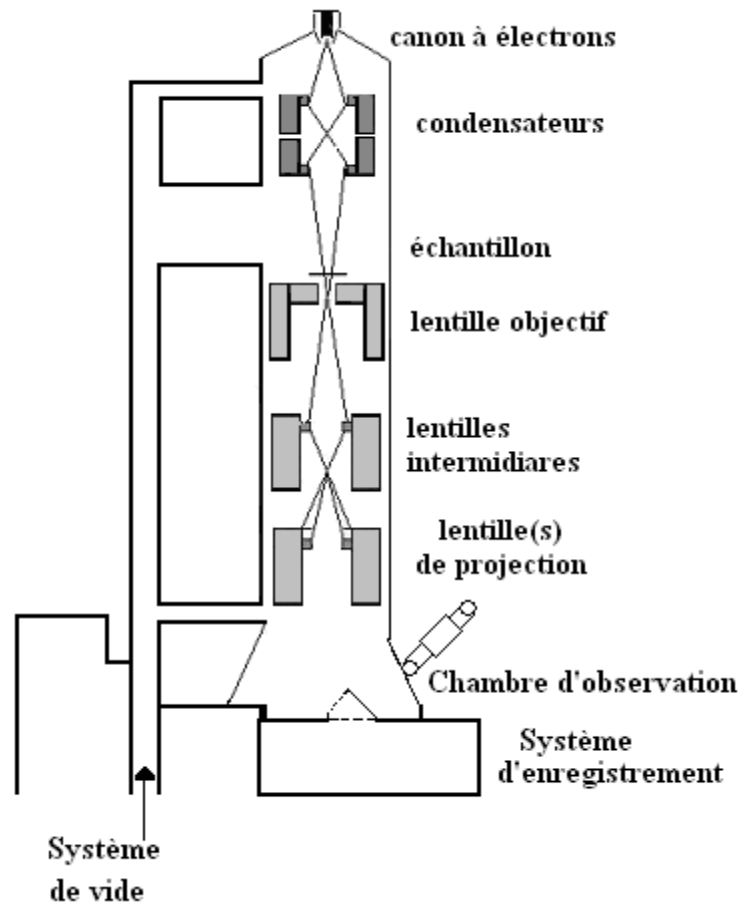


Figure 7 : Représentation simplifiée du microscope électronique à transmission.

6. Spectroscopie d'impédance électrique

La spectroscopie d'impédance électrique (SIE) est une technique expérimentale qui a d'abord été utilisée en électrochimie des liquides, avant d'être adaptée à l'étude des solides [16].

Cette technique n'a cessé d'être développée depuis des années, et présente l'avantage d'étudier les phénomènes de transport de charges électriques susceptibles d'apparaître dans les matériaux soumis à un champ électrique oscillant.

6.1. Principe de la SIE

La technique consiste à travailler avec un courant alternatif, plus particulièrement une tension sinusoïdale U de fréquence f (la pulsation ω vérifie $\omega = 2\pi f$) telle que : $U = U_0 \exp(i\omega t)$.

En effet, un générateur applique une tension sinusoïdale $U(\omega)$ entre les surfaces de l'échantillon, placé entre deux électrodes métalliques, cette tension produit un courant sinusoïdal dans le matériau qui subit cependant un déphasage φ variable :

$I = I_0 \exp j(\omega t + \varphi)$. L'impédance est alors définie comme le rapport $\frac{U}{I}$:

$Z(\omega) = Z_0 \exp(-i\varphi) = Z' + jZ''$. L'impédance est donc un nombre complexe composé d'une partie réelle $\text{Re}(Z) = Z'$ et d'une partie imaginaire $\text{Im}(Z) = Z''$.

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

L'interprétation des courbes SIE se fait par modélisation de la réponse du matériau à l'aide d'un circuit équivalent. Puis dans une deuxième étape, il s'agit d'attribuer à chaque élément de ce circuit un phénomène physique lié au matériau. L'impédance Z d'un solide homogène et isotrope se réduit à une résistance ohmique pure dans le cas d'un conducteur parfait, à une capacité pure pour un isolant parfait, et à un circuit RC en parallèle pour un composant mixte (semi-conducteur).

Dans le cas d'un isolant parfait, l'impédance a pour expression : $Z = \frac{1}{jC\omega}$,

$Z' = 0$ et $Z'' = \frac{-j}{C\omega}$ avec $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, la représentation de Nyquist est donc une demi-droite confondue avec le demi-axe des imaginaires négatifs. Dans le cas d'un conducteur parfait, l'impédance se réduit à sa partie réelle $Z = R$, $Z' = R$ et $Z'' = 0$, la représentation de Nyquist est alors une demi droite confondue avec l'axe des réels. (Figure 8).

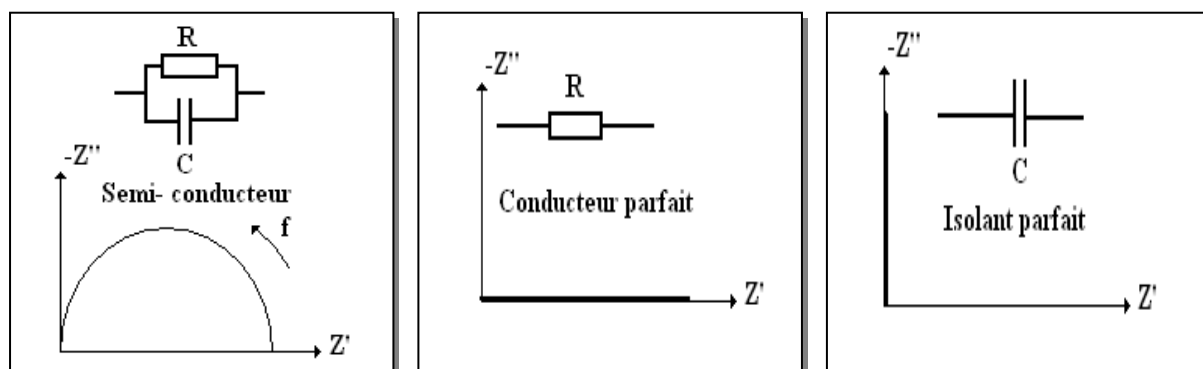


Figure 8 : Diagrammes de Nyquist pour différentes natures de matériaux.

Dans le cas d'un matériau mixte ou semi - conducteur, le circuit représentatif comprend une résistance et une capacité en parallèle, dans la gamme de fréquence étudiée. Dans ce cas :

$$Z = \frac{R}{1 + jRC\omega} \text{ avec : } Z' = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad \text{et} \quad Z'' = \frac{R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} ;$$

En éliminant la pulsation ω entre Z' et Z'' , on obtient l'équation cartésienne de la représentation de Nyquist : $\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \frac{R^2}{4}$, on obtient donc l'équation cartésienne d'un demi - cercle de rayon $\frac{R}{2}$ et de centre $\left(\frac{R}{2}, 0\right)$.

Dans le cas des matériaux réels, on constate généralement un décentrage (ou dépression) par rapport à l'axe des réels du demi - cercle. Le cercle Nyquist idéal subit alors une rotation dans le plan avec un angle de « dépression » noté $\phi = (1-n)\frac{\pi}{2}$. Le modèle appliqué dans ce cas est celui développé par Jonsher [17] dans lequel l'impédance dépend de l'angle de dépression suivant :

$$Z = \frac{R}{1 + (jRC\omega)^{(n)}}.$$

Le paramètre n mesurable dans le diagramme de Nyquist, est représentatif d'une hétérogénéité au sein du système, et peut être simulé en ajoutant un élément à phase constante dans le circuit.

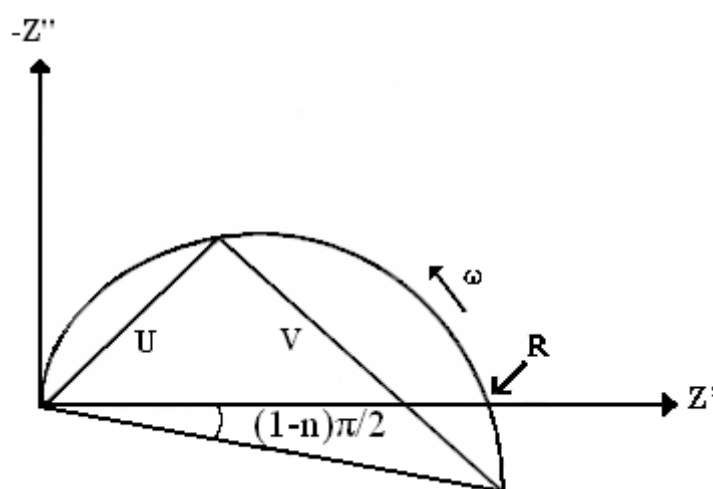


Figure 9 : Représentation de Nyquist d'un solide réel.

Dans notre étude, nous avons utilisé le modèle « CPE » pour simuler les demi-cercles de la représentation de Nyquist, et par la suite déterminer les paramètres du circuit électrique équivalent à l'échantillon étudié.

Le décentrage des demi- cercles peut être expliqué à l'aide de plusieurs phénomènes qui dépendent de la nature du système. L'exposant n dans l'expression de l'impédance est utilisé pour exprimer le caractère hétérogène du matériau (gradient de composition dans le matériau ou dispersion de quelques propriétés physiques du système), par exemple, une surface brute ou poreuse peut être comparée à une capacité en double couches et apparaître dans le modèle « CPE » avec n compris entre 0,9 et 1.

Quand n est égal à 1, le système tend vers le cas idéal d'une capacité pure où

$$Z = \frac{R}{1 + (jRC\omega)}$$

Quand $n = 0,5$ on a :
$$Z = \frac{R}{1 + (jRC\omega)^{(0.5)}}$$

Le demi- cercle de Nyquist est décalé d'un angle de $\phi = \frac{\pi}{4}$ par rapport à l'axe Z' [18].

6.2. Conditions expérimentales

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un potentiostat / galvanostat de marque ECG (modèle 273A) couplé à un analyseur de fréquence SOLARTRON (SI 1260). La cellule de mesure est constituée d'un porte échantillon en stumatite. L'échantillon se présente de manière usuelle sous la forme d'une pastille. Les deux électrodes de platine font contact avec l'échantillon par pression avec l'aide d'un ressort (figure 10).

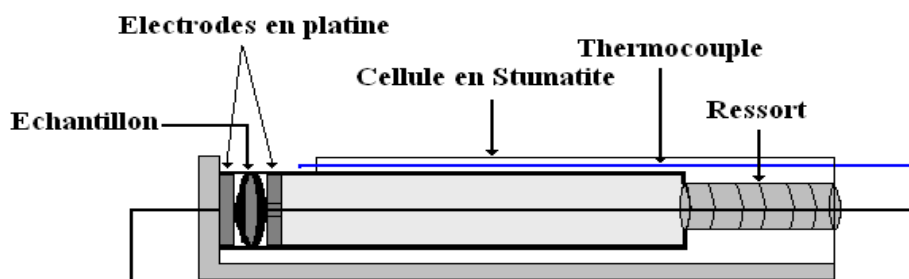


Figure 10 : Cellule de mesure utilisée pour la (SIE).

Ce montage permet également d'effectuer des mesures à température variable, ainsi que sous atmosphère autre que l'air.

D'un point de vue général, les matériaux étudiés et les électrodes utilisées doivent respecter certains principes de stabilité et de compatibilité :

La stabilité doit être :

- Mécanique (pas de fissures, pas de craquage des pastilles en cours de mesure),
- Electrique (en particulier, nous devons veiller à ne pas détruire l'échantillon en appliquant un signal de tension trop important).

La compatibilité doit être :

- Physique (maintenir un bon contact entre électrodes et échantillon lors des mesures),
- Chimique entre phases (éviter toute réaction parasite entre les phases en contact) : électrodes et échantillon ; il peut s'agir par exemple de réaction acido-basique ou de type oxydo-réduction.
- Thermo- mécanique (ajustement des coefficients de dilatation thermique des phases en contact), électromécanique (conservation de la même surface de contact entre l'échantillon et les électrodes : il faut veiller à ce que cette surface et le volume de la pastille ne soient pas modifiés par le passage du courant) [18].

La modélisation des diagrammes de Nyquist permet de déterminer les composants du circuit électrique correspondant, et ainsi de calculer la valeur de la conductivité σ (S.cm⁻¹) du

matériau suivant : $\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S}$

Où : R : La résistance du matériau.

e : Epaisseur de la pastille.

S : Surface de la pastille en contact avec l'électrode.

La conductivité électrique suit dans la plupart des cas une loi de type Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}.$$

Dans cette formule, σ_0 est le terme pré- exponentiel, k la constante de Boltzman ($1,38.10^{-23}$ J.K⁻¹), T est la température (K), E_a est l'énergie d'activation (J). En traçant la variation de la

conductivité en fonction de la température, nous pouvons déterminer les valeurs des énergies d'activation.

7. Test de catalyse

7. 1. Appareillage utilisé pour les tests catalytiques

L'appareillage utilisé pour réaliser les tests catalytiques est spécifique au laboratoire L2MP (Université du Sud de Toulon - Var), et est schématisé sur la figure 11.

Cet appareillage est composé de trois parties :

- Le système d'alimentation en réactifs (gaz).
- Le système réactionnel.
- Le système d'analyse.

a) Le système d'alimentation en réactifs (gaz) :

L'alimentation en gaz est effectuée à l'aide de trois bouteilles, la première contient le méthane CH_4 dilué dans l'air avec une concentration de 2500 ppm. Les deux autres bouteilles contiennent l'une l'argon et l'autre l'oxygène. La synthèse du mélange gazeux est assurée à l'aide d'un mélangeur. Un débitmètre muni d'un système électronique permet de maintenir le débit de méthane constant et a pour valeur 5 ml/min durant tous les tests catalytiques que nous avons effectué.

b) Le système réactionnel :

Le système réactionnel est constitué d'un tube en inox, le catalyseur testé est mis sous forme de poudre à l'intérieur du tube, la poudre catalytique est plus ou moins compactée entre deux bouchons poreux en zirlane (à base d'alumino - silicates).

Ce système est placé à l'intérieur d'un four tubulaire, ce dernier est commandé à l'aide d'un régulateur qui permet de fixer la température des tests catalytiques. Un thermocouple relié à un ordinateur permet la vérification de la température de travail ; cette vérification se fait à l'aide d'un programme spécifique qui permet de tracer l'évolution de la température au sein du lit catalytique en fonction du temps durant les expériences de catalyse.

c) Le système d'analyse :

Les gaz sortants du réacteur sont acheminés vers une cellule d'analyse, cette dernière est formée d'un tube en quartz sur lequel deux pastilles de KBr sont placées dans ses deux

extrémités. La cellule est placée dans le spectrophotomètre IR à transformée de Fourier. Les spectres sont enregistrés avec une résolution de 8 cm^{-1} , le domaine de balayage en longueur d'onde varie entre 400 et 4000 cm^{-1} (le domaine de longueur d'onde entre $2,5$ et $25 \text{ }\mu\text{m}$), le traitement et l'analyse des spectres enregistrés sont réalisés à l'aide du logiciel *Winfirst*.

Ce logiciel permet la visualisation et le traitement des spectres de transmission ou d'absorption, la détermination des aires des bandes vibrationnelles d'absorption, et par la suite permet de remonter aux concentrations des gaz mis en jeu.

En effet, la loi de Beer- Lambert associe l'intensité incidente I_0 à l'intensité transmise I ,

suyvant la relation :
$$\frac{I}{I_0} = e^{-Kd}$$

Où :

K : est un coefficient d'absorption qui dépend de la longueur d'onde (m^{-1}), d est le chemin parcouru par le rayonnement infrarouge dans le milieu analysé (en mètre).

Pour les milieux très dilués (gaz), le facteur K est proportionnel à la concentration de l'espèce moléculaire analysée, ($K = \alpha.c$ où α représente le coefficient d'absorption molaire ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$) et c la concentration de l'espèce absorbante exprimée en mol.l^{-1}).

Pour des milieux faiblement concentrés en gaz (c petit), la relation de Beer - Lambert se simplifie :
$$\frac{I}{I_0} = 1 - K.d = 1 - \alpha .c.$$

Dans notre étude, nous intéresserons aux gaz suivants: le méthane CH_4 et le dioxyde de carbone CO_2 , les différents modes de vibrations associés à ces gaz sont listés dans le tableau suivant.

Tableau 1: Modes vibratoires spécifiques aux gaz CH_4 et CO_2 .

Gaz	Nombre d'onde (cm^{-1})
CH_4	3020 cm^{-1} ; 1300 cm^{-1}
CO_2	2350 cm^{-1} ; 670 cm^{-1}

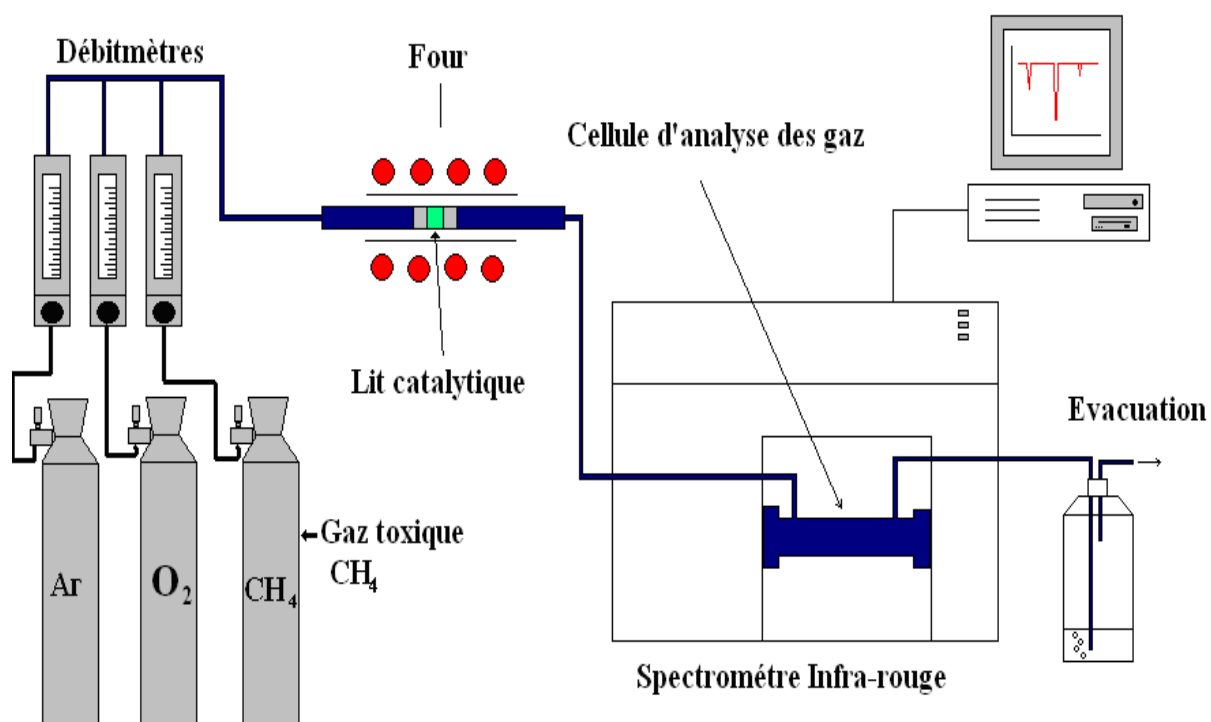


Figure 11 : Banc de mesures catalytiques IRTF permettant d'effectuer les tests catalytiques.

7.2. Procédure expérimentale

Avant d'effectuer toute mesure, on purge le système réactionnel avec un gaz inerte (Argon) afin d'éliminer les traces d'humidité et de gaz atmosphériques (tels CO₂) pouvant exister dans le réacteur, ou les traces des gaz provenant des manipulations antérieures. Une première mesure est alors effectuée. La figure 12 présente un exemple du spectre infrarouge obtenu après cette opération.

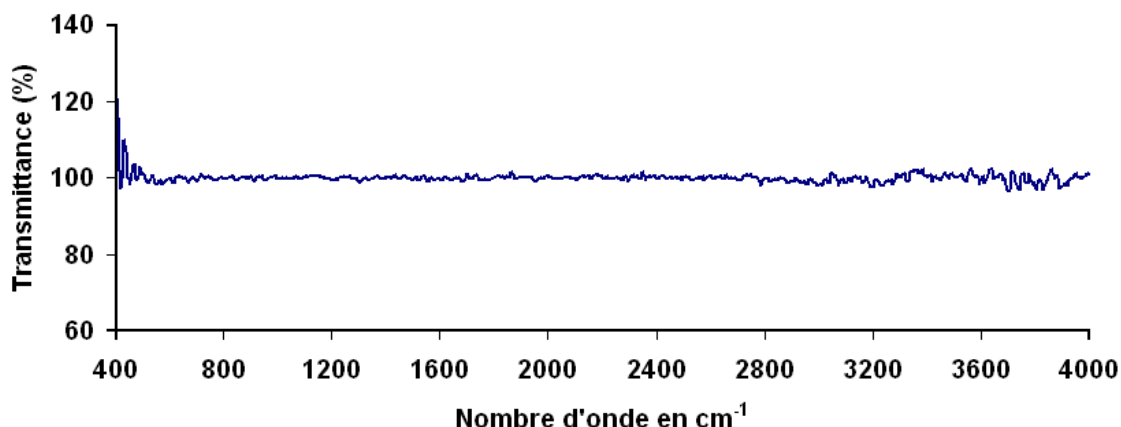


Figure 12 : Spectre infrarouge correspondant au passage du gaz Argon à travers la cellule d'analyse.

On effectue une deuxième mesure avec le mélange air-méthane en absence de catalyseur ; le spectre obtenu est enregistré. Ensuite on réalise une autre mesure en présence du catalyseur après avoir optimisée la température de travail, le débit du gaz méthane étant maintenu constant (5ml/min) lors de tous les tests catalytiques.

Un programme spécifique permet d'effectuer des mesures programmées dans le temps, afin de suivre l'évolution de la réponse du catalyseur en fonction du temps.

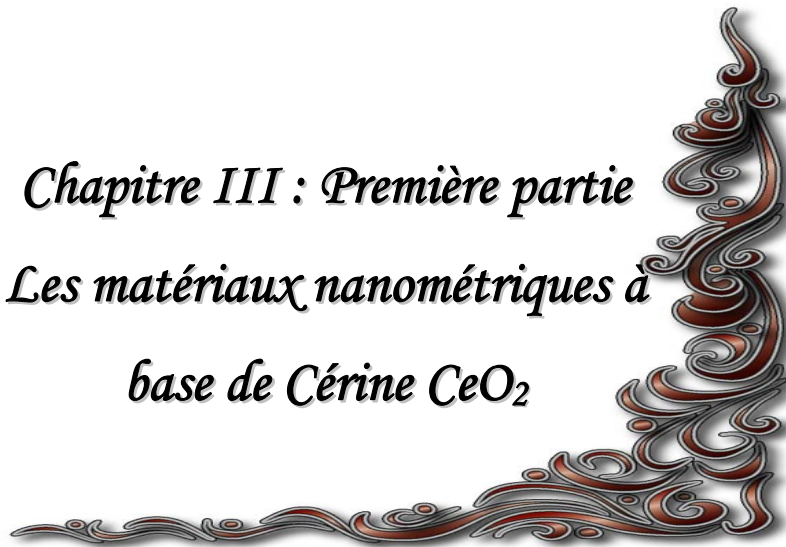
Ce dispositif permet donc d'aboutir aux informations suivantes :

- La nature des gaz produits lors de la réaction qualitative,
- La détermination de la température de fonctionnement du catalyseur puisque il s'agit d'un phénomène thermiquement activé,
- Le suivi de l'évolution cinétique des catalyseurs, en étudiant l'évolution des concentrations des gaz produits durant le processus catalytique en fonction du temps.

Références :

- [1] A.Benlhachemi, Thèse de Doctorat d'état, Université Ibn Zohr, Agadir (**1999**).
- [2] Diffrac –AT software, SIEMENS, Germany.
- [3] Première école Marocaine de cristallographie EMC¹, cours et travaux pratiques, 29 janvier-1 Février (**2002**) Université Cadi Ayyad, Marrakech.
- [4] J.R.Carvajal, T.Roisnel, Winploter, a Graphic Tool for powder diffraction, (**2005**) Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS) 91191 Gif sur Yvette CEDEX, France.
- [5] Powder Diffraction File PDF data base sets. JCPDS, International Center for Diffraction Data. Swathmore, P.A., U.S.A. (**1994**).
- [6] J.F.Berar, Ecole centrale de paris, 92295 Châtenay – Malabry (**1989**) Private Communication.
- [7] R.A.Young, « The Rietveld Method », International Union of Crystallography (**1993**) 167 -185.
- [8] V.Vincent, thèse de L'université de Toulon – Var (**1996**).
- [9] C.Muller, thèse de L'université Joseph Fourier – Grenoble I (**1996**).
- [10] N.G.Millot, Thèse de l'université de Borgonge (**1998**).
- [11] G.K.Williamson, W.H.Hall, Acta Metallurgica, 1 (**1953**) 22 – 31.
- [12] A.G.Murillo, thèse de l'université Claude Bernard Lyon I (**2002**).
- [13] N.Sergent, thèse de l'école nationale supérieure des mines de Saint- Etienne de l'université Jean Monnet de Saint – Etienne (**2003**).
- [14] S.Saitzek, thèse de L'université de Toulon – Var (**2003**).
- [15] N.Teneze, thèse de L'université de Limoges (**2001**).
- [16] N.Guillet, thèse de l'institut polytechnique national de Grenoble (**2001**).
- [17] A.K.Jonsher, Dielectric relaxation of solids, Chelsa Dielectric Press, London (**1983**).
- [18] A.Latifa, Thèse de Doctorat d'état, Université Ibn Zohr, Agadir (**2005**).

Chapitre III : Première partie
Les matériaux nanométriques à
base de Cérine CeO₂



1. Introduction

L'objectif de cette étude est de déterminer les conditions optimales pour obtenir des échantillons adaptés aux applications catalytiques. Le dopage de la cérine par le manganèse a été réalisé dans le but d'améliorer les propriétés catalytiques du CeO_2 par création des lacunes d'oxygène.

2. Synthèse de la Cérine nanométrique pure

Dans cette partie, nous nous proposons d'élaborer la Cérine pure, sous forme de poudre nanométrique, via deux méthodes de synthèse, à savoir : la co-précipitation conventionnelle et le procédé sol-gel. L'utilisation de ces méthodes permet d'étudier l'influence du mode de synthèse sur la taille moyenne des cristallites, et par la suite sur leurs performances catalytiques.

Le procédé sol-gel que nous avons utilisé repose sur l'utilisation des acétates de cérium comme précurseurs : ces précurseurs présentent des températures de décomposition en oxydes inférieures à celles des oxalates (500°C) ou à celles des nitrates (environ 600°C).

Le mode de coprécipitation utilisé est habituel dans beaucoup de travaux [1,2] concernant l'élaboration de la cérine pure à partir des nitrates, ces travaux montrent que la température optimale d'obtention de la cérine est de 600°C .

2.1. Le procédé sol-gel

Précurseur à base d'acétates. Ce procédé consiste à dissoudre une quantité d'acétates de cérium (Aldrich, 99,9%) dans l'acide acétique. Après agitation durant 30 minutes, une solution limpide est obtenue. Un ajout progressif de NH_4OH (25% molaire) à cette solution est réalisé goutte à goutte, et en maintenant l'agitation jusqu'à obtention d'un gel de couleur brune à un pH d'environ 12.

Le gel obtenu (hydroxyde) est lavé trois fois avec l'eau bi-distillée afin d'éliminer les ions ammonium et acétate résiduels. Ensuite, le gel obtenu est séché à l'étuve à 80°C durant 12 heures ; la poudre obtenue est broyée à l'aide d'un mortier en agate, et a été analysée par diffraction de rayons X. L'organigramme de la synthèse « sol-gel » est représenté sur la figure 1. L'optimisation de la température du traitement thermique a été réalisée en utilisant une analyse thermogravimétrique et différentielle couplée.

Précurseur à base de nitrates. La cérine pure a été synthétisée via précipitation à partir de nitrates de cérium hexahydratés $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ALDRICH, 99%). L'avantage que présente l'utilisation des nitrates est leur grande solubilité en milieux aqueux.

A une solution aqueuse des nitrates de cérium, on ajoute un excès de NH_4OH jusqu'à apparition d'un précipité (hydroxyde) pour un pH d'environ 9. Le précipité obtenu est lavé trois fois avec l'eau bi-distillée et séché à l'étuve à 80°C durant 12 heures. La poudre obtenue est ensuite broyée et calcinée à 600°C durant 2 heures. L'organigramme de la synthèse par coprécipitation est reproduit sur la figure 2.

Les caractéristiques des produits de départ utilisés dans les deux modes de synthèse sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Caractéristiques des produits utilisées dans la synthèse.

Produit	Fournisseur	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)
Acétates de cérium (III) $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,99	317,26
Nitrates de Cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,99	434,23
Acide acétique CH_3COOH	Aldrich	99,70	60,05 (densité = 1,049g/mL)

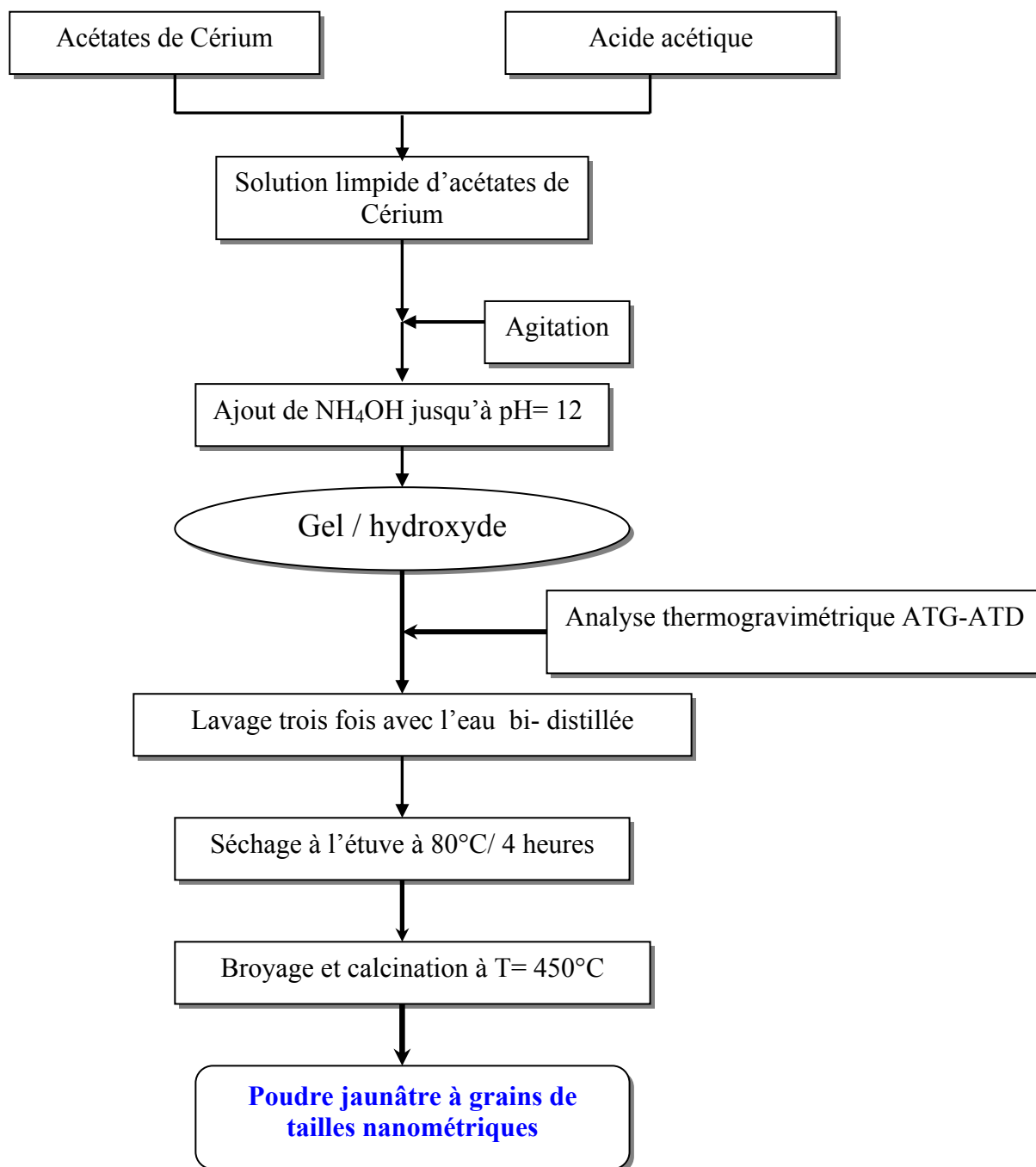


Figure 1 : Organigramme de synthèse de la cérine pure par Sol- gel à partir d'acétates.

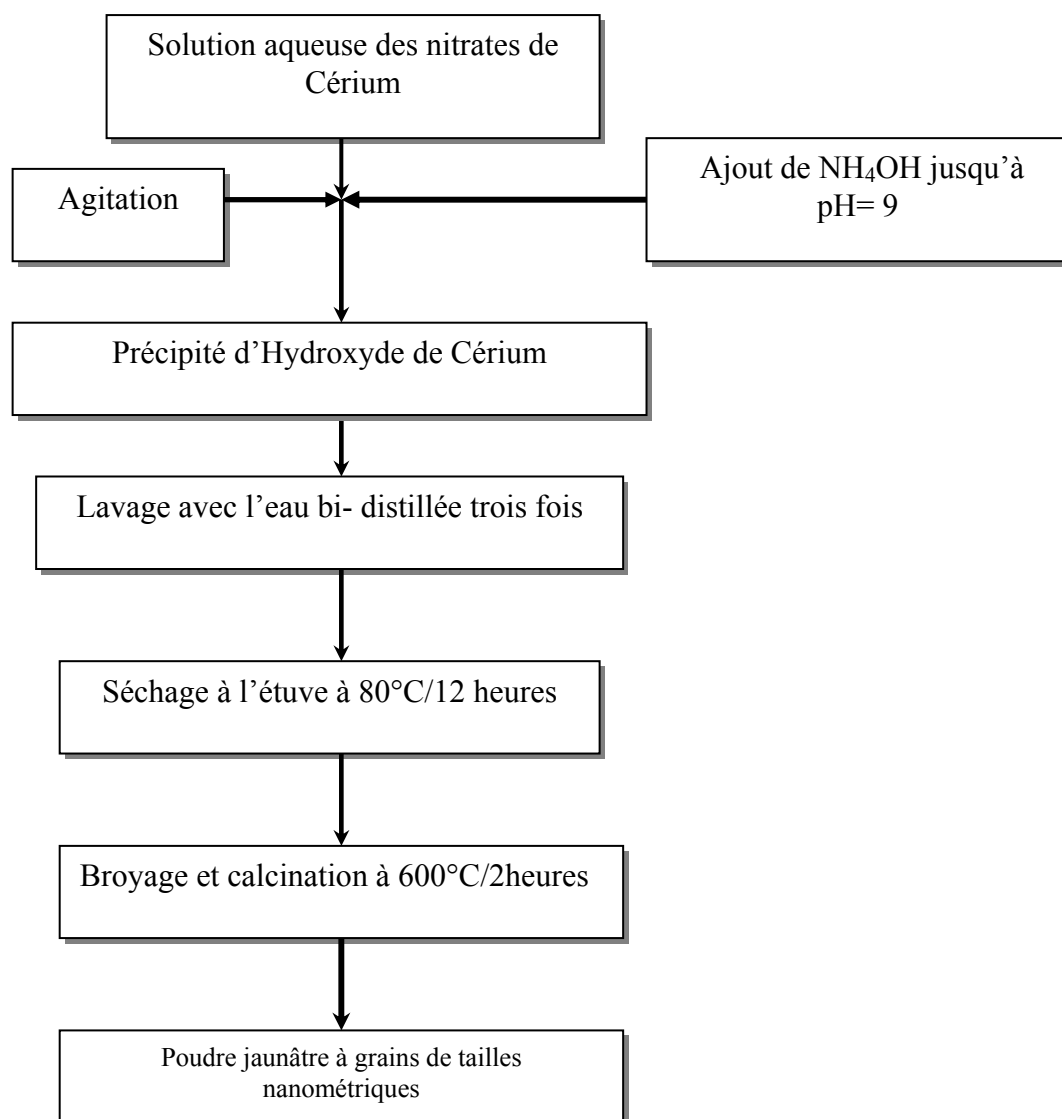


Figure 2 : Organigramme de synthèse de la cérine pure à partir de nitrates

2.2. Optimisation de la synthèse de la cérine pure à partir des acétates par Sol-gel

Sur la figure 3 sont superposées les courbes obtenues en analyse thermogravimétrique et différentielle du gel obtenu après séchage à l'étuve à 80°C durant 4 heures. La vitesse de chauffage durant l'analyse thermogravimétrique est de 5°C/min. Pour une masse initiale de 13 mg, on observe un signal endothermique et deux signaux exothermiques, caractérisés successivement par un minimum vers 140°C et deux maxima vers 250°C et 325°C, chacun corrélé à une perte de masse.

Le pic endothermique observé à 140°C correspond à une perte de masse de 7%, il peut être attribué à la déshydratation (perte de H₂O de surface).

Le pic présentant un maximum apparent vers 250°C est en fait très large : son profil est complexe et serait constitué de deux contributions l'une endo au-dessous de 240°C l'autre exo au-dessus, la partie exothermique devenant majoritaire. Il pourrait donc s'agir d'une décomposition d'un système mixte d'hydroxydes Ce(OH)₃ + Ce(OH)₄, suivie d'une oxydation des ions Ce³⁺ en Ce⁴⁺ et de la cristallisation de CeO₂ issu de Ce(OH)₄. La perte de masse finale observée entre 250 et 400°C serait liée à la fin de décomposition de Ce(OH)₄, hydroxyde plus stable que Ce(OH)₃.

Aucune perte de masse n'est remarquée après 410°C.

Un traitement thermique à des températures supérieures à 410°C pour des masses très faibles permet donc la décomposition totale des précurseurs en oxyde.

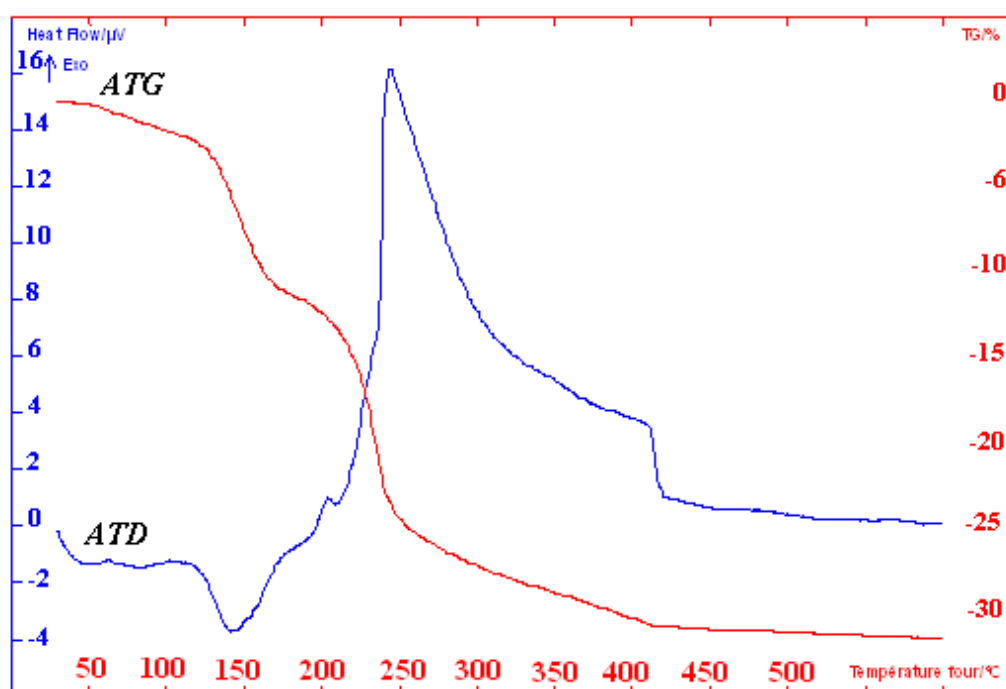


Figure 3: Diagramme ATG – ATD du gel obtenu lors de la synthèse de la cérine pure.

2.3. Rôle du mode de synthèse

2.3.1. Effet sur la taille moyenne des cristallites

Afin de mettre en évidence l'effet du mode de synthèse de la cérine pure sur la taille moyenne des cristallites, une étude par DRX a été réalisée avec un temps de comptage de 20 secondes, un pas de 0,02 degrés 2θ et dans un domaine angulaire de 15 à 85 degrés 2θ . La figure 4 représente les diffractogrammes obtenus pour la cérine pure synthétisée par sol-gel, par coprécipitation en comparaison avec celui de la cérine commerciale cristallisée.

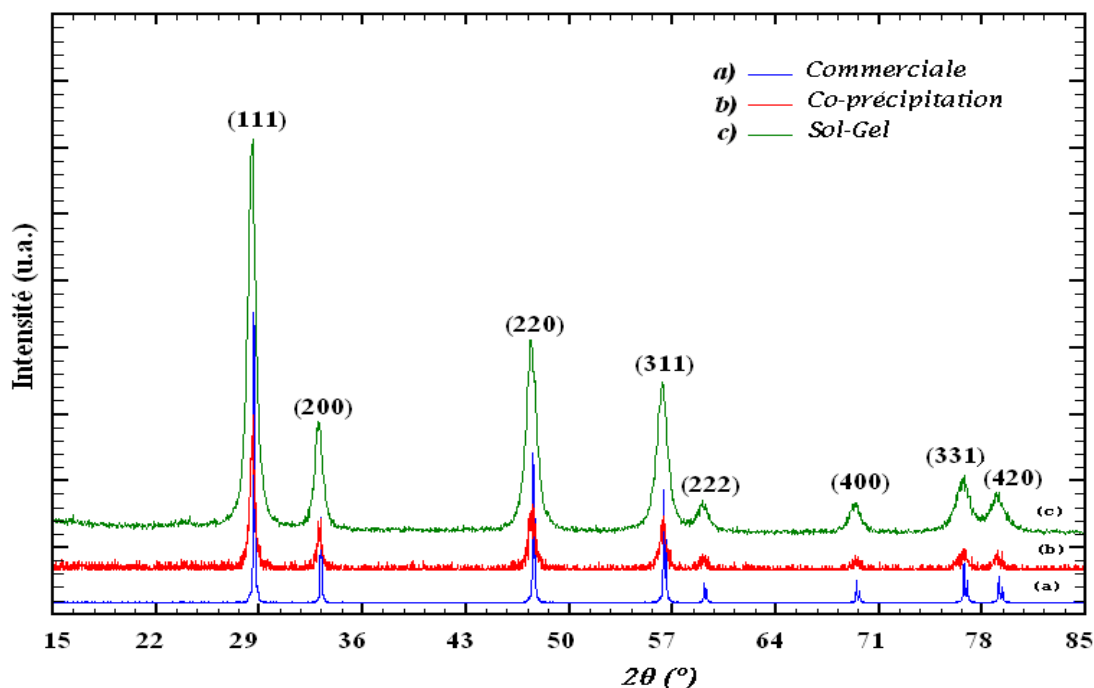


Figure 4 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons de Cérine pure : a) Commerciale ; b) élaborée par co- précipitation ; c) élaborée par sol-gel.

En analysant les spectres obtenus, on remarque la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que les échantillons sont bien cristallisés.

L'identification des trois échantillons se fait en comparant les données expérimentales à des données de référence qui constituent le fichier JCPDS. Cette étude montre que les raies de diffraction sont celles caractéristiques de la phase de cérine pure, conformément au fichier standard JCPDS (34-0394), pour tous les échantillons.

On constate la variation de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction entre les trois échantillons. Cette variation s'explique en général par deux effets : la taille des cristallites ou les microdéformations dans le réseau. Dans notre cas, l'élargissement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites.

Le tableau 2 montre l'évolution de la position de la raie la plus intense, de la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Scherrer. La détermination de la largeur à mi hauteur des raies a été réalisée par modélisation des raies de diffraction (Pattern Matching) en utilisant le logiciel « WINPLOTR » [3]. Un exemple de modélisation a été illustré en utilisant la raie la plus intense de la cérine synthétisée par sol-gel (figure 5).

Tableau 2 : Taille moyenne des cristallites en fonction du mode de synthèse.

L'échantillon	Position de la raie la plus intense 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur (°)	Taille moyenne des cristallites (nm)
Cérine élaborée à partir d'acétates	28,49	1,54	$5,1 \pm 0,5$
Cérine élaborée à partir de nitrates	28,46	0,65	12 ± 1

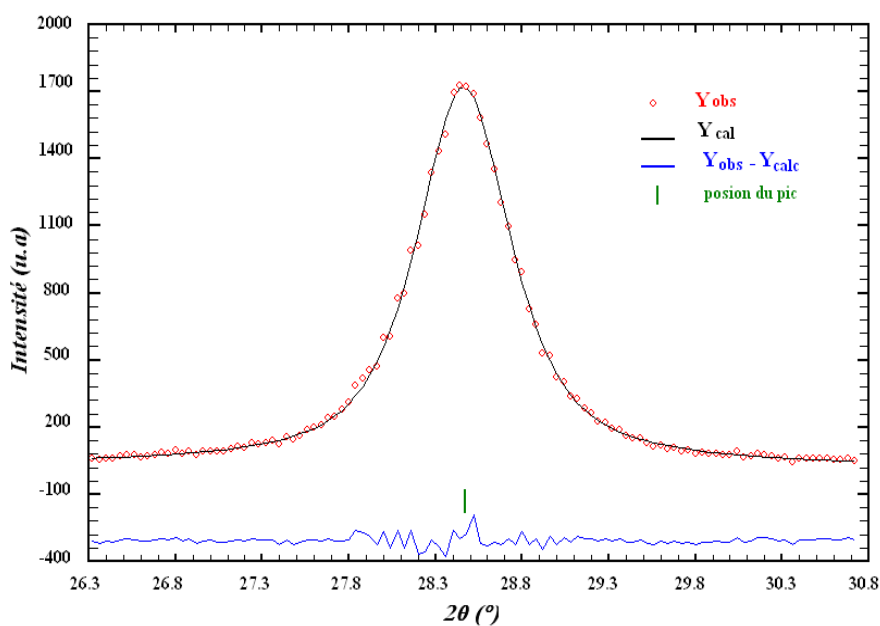


Figure 5 : Modélisation de la raie la plus intense de la cérine synthétisée par sol- gel à l'aide du logiciel « WinPLOTR ».

L'échantillon de la cérine pure commerciale a été utilisé comme standard, qui permet la correction de la largeur à mi-hauteur de la contribution instrumentale. En effet, β est la largeur à mi-hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.

On remarque aussi que le mode sol- gel conduit à une taille moyenne des cristallites (de l'ordre de 5 nm) faibles par rapport à celle obtenue par coprécipitation, d'où l'intérêt de ce mode de synthèse.

2.3.2. Effet sur les paramètres de maille

Le programme d'affinement **PARAM** nous a permis d'évaluer les valeurs du paramètre de maille, ainsi que son volume dans le groupe d'espace Fm3m. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Valeurs du paramètre et volume de maille déterminés affinés à l'aide du logiciel « PARAM ».

L'échantillon	a (nm)	σ_a(nm)	v (nm³)	σ_v(nm³)
Cérine pure (acétates)	0,5417	0,0001	0,159	0,0001
Cérine pure (nitrates)	0,5406	0,0002	0,158	0,0002
Cérine pure (commerciale)	0,5403	0,0002	0,158	0,0002

σ_a et σ_v sont les écarts types respectivement sur le paramètre et le volume de maille cristalline, déterminées à l'aide du logiciel **PARAM**.

Il est clair que les valeurs du paramètre de maille a (nm) des différents échantillons sont très proches de celle du paramètre de maille de la Cérine pure (a = 0,5411nm, fichier JCPDS. 34-0394).

2.4. Rôle de la température de calcination

Il est évident que la température de décomposition du gel en oxyde est d'une importance primordiale sur la granulométrie des poudres et par la suite sur les autres propriétés fonctionnelles de l'oxyde synthétisé, en particulier, sur les propriétés catalytiques. En effet, la taille moyenne des cristallites augmente lorsque la température de calcination augmente ce qui conduit à une diminution significative de l'activité catalytique, vu la diminution de la surface spécifique des échantillons. Afin de mettre en évidence cet effet, une étude par diffraction de rayons X a été réalisée sur des échantillons de cérine obtenus par voie sol-gel mais traités à différentes températures (à durée de traitement fixée).

Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure 6.

Les raies de diffraction sont caractéristiques de la cérine pure conformément au fichier standard JCPDS 34-0394. Un amincissement de la largeur des raies de Bragg est clairement observé au fur et à mesure de l'augmentation de la température de calcination.

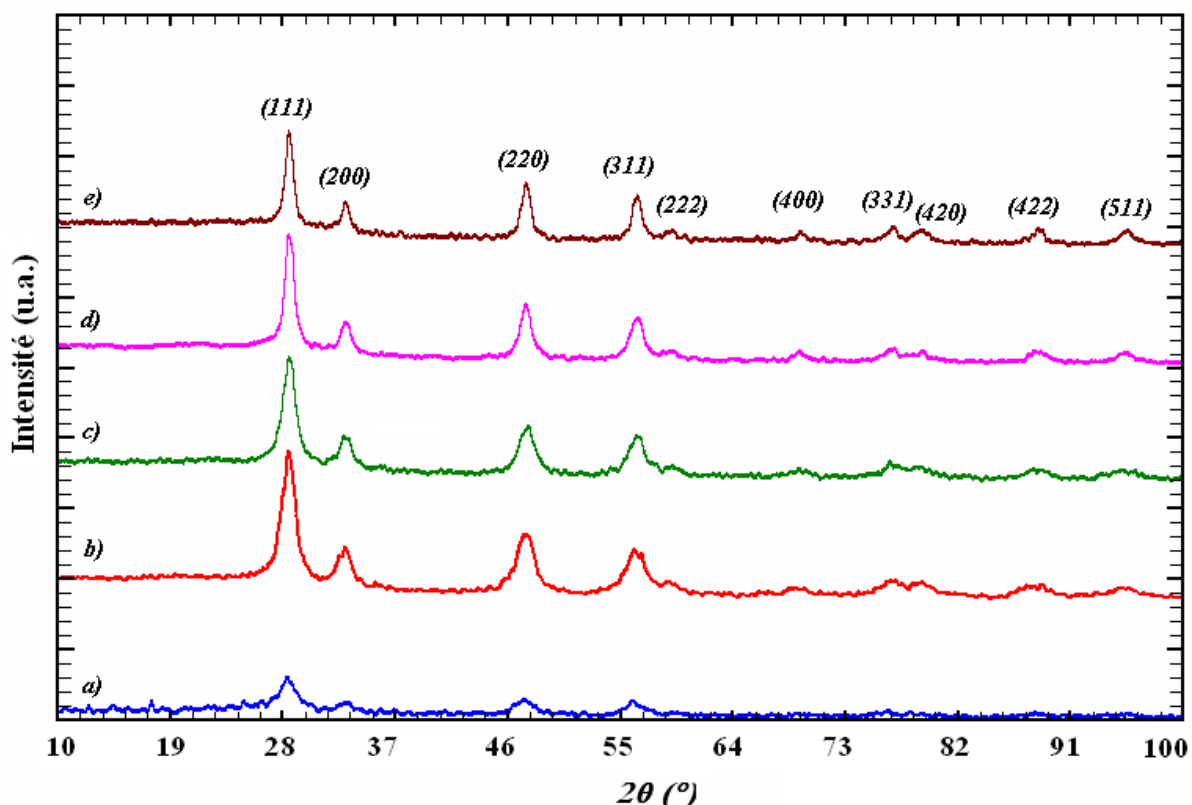


Figure 6 : Évolution des diagrammes de diffraction de rayons X de la cérine calciné à différentes températures : a) gel non traité ; calciné à b) 450°C/3h ; c) 500°C/3h ; d) 600°C/3h et e) 700°C/3h.

Le tableau 4 montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la raie à 28°2θ, des tailles moyennes de cristallites et du paramètre de maille a , pour les différents échantillons de cérine pure, en fonction de la température de calcination.

Tableau 4 : Effet de la température de calcination sur la taille moyenne des cristallites et le paramètre de maille.

L'échantillon	Taille moyenne des cristallites (nm)	Paramètre de maille (nm) ; erreur
T = 450°C/ 3 heures	5,1 ± 0,5	0,5417 ± 0,0002
T = 500°C/ 3 heures	5,5 ± 0,5	0,5410 ± 0,0006
T = 600°C/ 3 heures	6,8 ± 0,6	0,5408 ± 0,0008
T = 700°C/ 3 heures	8,8 ± 0,7	0,5400 ± 0,0002

La figure 7 représente l'évolution de la taille moyenne des cristallites de la cérine pure calcinée à différentes températures pendant une durée fixée à 3 heures. D représente la taille moyenne des cristallites déterminées à partir des diagrammes de diffraction de rayons X en utilisant la formule de Scherrer et T représente la température de calcination en (°C).

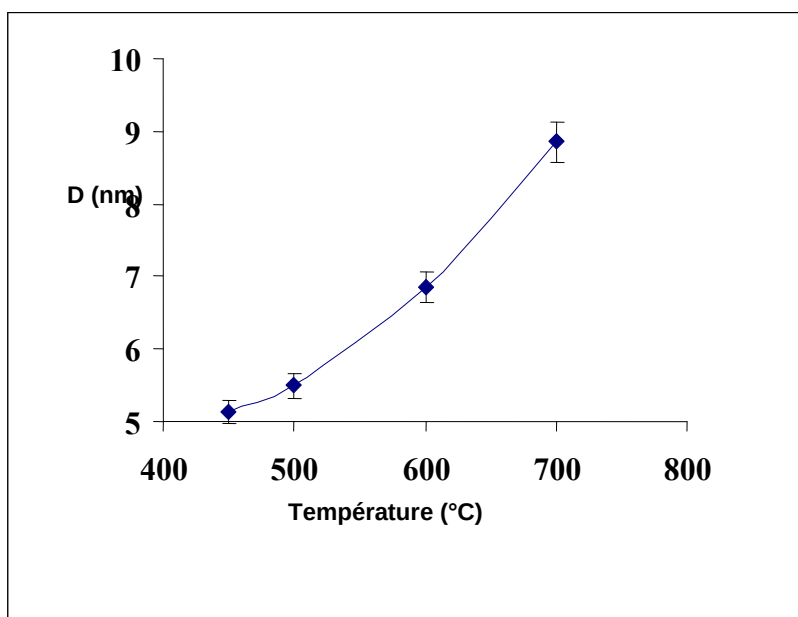


Figure 7 : Évolution de la taille moyenne des cristallites de la cérine pure en fonction de la température de calcination.

Cette évolution peut être interprétée en terme de loi d'Arrhénius : $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$, où E_a est l'énergie d'activation de cristallisation, k_b la constante de Boltzmann et D_0 le facteur pré-exponentiel. La taille D tendrait vers l'infini pour une température proche de la température de fusion du CeO_2 à 2400°C [4]. Cette loi d'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de l'inverse de la température de calcination a été adoptée par plusieurs auteurs [5, 6]. Elle permet d'estimer la valeur de l'énergie d'activation de cristallisation : on trouve comme valeur $E_a = 0,13 \text{ eV}$.

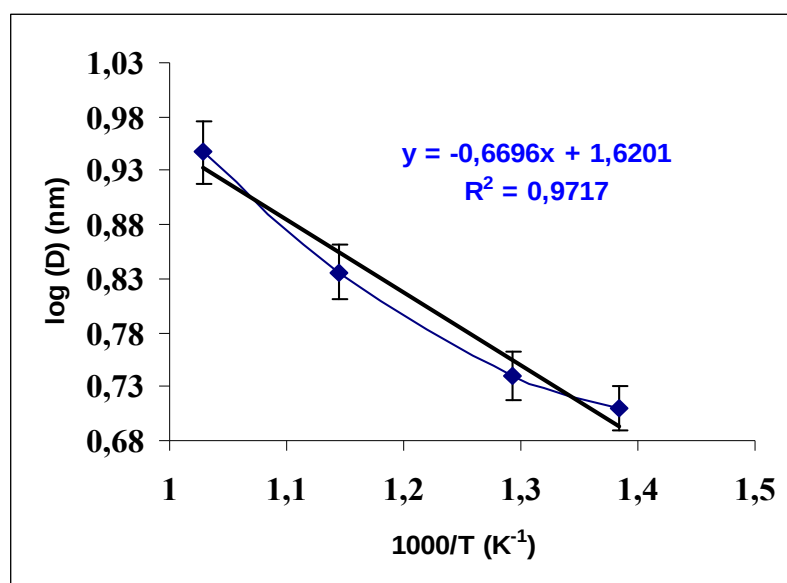


Figure 8 : Tracé de $\log(D)$ en fonction de l'inverse de la température $1000/T$.

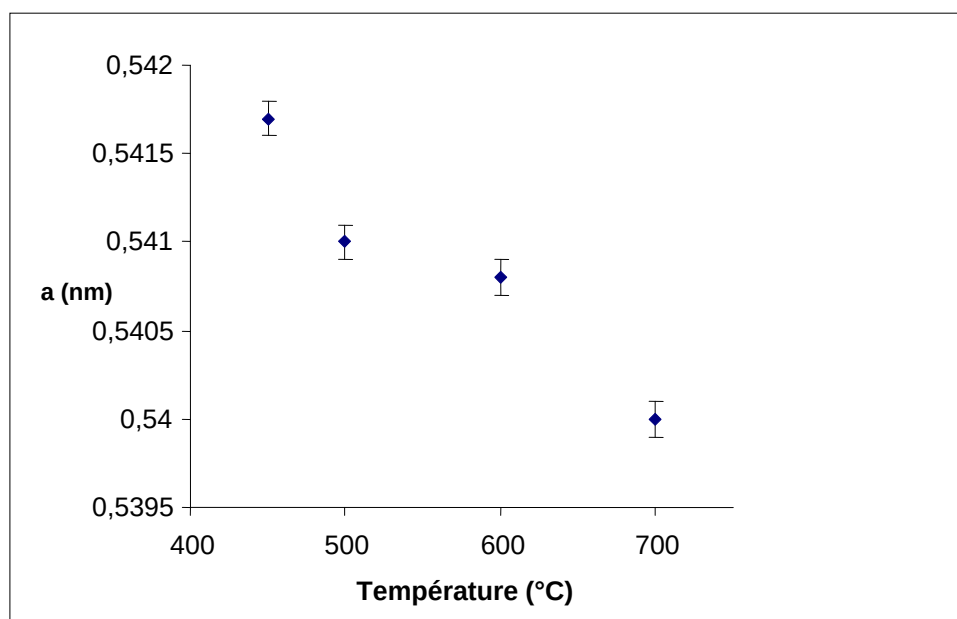


Figure 9 : Évolution du paramètre de maille de la cérine pure synthétisée par sol-gel (acétates).

On constate que le paramètre de maille diminue en fonction de la température (figure 9). Cet effet a été constaté par plusieurs auteurs [6, 7] et été expliqué par la relaxation de la maille pour les faibles tailles de cristallites ou par modification de stœchiométrie en oxygène.

2.5. Influence de l'atmosphère du traitement thermique

L'étude de l'effet de l'atmosphère du traitement thermique sur la taille moyenne des cristallites a été mise en évidence, en analysant par diffraction de rayons X deux échantillons de cérine pure, calcinés à la même température de 450°C durant 3 heures sous deux atmosphères différentes : sous air et sous azote. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure 10.

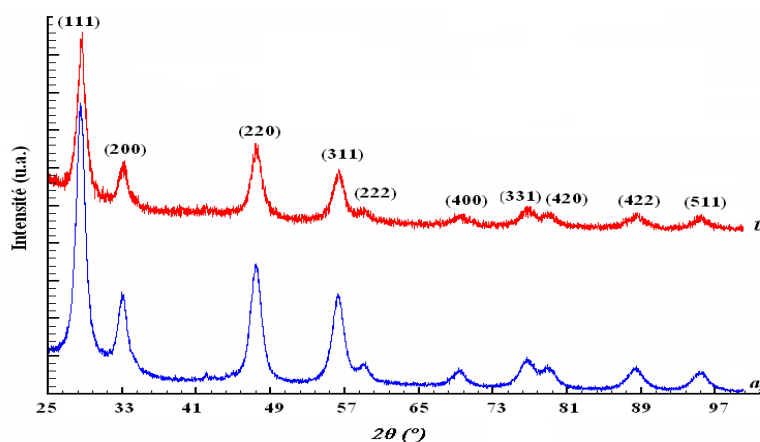


Figure 10 : Diagrammes de diffraction de rayons X de la cérine pure traitée thermiquement à 450°C/3heures, sous des atmosphères différentes, a) sous air ; b) sous azote.

Il paraît clairement que le traitement thermique sous azote n'affecte pas la taille moyenne des cristallites (de l'ordre de 5 nm) par rapport au traitement sous air. La taille moyenne des cristallites reste pratiquement constante, la même tendance est observée sur l'évolution du paramètre de maille [8].

Tableau 5 : Effet de l'atmosphère du traitement thermique (à 450°C/3h) sur la taille moyenne des cristallites et sur le paramètre de maille.

L'échantillon	Taille moyenne des cristallites (nm)	Paramètre de maille a (nm)
Calcination sous air	5,1 ± 0,5	0,5417 ± 0,0002
Calcination sous azote N ₂	5,0 ± 0,5	0,5415 ± 0,0006

2.6. Rôle de la durée de calcination

L'effet de la durée de décomposition en oxyde de cérium a été étudié pour la même température 450°C. Une diminution de la largeur à mi- hauteur des raies de diffraction a été observée au fur et à mesure que la température de calcination augmente.

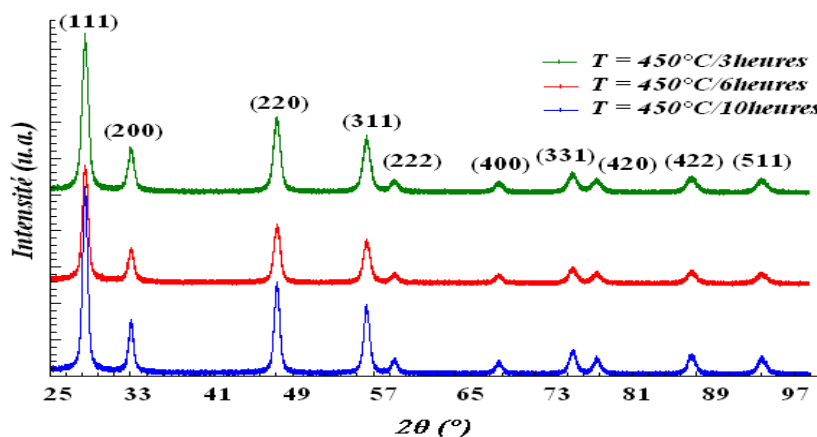


Figure 11 : Rôle de la durée de calcination sur les diagrammes (DRX) de la cérine pure.

Le tableau suivant rassemble les tailles moyennes des cristallites des différents échantillons.

Tableau 6 : Effet de la durée de calcination sur la taille moyenne des cristallites.

	Taille moyenne des cristallites (nm)	Paramètre de maille a (nm)
T = 450°C/3h	5,1 ± 0,5	0,5417 ± 0,0002
T = 450°C/6h	9,0 ± 0,8	0,5403 ± 0,0004
T = 450°C/10h	10,3 ± 1	0,5400 ± 0,0002

Les résultats obtenus montrent que la durée de calcination est un facteur qui affecte énormément la granulométrie des cristallites, la conséquence qui découle de cette étude est que la taille moyenne des cristallites des échantillons de la cérine pure peut être fixée selon l'application cible par un choix adéquat de la température et de la durée de calcination.

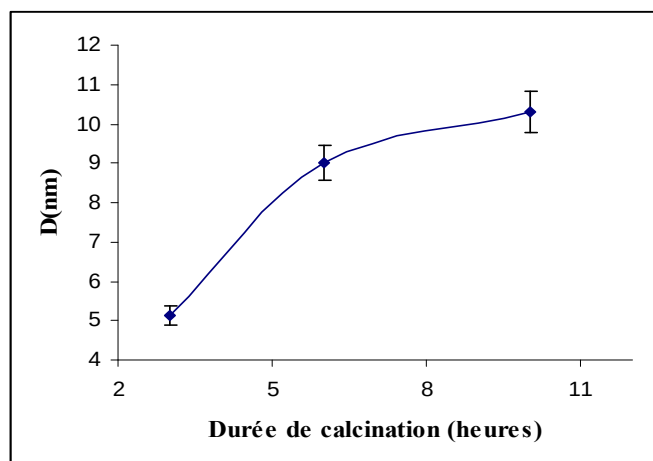


Figure 12 : Évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la durée de calcination.

L'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la durée de calcination peut s'écrire selon la relation : $\langle D \rangle = \langle D_0 \rangle [1 - \exp(-Kt)]$, avec $\langle D \rangle$ et $\langle D_0 \rangle$ sont les tailles moyennes des cristallites correspondant à la durée de calcination t , et la taille moyenne correspondant à la durée de calcination où la taille moyenne atteint son maximum (si $t \rightarrow \infty$ la taille moyenne des cristallites tend vers la valeur $\langle D_0 \rangle$).

3. Étude des systèmes CeO_2 - MnO_x

L'étude des systèmes CeO_2 - MnO_x a été réalisée avec plusieurs objectifs :

- Tester des dopages ou des substitutions chimiques de la cérine CeO_2 à basse température.
 - Réaliser des mélanges nanostructurés afin de faire varier les réponses catalytiques au travers d'associations $\text{CeO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ ou $\text{CeO}_2 + \text{MnO}_x$ selon le degré d'oxydation des phases au Mn.
- Les modes de synthèse des échantillons de cérine dopée au manganèse sont similaires à ceux décrits dans le paragraphe 1.1. Les organigrammes représentatifs des synthèses, ainsi que les masses utilisées sont données en annexe 1.

L'effet du dopage éventuel de la cérine par le manganèse sur la taille moyenne des cristallites et sur les paramètres de maille a été étudié. La figure 13 représente les diagrammes de diffractions de rayons X des échantillons de cérine dopée au manganèse issus des deux méthodes sol-gel (acétates et nitrates).

3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

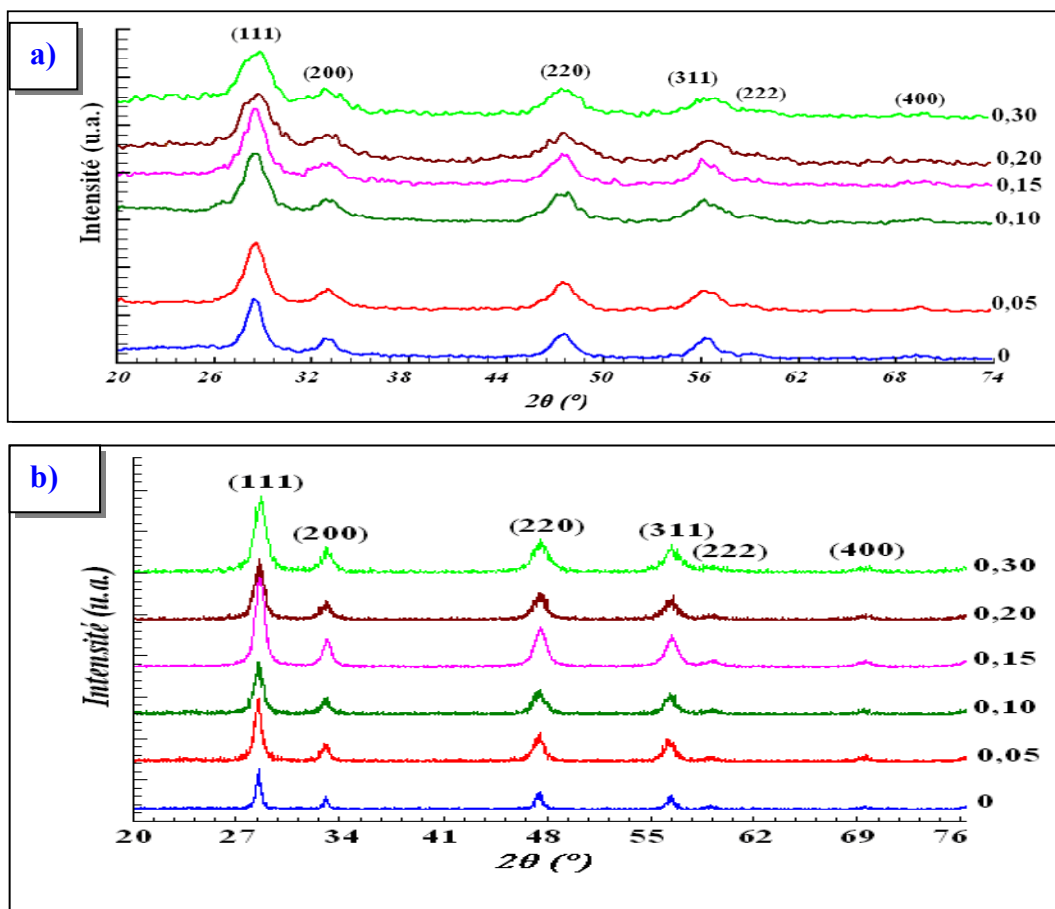


Figure 13 : Évolution des diagrammes de diffraction de rayons X pour des poudres de cérine dopée au manganèse : a) voie / acétates ; b) voie / nitrates.

Les valeurs des paramètres de maille affinées évaluées par le programme *PARAM* dans le groupe d'espace $Fm3m$ et les tailles moyennes des cristallites déterminées à partir de la formule de Scherrer sont rassemblés dans les tableaux 7 et 8. Les incertitudes sur les paramètres sont importantes, compte tenu des largeurs de raies, et notamment dans le cas des évaluations sur échantillons issus de la voie à base d'acétates, où des dédoublements de raies semblent apparaître.

Tableau 7 : Valeurs du paramètre de maille et de la taille moyenne des cristallites de la Cérine dopée au Manganèse élaborée à partir d'acétates.

Taux d'additif en Mn	a (nm)	$\pm \Delta a(\text{nm})$	D(nm)
0	0,5417	$\pm 0,0004$	$5,1 \pm 0,5$
0,05	0,5411	$\pm 0,0004$	$4,9 \pm 0,5$
0,1	0,5402	$\pm 0,0004$	$4,5 \pm 0,5$
0,15	0,5398	$\pm 0,0008$	$3,9 \pm 0,4$
0,2	0,5394	$\pm 0,0008$	$3,7 \pm 0,4$
0,3	0,5393	$\pm 0,0009$	$3,7 \pm 0,4$

Tableau 8 : Valeurs du paramètre de maille et de la taille moyenne des cristallites de la Cérine dopée au Manganèse élaborée à partir de nitrates.

Taux d'additif en Mn	a (nm)	$\pm \Delta a (\text{nm})$	D(nm)
0	0,5406	$\pm 0,0002$	$11,8 \pm 0,9$
0,05	0,5399	$\pm 0,0002$	$8,8 \pm 0,7$
0,1	0,5397	$\pm 0,0003$	$8,3 \pm 0,7$
0,15	0,5395	$\pm 0,0003$	$7,9 \pm 0,6$
0,2	0,5391	$\pm 0,0003$	$7,7 \pm 0,6$
0,3	0,5390	$\pm 0,0004$	$7,8 \pm 0,6$

Interprétation

Pour les taux d'additifs Mn ou de dopage ($x \leq 0,20$), tous les diagrammes de diffraction de rayons X montrent que seules les raies de diffraction caractéristiques de la Cérine pure (fichier.034-0394) existent. En fait, aucune raie supplémentaire n'est observée par diffraction de rayons X. Cet effet a été constaté lors du dopage de la cérine par plusieurs éléments (comme dans le cas du dopage au cuivre [9]), et peut être expliqué soit par une dispersion fine des oxydes de manganèse (dimensions nanométriques ou état amorphe), soit par formation d'une solution solide ou par combinaison des deux. Les valeurs du paramètre de maille des échantillons élaborés à partir d'acétates, semblent indiquer (compte tenu des réserves à faire sur les incertitudes expérimentales) une diminution de ce paramètre en fonction du taux d'additif en manganèse.

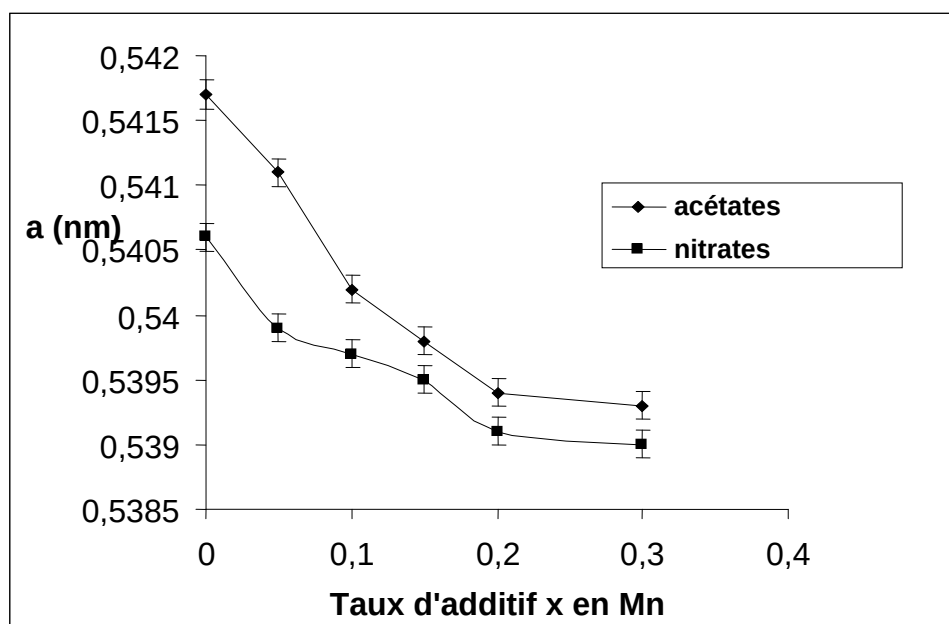


Figure 14 : Évolution du paramètre de maille en fonction du taux d'additif x en manganèse des échantillons élaborés par sol-gel à partir d'acétates et de nitrates.

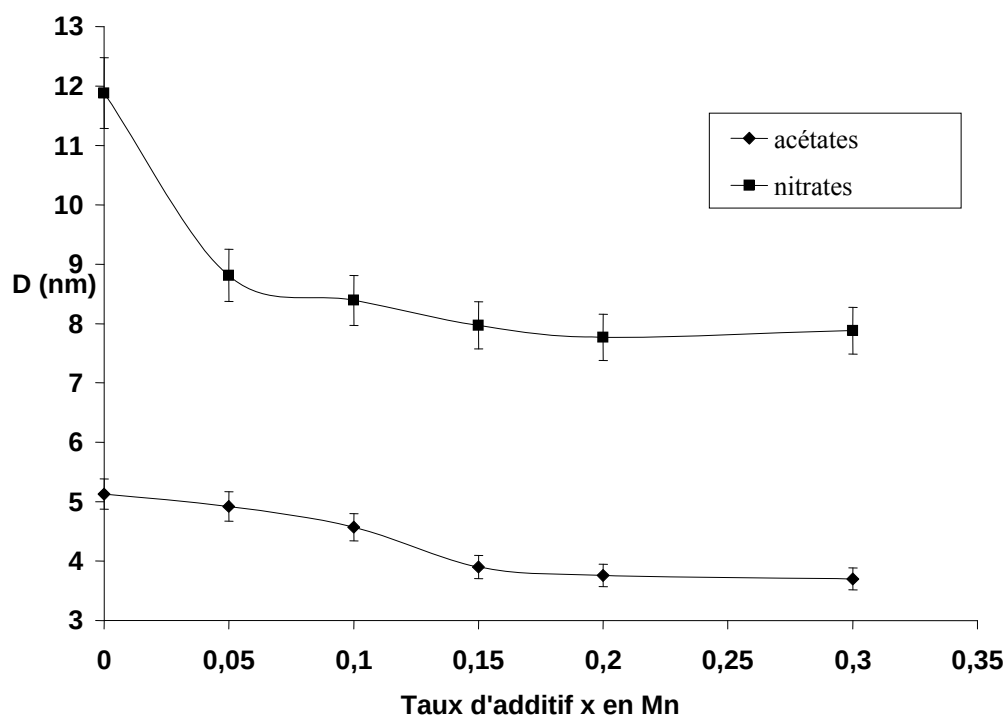


Figure 15 : Évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction du taux d'additif x en manganèse des échantillons élaborés par sol-gel à partir d'acétates et de nitrates.

En ce qui concerne les échantillons dopés au manganèse élaborés à partir de nitrates, on constate que les valeurs du paramètre de maille et de la taille moyenne des cristallites diminuent progressivement lorsque le taux de dopage de manganèse augmente et ce pour les taux ($x \leq 0,15$). Après, on constate qu'à l'incertitude près, les valeurs du paramètre de maille et de la taille moyenne des cristallites restent constantes.

D'autre part, le dopage au manganèse par la voie sol-gel à partir d'acétates conduit à des tailles moyennes de cristallites (entre 5 et 3,7 nm) plus faibles que celles obtenues à partir de nitrates. Nous nous limiterons dans l'étude des tests de catalyse aux échantillons synthétisés à partir d'acétates, du fait de la grande surface de contact qu'ils peuvent présenter.

3.2. Analyse par microscopie électronique en transmission

Les images réalisées par microscopie électronique en transmission à haute résolution (figure 16) montrent que pour les échantillons étudiés ($0 \leq x \leq 0,30$), les cristallites prennent des formes sphériques homogènes, de tailles de l'ordre de 5 nm, ce qui est en accord avec les tailles moyennes calculées par (DRX). La microanalyse X montre que nous sommes en présence d'un système $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$: la mixité et l'homogénéité des tailles moyennes des cristallites ainsi que celle de la forme des cristallites de ces phases font de ces matériaux des candidats de choix pour les applications catalytiques.

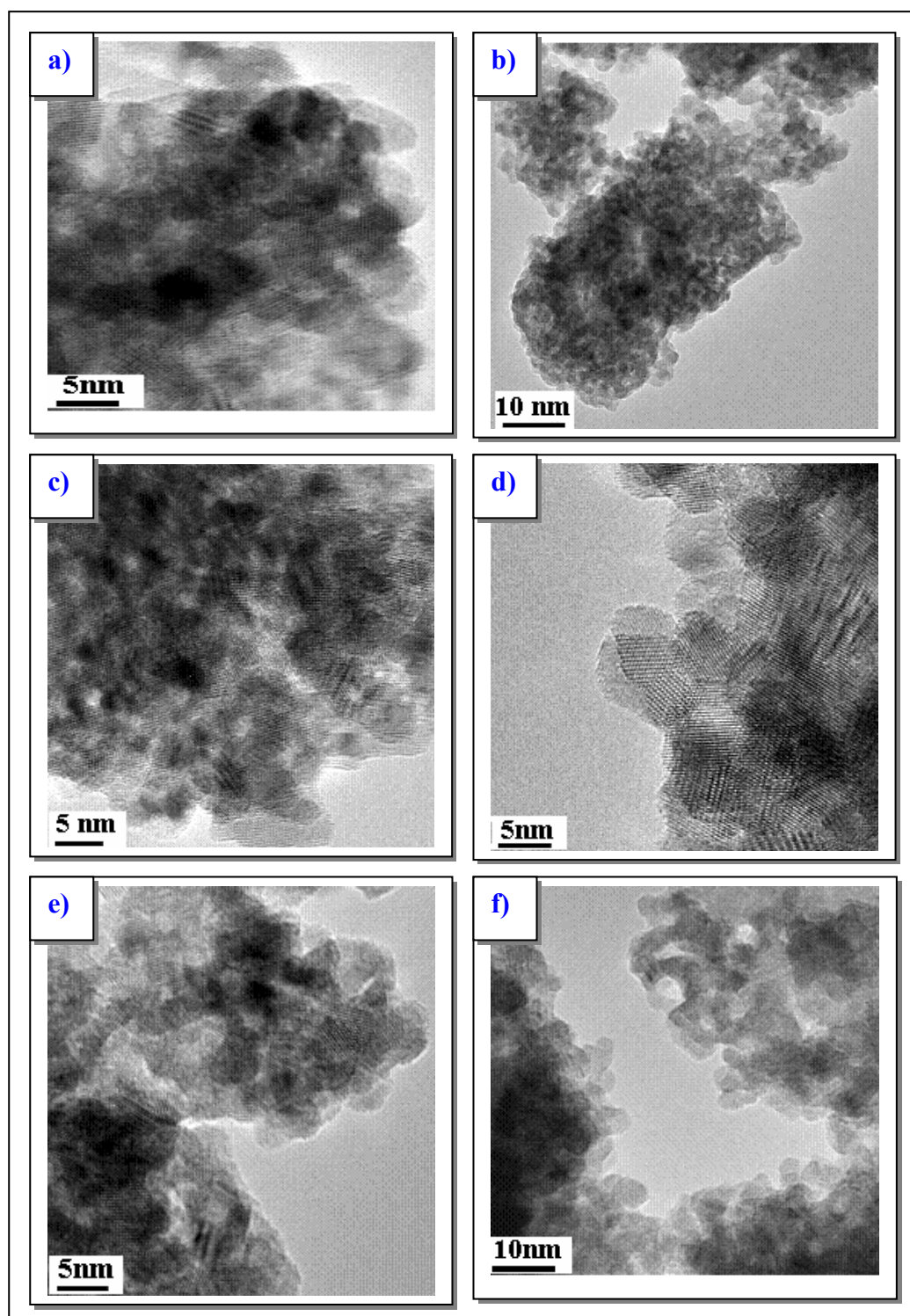


Figure 16 : Images (MEHR) des échantillons élaborés par sol-gel de cériine : a) pure ; dopée au manganèse : b) $x = 0,05$; c) $x = 0,10$; d) $x = 0,15$; e) $x = 0,20$; f) $x = 0,30$.

4. Tests catalytiques sur les matériaux à base de la cérine

L'effet catalytique de la cérine vis-à-vis d'un mélange méthane - air a été mis en évidence par plusieurs auteurs [10, 11]. La température optimale d'activation de ces matériaux a été évaluée à 350°C. La différence entre les études réalisées réside dans le mode de synthèse et le dopant ce qui engendre par la suite des modifications dans les réponses catalytiques.

La figure 17 représente les spectres (IRTF) des gaz obtenus en présence et en absence d'une masse de cérine de 300 mg, le débit du mélange méthane – air est fixé à 5 mL/min dans toutes les manipulations réalisées.

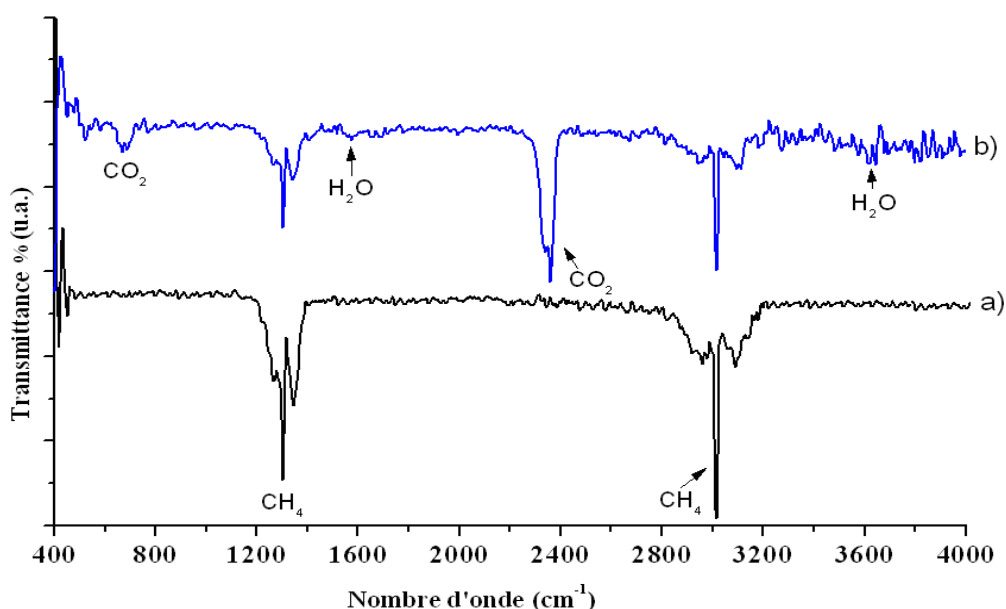


Figure 17 : Spectres Infrarouge à transformée de Fourier des gaz obtenus traduisant l'effet catalytique du CeO₂ élaboré par sol-gel, effet catalytique : a) en absence du catalyseur ; b) en présence du catalyseur.

La figure 17 montre les spectres infrarouges des gaz en absence et en présence de la poudre nanométrique du CeO₂ élaborée par sol – gel. En absence de la poudre, le spectre (a) obtenu, montre l'existence des pics d'absorption caractéristiques du CH₄ à 1300 cm⁻¹ et 3020 cm⁻¹ respectivement.

En présence de la poudre du CeO₂, le spectre b) est obtenu ; on constate en plus des pics caractéristiques de la molécule CH₄, l'apparition des pics à 2350 et 670 cm⁻¹, ces deux pics sont attribuables à CO₂, on remarque aussi la présence d'un signal bruité entre 3500 et 4000 cm⁻¹ attribuable à la molécule d'eau (H₂O).

Ces expériences prouvent la réactivité de notre poudre dans le cas d'oxydation du CH₄ en concentration de 2500 ppm en CO₂.

Le suivi de l'évolution des pics de CH₄ et CO₂ en fonction du temps nous a permis d'étudier l'effet du dopage par le manganèse sur les propriétés catalytiques du CeO₂.

Effet du dopage sur l'activité catalytique de la cérine

Les concentrations des gaz ont été déterminées à partir des surfaces des bandes d'absorption sur les spectres (IRTF), le taux de conversion à l'instant t, comme étant le rapport : $\frac{dX}{dt} = \frac{S(CO_2)}{S(CO_2) + S(CH_4)}$, avec S(CO₂) et S(CH₄) représentent respectivement, les surface des bandes d'absorption infrarouge du CO₂ et CH₄.

La figure 18 présente l'évolution du taux de conversion dX/dt en fonction du temps, pour les échantillons de cérine dopées au manganèse (x = 0 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,2).

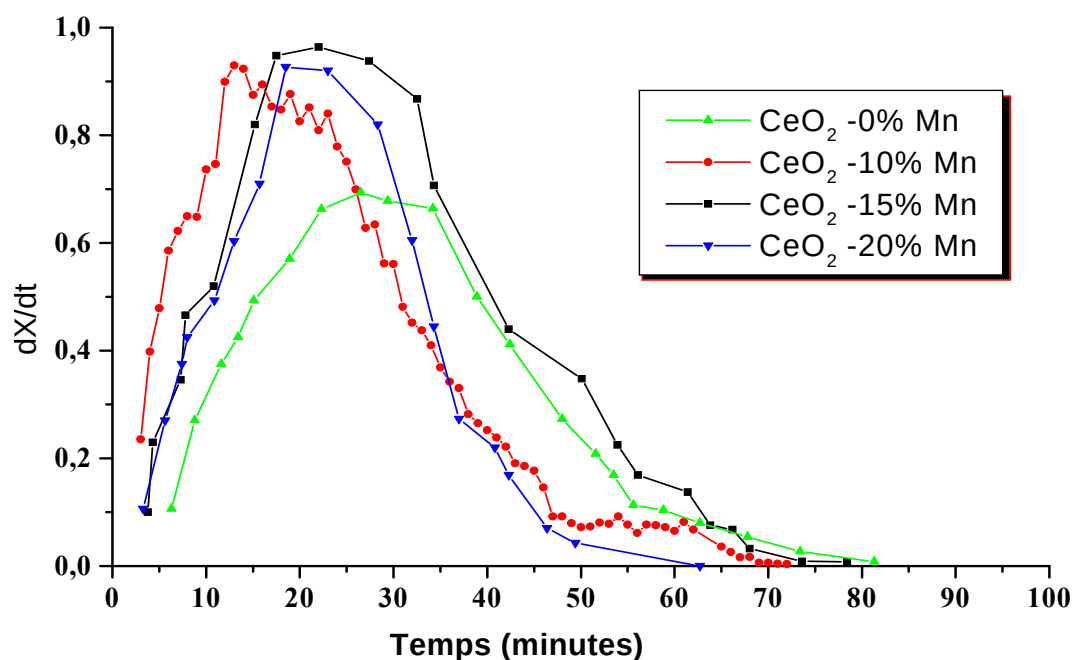


Figure 18 : Suivi cinétique de la réponse catalytique (variation de la quantité du CO₂ produite) en fonction du taux de dopage en Manganèse.

La figure 18 montre que le dopage a un effet considérable sur les propriétés catalytiques de la cérine vis-à-vis d'un mélange méthane – air (2500 ppm), en effet l'activité maximale de la cérine pure est de 69,3% cette valeur s'améliore pour atteindre 96,4% pour l'échantillon dopé

à 15% en manganèse. Le tableau 9 récapitule les différentes caractéristiques qu'on peut déduire de l'étude des courbes de réponses catalytiques du CeO₂ dopé au manganèse.

Tableau 9 : Les caractéristiques des réponses catalytiques du BaCeO₃ à différentes températures.

L'échantillon	Activité maximale %	Début du palier (min)	Fin du palier (min)
CeO ₂ – 0% Mn	69,3	23	34
CeO ₂ – 10% Mn	93	13	23
CeO ₂ – 15% Mn	96,4	18	32
CeO ₂ – 20% Mn	92,7	19	23

Il est clair que la cérine dopée à 15% en manganèse présente les meilleures réponses catalytiques du point de vue activité maximale ou durée de vie.

L'amélioration des propriétés catalytiques de la cérine par dopage au manganèse peut être expliquée par la formation des espèces d'oxygènes mobiles à travers la surface du catalyseur, ces espèces sont généralement notées par O^* qui peut être sous l'une de ses formes O^{2-} , $(O^2)^-$, ... De telles espèces se déplacent rapidement à travers la surface, on doit noter que les espèces $(O^2)^-$ sont les plus mobiles à travers la surface du CeO₂ et sont par la suite à l'origine de ses excellentes propriétés catalytiques [10, 11]. La proposition d'un mécanisme réactionnel décrivant le processus catalytique des matériaux à base de la cérine, reste un problème très complexe du fait de la multiplicité et la complexité des facteurs qui interviennent durant la réaction catalytique.

5. Conclusion

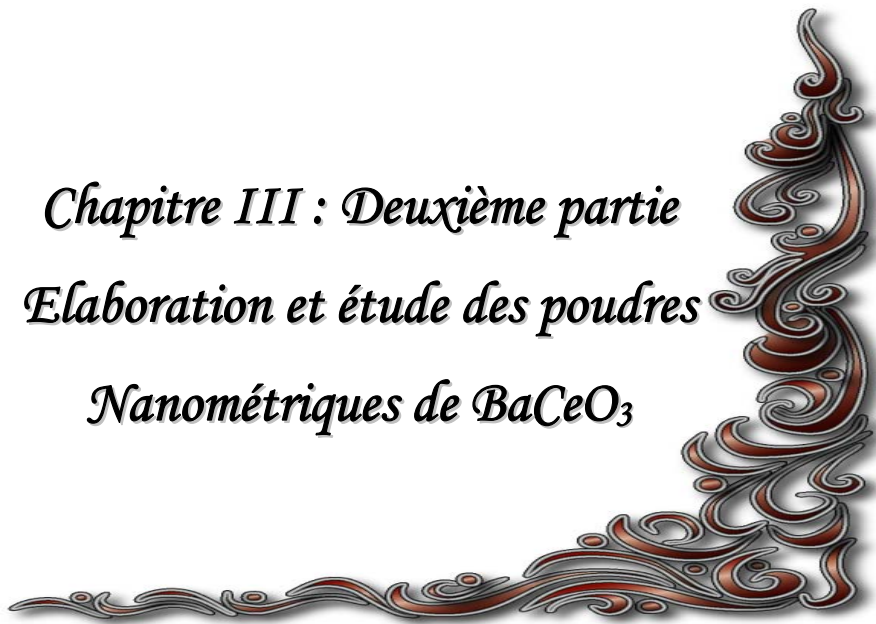
La méthode sol-gel à partir des acétates nous a permis d'élaborer des systèmes nanostructurés à base de cérine, l'optimisation des différentes conditions de synthèse est un facteur primordial pour optimiser la taille moyenne des cristallites (entre 3 et 6 nm). Les réponses catalytiques des systèmes cérines dopées au manganèse montrent que l'activité maximale est obtenue pour la composition $x = 15\%$ en manganèse.

Le choix adéquat des conditions de synthèse, de la nature du dopant et de sa concentration sont des facteurs clés pour l'amélioration des propriétés catalytiques de la cérine. La sensibilité, le fonctionnement à des températures plus basses que celles du fonctionnement des systèmes à base de CeO₂ nous a mené à étudier et tester une nouvelle famille de matériaux à base de cérate de baryum BaCeO₃.

Références

- [1] S.Bernal, G.Blanco, G.Cifredo, J.A.Pérez-Omil, J.M.Pentado, J.M.R.Izquierdo, Journal of Alloys and Compounds 250 (1997) 449 – 454.
- [2] J.B.Wang, D.H.Tsai, T.J.Huang, Journal of Catalysis 208, (2002) 370 -380.
- [3] J.R.Carvajal, T.Roisnel, Winploter, a Graphic Tool for powder diffraction, (2005) Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS) 91191 Gif sur Yvette CEDEX, France.
- [4] P.Patnaik, Handbook of Inorganics Chemicals, Mc Grow-Hill Editions (2003).
- [5] H.Yang, C.Huang, A.Tang, X.Zhang, W.Yang, Materials Research Bulletin 40 (2005) 1690 -1695.
- [6] S.Saitzek, thèse de l'université du Sud de Toulon Var (2003).
- [7] H.I.Chen, H.Y.Chang, Ceramics International, 24 (2005) 54 – 61.
- [8] K.Ouzaouit, A.Benlhachemi, H.Benyaich, L.Aneflous, A.Marrouche, J.R.Gavarri, J.Musso, J.Phys.IV, 123 (2005) 125 – 130.
- [9] X.C.Zheng, S.H.Wu, S.P.Wng, S.R.Wang, S.M.Zhang, W.P.Huang, Applied Catalysis A : General 283 (2005) 217 – 223.
- [10] S.Saitzek, S.Villain, J.R.Gavarri, Materials Science Forum V.513 (2006) 1-14.
- [11] A.Trovarelli, Rev 38 (1996) 439 – 520.

Chapitre III : Deuxième partie
Elaboration et étude des poudres
Nanométriques de BaCeO₃



1. Introduction

Dans ce chapitre, nous développons la synthèse du cérate de Baryum BaCeO_3 en utilisant une méthode sol- gel qui présente plusieurs avantages dont on peut citer :

- L'utilisation des acétates de cérium et acétates de Baryum comme produits de départ qui sont souvent disponibles et moins onéreux que les autres précurseurs.
- La décomposition des acétates en oxyde se fait à des températures relativement basses par comparaison aux autres sels tels que les nitrates, les carbonates et les oxalates [1].

En outre, la majorité des synthèses citées dans la littérature ont été réalisées par réaction à l'état solide qui nécessite des températures de recuit très élevées (1500°C) [2, 3].

Les études qui ont traité la synthèse des cérates de baryum par des méthodes de chimie douce sont rares [4]. Généralement, les carbonates de Baryum sont utilisés comme précurseurs ce qui présente deux inconvénients :

- * l'existence d'impuretés sous forme de traces de carbonates dans la phase finale.
- * Le recuit se fait à des températures très élevées.

Dans ce contexte et dans le but d'élaborer de nouveaux matériaux ayant des propriétés fonctionnelles dans le domaine de la détection des gaz polluants, nous présenterons par la suite une nouveau mode de la méthode sol-gel qui permet d'élaborer le cérate de Baryum avec des tailles nanométriques dans le but d'améliorer son activité catalytique. L'analyse thermique du précurseur du BaCeO_3 a été effectuée dans le but d'optimiser la température de calcination.

Nos échantillons ont été caractérisés du point de vue structural et microstructural. Des mesures par spectroscopie d'impédance électrique ont été réalisées afin de mettre en évidence le comportement électrique de nos céramiques. Finalement, des tests catalytiques vis – à vis d'un flux de mélange méthane – air ont été effectués pour étudier la réactivité catalytique de ces matériaux.

2. Synthèse du BaCeO_3 par voie sol - gel

Un mélange de quantités stœchiométriques d'acétates de cérium et d'acétates de Baryum (produits ALDRICH 99,99% de pureté) a été broyé pendant 5 minutes. Ce mélange est dissout dans l'isopropanol. La solution obtenue est agitée durant deux heures. La solution portée à 80°C , en maintenant l'agitation jusqu'à l'évaporation de l'isopropanol. On obtient ainsi un gel de couleur blanche qui est séché à l'étuve à 80°C durant 12 heures. La poudre obtenue est ensuite broyée et calcinée. La figure 1 présente le schéma du mode de synthèse.

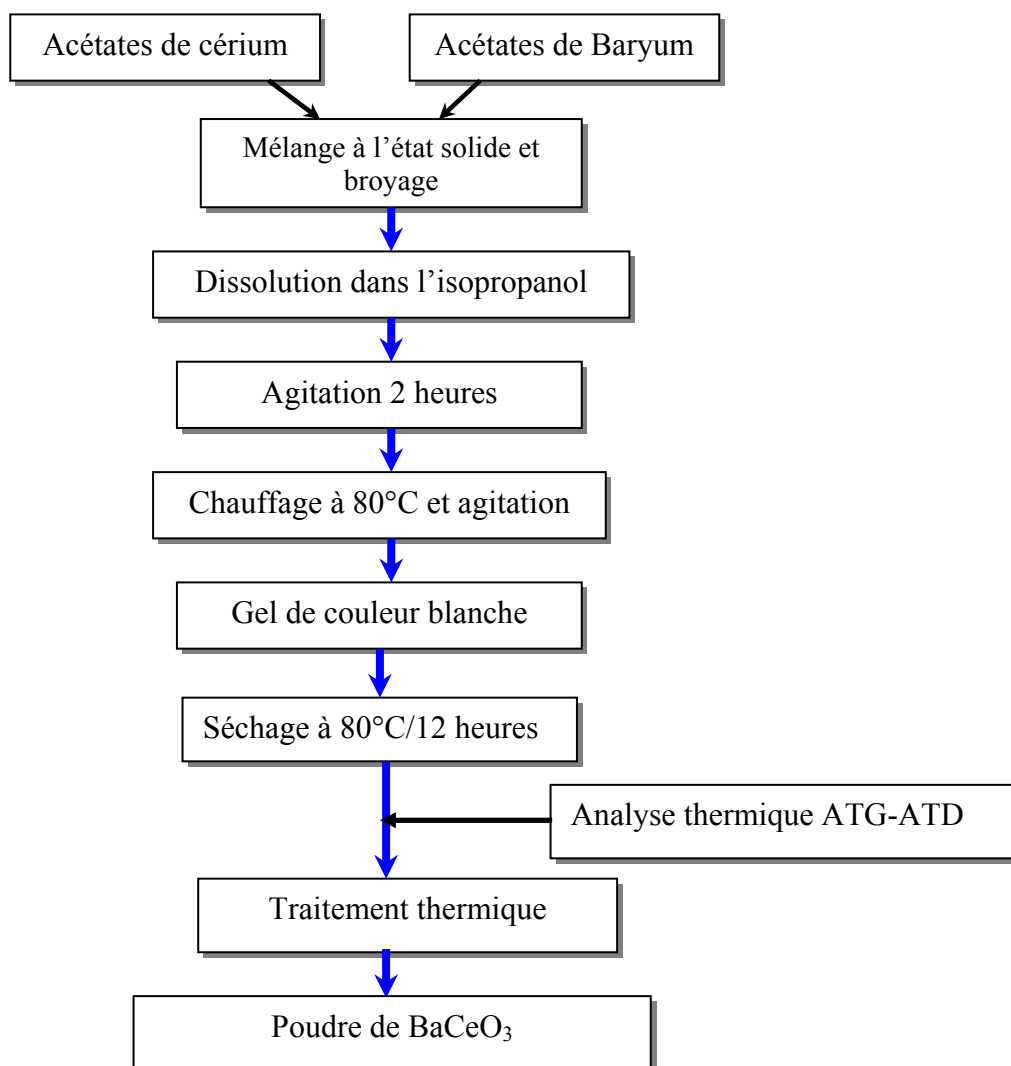


Figure 1 : Schéma du mode de synthèse du BaCeO_3 .

3. Analyse de la décomposition thermique du précurseur

La décomposition thermique du précurseur a été étudiée par ATG-ATD couplée (Figure 2) avec un chauffage sous air à partir de la température ambiante (25°C) jusqu'à 1100°C , à une vitesse de 5°C par minute.

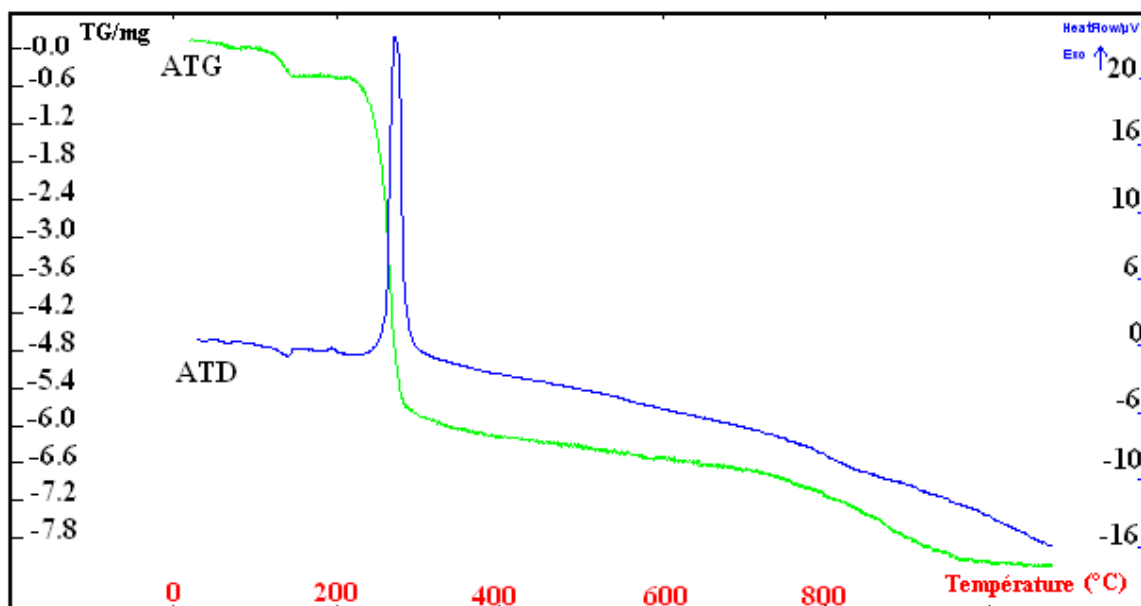


Figure 2 : Courbes d'analyses thermogravimétrique et différentielle (ATG-ATD) du précurseur.

La figure 2 présente les courbes d'analyse thermogravimétrique (TG) et la courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) superposées du précurseur, elles montrent un comportement de décomposition thermique à plusieurs étapes.

Le pic endothermique à 130°C peut être attribué à la perte des molécules d'eau (déshydratation) du précurseur.

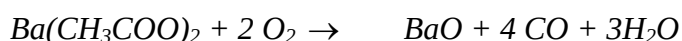
Un pic exothermique est observé vers 325°C : il peut être attribué à la formation de gaz carbonique par décomposition des radicaux organiques.

Les réactions qui décrivent ce processus peuvent être écrites comme suit :

- Pour le précurseur à base de cérium :



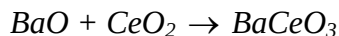
- Pour le précurseur à base de baryum :



Pour $T > 325^\circ\text{C}$, une perte de masse continue se produit lentement et peut être expliquée par la décomposition de carbonates de baryum (et de cérium) due au dégagement de CO puis de

CO₂. Ces carbonates se décomposent à leur tour : aucune perte de masse n'est observée pour des températures supérieures à 950°C où tous les carbonates ont été éliminés.

La formation du cérate de baryum s'écrit selon la réaction :



Ce résultat est approuvé par diffraction de rayons X. en effet, pour des températures inférieures à 950°C, un mélange de phases BaO, CeO₂ et BaCeO₃ est bien identifié.

4. Etude structurale

4.1. Caractérisation par diffraction de rayons X

Selon les résultats d'analyse thermique nous avons défini le cycle de calcination suivant (figure 3).

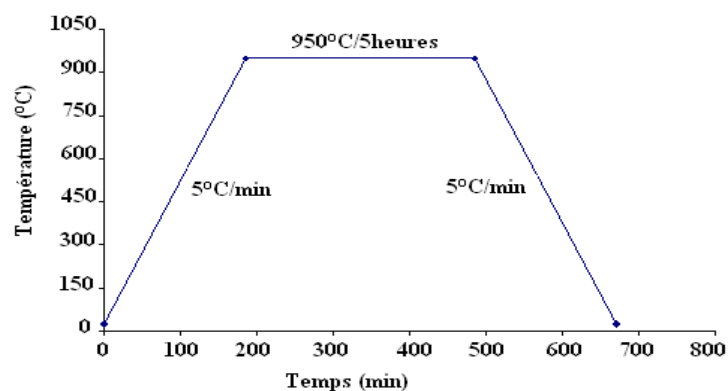


Figure 3 : Cycle thermique de recuit du précurseur.

La poudre issue de ce traitement thermique a fait l'objet de plusieurs caractérisations. La figure 4 montre le diagramme de diffraction de rayons X réalisé dans le domaine angulaire de 10 à 100 degrés 2θ ; le temps de comptage est de 16 secondes avec un pas de 0,02 degrés 2θ.

Les résultats sont obtenus par adaptation « pattern matching » sur le diagramme de diffraction de rayons X en utilisant le logiciel « FULLPROF » [5].

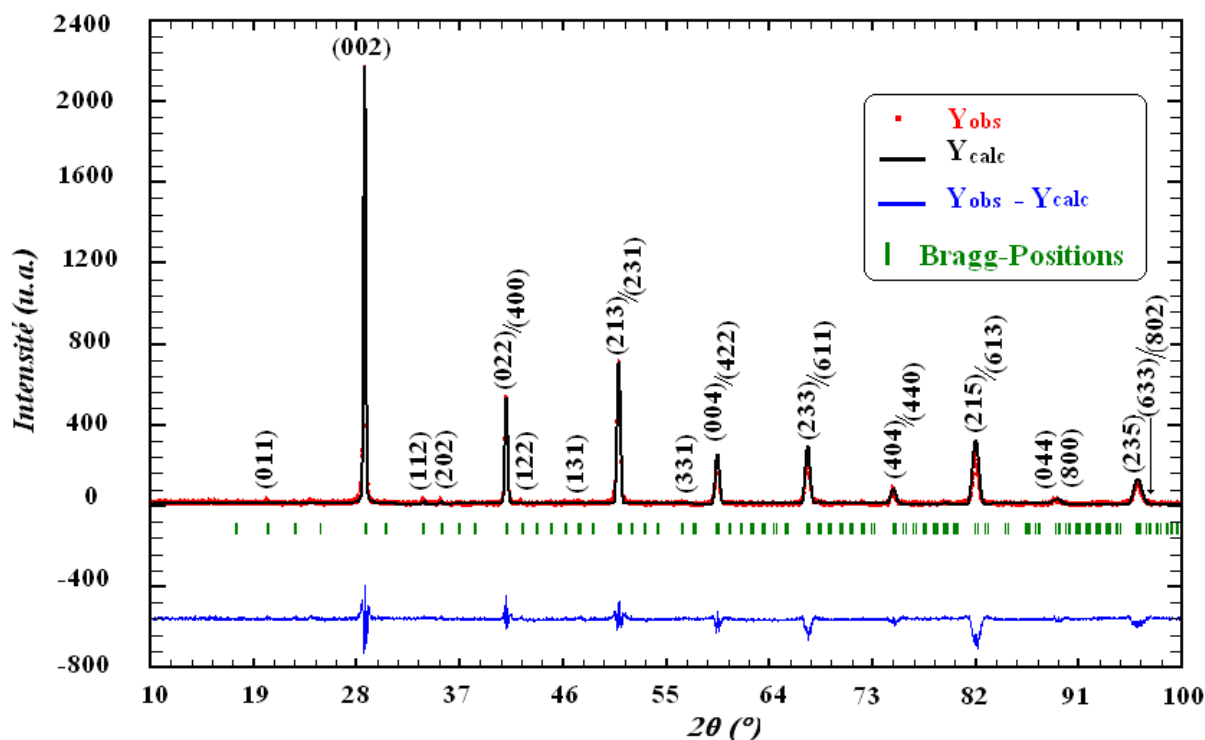


Figure 4 : Diagramme de diffraction de rayons X du BaCeO_3 synthétisée par sol– gel.

L'affinement du profil du diagramme de diffraction de rayons X montre un très bon accord entre les positions des réflexions de Bragg observées et calculées. Sur le diagramme de diffraction de rayons X présenté sur la figure 4, on peut constater le diagramme observé (en rouge), calculé (en noir) et leur différence (en bleu), les petites barres verticales (en vert) marquent l'emplacement des réflexions de Bragg calculées. Toutes les raies de diffraction sont caractéristiques uniquement de la phase BaCeO_3 en accord avec le fichier standard JSPDS (22 - 0074) [6].

4.2. Paramètres cristallins

Les paramètres de maille du BaCeO_3 synthétisé ont été affinés en utilisant les logiciels d'affinement « PARAM » et « FULLPROF ». L'affinement a été effectué dans le système cristallin orthorhombique en tenant compte des positions des raies de diffraction de Bragg affinées. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1: Les paramètres de maille du BaCeO₃ affinés par « FULLPROF » et « PARAM ».

	Programme « FULLPROF »	Programme « PARAM »
Système cristallin	orthorhombique	orthorhombique
Paramètres de maille (nm) ($10^4 \sigma$)	a = 0,8777 (1)	a = 0,8776 (2)
	b = 0,6212 (1)	b = 0,6212 (4)
	c = 0,6234 (1)	c = 0,6231 (2)
Volume de la maille (nm ³) ($10^3 \sigma$)	V = 0,3393 (8)	V = 0,3395 (1)

Les paramètres de maille affinés à l'aide des deux logiciels montrent un excellent accord avec ceux de la littérature [chapitre I] et du fichier standard JCPDS 22-0074.

4.3. Taille moyenne des cristallites

D'après analyse du diagramme de diffraction (figure 4), et comparaison avec un diagramme standard de BaCeO₃ cristallisé, des élargissements de raies ont été constatées. Ces élargissements ont été interprétés à partir de deux approches :

- En appliquant la formule de Scherrer, valable dans le cas de petites cristallites (effet de taille seul) ;
- En appliquant le test de Williamson – Hall [Chapitre II, paragraphe 1.4] qui permet de séparer la taille moyenne apparente des cristallites de la déformation (ϵ) du réseau cristallin due à d'éventuelles contraintes.

Un diagramme standard de BaCeO₃ recuit à haute température (1200°C) pendant 12 heures a été utilisé pour calculer les largeurs instrumentales (β_0).

Rappelons que dans le cas d'un profil Gaussien : $\beta_{\text{corrigée}}^2 = \beta_{\text{expérimentale}}^2 - \beta_0^2$; où : $\beta_{\text{corrigée}}$ désigne la largeur à mi – hauteur corrigée du pic (hkl) en radians 2θ ; $\beta_{\text{expérimentale}}$ désigne la largeur à mi – hauteur du pic (hkl) en radians 2θ de l'échantillon et β_0 la largeur à mi – hauteur du pic (hkl) en radians 2θ de référence. On la prend en général comme étant la largeur à mi – hauteur de l'échantillon de taille micrométrique.

4.4. Effet de la température de calcination

La température de décomposition joue un rôle déterminant sur la granulométrie des poudres. La taille moyenne des cristallites augmente en principe au fur et à mesure que la température augmente. La figure 5 présente l'évolution des diagrammes de diffraction de rayons X pour deux températures de calcination (950°C et 1050°C) avec les mêmes conditions du traitement thermique (durée et vitesses de chauffage et de refroidissement).

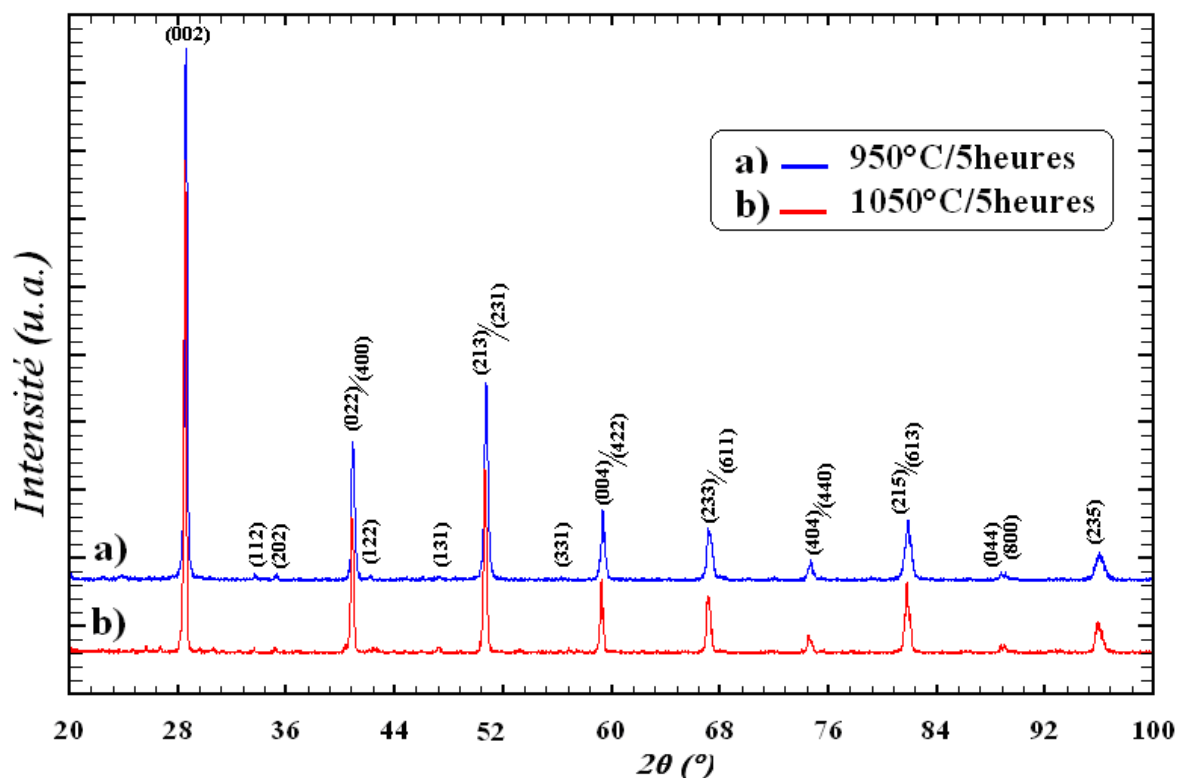


Figure 5: Evolution des diagrammes de diffraction de rayon X pour le cérate de Baryum élaboré par la méthode sol- gel en fonction de la température de calcination : a) 950°C/5heures ; b) 1050°C/5heures.

La comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X montre que l'augmentation de la température de décomposition conduit à la diminution de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction ce qui traduit une augmentation de la taille moyenne des cristallites.

Les tableaux 2.a et 2.b rassemblent les résultats liés aux élargissements de raies de diffraction pour des échantillons traités respectivement à 950°C et 1050°C.

Tableau 2.a : Caractéristiques de profil de diffraction à T(recuit) = 950°C : tailles de cristallites D, calculées selon le modèle de Scherrer.

(hkl)	2 θ obs	lobs	Δ 2 θ total	$\beta = \Delta$ 2 θ corrigé	Taille D (nm)
011	19,98	0,57	0,472	0,008	34
002	28,55	152,45	0,177	0,003	46
112	33,60	1,21	0,157	0,002	52
202	35,16	1,4	0,157	0,002	53
022	40,93	21,21	0,072	0,003	48
122	42,21	1,22	0,236	0,004	36
131	47,26	1,09	0,197	0,003	44
231	50,73	50,89	0,120	0,002	73
422	59,47	6,64	0,072	0,001	12
233	67,28	17,77	0,144	0,002	66
440	74,70	7,64	0,192	0,003	52

Tableau 2.b : Caractéristiques de profil de diffraction à T(recuit) = 1050°C : tailles de cristallites D, calculées selon le modèle de Scherrer.

(hkl)	2 θ obs	lobs	Δ 2 θ total	$\beta = \Delta$ 2 θ corrigé	Taille D (nm)
011	20,01	2,31	0,472	0,002	70
002	28,56	402,37	0,177	0,001	143
112	33,64	2,73	0,157	0,002	72
202	35,17	4,61	0,157	0,001	145
022	40,95	40,31	0,072	0,002	74
122	42,22	2,17	0,236	0,002	74
131	47,28	4,2	0,197	0,001	151
231	50,72	125,73	0,120	0,002	76
422	59,47	22,54	0,072	0,002	79
233	67,30	27,03	0,144	0,001	166
440	74,70	12,52	0,192	0,001	174

Le tableau 3 rassemble les tailles moyennes des cristallites des deux échantillons ainsi que leurs paramètres de maille affinés par le logiciel « PARAM » pour les deux températures de calcination.

Tableau 3 : Évolution des tailles moyennes des cristallites et des paramètres de maille en fonction de la température de décomposition.

	Échantillon traité à 950°C/5heures	Échantillon traité à 1050°C/5heures
Taille moyenne des cristallites (Formule de Scherrer) (nm)	57 ± 10	112 ± 20
Taille moyenne des cristallites (Williamson – Hall) (nm)	62 ± 10	120 ± 20
Déformation du réseau cristallin ϵ	0,00020 ± 0,00001	0,00040 ± 0,00001
Paramètres de maille (nm) ($10^4 \sigma$) □	a = 0,8776 (2) b = 0,6212 (4) c = 0,6231 (2)	a = 0,8778 (3) b = 0,6212 (5) c = 0,6238 (4)
Volume de la maille (nm ³) ($10^3 \sigma$)	V = 0,339 (1)	V = 0,340 (5)

Les résultats du tableau 3 prouvent que le traitement thermique à 1050°C durant 5 heures conduit à une augmentation significative de la taille moyenne des cristallites. L'augmentation de la taille moyenne des cristallites avec le paramètre de maille s'explique par la loi de Laplace (chapitre I).

5. Caractérisation micro – structurale de la poudre du BaCeO₃

La figure 6.a) montre un cristal caractéristique de l'échantillon du BaCeO₃ recuit à 950°C et qui présente une dimension linéaire de 50 à 80 nm et une forme géométrique régulière (pseudo- hexagonale). Ces résultats semblent être en assez bon accord avec ceux de la diffraction de rayons X qui indiquent des tailles d'environ 50 à 60 nm (paragraphe 4.3.). Toutefois l'existence des moirés devenant visibles lorsque les plans de diffraction de même orientation sont superposés (figure 6.b), pourraient indiquer l'existence de sous domaines à l'intérieur du cristal. Le cliché de diffraction présenté sur la figure 6.c) confirme l'obtention de l'unique phase BaCeO₃.

Les figures 6.d) et 6.e) présentent des images d'un amas du BaCeO₃ calciné à 1050°C/5heures (avec deux agrandissements différents). Ces images montrent que ce traitement conduit à l'obtention de grains de formes sphériques, déformés, et de tailles qui varient entre 100 et 300 nm, en accord relatif avec les données de diffraction de rayons X. On en déduit donc que la calcination à 1050°C n'affecte pas seulement la taille des grains mais aussi leurs formes. La

figure 6.e) montre un exemple de la forme d'un grain isolé de l'échantillon recuit à 1050°C/5heures.

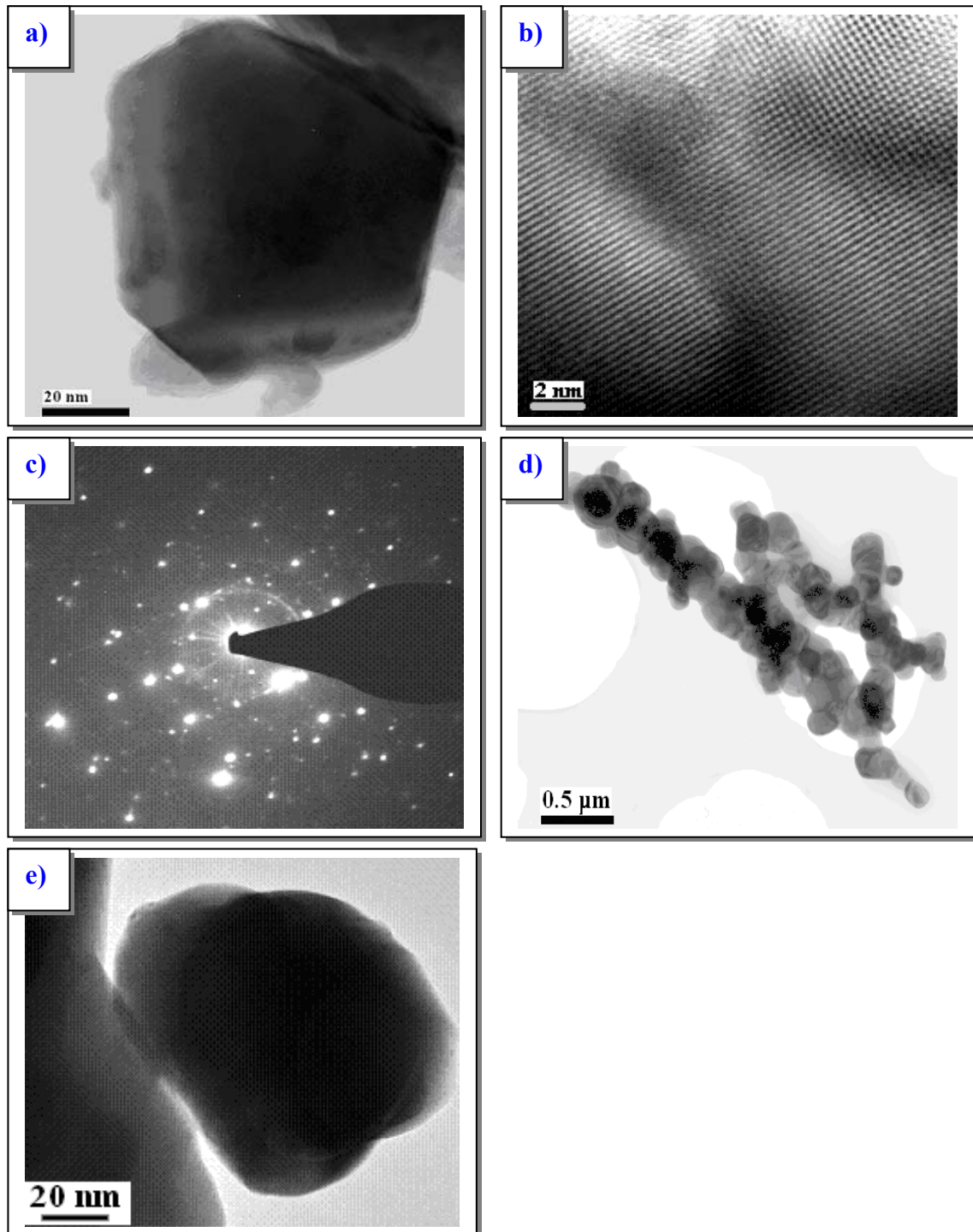


Figure 6 : a) Micrographie (MET) d'une particule du BaCeO₃ synthétisé par sol –gel (950°C/5h) ; b) Image (MET) à haute résolution ; c) Cliché de diffraction ; d) Image (MET) d'un amas de l'échantillon BaCeO₃ recuit à 1050°C/5h (échelle 0,5 μm ; e) forme d'un grain du BaCeO₃ recuit à 1050°C/5h.

6. Analyse locale des éléments par émission X

L'échantillon synthétisé a fait l'objet de plusieurs analyses X locales et globale afin de vérifier la composition chimique du cérate de Baryum synthétisé, les résultats de ces analyses sont présentés sur la figure 7 et le tableau 4.

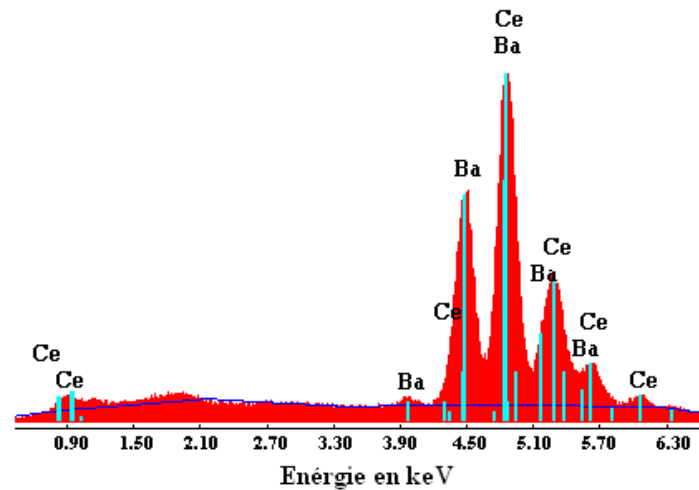


Figure 7 : Spectre EDX du BaCeO₃ synthétisé par sol –gel.

Tableau 4 : Résultat de l'analyse EDX de la composition chimique du BaCeO₃ synthétisé par sol –gel.

Elément	% Massique	% Atomique
Ba (L)	49,9	50,4
Ce (L)	50,1	49,6
Total	100	100

Les résultats de l'analyse chimique montrent que seules les émissions caractéristiques des éléments Ba et Ce existent, aucune trace d'impureté n'a été détectée.

7. Analyse granulométrique du BaCeO₃

L'analyse de la distribution de la taille des grains du BaCeO₃ réalisée par granulométrie laser, montre l'existence de deux populations de tailles moyennes 12 et 120 microns respectivement. La figure 8 présente la distribution des tailles moyennes des grains dans une gamme de tailles comprises entre 0,3 et 300 µm. Les particules étant assimilées lors du traitement numérique à des sphères.

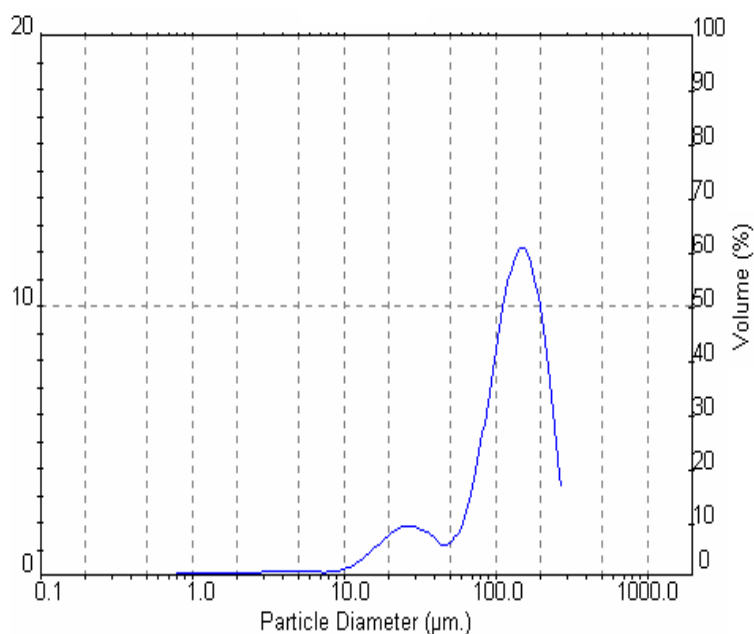


Figure 8: Distribution de la taille des particules du BaCeO₃.

Le tableau 5 récapitule les résultats concernant les diamètres moyens des cristallites et des grains (ou agrégats) obtenus respectivement par DRX, MET et analyse granulométrique.

Tableau 5: Diamètre des grains, et des cristallites obtenus par analyse granulométrique, MET et DRX pour le BaCeO₃ calciné à 950°C/5h.

Technique	Résultat
Granulométrie laser (Grains ou agrégats)	2 populations de tailles moyennes 12 µm et 120 µm
MET (Cristallites)	20 nm
DRX (Cristallites)	22 nm

L'explication de ce résultat réside dans le fait que la poudre du BaCeO₃ synthétisée par sol – gel est formée de deux populations d'agrégats de tailles moyennes de 12 et 120 µm respectivement. Celles – ci seraient composées de plusieurs cristallites agrégés de 22 nm de diamètre (MET et DRX). La figure 9 donne une présentation schématique de la texture d'un agrégat.

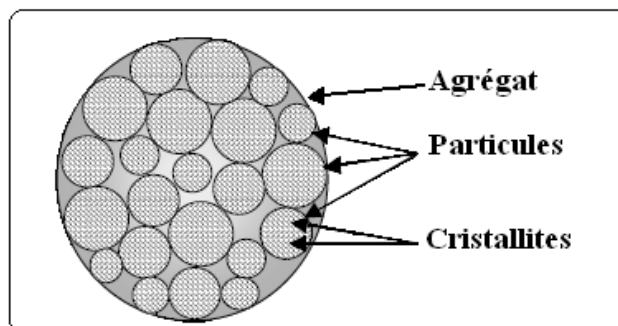


Figure 9 : Représentation schématique de la texture d'un agrégat.

8. Etude des propriétés électriques du BaCeO₃

L'étude des propriétés électriques des cérites de Baryum a fait l'objet de plusieurs investigations antérieures. En effet, les composés à base du BaCeO₃ présentent un grand intérêt dans le domaine des électrolytes solides des piles à combustible H₂ – air ou O₂ [7, 8]. L'importance de ces composés réside dans leur conductivité électrique (essentiellement protonique) très élevée qu'ils présentent et en particuliers à hautes températures. Dans cette partie on s'intéresse à étudier l'évolution de la conductivité électrique du BaCeO₃ nanométrique synthétisé par sol-gel en utilisant la technique de spectroscopie d'impédance électrique complexe (SIE). Les mesures sont réalisées sous air dans une gamme de fréquence de 1 Hz à 10⁶ Hz. Le domaine de température étudié est de 450°C – 950°C. Pour chaque température, la mesure est effectuée après un chauffage préliminaire de 30 minutes. Les dimensions de la pastille étudiée sont de 7,5 10⁻⁴ m d'épaisseur et 1,13 10⁻⁴ m² de surface.

La simulation des résultats expérimentaux consiste à ajuster les valeurs des composants du circuit électrique représentatif du comportement électrique du matériau ; cette opération a été effectuée en utilisant un logiciel commercial dénommé Zview, version 2.1a [9].

8.1. Observation générale des spectres (SIE)

Les représentations de Nyquist sont utilisées pour analyser les propriétés électriques. Dans de telles représentations l'impédance complexe $Z = Z' \pm j Z''$ sont reportées dans un plan complexe où ($x = Z'$) et ($y = -Z''$). La figure 10 présente les diagrammes de Nyquist obtenus pour les températures entre 650 et 750°C.

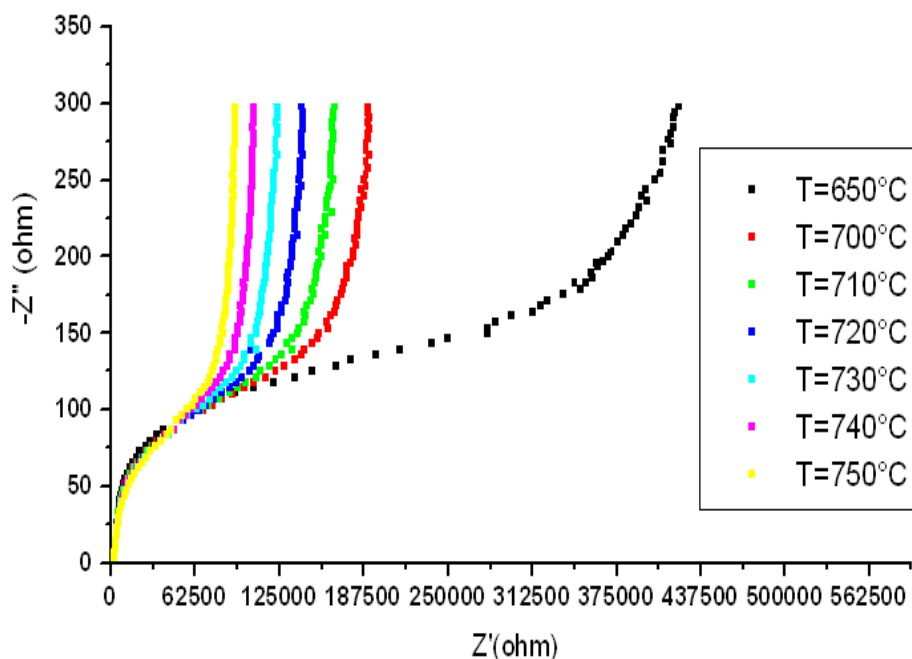


Figure 10 : Représentation de Nyquist du spectre d'impédance obtenu avec le BaCeO_3 synthétisé par sol – gel dans le domaine de température 650-750°C.

Les spectres d'impédance présentent dans le plan de Nyquist un seul demi – cercle caractéristique de la résistance du matériau. Lorsque la température augmente, le demi cercle voit son diamètre diminuer ce qui montre que la conductivité au sein de notre échantillon est un phénomène thermiquement activé.

Nous constatons par ailleurs l'existence d'une partie linéaire qui apparaît aux basses fréquences et que l'on peut attribuer aux propriétés électriques de l'interface électrode métallique – matériau qui se comporte comme une interface bloquante.

8.2. Analyse quantitative des spectres d'impédance

Les propriétés électriques globales du matériau peuvent être modélisées par l'utilisation des circuits électriques équivalents. Cette étape a été réalisée en utilisant le logiciel Zview [9], le circuit modélisé se présente sous la forme suivante :

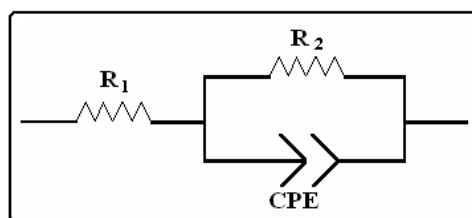


Figure 11 : Représentation du circuit équivalent modélisé du BaCeO_3 .

R_1 et R_2 sont des résistances et CPE est un élément à phase constante (Constant Phase Element) dont l'impédance correspondante est définie comme suit : $Z(\omega) = \frac{1}{(jC\omega)^n}$. Deux paramètres permettent de définir propriétés, le premier (C) est assimilable à une capacitance et le second (n) est utilisé pour compenser le caractère hétérogène du matériau. Les valeurs modélisées sont recensées sur le tableau 6.

Tableau 6 : Les paramètres électriques du modèle CPE modélisant les diagrammes de Nyquist du BaCeO₃.

Température (°C)	$R_1 (\Omega)$	$R_2 (\Omega)$	$C \left[pF \cdot \left(\Omega^{\frac{n-1}{n}} \right) \right]$	n	Angle de dépression (degrés)
450	-	2538400	201,2	0,83	13,84
500	-	1062200	245,3	0,83	16,78
550	977,5	436710	252,0	0,85	13,71
600	567,3	251260	239,9	0,86	14,18
650	1220	84208	208,0	0,87	13,14
700	907,5	74148	187,5	0,88	11,20
750	1149	36857	121,9	0,90	9,79
800	1297	14535	85,94	0,93	15,46
850	969,1	9798	95,56	0,93	7,55
900	866,5	5708	103,9	0,93	8,23
950	741,1	3785	120,7	0,92	8,36

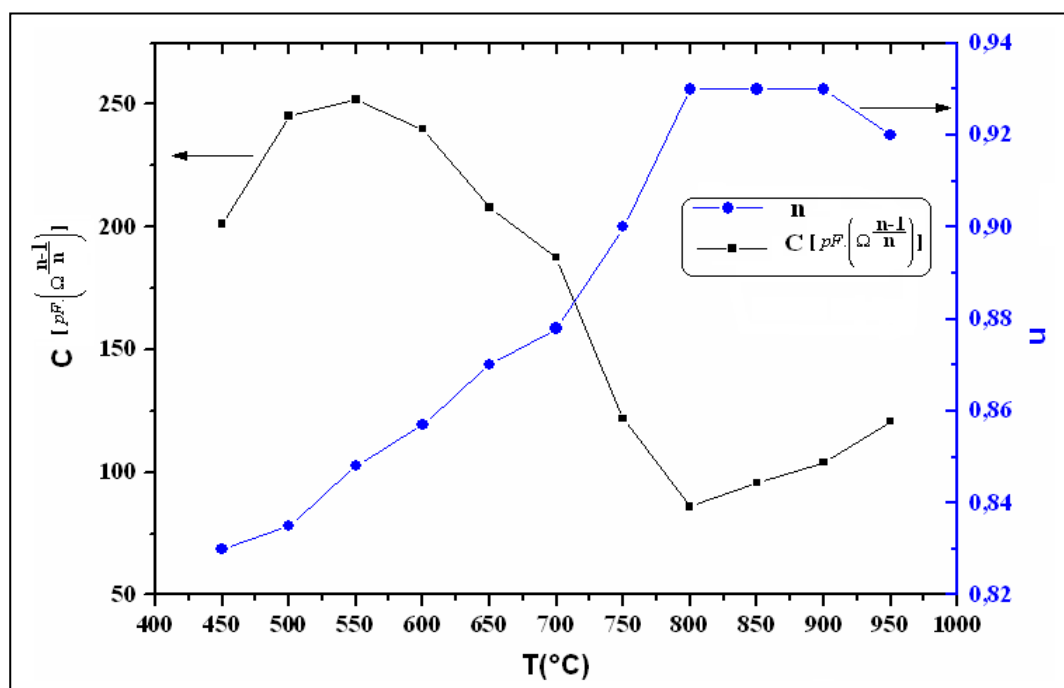


Figure 12 : Evolution des paramètres de la CPE en fonction de la température.

La figure 12 représente l'évolution des paramètres du CPE modélisant le comportement électrique du BaCeO₃. On constate que le comportement général du paramètre C diminue progressivement avec l'augmentation de la température.

La valeur de C varie de 200 à 100 [$pF \cdot \left(\Omega^{\frac{n-1}{n}} \right)$] à haute température ($T = 950^{\circ}C$). Cette

évolution s'accompagne d'une évolution du facteur fractal n qui est relié à l'homogénéité de l'échantillon et qui varie de 0,83 à 0,94 et reste pratiquement constant pour les températures élevées ce qui traduit une certaine réorganisation qui se produit au sein de la microstructure de l'échantillon avec l'augmentation de la température.

La valeur de R_2 à une température donnée, nous a permis de calculer la conductivité du matériau en utilisant la relation suivante : $\sigma = \frac{e}{S} * \frac{1}{R}$ où R est la résistance du matériau, e est son épaisseur et S la surface de contact du matériau avec l'électrode. Le tracé de l'évolution de la conductivité totale apparente du BaCeO₃ synthétisé par sol – gel est représenté sur la figure 13.

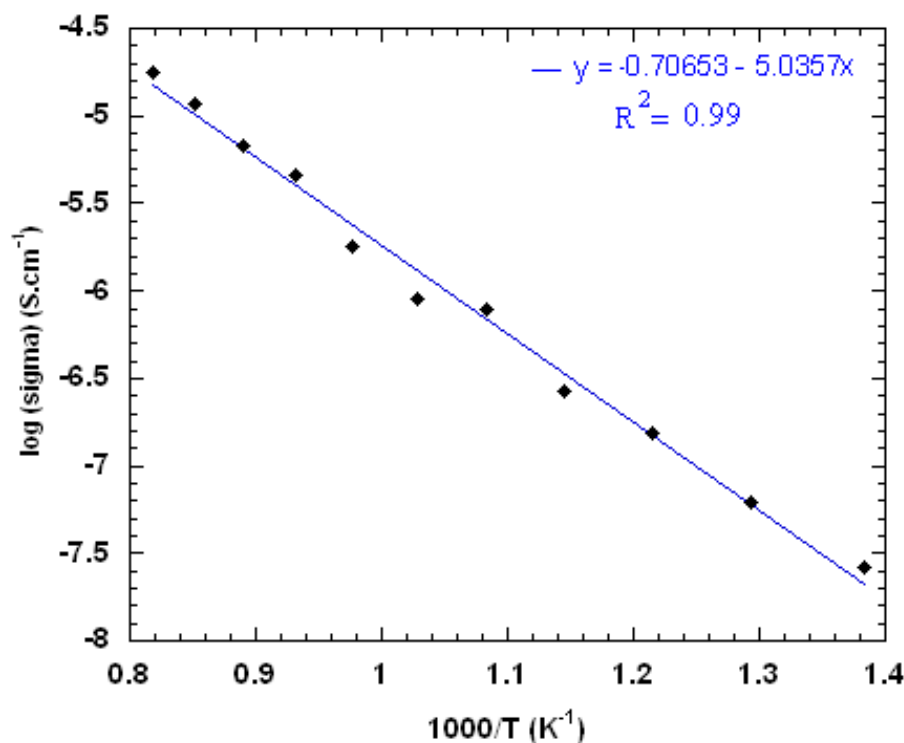


Figure 13 : Tracé D'Arrhenius du BaCeO₃ synthétisé par sol –gel.

La conductivité totale apparente de notre échantillon varie de façon linéaire entre 450 et 950°C (Figure 13). Cette évolution suit la loi semi – empirique d'Arrhenius.

La valeur de l'énergie d'activation trouvée est de $1,00 \pm 0,05$ eV dans le domaine de température 450°C – 950°C, cette valeur est en très bon accord avec celles trouvées dans la littérature. En effet, S.Loridant et collaborateurs [10, 11] ont trouvé que la valeur de l'énergie d'activation dans le domaine de température étudié de 350°C – 600°C est de 1,06 eV.

9. Etude des propriétés catalytiques du BaCeO₃

Cette partie propose d'étudier les propriétés catalytiques du BaCeO₃ nanométrique synthétisé par sol – gel. La réactivité du cérate de Baryum vis-à-vis de l'éthane et du dioxyde de carbone a été mise en évidence dans la littérature : cette réactivité a lieu à des températures de l'ordre de 600°C. Aucune donnée concernant la réactivité du cérate de Baryum sous un flux de méthane n'est disponible. Dans un premier temps, une série de tests ont été réalisés dans l'optique d'optimiser la température de fonctionnement du BaCeO₃ vis-à-vis d'un mélange méthane – air. Ensuite, la cinétique de la réactivité de cette poudre a été mise en évidence en fonction du temps pour différentes températures de travail, un modèle cinétique sur la formation du CO₂ lors de la réaction d'oxydation du CH₄ sur le catalyseur sera également proposé. Le montage utilisé pour les tests catalytiques est décrit dans le chapitre II.

9.1. Réactivité du BaCeO₃ vis – à - vis du méthane

Le montage décrit dans le chapitre II, nous permet d'étudier et d'analyser la réponse du BaCeO₃ vis à vis du mélange méthane dilué dans l'air (2500 ppm). La masse de la poudre utilisée est à 300 mg et le débit du mélange méthane – air est fixé à 5 mL/min dans toutes les manipulations réalisées. La réponse catalytique de la poudre nanométrique du BaCeO₃ est présentée sur la figure 14.

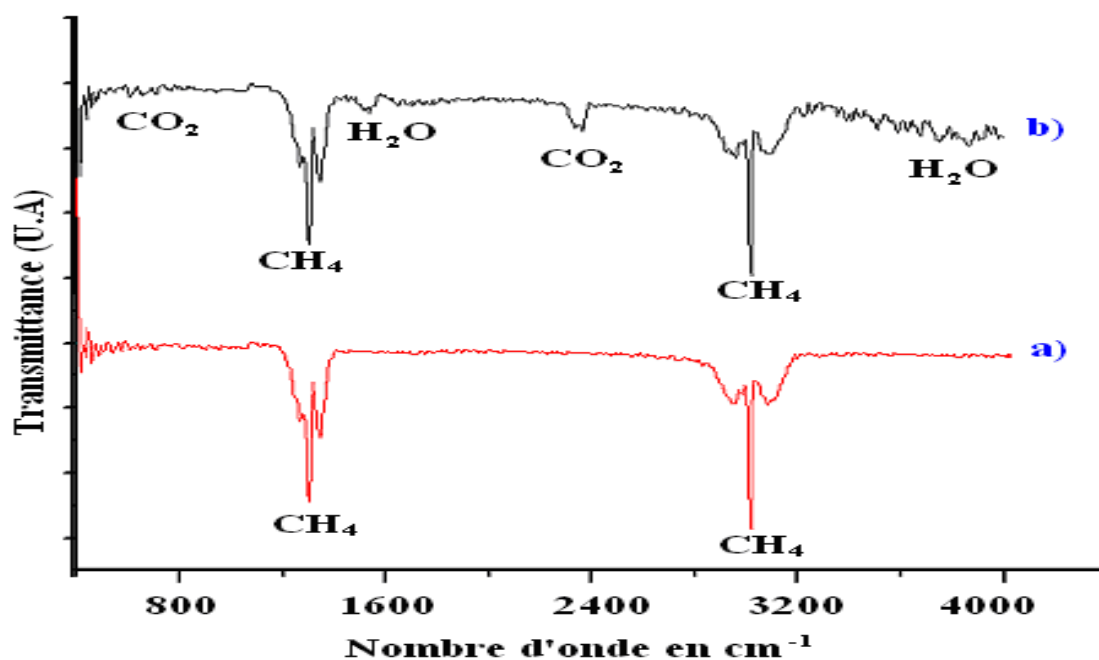


Figure 14 : Spectres Infrarouge à transformée de Fourier des gaz obtenus: a) en absence du catalyseur BaCeO₃ ; b) en présence du catalyseur BaCeO₃ : Résultats de l'effet catalytique.

La figure 14 montre les spectres infrarouges des gaz en absence et en présence de la poudre nanométrique du cérate de Baryum.

En absence de la poudre, le spectre (a) obtenu, montre l'existence des bandes d'absorbance caractéristiques du CH₄ à 1300 cm⁻¹ et 3020 cm⁻¹ respectivement.

Des essais systématiques ont été réalisés en faisant circuler de l'air pur et sec sur l'échantillon de BaCeO₃, à température fixée : aucune trace de CO₂ n'a été observée. Ceci indique bien que la présence de carbonates BaCO₃ résiduels ne parasite pas nos mesures.

En présence de la poudre du BaCeO₃ (figure 14.b) on constate en plus des bandes caractéristiques de la molécule CH₄, l'apparition des bandes à 2350 et 670 cm⁻¹, ces deux bandes sont attribuables à CO₂, on remarque aussi la présence d'un signal bruité entre 3500 et 4000 cm⁻¹ et vers 1600 cm⁻¹ attribuable à la molécule d'eau (H₂O).

Ces expériences montrent que le cérate de baryum peut être utilisé comme catalyseur de la réaction d'oxydation du CH₄.

9.2. Optimisation de la température de fonctionnement du catalyseur

Afin de déterminer la température optimale de fonctionnement de notre catalyseur vis – à vis du méthane, une étude de l'évolution de l'absorbance du CO₂ produit lors de la réaction catalytique en fonction de la température a été réalisée. La figure 15 montre cette évolution.

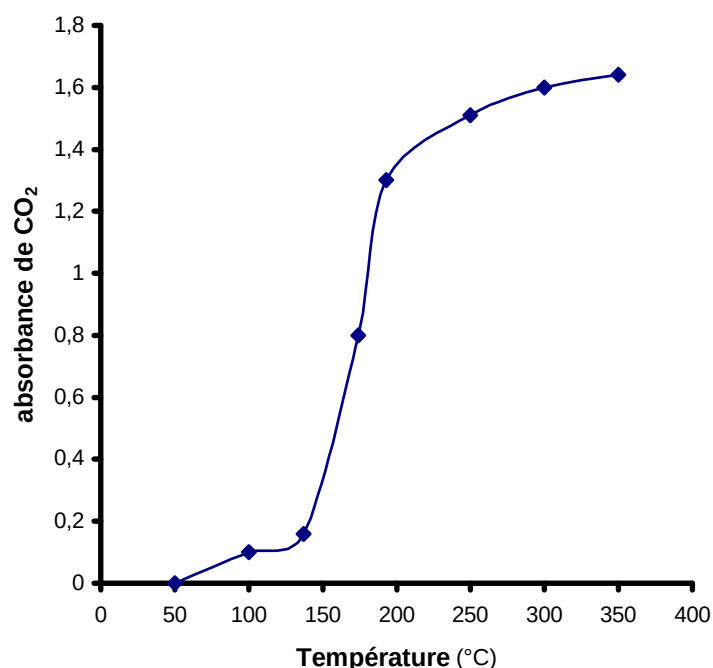


Figure 15: Evolution de l'absorbance du CO₂ en fonction de la température.

On constate que la catalyse à travers la poudre nanométrique du BaCeO₃ est un phénomène thermiquement activé.

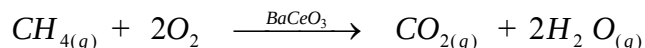
D'autre part, l'évolution de l'absorbance de CO₂ en fonction de la température de travail présente trois étapes :

- Pour des températures inférieures à 150°C, l'évolution de l'absorbance de CO₂ est très lente et atteint des valeurs très faibles, ceci peut être expliqué par le début d'activation des sites actifs de notre catalyseur.
- La deuxième étape correspondant au domaine de température allant de 150°C à 200°C est caractérisée par une augmentation rapide de l'apparition du CO₂ en fonction de la température.
- Pour les températures supérieures à 300°C, la quantité de CO₂ produite atteint sa valeur maximale et reste pratiquement constante : maximum d'efficacité catalytique du catalyseur.

On peut donc conclure que la poudre nanométrique du cérate de Baryum synthétisée par sol – gel peut être opérationnelle vis – à vis du méthane dilué dans l'air avec une concentration de 2500 ppm à partir de 200°C.

9.3. Etude cinétique de la réaction d'oxydation de CH₄ sur la poudre nanométrique du BaCeO₃

D'après les résultats précédents, on peut écrire la réaction d'oxydation de en présence du catalyseurs (BaCeO₃) comme suit :



Le suivi de la cinétique de la réaction d'oxydation du CH₄ a été réalisé pour différentes températures de fonctionnement du catalyseur : (T = 300, 325, 350°C). On rappelle que l'intensité de la bande d'absorbance d'une espèce est proportionnelle à sa concentration (chapitre II). Nous avons utilisé le logiciel *Win – First* pour convertir les spectres de transmittance en spectres d'absorbance dans le but d'aboutir à la concentration des produits par intégration des bandes d'absorbance caractéristiques du CO₂ et du CH₄. Les mesures ont été réalisées sur les gaz de sortie par intervalle de temps de 30 secondes (la résolution du spectrophotomètre est de 8 cm⁻¹).

On définit ainsi, le taux de conversion à l'instant t, comme étant le rapport :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{S(CO_2)}{S(CO_2) + S(CH_4)} , \text{ avec } S(CO_2) \text{ et } S(CH_4) \text{ représentent respectivement, les surface}$$

des bandes d'absorbance infrarouge du CO₂ et CH₄.

La quantité totale du CO₂ formée durant l'action catalytique peut être par la suite déterminée par intégration par rapport au temps des courbes $\frac{dX}{dt}(t)$.

La figure 16 représente l'évolution des bandes d'absorbance des produits de la réaction catalytique formés. Dans cette représentation on a pris comme background le spectre représentatif du passage de CH₄ en absence du catalyseur.

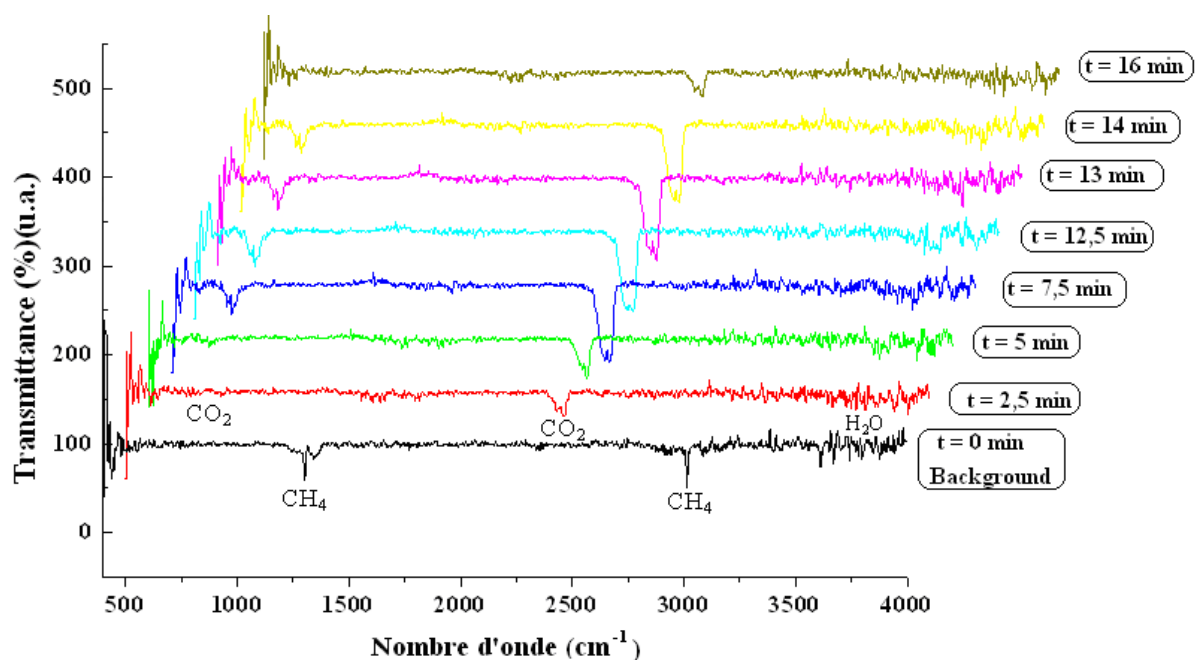


Figure 16 : Evolution des spectres IRTF au cours du processus catalytique à $T = 300^{\circ}\text{C}$, le background est pris sur le spectre du CH_4 en absence du catalyseur.

L'objectif de cette étude est d'étudier l'effet de la température de fonctionnement du catalyseur sur les différents paramètres caractéristiques d'un catalyseur tel que sa durée de vie, son activité maximale et sa sensibilité. L'évolution de la quantité $\frac{dX}{dt}$ pour les trois températures est représentée sur la figure 17.

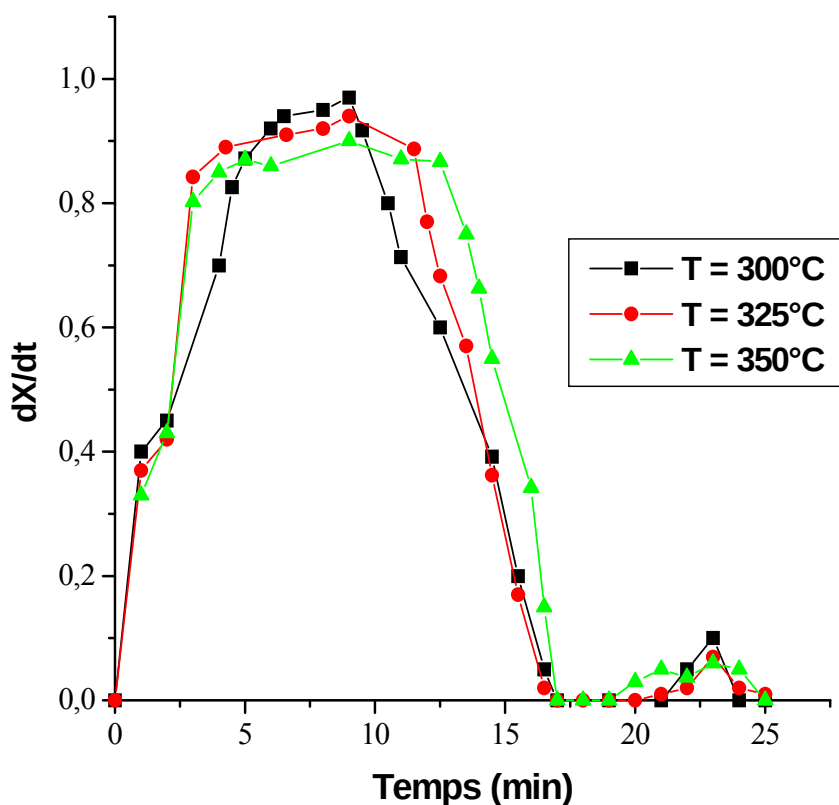


Figure 17 : Suivi cinétique de la réponse catalytique (variation de la quantité du CO_2 produite) en fonction de la température de fonctionnement.

On constate que les courbes présentant l'évolution de (dX/dt) en fonction du temps, à différentes température présentent la même allure générale. Pour chaque température de travail, la courbe présente trois parties :

1^{ère} partie : La première partie correspond à l'étape d'activation du catalyseur qui se traduit par une augmentation rapide du taux de conversion du méthane. Celle-ci peut être attribuée à l'augmentation du nombre des sites actifs du catalyseur qui réagissent avec le méthane.

2^{ème} partie : Elle correspond à la phase de saturation du catalyseur c'est à dire que tous les sites actifs du catalyseur ont réagit avec le méthane.

3^{ème} partie : La troisième partie présente une diminution rapide du taux de conversion du méthane qui peut être expliquée par l'amortissement du catalyseur.

A partir de 20 minutes environ, on constate une réponse catalytique de faible intensité pour les trois températures, ce comportement peut être expliqué par une régénération des sites actifs de la poudre.

Malgré les apparences similaires des trois courbes, on peut néanmoins, constater quelques différences entre les réponses catalytiques des trois températures de fonctionnement. L'activité catalytique maximale varie de 97% à 300°C vers 90% à 350°C.

La durée du palier correspondant au maximum d'activité catalytique subit aussi une variation marquée allant de 4 minutes pour une température de travail de 300°C jusqu'à 12 minutes à la température de travail de 350°C, ce résultat peut être interprété par le fait qu'en augmentant la température de travail le nombre de sites actifs qui réagissent avec le gaz augmente aussi. En effet, à 300°C on peut considérer que seuls les sites de surface de notre échantillon réagissent avec le méthane ce qui conduit par conséquent à une durée de vie plus faible, et à 350°C les sites de surface et ceux de volume réagissent à la fois ce qui engendre une durée de vie plus grande.

La durée de vie du catalyseur peut être estimée comme étant le temps séparant le début de la conversion du méthane et la fin de l'étape de saturation ; par conséquent la durée de vie varie de 17 à 25 minutes dans le cas du cérate de Baryum en fonction de la température de travail.

Le tableau 7 récapitule les différents paramètres qu'on peut déduire de l'étude des courbes de réponses catalytiques de notre échantillon pour différentes températures.

Tableau 7 : Caractéristiques des réponses catalytiques du BaCeO₃ à différentes températures de travail.

Température de fonctionnement	Activité maximale %	Durée de vie	Début du palier (min)	Fin du palier (min)
T = 300 °C	97	17 à 24 minutes	6	10
T = 325 °C	94	17 à 25 minutes	3	13
T = 350 °C	90	17 à 25 minutes	3	15

Cette partie est consacrée à l'étude du dopage du cérate de Baryum par le néodyme en utilisant le mode sol-gel à partir des acétates, le dopage a pour objectif l'amélioration des propriétés catalytiques du cérate de Baryum. En effet, ce dopage par un cation (Nd^{3+}) de valence inférieure à celle du cérium dans le réseau cristallin du cérate de Baryum aura pour effet la création de lacunes d'oxygène ce qui aura une grande influence sur les propriétés électriques et catalytiques.

10. Dopage du BaCeO_3 par le Néodyme

Le protocole expérimental utilisé est similaire à celui de la synthèse du BaCeO_3 pur [Paragraphe 2], la synthèse consiste à ajouter aux mélange des acétates de Cérium et du Baryum, les acétates de Néodyme selon les différents pourcentages molaires, seule la quantité d'isopropanol utilisé est modifiée dans le cas du dopage du cérate de Baryum. Les autres étapes de la synthèse restent sans aucune modification.

La température du traitement thermique est de 950°C durant 5 heures. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont de $5^\circ\text{C}/\text{minute}$. Les quantités utilisées sont rassemblées sur le tableau 8.

Tableau 8 : Quantités des réactifs de départ utilisées pour la synthèse du BaCeO_3 pur et dopé au néodyme.

Taux de dopage (% molaire)	Masse d'acétates de Cérium (g)	Masse d'acétates de Baryum (g)	Masse d'acétates de Néodyme (g)	Volume d'isopropanol (ml)
BaCeO_3 (0%)	3,1726	2,5543	-	15
5%	3,0139	2,5543	0,1606	25
10%	2,8553	2,5543	0,3213	25
15%	2,6967	2,5543	0,4820	25
20%	2,5380	2,5543	0,6427	25

10.1. Caractérisation par Diffraction de rayons X

Les diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons de BaCeO_3 dopés au néodyme sont représentés sur la figure 18.

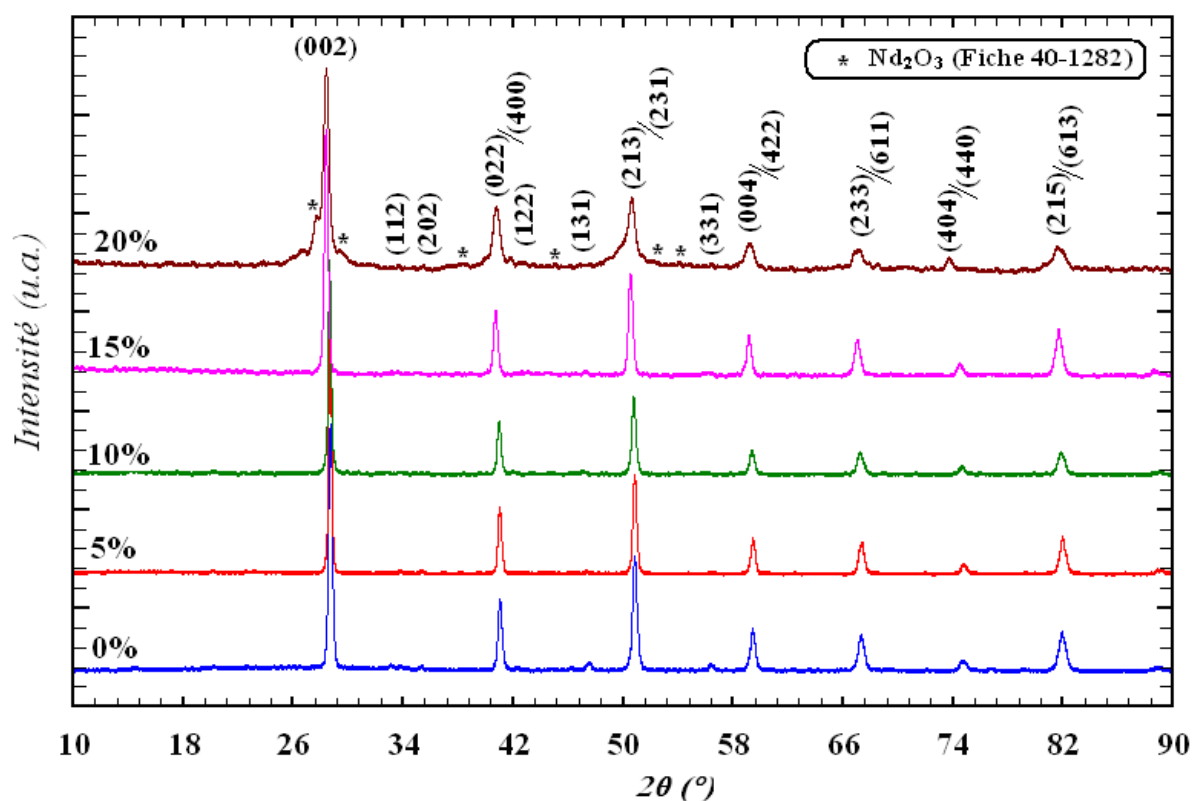


Figure 18 : Evolution des diagrammes de diffraction de rayons X pour des poudres de BaCeO₃ dopée au néodyme.

Pour les compositions ($x \leq 0,15$ en néodyme), seules les raies de diffraction caractéristiques de BaCeO₃ sont identifiées, ces raies sont conformes au fichier JCPDS standard (22-0074).

Pour la composition $x = 0,20$ en néodyme, en plus des raies caractéristiques du BaCeO₃, des raies correspondantes à l'oxyde de néodyme Nd₂O₃ sont identifiées (fiche standard 40-1282).

Ce résultat peut être interprété par le fait d'une dispersion fine d'oxyde de néodyme. Ce résultat est approuvé par la caractérisation par la microscopie électronique à balayage.

Le calcul des paramètres cristallins n'a pas été réalisé pour l'échantillon multiphasé à 20% Nd d'additif. Le calcul réalisé pour les phases à 5, 10 et 15% de Nd ne donne pas de variations significatives, ce qui semble indiquer un taux de substitution faible et la coexistence de deux phases BaCeO₃ et Nd₂O₃.

10.2. Paramètres cristallins

Les paramètres cristallins des différents échantillons du BaCeO₃ dopés en néodyme ont été affinés à l'aide du programme PARAM dans le groupe d'espace Pnma, les résultats sont rassemblés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Valeurs du paramètre de maille et de la taille moyenne des cristallites BaCeO₃ dopés en néodyme.

Paramètres	a (Å)	B (Å)	c (Å)	Taille moyenne des cristallites D(nm)
BaCeO ₃	0,8776 ± 0,002	0,6212 ± 0,004	0,6231 ± 0,002	19,6 ± 2
BaCeO ₃ - 5% Nd	0,8775 ± 0,003	0,6210 ± 0,004	0,6228 ± 0,005	18,4 ± 2
BaCeO ₃ – 10%Nd	0,8771 ± 0,002	0,6211 ± 0,004	0,6229 ± 0,004	17,3 ± 2
BaCeO ₃ - 15% Nd	0,8772 ± 0,002	0,6210 ± 0,003	0,6228 ± 0,004	17,0 ± 2

10.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les échantillons du BaCeO₃ dopés en néodyme évoluent de point de vue morphologie, en effet, la poudre prend une morphologie de plus en plus hétérogène avec l'apparition de gros amas pour les taux de dopage élevés (figure 19).

La microanalyse a été réalisée sur plusieurs zones caractéristiques de l'échantillon, elle indique que les poudres sont homogènes jusqu'à le taux de dopage de 10% en néodyme.

Au-delà de ce taux de dopage, la coexistence de deux types de morphologies est très nette : des grains très fins dans lesquels la proportion en néodyme correspond à celle désirée ; la deuxième morphologie se présente sous forme de gros amas dont la microanalyse indique qu'ils contiennent beaucoup moins en néodyme. Ainsi une poudre dopée à 15%, les amas contiennent seulement 8% en néodyme. Pour une poudre dopée à 20% en néodyme, les amas contiennent 11% de néodyme.

Pour le taux de dopage de 20%, la microanalyse indique la présence de la phase Nd₂O₃. Ce résultat est en accord avec la diffraction des rayons X. La coexistence de ce mélange de phases peut être intéressant lors de la catalyse utilisant des mécanismes d'oxydo - réduction.

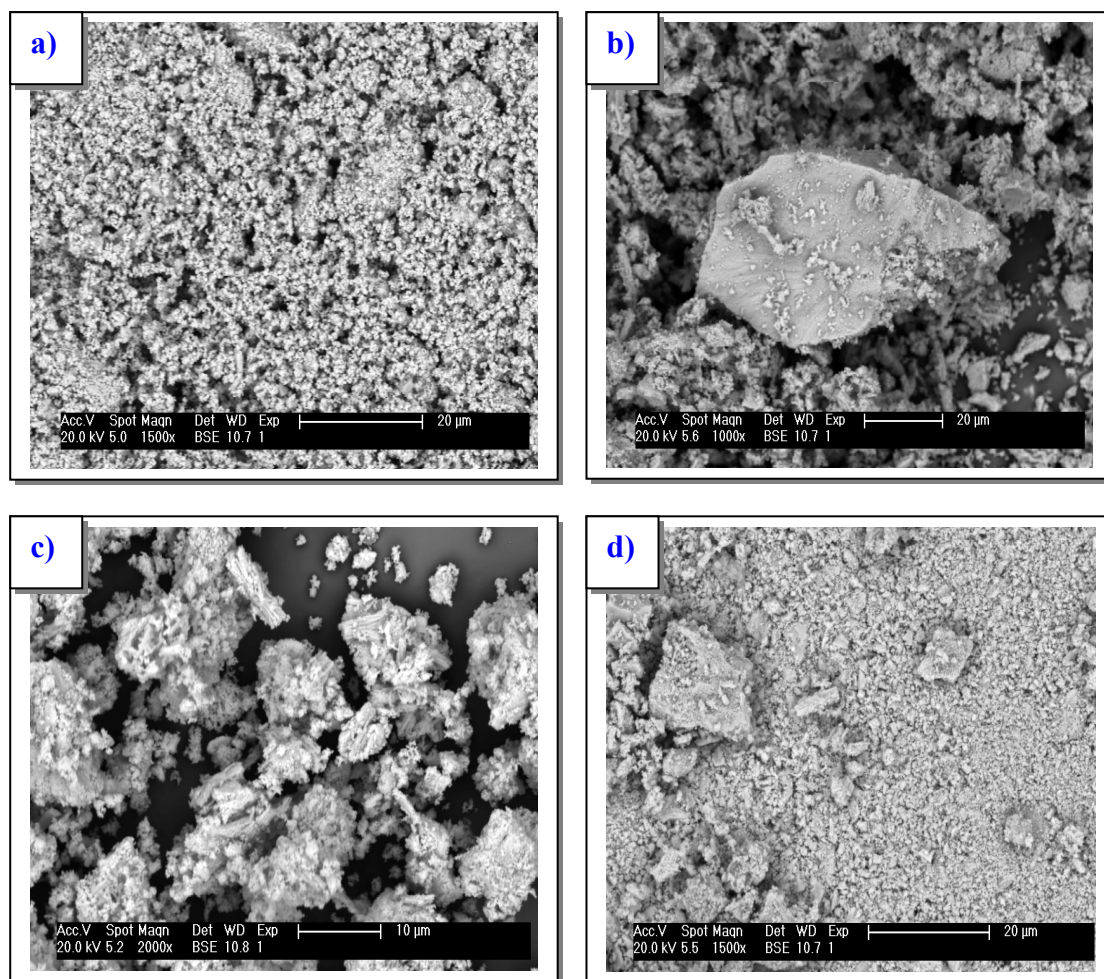


Figure 19 : Images de microscopie électronique à balayage BaCeO₃ dopé à :a) 5% ; b) 10% ; c) 15% ; d) 20%.

10.4. Effet du dopage sur les propriétés électriques

Les échantillons des cérites de baryum dopés au néodyme ($x = 0,05, 0,10, 0,15, \text{ et } 0,20$) ont été caractérisés de point de vue électrique, pour un domaine de température de 100°C à 700°C avec un pas de 50°C. Chaque mesure est effectuée après 30 minutes de chauffage à la température désirée. Le domaine de fréquence étudié est de 0,1 Hz à 10 MHz. Deux cycles de mesures sont réalisés afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

Le tracé d'Arrhenius pour les différentes compositions nous a permis d'évaluer les valeurs d'énergie d'activation correspondante à chaque composition (figure 20). Les valeurs calculées sont listées dans le tableau 10.

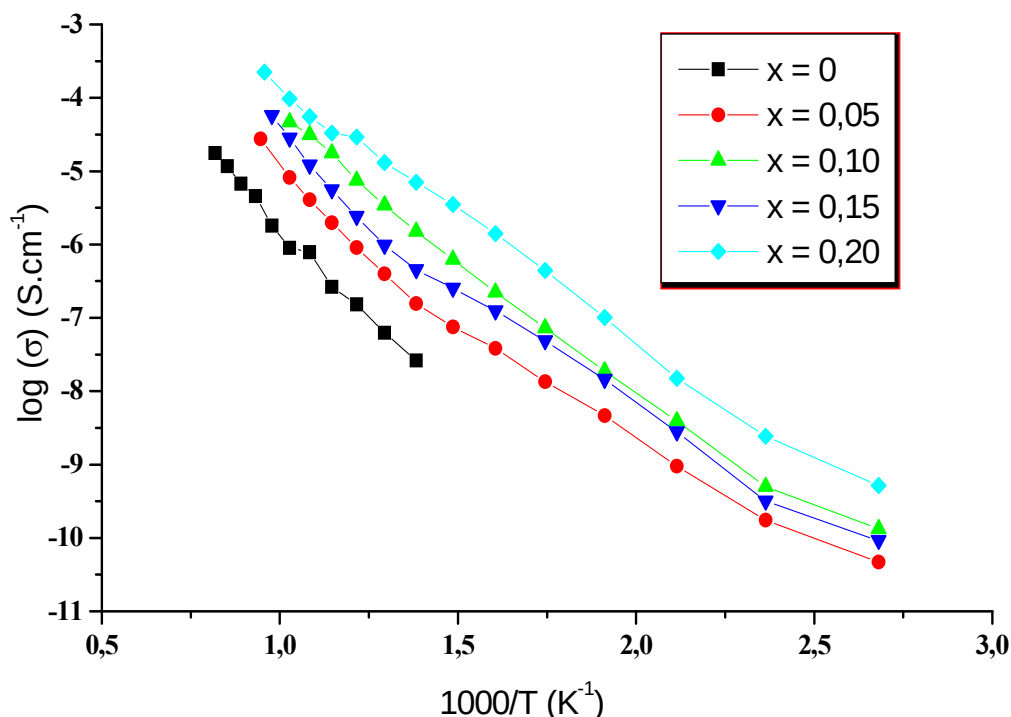


Figure 20 : Evolution de la conductivité totale des échantillons du BaCeO_3 pur et dopé au Néodyme ($x = 0, 5, 10, 15, 20\%$).

La figure 20 montre que la variation de $\log(\sigma)$ en fonction de $1000/T$ est pratiquement linéaire pour toutes les compositions étudiées dans le domaine de températures de 100 à 700°C. Cependant, il semble qu'il y ait tout de même des légères transitions vers 850 ± 150 K. de nombreux auteurs [13, 14, 15] ont remarqué que la diminution de la température s'accompagne souvent d'un changement dans la nature des porteurs de charges. A haute température et dans une atmosphère riche en oxygène, ceux-ci sont plutôt des trous d'électrons alors qu'à plus basse température, la conduction par des lacunes d'oxygène est prépondérante. En effet, lorsque le cérate de baryum est dopé par le néodyme, les vacances d'oxygènes sont créées par substitution de quelques sites de Ce^{4+} par des cations de plus faible valence Nd^{3+} selon la réaction : $\text{Nd}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 2\text{Nd}'_{\text{Ce}} + \text{V}_{\text{O}}'' + 3\text{O}_0^x$

Tableau 10 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de dopage x en néodyme.

Echantillon (% mol)	Energie d'activation E_a (eV)
BaCeO_3 ($x = 0\%$)	$1 \pm 0,05$
$x = 5\%$	$0,67 \pm 0,05$
$x = 10\%$	$0,71 \pm 0,05$
$x = 15\%$	$0,69 \pm 0,05$
$x = 20\%$	$0,68 \pm 0,05$

On constate que les énergies d'activation des échantillons dopés au néodyme sont inférieures à celle du cérate de baryum pur. En outre, les énergies d'activation prennent des valeurs très proches. Or, l'énergie d'activation est en général d'autant plus faible que la conductivité est élevée. Ceci est bien cohérent avec un déplacement des charges aisé lorsque les barrières de potentiel à franchir sont petites. C'est donc dans les composés riches en néodyme que la conduction est plus facile.

Les figures 21 à 24 représentent successivement les variations de C et n (modèle CPE) pour les compositions molaires en Nd de 5, 10, 15 et 20%. On constate que ces grandeurs semblent relativement corrélées : lorsque n augmente C diminue.

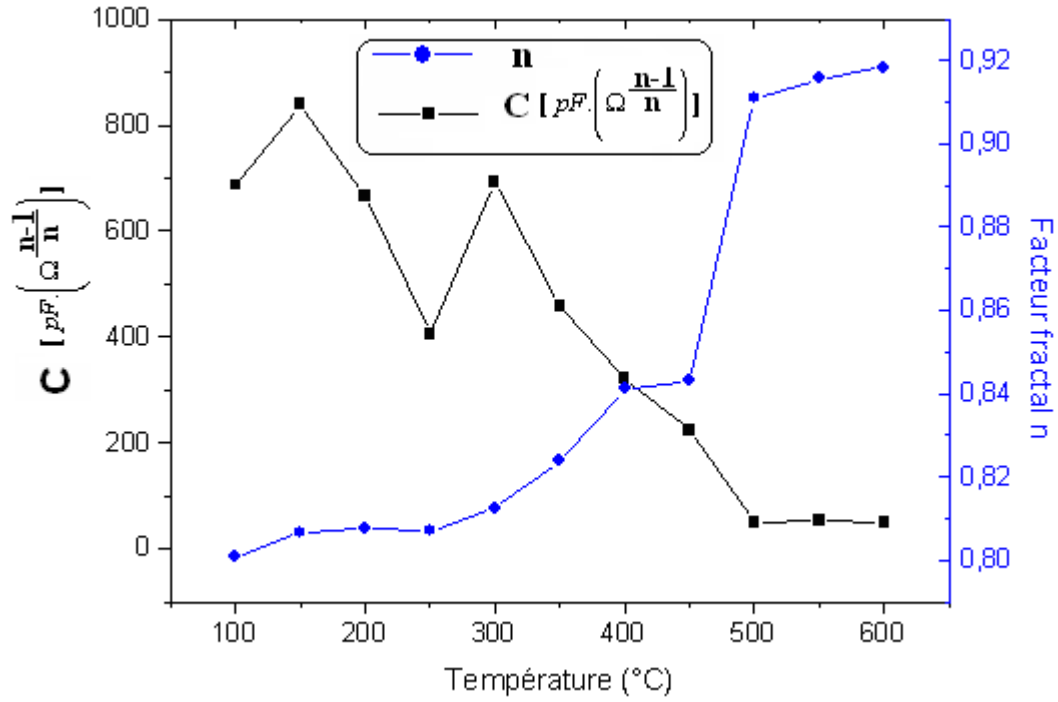


Figure 21 : Evolution des paramètres du modèle CPE pour la composition $x = 0,05$ en néodyme.

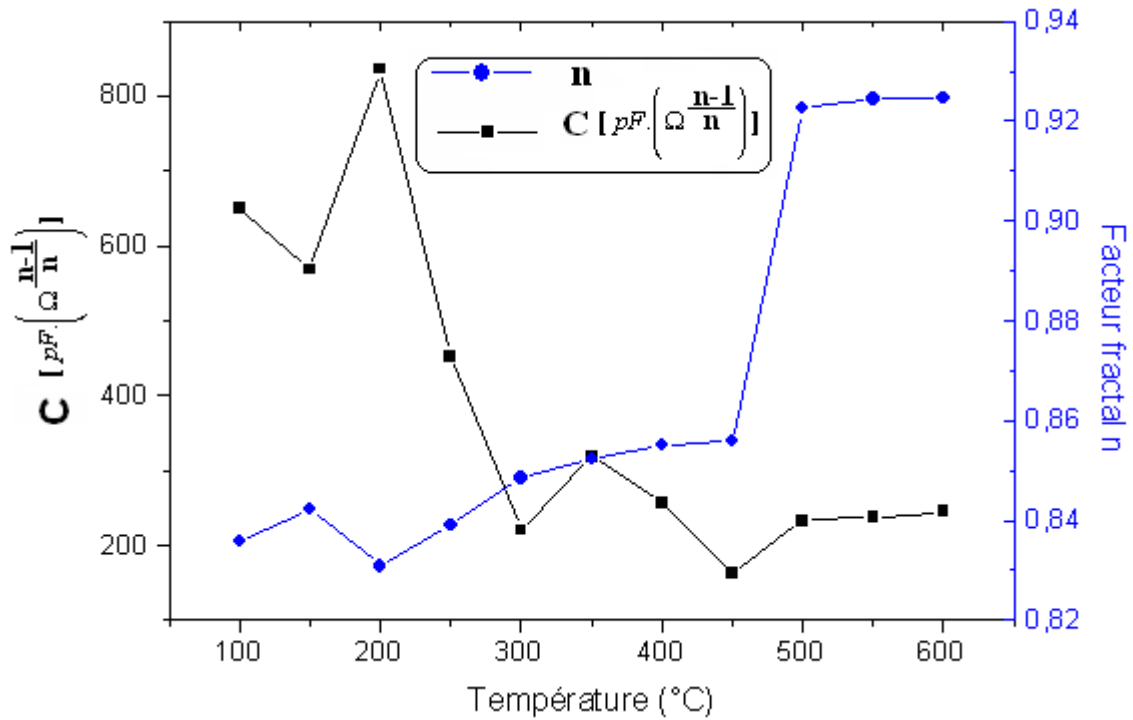


Figure 22 : Evolution des paramètres du modèle CPE pour la composition $x = 0,10$ en néodyme.

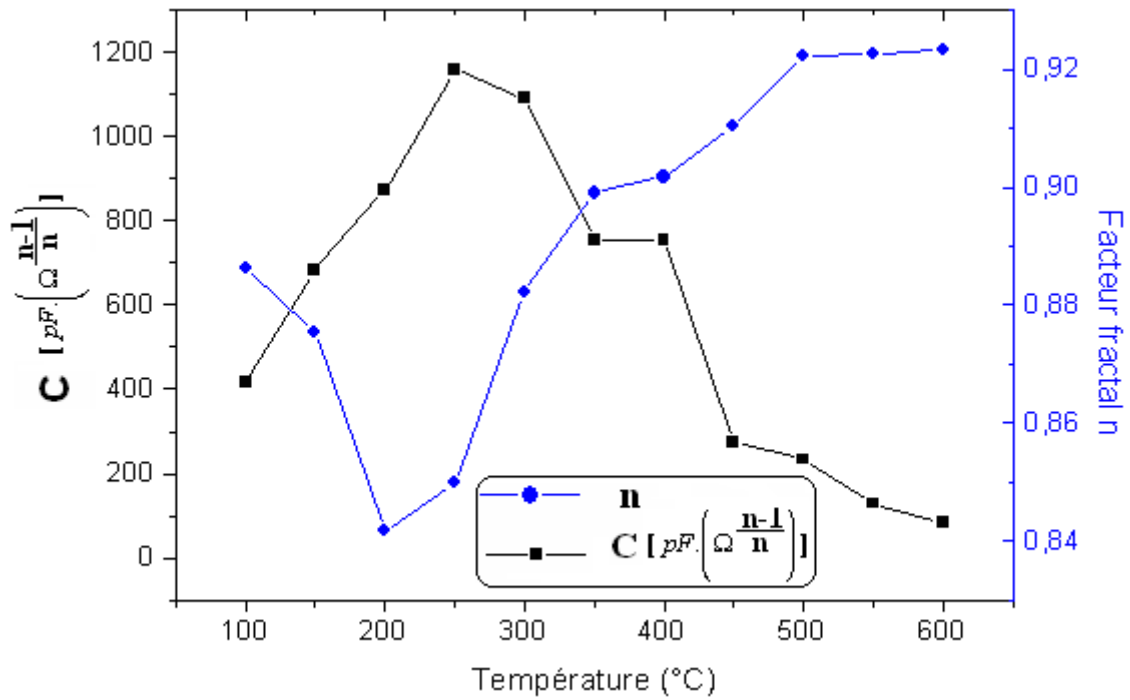


Figure 23 : Evolution des paramètres du modèle (CPE) pour la composition $x = 0,15$ en néodyme.

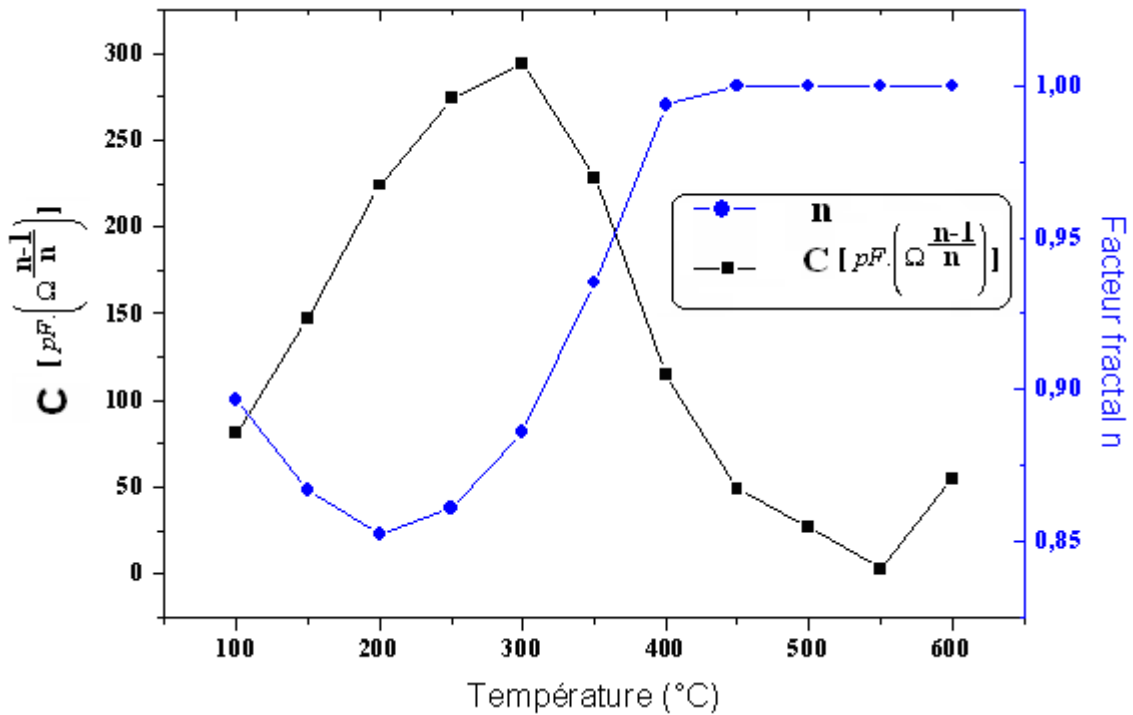


Figure 24 : Evolution des paramètres du modèle (CPE) pour la composition $x = 0,20$ en néodyme.

L'évolution du facteur fractal pour les différentes compositions tend à se stabiliser vers des valeurs de 0,92 environ, à partir des températures de l'ordre de 500°C, cette tendance est normale puisque elle reflète une homogénéisation qui se produit au sein de la structure des phases de cérates de baryum dopées au néodyme, au fur et à mesure que la température augmente.

On remarque que pour la composition $x = 0,20$ en néodyme, le facteur n atteint la valeur 1 à partir de la température 450°C. Ce qui montre que pour cette composition, et pour des températures supérieures à 450°C, le circuit équivalent tend vers une capacité idéale et que la phase dopée au néodyme est homogène.

Les capacités varient en fonction de la température de façon non linéaire, et ce pour les différentes compositions étudiées, les valeurs des capacités varient entre quelques

$[pF \cdot \left(\Omega^{\frac{n-1}{n}}\right)]$ et $1000 [pF \cdot \left(\Omega^{\frac{n-1}{n}}\right)]$ pour les compositions ($x \leq 0,15$) en néodyme. Ces

valeurs tendent à se stabiliser vers des valeurs faibles de C, pour les températures supérieures à 500°C. Pour la composition $x = 0,20$ en néodyme, Les valeurs de la capacité du modèle CPE

sont très faibles et ne dépassent pas $300 [pF \cdot \left(\Omega^{\frac{n-1}{n}}\right)]$.

La figure 25 présente l'évolution de $\log(\sigma)$ en fonction de la composition dans le domaine de températures entre 450°C et 700°C.

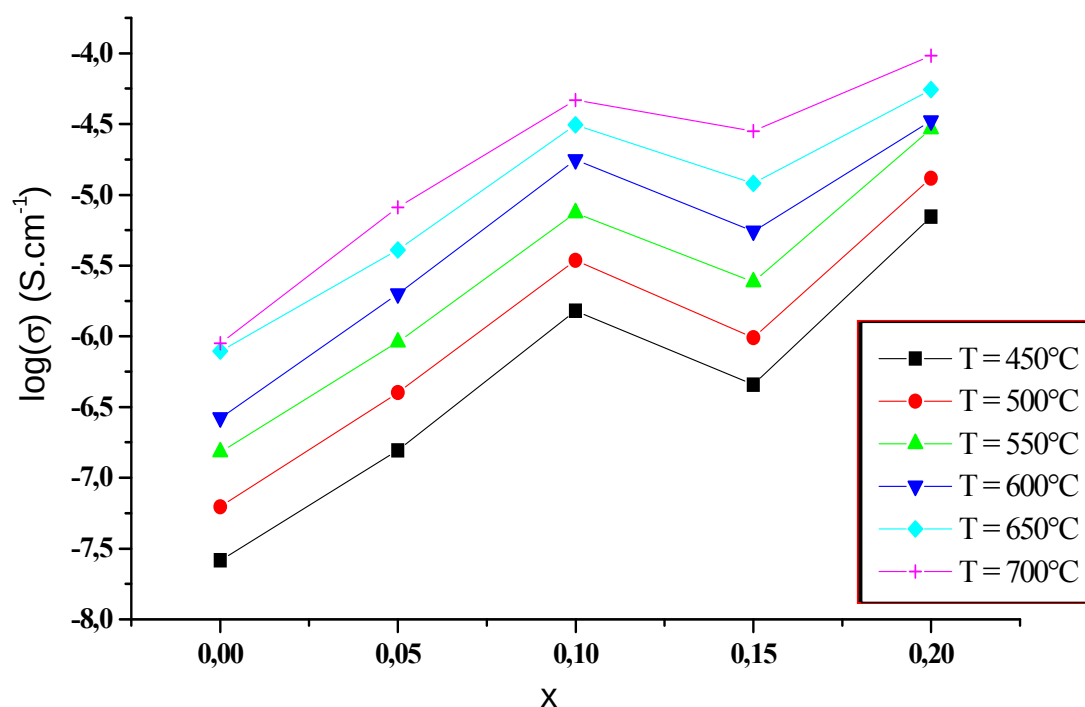


Figure 25 : Evolution de $\log(\sigma)$ en fonction de x .

On constate que $\log(\sigma)$ varie de façon linéaire pour les compositions ($x \leq 0,10$) pour les températures situées dans le domaine $450^{\circ}\text{C} - 700^{\circ}\text{C}$. Pour les compositions supérieures à 0,10 en néodyme, la variation est non linéaire pour toutes les températures. On note aussi que les variations de $\log(\sigma)$ en fonction de la composition x sont similaires pour les températures étudiées.

10.5. Effet du dopage sur l'activité catalytique du BaCeO_3 vis – à vis du mélange méthane – air

L'objectif de cette étude est d'étudier l'effet du dopage sur les différents paramètres d'un catalyseur tel que sa durée de vie, son activité maximale ; L'évolution de la quantité $\frac{dX}{dt}$ pour les taux de dopage 0, 10 et 15% est représentée sur la figure 26.

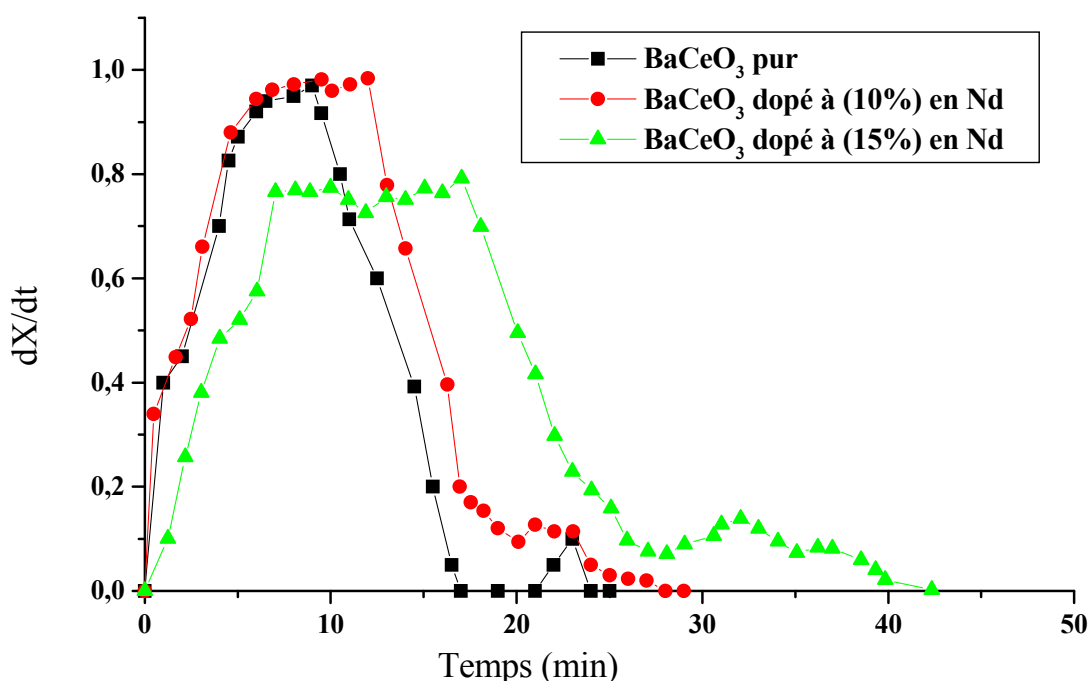


Figure 26 : Cinétique de la réponse catalytique (variation de la quantité du CO_2 produite) en fonction du taux de dopage en néodyme.

Les courbes représentatives de l'évolution du taux de conversion $\frac{dX}{dt}$ présentent la même allure générale que pour le cérate de Baryum non dopé. Cependant, il existe quelques différences en fonction du taux de dopage.

On remarque une nette amélioration de la durée de vie qui augmente au fur et à mesure que le taux de dopage en Néodyme augmente. En ce qui concerne le taux de conversion maximal, on

note que l'échantillon dopé à 10% en néodyme présente la meilleure activité maximale avec 98,4%, ce taux diminue considérablement pour le dopage par 15% en Néodyme et atteint 77,25%.

Ces résultats montrent que le taux de dopage en Néodyme influe énormément sur les propriétés catalytiques du matériau, et on peut selon le critère désiré dans la conversion catalytique choisir l'un ou l'autre des taux de dopage en Néodyme.

Les différents paramètres des réponses catalytiques du BaCeO_3 pur et dopé à 10% et à 15% en Néodyme sont rassemblés dans le tableau 11

Tableau 11 : Les caractéristiques des réponses catalytiques du BaCeO_3 dopé au néodyme ($x = 0,05$; $0,10$ en néodyme) à $T = 300^\circ\text{C}$.

Taux de dopage	Activité maximale %	Durée de vie	Début du palier (min)	Fin du palier (min)
x = 0 %	97	17 à 24 minutes	6	10
x = 10 %	98,4	29 minutes	6	14
x = 15 %	77,25	42 minutes	7	18

11. Conclusion

Dans ce chapitre, deux types de matériaux ont été élaborés par la voie sol-gel, dans la première partie, la cérine (CeO_2) pure ou dopée en manganèse et dans la deuxième partie, les matériaux à base du BaCeO_3 . La cérine a été obtenue à l'état nanostructuré et présente une bonne réactivité catalytique en fonction du temps.

La taille moyenne des cristallites obtenues dans le cas des cérites de baryum est de l'ordre de 40 à 100 nm selon le traitement thermique effectué. La réactivité de BaCeO_3 vis-à-vis d'un mélange méthane – air (2500 ppm) a été mise en évidence pour la première fois ; l'avantage de ce matériaux est une température de fonctionnement plus faible que celle exigée par la cérine : ils peuvent être opérationnels à partir de 200°C.

Le dopage du BaCeO_3 a été réalisé dans l'objectif d'améliorer les propriétés catalytiques et électriques par création de lacunes d'oxygène. Les réponses catalytiques évoluent en fonction du taux d'additifs : lorsque le taux de Nd augmente, l'efficacité catalytique diminue mais la durée de vie augmente.

Les réponses électriques subissent aussi des modifications notables : la conductivité augmente avec le taux de Nd et lorsque la température augmente l'application du modèle de circuit équivalent à exposant fractal (modèle CPE) semble indiquer une évolution de l'homogénéité du matériau par une variation de n tendant vers 1.

On constate ainsi une certaine corrélation entre effets catalytiques et conduction du système composite (ou dopé) $\text{BaCeO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$: l'augmentation de la durée de vie serait corrélée à l'augmentation de la conductivité électronique par dopage en surface des grains de BaCeO_3 au contact de Nd_2O_3 . Ces modifications électriques et catalytiques sont probablement aussi fortement induites par les modifications morphologiques du système mixte.

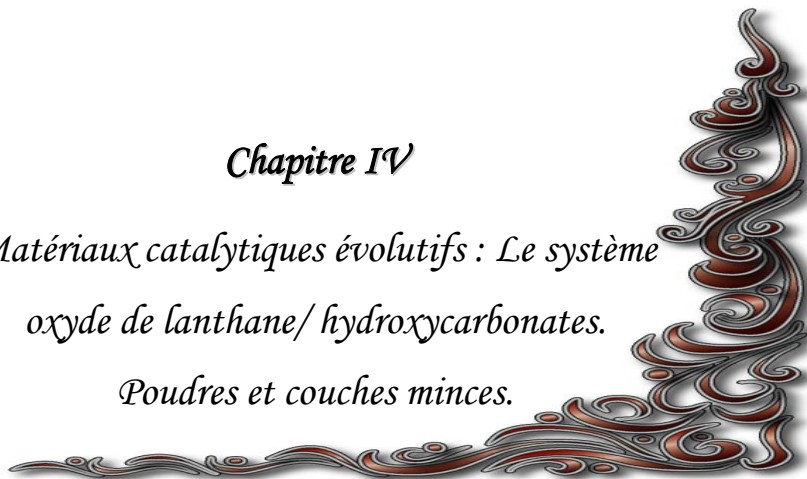
Références Bibliographiques

- [1] A.G.Murillo, thèse de L'université Claude Bernard, Lyon 1(2002).
- [2] A.Chen, Y.Zhi, J.Zhi, P.M.Vilarinho, J.L.Baptista, Journal of the European Ceramic Society 17 (1997) 1217 – 1221.
- [3] S.Yamanaka, M.Fujikane, T.Hamaguchi, H.Muta, T.Oyama, T.Matsuda, S.I.Kobayashi, K.Kurosaki, Journal of Alloys and Compounds 359 (2003) 109 – 113.
- [4] D.W.Lee, J.H.Won, K.B.Shim, Materials Letters 57 (2003) 3346 – 3351.
- [5] J.R.Carvajal, T.Roisnel, FULLPROF, a Graphic Tool for powder diffraction, Version (2005), Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS) 91191 Gif sur Yvette CEDEX, France.
- [6] Powder Diffraction File, JCPDS-ICDD, Swarthmore, P.A., U.S.A. (1994).
- [7] H.Iwahara, Solid State Ionics 28-30 (1988) 573 – 578.
- [8] H.Iwahara, T.Yajima, T.Hibino, K.Ozaki, H.Suzuki, Solid State Ionics 61 (1993) 65 – 69.
- [9] D. Johnson, Zview, Impedance software, Version 2.1a, Scribner Associates Inc, (1990-1998).
- [10] K.Ouzaouit, A.Benlhachemi, H.Benyaich, J.P.Dallas, S.Villain, J.A.Musso, J.R.Gavarri, M.J.Condensed Mater, Vol 7.N°1 (2006) 94 -97.
- [11] S.Loridant, L.Abello, E.Siebert, G.Lucazeau, Solid State Ionics 78 (1995) 249 – 258.
- [12] S. Saitzek, S. Villain, J-R Gavarri, Trans Tech Publications, Materials Science forum, Vol. 513 (2006) 1-14.
- [13] N.Bonanos, Journal of Physics and Chemistry of Solids 54 (1993) 867 – 870.
- [14] T.He, K.D.Kreuer, M.Y.Baikov, J.Maier, Solid State Ionics 95 (1997) 301 – 308.
- [15] J.F.Liu, A.S.Nowick, Solid State Ionics 50 (1992) 131 – 138.

Chapitre IV

*Matériaux catalytiques évolutifs : Le système
oxyde de lanthane/ hydroxycarbonates.*

Poudres et couches minces.



L'objectif général de ce chapitre vise à la mise au point de couches minces catalytiques. Dans un premier temps nous développerons des études sur l'élaboration de couches minces d'oxyde de lanthane La_2O_3 dont certaines propriétés catalytiques sont déjà connues dans le domaine de la conversion industrielle de CH_4 en CO et H_2 . Par la suite on procédera à l'association des couches minces à base de langasite piézoélectrique $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ et d'un dépôt de La_2O_3 . Ce dépôt aura pour fonction de pouvoir à terme s'équilibrer avec l'atmosphère environnante afin de détecter trois principaux gaz : H_2O , CO_2 et CH_4 au moins dans un premier temps.

L'oxyde de lanthane La_2O_3 en présence d'eau et de gaz carbonique présents dans l'air formerait ainsi une phase de composition variable $\text{La}_2\text{O}_{2-x}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z$ dont la composition dépendrait des pressions de vapeurs environnantes. Le même oxyde de lanthane est aussi un catalyseur pour certains gaz d'alcane (C_xH_y). En fixant la température à des valeurs situées entre 50°C et 600°C , la phase mixte pourrait être sensible aux variations de pressions partielles d'eau et de CO_2 . Au-delà de 600°C la seule phase La_2O_3 réagirait avec le gaz CH_4 à détecter. Le support piézoélectrique (LGS) pour sa part ne perdant pas ses propriétés résonantes dans ce domaine de température pourrait être plus ou moins sensible aux variations de composition de la phase active catalytique. L'ensemble constituerait un capteur tri-sélectif, à sélectivité dépendante de la température.

1. Synthèse d'oxyde de lanthane La_2O_3 (Poudre et couche mince)

Le mode opératoire que nous avons utilisé pour la synthèse d'oxyde de lanthane (sous forme de poudre et film) est décrit sur l'organigramme présenté dans la figure 1. On part d'une solution aqueuse des nitrates de lanthane à laquelle on ajoute une solution de NH_4OH (25% molaire) jusqu'à ce que le pH soit ajusté à environ 10.

Une partie du sol a été prélevée afin de l'utiliser pour la synthèse des couches minces d'oxyde de lanthane, la technique utilisée est celle de centrifugation « Spin – coating » décrite dans le chapitre I.

Le gel est obtenu après agitation d'une heure, il est ensuite lavé trois fois avec l'eau distillée afin d'éliminer les ions NH_4^+ résiduels. Le gel est ensuite séché à 80°C durant 24 heures.

La patte obtenue est broyée puis subit une pyrolyse à 300°C durant 3 heures. Une analyse thermogravimétrique et différentielle couplées (ATG-ATD) permet d'optimiser la température de calcination de la poudre obtenue et par la suite l'obtention de l'oxyde désiré. La synthèse des films d'oxyde de lanthane a été réalisée par centrifugation « spin – coating » après une série d'essais permettant d'optimiser les paramètres de dépôt.

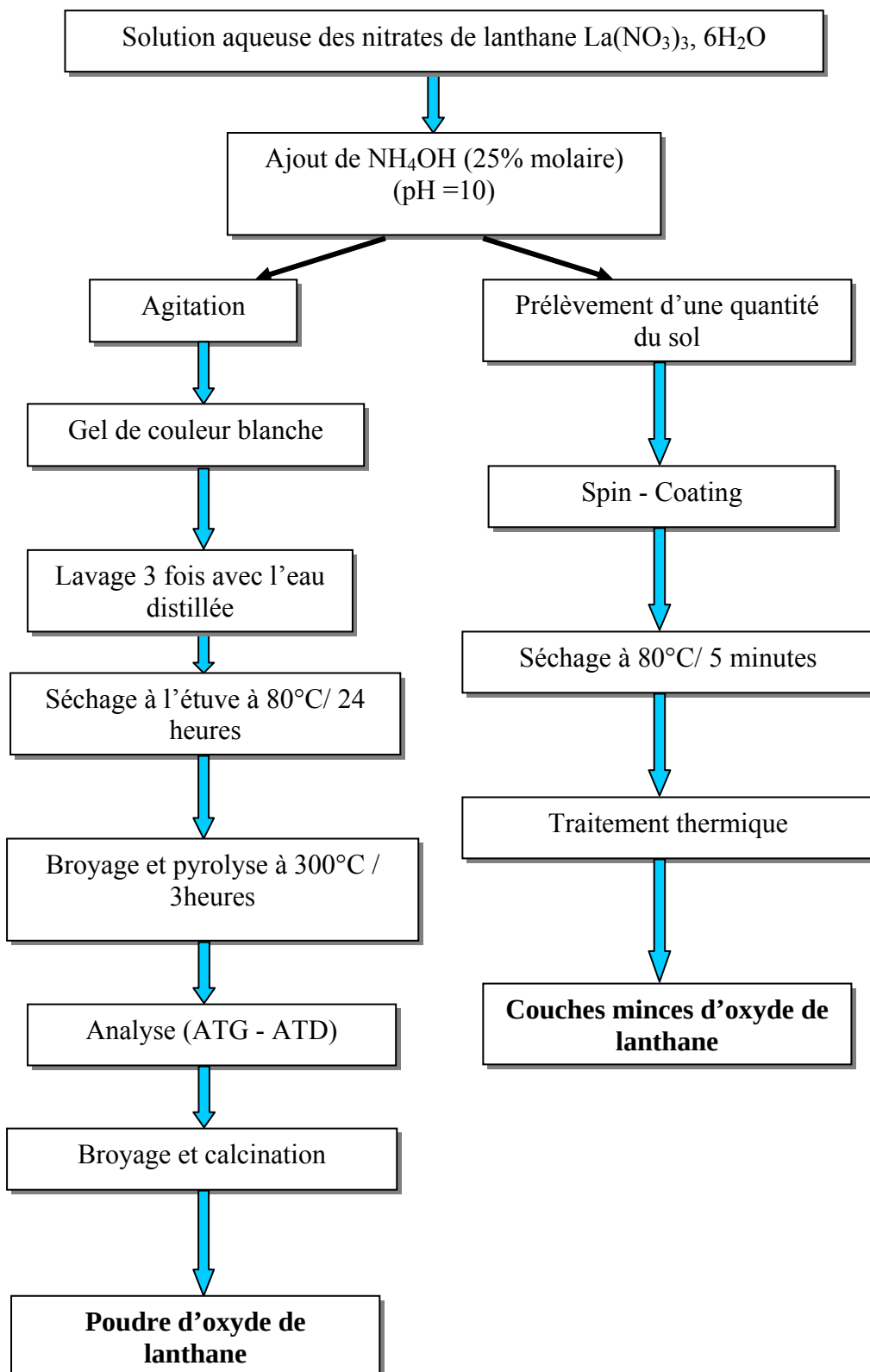


Figure 1 : Organigramme de synthèse de la poudre et des couches minces d'oxyde de lanthane.

Le cycle thermique adopté pour la calcination du gel et l'obtention de l'oxyde sous forme de poudre, est schématisé sur la figure 2.

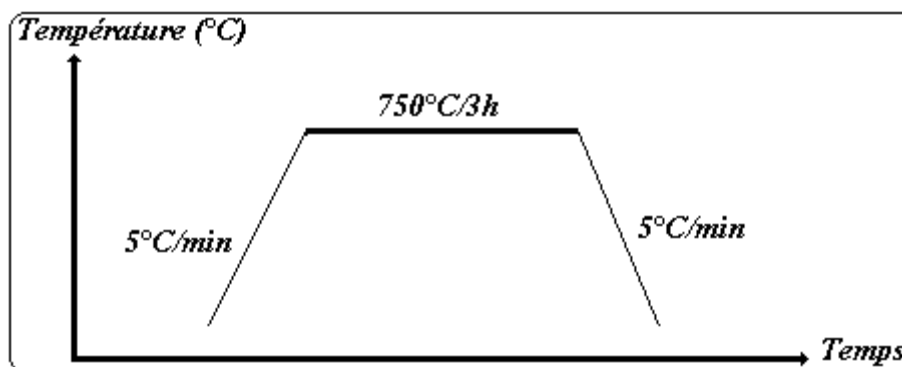


Figure 2 : Cycle thermique utilisé durant la synthèse d'oxyde de lanthane (poudre).

1.1. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle

L'analyse thermique (ATG – ATD) a été réalisée sur une masse initiale de 30,2 mg sous argon dans un creuset en platine de la température ambiante jusqu'à 900°C. La vitesse de montée en température est de 5°C/minute. Sur la figure 3 sont superposées les courbes obtenues en analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle.

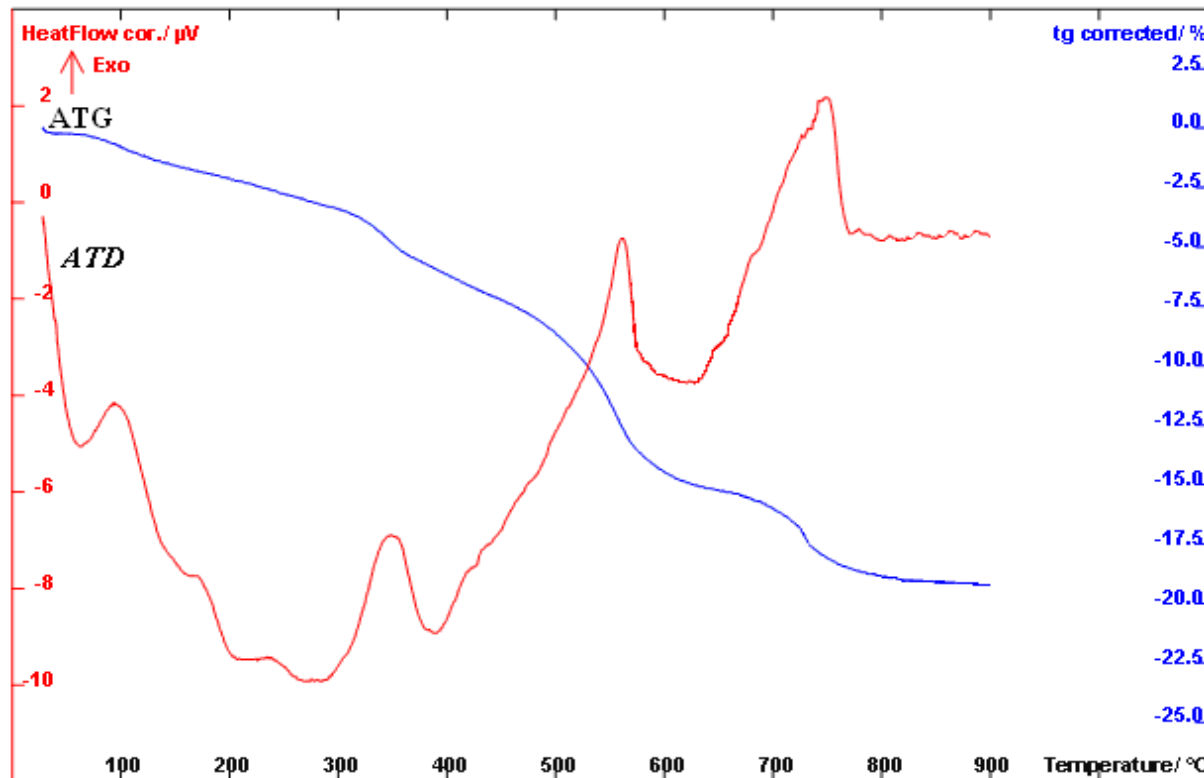


Figure 3 : Thermogramme obtenu par ATG – ATD du gel séché à 300°C/3h de La_2O_3 .

Si l'on admet qu'à l'issue de la synthèse du gel le produit est essentiellement un hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$ plus ou moins hydraté, on peut distinguer quatre pertes successives de masse pour un total de 20,7% de la masse initiale. A 100°C il s'agit de perte d'eau de surface adsorbée (minime) [1]. A 350°C environ, la perte de masse pourrait correspondre à la transformation de $2\text{La}(\text{OH})_3$ en $\text{La}_2\text{O}(\text{OH})_4$. A 540°C , la perte pourrait être associée à la formation de $\text{LaO}(\text{OH})$. A 725°C , la phase $\text{LaO}(\text{OH})$ se transformerait en La_2O_3 . A chacune de ces transformations, des pics exothermiques seraient associés : les pics à 350°C et 540°C correspondraient à la cristallisation (passage de l'état amorphe à l'état ordonné) des hydroxydes intermédiaires, le pic à 750°C à la cristallisation de l'oxyde de lanthane. Des pics endothermiques sont aussi observés (150 , 200 , 280°C), et correspondent au départ (plus progressif) des molécules d'eau.

1.2. Caractérisation par diffraction de rayons X

La poudre issue de l'étape de calcination a été analysée par diffraction de rayons X afin d'identifier la phase en présence (Figure 4). En effet la comparaison avec les fichiers standards montre que seules les raies caractéristiques de la phase La_2O_3 sont présentes (Fichier JCPDS 73-2141), aucune raie supplémentaire n'est observée par DRX.

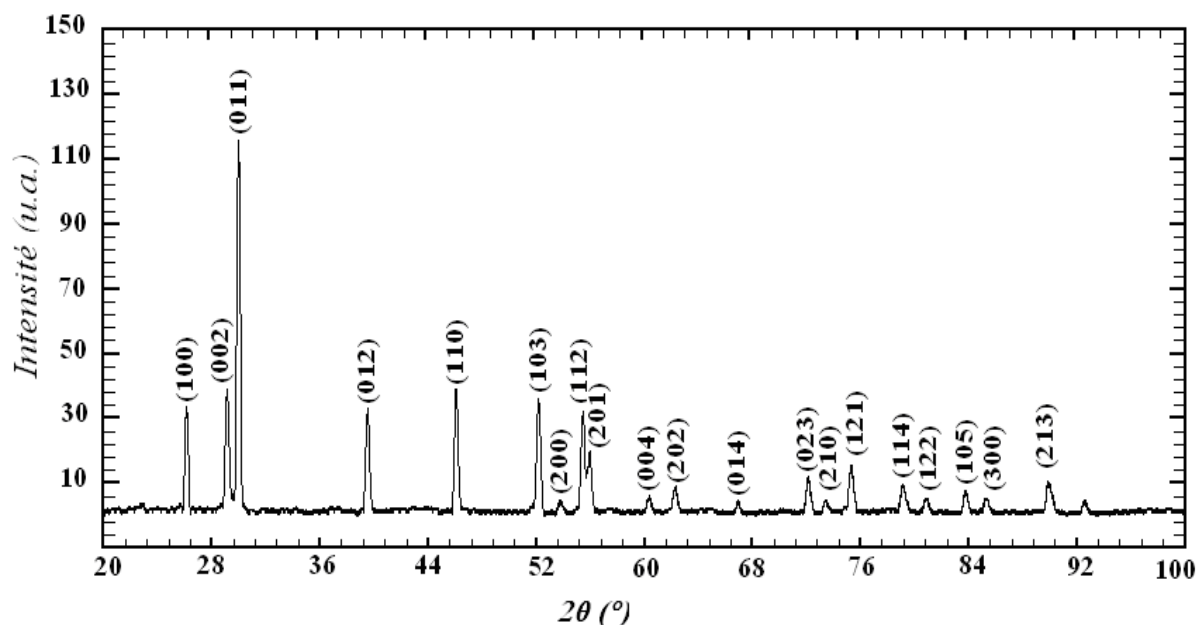


Figure 4 : Diagramme de diffraction de rayons X de la poudre d'oxyde de lanthane synthétisé.

1.3. Paramètres cristallins

Les paramètres de maille d'oxyde de lanthane ont été affinés en utilisant le programme « PARAM » en se basant sur les positions expérimentales des raies. Les paramètres affinés par ce programme comparés à ceux de la fiche standard JCPDS sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Paramètres de maille affinés à l'aide du programme « PARAM ».

	Programme « PARAM »	Fichier standard JCPDS 73-2141
Système cristallin	Hexagonal	Hexagonal
Paramètres de maille (Å)	$a = 3,94 \pm 0,01$	$a = 3,94$
	$b = 3,94 \pm 0,01$	$b = 3,94$
	$c = 6,14 \pm 0,01$	$c = 6,13$

2. Etude des couches minces : Etude de l'effet de la température de recuit

Les conditions optimales d'élaboration des couches minces sont obtenues après une série d'essais, ces paramètres sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Paramètres optimaux pour l'élaboration des couches minces de La_2O_3 .

Paramètre	Valeur
vitesse	1500 tours / minute
accélération	2000 tours/minute/seconde
Temps de dépôt	15 secondes
Nombre de gouttes	2
Volume	($\approx 10 \mu\text{l}$)
Nature du substrat	Silicium

L'influence du cycle de traitement thermique utilisé durant la préparation des films d'oxyde de lanthane a été mise en évidence. En effet, deux cycles de traitement thermique ont été essayé afin d'optimiser les conditions de synthèse et par la suite la qualité des films (figure 5).

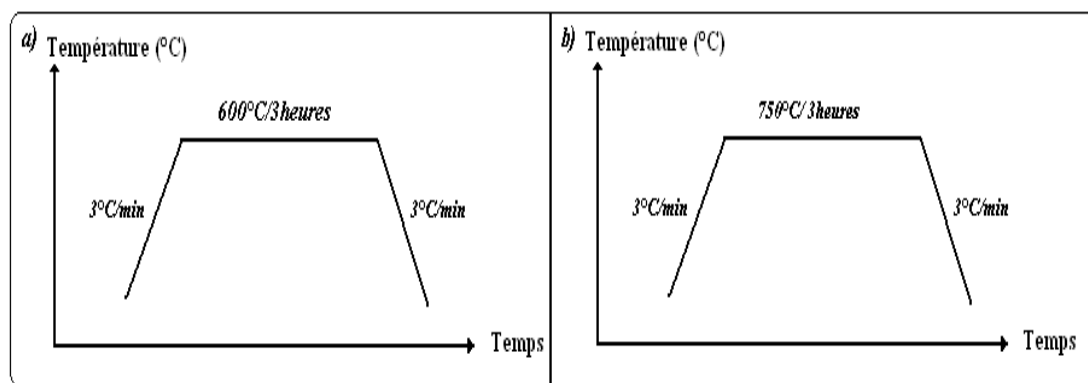


Figure 5 : Cycles thermiques utilisés durant l'élaboration d'oxyde de lanthane en couche mince.

La diffraction de rayons X a été utilisée pour identifier les phases obtenues après les différents recuits.

Notation :

Le film recuit à 600°C/3heures est noté « film A ».

Le film recuit à 750°C/3heures est noté « film B ».

Toutes les conditions de synthèse des deux films sont identiques (tableau 2), la seule différence est le cycle de recuit.

2.1. Etude du film A

L'analyse du diagramme de diffraction de rayons X du film A (figure 6) montre en plus des raies caractéristiques du substrat l'existence de deux phases :

- L'oxyde de lanthane (La_2O_3) correspondant à la fiche standard JCPDS (65 - 3185).
- L'oxycarbonate de lanthane ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) correspondant à la fiche standard (48 - 1113).

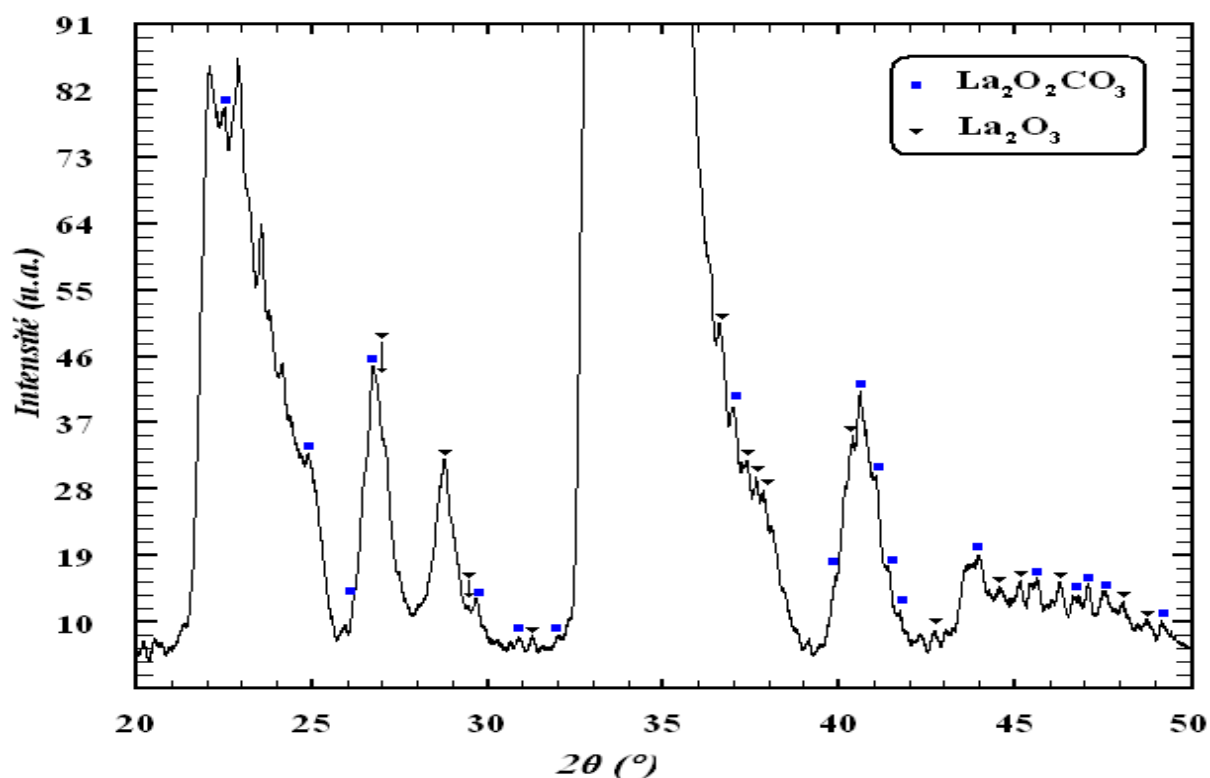


Figure 6 : Diagramme de diffraction de rayons X de la couche mince recuite à 600°C/3heures (Film A).

Paramètres cristallins

Les paramètres de maille des deux phases ont été affinés en utilisant le programme « PARAM ». Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres de maille affinés à l'aide du programme « PARAM ».

	Film A	
	<u>Phase 1 :</u> « La_2O_3 »	<u>Phase 2 :</u> « $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ »
Système cristallin	Hexagonal	Monoclinique
Paramètres de maille (nm)	$a = 0,394 \pm 0,001$	$a = 0,407 \pm 0,004$
	$b = 0,394 \pm 0,001$	$b = 0,135 \pm 0,006$
	$c = 0,614 \pm 0,002$	$c = 0,406 \pm 0,002$

Les paramètres de maille des deux phases présentes dans le film A ont été affinés en utilisant le programme « PARAM ». Les résultats obtenus sont en assez bon accord avec ceux des fichiers standards JCPDS.

2.2. Etude du film B

i) analyse par (DRX)

L'analyse du diagramme de diffraction de rayons X du film B montre en plus des raies caractéristiques du substrat, l'existence des raies de l'unique phase d'oxyde de lanthane La_2O_3 en comparaison au fichier standard JCPDS N°05 - 0602.

On note que seules les raies de la forme (h00) et (h0l) existent. Les autres raies d'oxyde de lanthane sont éteintes. Ce fait est d'une grande importance puisqu'il montre que le film que nous avons synthétisé est texturé, et par la suite il pourra conduire à des propriétés catalytiques et électriques intéressantes.

L'existence de deux orientations préférentielles peut être expliquée par le fait que lors du dépôt de la première goutte, la texturation de la couche déposée a été orientée selon une direction préférentielle, tandis que la deuxième goutte déposée a été orientée dans une autre direction du fait de l'influence des orientations du substrat et de la première couche déposée. Le diagramme de diffraction de rayons X du film B est représenté sur la figure 7.

On constate aussi, un élargissement des raies de diffraction de la couche mince par comparaison à celles de la poudre, ce qui signifie la diminution de la taille des grains par dépôt de couches minces.

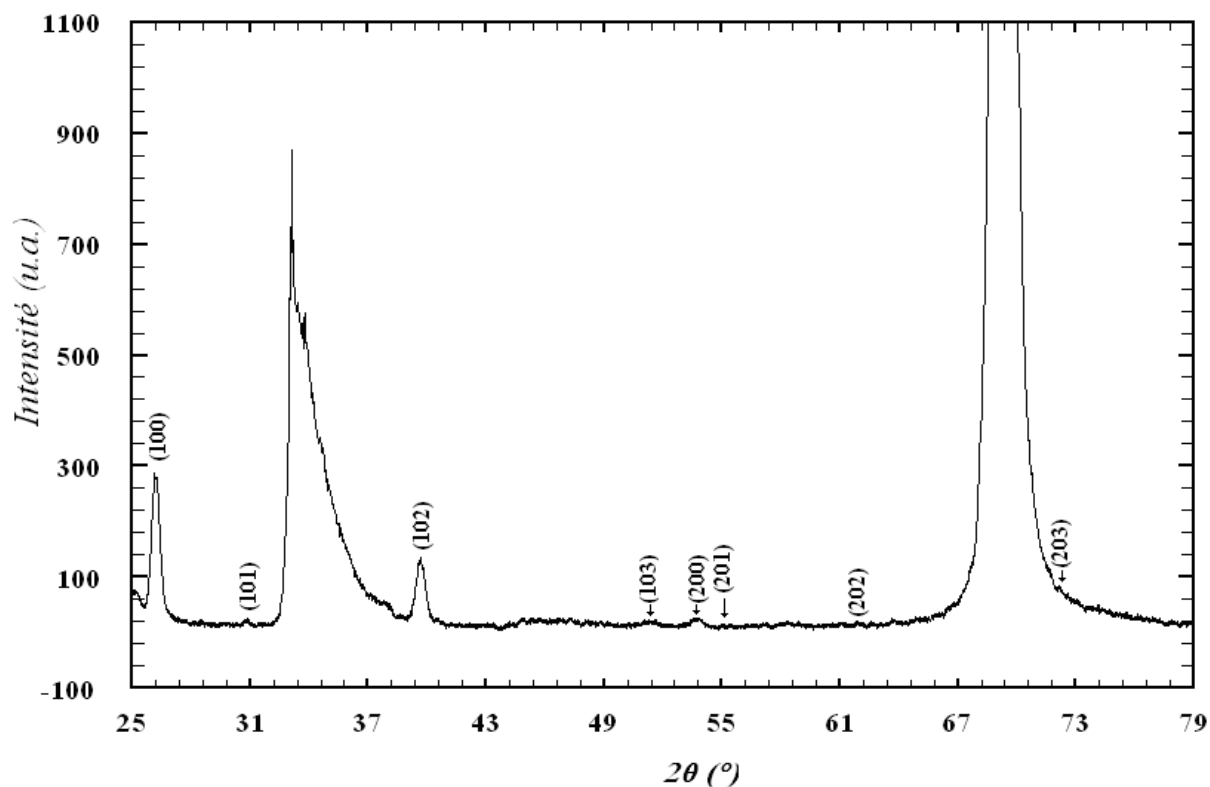


Figure 7 : Diagramme de diffraction de rayons X de la couche mince recuite à 750°C/3heures (Film B).

ii) Paramètres cristallins

Les paramètres cristallins affinés de la couche mince d'oxyde de lanthane se concordent bien avec les données standards [fichiers JCPDS] (Tableau 4), la différence entre les paramètres de la phase « oxyde de lanthane » du film A et du film B est de l'ordre du millièème ce qui prouve que l'existence des carbonates dans le film A n'a pas une grande influence sur les paramètres de maille de la phase « La_2O_3 » et par la suite les carbonates ne sont pas insérés dans le volume de la maille et qu'elles sont adsorbées par la surface.

Tableau 4 : Paramètres de maille affinés à l'aide du programme « PARAM ».

	Programme « PARAM »	Fichier standard JCPDS 05-0602
Système cristallin	Hexagonal	Hexagonal
Paramètres de maille (nm)	$a = 0,393 \pm 0,001$	$a = 0,393$
	$b = 0,393 \pm 0,001$	$b = 0,393$
	$c = 0,613 \pm 0,004$	$c = 0,612$

3. Analyses microstructurales

3.1. Microscopie électronique à balayage

L'observation des films au microscope électronique à balayage permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films, la forme des grains et des agrégats ainsi que la composition chimique.

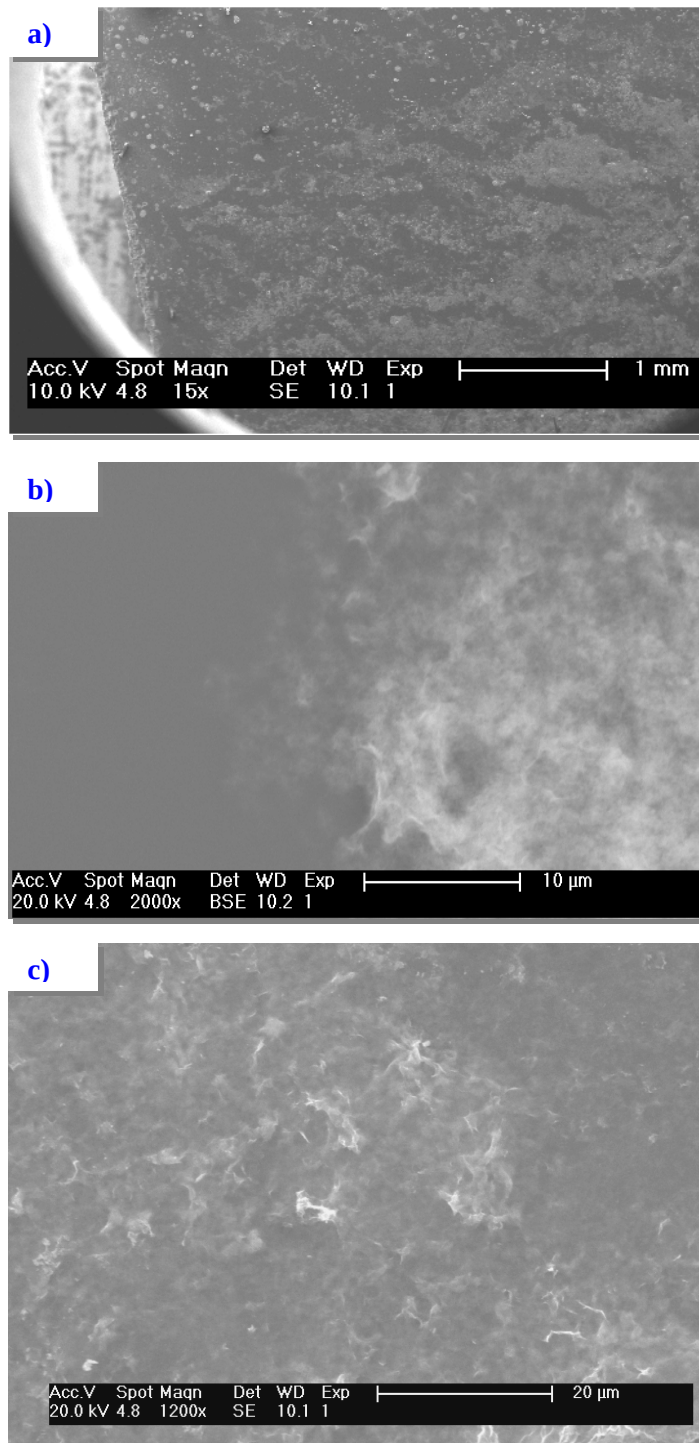


Figure 8 : Micrographe MEB du film B : a) vue d'ensemble (grandissement 15 fois), b) grandissement 2000 fois, c) grandissement 1200 fois.

Une vue globale du film permet d'observer d'une part, l'aspect plan de la couche déposée qui est propriété une importante dans le domaine des capteurs (figure 8.a), et d'autre part laisse penser à l'existence des endroits pourvus et autres dépourvus de matière déposée. En revanche des analyses réalisées sur des endroits sombres avec des agrandissements très forts montrent l'existence des grains juxtaposés (figures 8.b et 8.c).

3.2. Analyse EDX

Le MEB utilisé lors de nos études est équipé d'un analyseur de rayons X dispersif en énergie, couplé à un logiciel spécifique ; ce détecteur permet de quantifier les différents éléments présents dans l'échantillon. Une série d'analyses a été réalisée sur différentes zones du film en plus d'une analyse globale permettant de vérifier l'homogénéité de la composition chimique de la couche mince de La_2O_3 . La figure 9 présente le résultat de la quantification des éléments présents. On note la présence de quatre éléments : le carbone, l'oxygène, le silicium et le lanthane. La présence du carbone s'explique aisément si l'on note que les échantillons ont été métallisés avec du carbone. L'ordonnée représente l'intensité de chaque canal d'énergie en unité arbitraire.

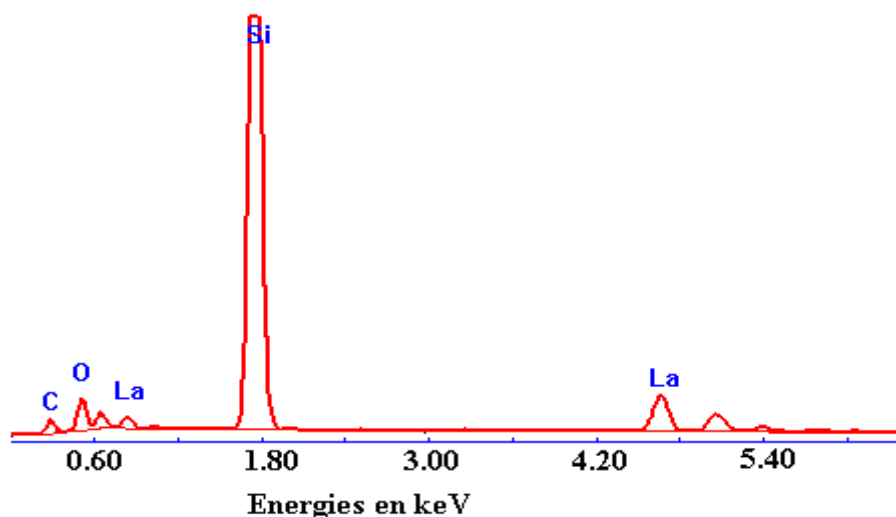


Figure 9 : Spectre EDX de la couche mince de La_2O_3 .

4. Décomposition thermique de la phase oxyde de lanthane « hydraté et carbonaté ».

Lors de notre étude par spectroscopie infrarouge, nous avons constaté un comportement particulier de l'oxyde de lanthane. En effet, ce produit exposé à l'air se stabilise sous la forme de $\text{La}_{3-x}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z$. Deux études parallèles par spectroscopie infrarouge et spectrométrie d'impédance électrique complexe (SIE) ont permis de suivre les étapes de décomposition de ce composé, dans le domaine de températures allant de l'ambiante jusqu'à 900°C. La sensibilité électrique de surfaces compactées de ce type de matériau en fonction de la température, entre 25 et 900°C a été évaluée ; elle dépend des teneurs en OH^- et $(\text{CO}_3)^{2-}$ donc de la composition de l'atmosphère environnante. Cet oxyde « modifié » peut donc intervenir comme « catalyseur » ou « adsorbeur » dans des *systemes de détection de gaz fonctionnant à des températures variables*.

4.1. Spectroscopie Infrarouge

La poudre de La_2O_3 (oxyde modifié) est traitée à différentes températures (Ambiante - 600°C), pendant la même durée fixée à 6 heures, puis mélangée au KBr, séché auparavant à l'étuve à 80 °C, avec une proportion de 1% massique, et enfin compactée sous une pression de 2 kbar. Les spectres infrarouges obtenus sont reportés dans la figure 10.

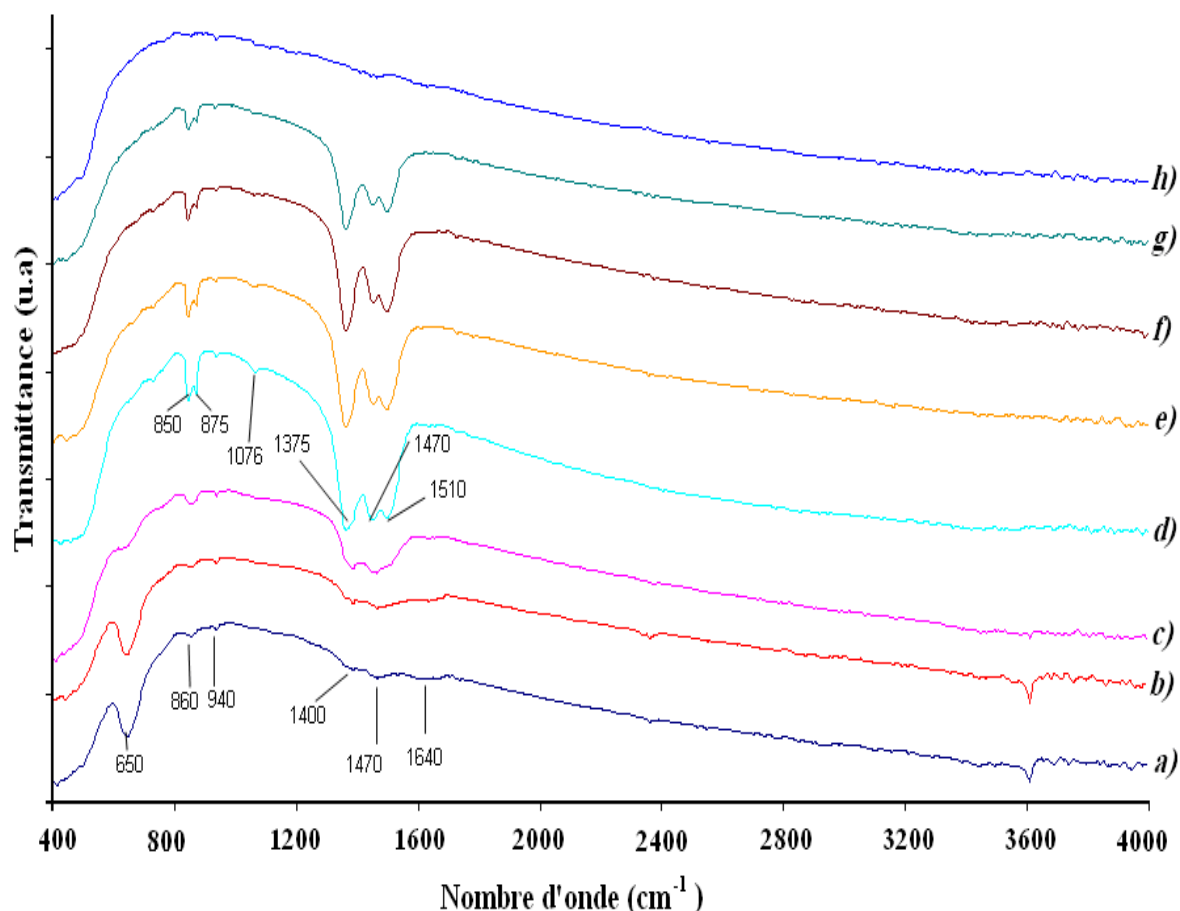


Figure 10 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier de l'oxyde de Lanthane à 25°C et préalablement traité à différentes températures : **a)** T= ambiante ; **b)** T= 300°C/6heures ; **c)** T= 350°C/6heures ; **d)** T= 400°C/6heures ; **e)** T= 450°C/6heures ; **f)** T= 500°C/6heures ; **g)** T=550°C/6heures ; **h)** T=600°C/6heures.

La figure 10 présente l'évolution des spectres IRTF de La_2O_3 « modifié » : chaque spectre est obtenu sur un échantillon traité à des températures situées entre 25°C et 600°C, à une température de 25°C, et à l'air libre. Les conclusions suivantes peuvent être extraites de l'analyse de ces spectres :

- * L'échantillon non traité thermiquement montre des bandes caractéristiques de la phase $\text{La}(\text{OH})_3$. Les bandes à 650, 1640 et 3600 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations OH. La bande à 940 cm^{-1} est plutôt caractéristique de la vibration de la liaison La-O.

- * A partir de 350°C, les intensités des bandes d'absorption IR des liaisons OH diminuent, et l'on observe un fait majeur : la croissance progressive des bandes caractéristiques des ions carbonates CO_3^{2-} monodentales à 850, 1076, 1375-1470, 1510 cm^{-1} respectivement [2, 3].

- * Le spectre à 400°C montre une disparition complète des vibrations O-H correspondant à la transformation de $\text{La}(\text{OH})_3$ en La_2O_3 et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [2, 3] confirmée par l'apparition des bandes correspondant aux doublets de carbonates à 1375-1470 cm^{-1} .

* Pour des températures supérieures à 550°C, seuls les pics à 940°C et 456 cm⁻¹, caractéristiques des vibrations La-O, existent, ce qui montre la présence de la seule phase La₂O₃.

Il était intéressant de relier ces transformations chimiques successives (départ d'eau, formation de carbonates de réseau puis décomposition de ces carbonates et départ de CO₂) aux réponses électriques, dans le domaine de température 50 - 950°C.

4.2. Spectrométrie d'Impédance Électrique (SIE).

Les mesures d'impédance électrique ont été effectuées à l'air libre mais à des températures variant de 50 à 950°C. Les échantillons étudiés sont compactés sous forme de pastilles de 3,5 mm d'épaisseur et 13mm de diamètre. Les diagrammes Nyquist ($-Z''$, Z') sont schématisés sur la figure 11 pour les température $T = 750, 800, 850$ et 900 °C. La figure 12 présente le tracé d'Arrhenius dans le domaine de température 50 - 950°C dans un domaine de fréquence de $1-10^6$ Hz. Les mesures ont été collectées après 30 minutes de palier à chaque température.

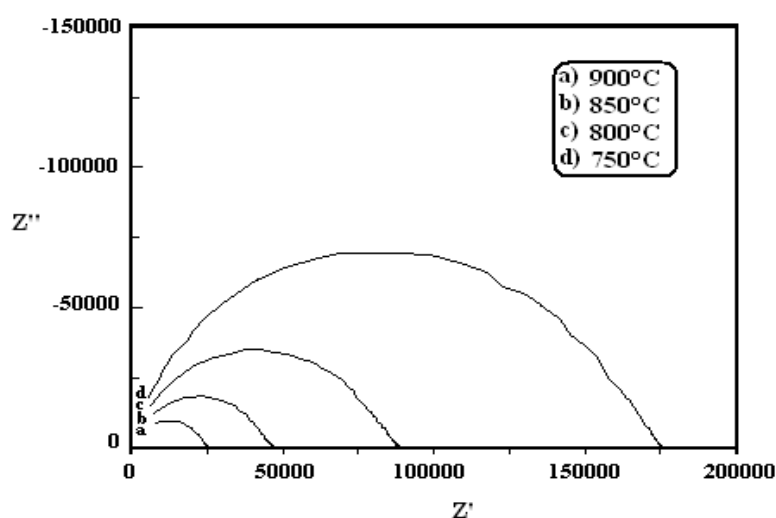


Figure 11 : Représentations Nyquist des impédances électriques pour La₂O₃ pour les températures $T = 750, 800, 850$ et 900 °C.

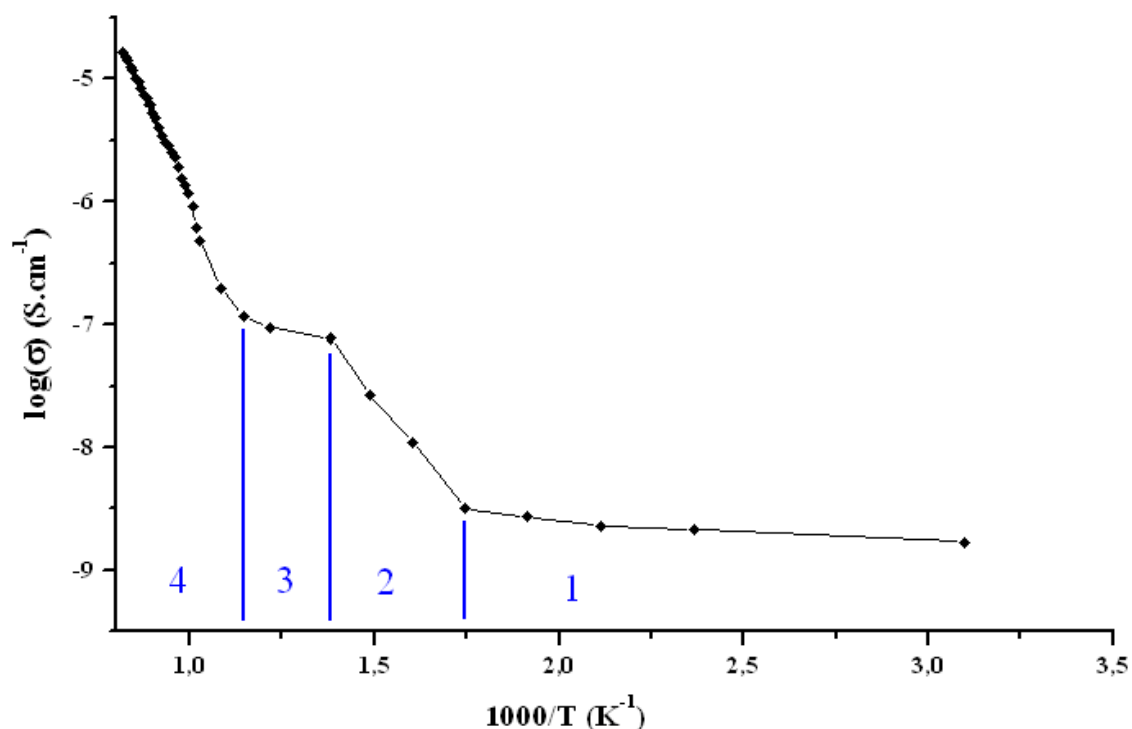


Figure 12: Tracé d'Arrhenius de l'oxyde de Lanthane La_2O_3 .

On constate l'existence de quatre domaines sur le tracé d'Arrhenius. Les énergies d'activation sont déterminées en exploitant les pentes de chaque domaine dans la représentation d'Arrhenius ($\log \sigma$ fonction de $1000/T$), les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Valeurs des énergies d'activation des différents domaines du tracé d'Arrhenius du La_2O_3

Domaine de température en °C	Equation du domaine	Energie d'activation en eV
Domaine 1 : 50 à 300	$y = -0,43x - 14,28$	0,04
Domaine 2 : 300 à 450	$y = -8,63x + 0,11$	0,75
Domaine 3 : 450 à 600	$y = -1,62x - 9,53$	0,14
Domaine 4: 600 à 950	$y = -15,96x + 6,75$	1,38

L'évolution de la conductivité électrique, observée dans la figure 18, fait apparaître quatre domaines distincts :

* Le 1^{er} domaine de 50 - 300°C est caractérisé par une énergie d'activation très faible (0,04 eV), et correspond à la déshydratation de notre échantillon : cette constatation est bien observée par spectroscopie infrarouge qui révèle à 25°C des liaisons O-H et des ions carbonates CO_3^{2-} faiblement liés à la surface.

* Le 2^{ème} domaine allant de 300 à 450°C est caractérisé par une énergie d'activation plus élevée et correspond à la disparition des O-H et à la formation d'ions carbonates de natures différentes de celle observée à 25°C.

* Le 3^{ème} domaine de 450°C à 600°C, caractérisé par une faible énergie d'activation, correspond au départ du gaz CO₂ à partir de La₂O₂CO₃ conduisant à l'augmentation de la quantité du La₂O₃ selon l'équation $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$;

* Le 4^{ème} domaine de 600 - 950°C, présente une énergie d'activation de l'ordre de 1,4 eV : elle est associée à un comportement d'oxyde isolant (semi-conducteur) : seul l'oxyde La₂O₃ est présent.

Les résultats ainsi obtenus à partir des mesures électriques sont en bon accord avec ceux indiqués par la spectroscopie infrarouge. Ces résultats permettent de conclure que l'oxyde de lanthane (modifié) est un matériau prometteur pour la détection de mélanges (vapeur d'eau - gaz carbonique). Par variation de la température, ce matériau peut se stabiliser en surface sous des formes allant de l'hydroxycarbonate La₂O_{3-x}(OH)_y(CO₃)_z, à l'oxycarbonate La₂O₂(CO₃), puis à l'oxyde final La₂O₃. Ce matériau mérite d'être le sujet d'autres études plus détaillées vu le rôle potentiel qu'il peut présenter dans le domaine des capteurs sélectifs ou des membranes sélectives en fonction de la température.

5. Conclusion

La méthode sol gel utilisée nous permet d'élaborer l'oxyde de lanthane sous forme de poudre et de couche mince. Les variations électriques significatives, observées lors de la décomposition thermique de la phase hydratée et carbonatée La₂O_{3-x}(OH)_y(CO₃)_z, permettent de penser que ce type de système très réactif avec les gaz environnants pourrait être utilisé comme élément de détection sélectif des mélanges H₂O + CO₂. Le système {La₂O₃+La₂O_{3-x}(OH)_y(CO₃)_z} pourrait donc être utilisé comme « adsorbeur - catalyseur », dans des systèmes de détection de mélanges de gaz capables d'interagir avec l'eau (vapeur), le gaz carbonique CO₂ et un alcane, par pilotage de la température locale du matériau.

Dans ce contexte, l'optimisation des paramètres de dépôt a été réalisée ce qui a permis d'obtenir des couches minces planes texturées et de composition homogène ; ces qualités sont d'une importance cruciale pour toute application dans le domaine des microcapteurs. Les paramètres cristallins du film et de la poudre d'oxyde de lanthane sont en très bon accord avec ceux des fichiers standard JCPDS.

Le cycle thermique appliqué influe énormément sur la pureté de la couche d'oxyde synthétisée. En effet le cycle thermique à 600°C/3heures conduit à la formation de deux phases, l'oxyde de lanthane en plus de l'oxycarbonate de lanthane, tandis que le traitement à 750°C durant 3 heures conduit à la formation de l'unique phase texturée d'oxyde de lanthane.

Références Bibliographiques

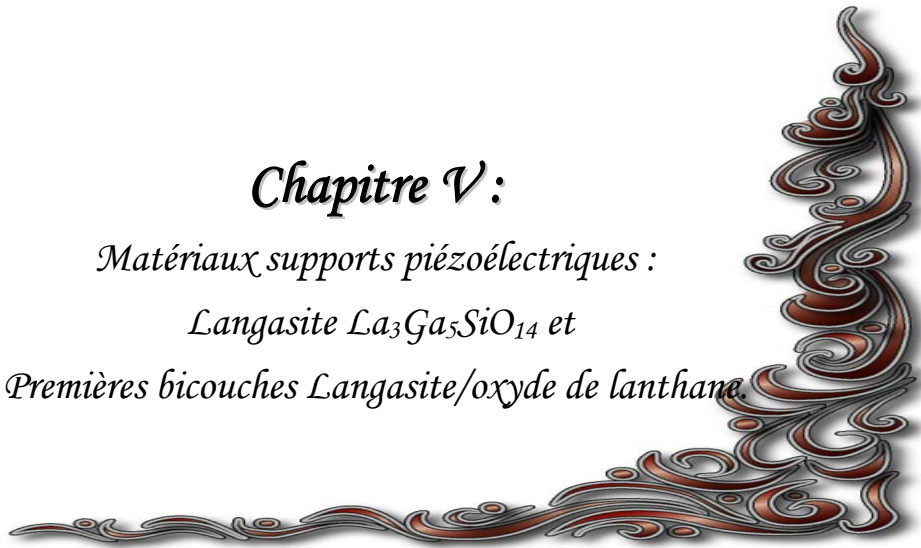
- [1] X.Wang, M.Wang, H.Song, B.Ding, Materials Letters 60 (**2006**) 2261 – 2265.
- [2] B. Klingenberg, M.A. Vannice, Applied Catalysis B: Environmental 21 (**1999**) 19 -33.
- [3] B. Klingenberg, M. A. Vannice, Chem. Mater. 8 (**1996**) 2755 - 2768.

Chapitre V :

Matériaux supports piézoélectriques :

Langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ et

Premières bicouches Langasite/oxyde de lanthane



Le premier objectif de ce chapitre était d'élaborer un matériau support piézoélectrique pouvant être couplé à des matériaux catalytiques fonctionnant à des températures suffisamment élevées. La langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ était déjà connue pour ses propriétés piézoélectriques à haute température, et ses excellentes qualités électromécaniques. Nous proposons ici plusieurs voies de synthèse mettant en jeu des températures inférieures à 1200°C . Un mécanisme réactionnel par voie solide est décrit notamment à partir de diffraction de rayons X.

La langasite a été ensuite élaborée sous forme de couches minces via un procédé sol – gel, ce qui a permis par la suite d'élaborer un premier système bi- couche La_2O_3 / langasite sur substrat silicium.

1. Elaboration de la langasite par réaction solide - solide

La voie classique pour synthétiser la langasite consiste à porter à haute température un mélange de poudres de La_2O_3 , SiO_2 et Ga_2O_3 auquel on applique plusieurs cycles de frittage-réaction. Ces traitements thermiques sont généralement effectués à des températures très élevées (de l'ordre de la température de fusion de la langasite 1450°C). La réaction de base est :



Les températures de frittage très élevées nécessitent des fours spécifiques et par conséquent des coûts énergétiques élevés. En outre, les phases à base d'oxyde de silicium peuvent atteindre leur point de fusion pendant le frittage et migrer au travers de l'échantillon [1, 2]. Il faut rappeler ici que, très récemment, il a été montré que la langasite est une phase à fusion non congruente [3]. De nouvelles phases intermédiaires solides ou liquides peuvent apparaître comme phases indésirables, ce qui peut entièrement modifier la composition effective du système solide. Le diagramme de phase disponible [3] donne des informations hypothétiques sur l'apparition ou non des phases intermédiaires à des températures avoisinant 1450°C . Le produit final qui découle de la réaction à haute température dépend fortement de l'homogénéité du mélange polycristallin initial [4].

2. Modes de synthèses

a) Introduction

Dans notre étude nous avons proposé un mode de synthèse spécifique dont les grandes lignes sont les suivantes :

- Mélange des oxydes de départ tout en contrôlant leurs granulométries,
- Broyage de ces poudres,
- Pré -traitement thermique du mélange à basse température,
- Recuit avec un excès défini de certaines phases.

b) Produits de départs

Pour toutes les synthèses, nous avons utilisé les mêmes produits de départ dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 1 : caractéristiques des produits utilisés dans les différents modes de synthèse de la Langasite.

	La₂O₃	SiO₂	Ga₂O₃
Fournisseur	Aldrich	Aldrich	Aldrich
Masse molaire (g/mol)	325,82	60,09	187,44
Pureté	99,999%	99,96%	99,99%
Point de fusion (°C)	2310	1650	1900

Afin de pouvoir contrôler et suivre la synthèse de nos produits, il a été nécessaire d'étudier la granulométrie des composés de départ par la technique de granulométrie Laser. Les figures 1, 2 et 3 donnent la distribution des tailles de grains de Ga₂O₃, La₂O₃ et SiO₂ respectivement, dans une gamme de tailles comprises entre 0,3 et 300 µm.

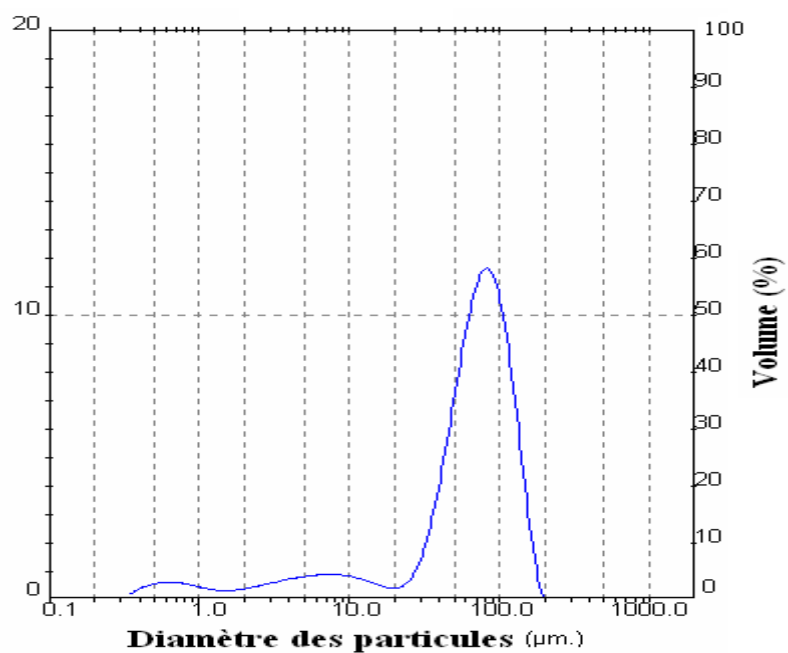


Figure 1 : Distribution granulométrique de l'oxyde de Gallium Ga_2O_3 .

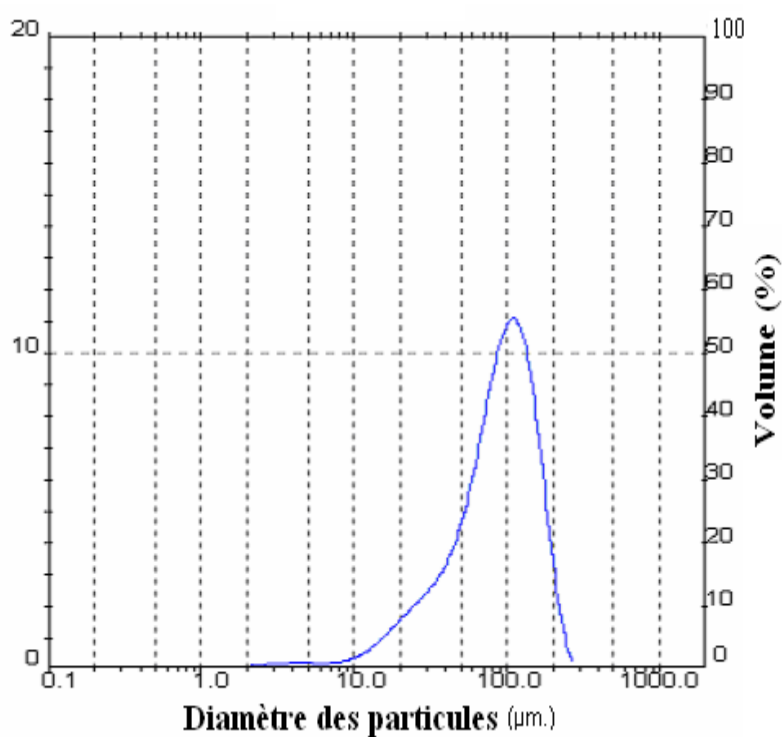


Figure 2 : Distribution granulométrique de l'oxyde de Lanthane La_2O_3 .

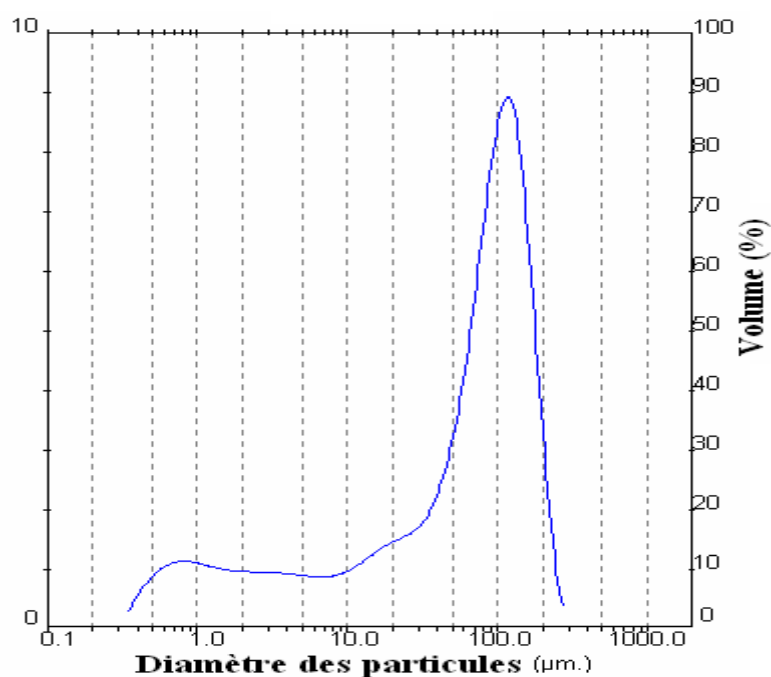


Figure 3 : Distribution granulométrique de l'oxyde de Silicium SiO₂.

Les caractéristiques principales que l'on peut extraire des analyses granulométriques des trois oxydes de départ sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Analyse des répartitions de taille des oxydes de départ.

	Taille moyenne en (μm)
Oxyde de Gallium Ga ₂ O ₃	69
Oxyde de Lanthane La ₂ O ₃	89
Oxyde de Silicium SiO ₂	75

Les oxydes de gallium et de silicium présentent des diamètres moyens de grains comparables. L'oxyde de lanthane présente un diamètre moyen de grains plus élevé. On note aussi que les distributions des diamètres moyens des grains présentent trois populations pour l'oxyde de Gallium, une seule population pour l'oxyde de lanthane et deux populations pour l'oxyde de

silicium. Les différences de caractéristiques granulométriques peuvent influencer sur la réactivité des grains des trois oxydes.

c) Mode 1 de synthèse

Les trois oxydes de départ sont initialement mélangés dans les proportions stoechiométriques suivant la réaction (1). La poudre obtenue est d'abord broyée manuellement à l'aide d'un mortier en agate, pendant 1 heure, puis compactée sous forme de pastille sous une pression de 4 Kbar durant 15 minutes. La pastille ainsi obtenue est traitée thermiquement à une température optimisée de 1100°C pendant 24 h (Figure 4).

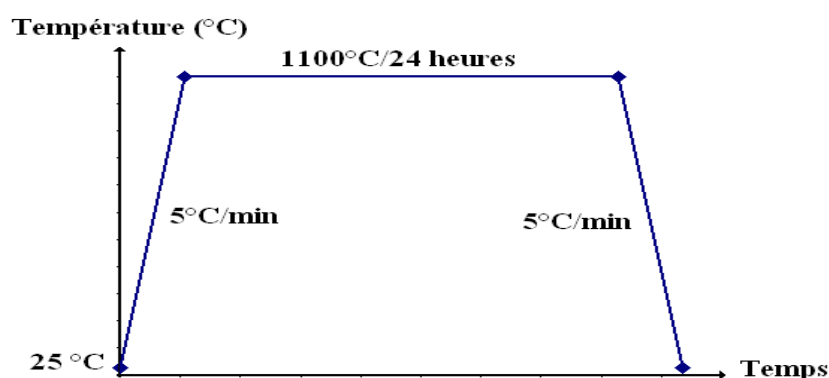


Figure 4: Cycle du traitement thermique suivi lors de la synthèse (Mode 1).

Les analyses par diffraction de rayons X ont montré la formation systématique d'un système multiphasé (paragraphe. 3.1). Afin de surmonter ce problème, nous avons proposé un nouveau mode de synthèse spécifique optimisé (noté **mode 2**), faisant suite à plusieurs essais de synthèses, à des température plus basses par rapport aux voies usuelles.

d) Mode 2 de synthèse

Ce nouveau mode de synthèse met en jeu trois étapes importantes (figure 5).

Etape préliminaire :

Chaque oxyde de départ a été broyé et traité séparément à 600°C pendant 6 h, afin d'éliminer les molécules adsorbées (eau, carbonates, gaz adsorbés....) et par conséquent d'assurer une régénération de la surface des poudres. D'autre part ce traitement permet d'assurer l'homogénéité du mélange et d'abaisser la taille des grains des trois oxydes de départ.

Etape1:

Les poudres obtenues sont ensuite mélangées en proportions stœchiométriques suivant la réaction (1) puis broyées manuellement par le biais d'un mortier en agate durant 1 heure. Finalement, la poudre obtenue a été compactée sous forme de pastilles sous une pression de 4 kbar durant 20 minutes. Les échantillons obtenus sont protégés dans un dessiccateur qui empêche l'hydratation et l'adsorption des gaz à la surface de nos échantillons.

Les pastilles obtenues sont ensuite traitées thermiquement à 950°C durant 5 heures. Le cycle thermique est conditionné par des vitesses de chauffe et de refroidissement de 5°C par minute. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, on procède à un broyage intermédiaire dans un mortier en agate, tout en ajoutant un excès de SiO₂ (5% de la masse initiale de SiO₂). La poudre obtenue est ensuite compactée dans les mêmes conditions que précédemment (une pression de 4 kbar durant 20 minutes).

Remarque :

L'excès de 5% de SiO₂ a été optimisé après une série d'essais entre 2 et 20% de SiO₂.

Etape 2 :

Les échantillons sont par la suite traités avec le même cycle thermique que précédemment, mais avec un palier de 1200°C durant 6h.

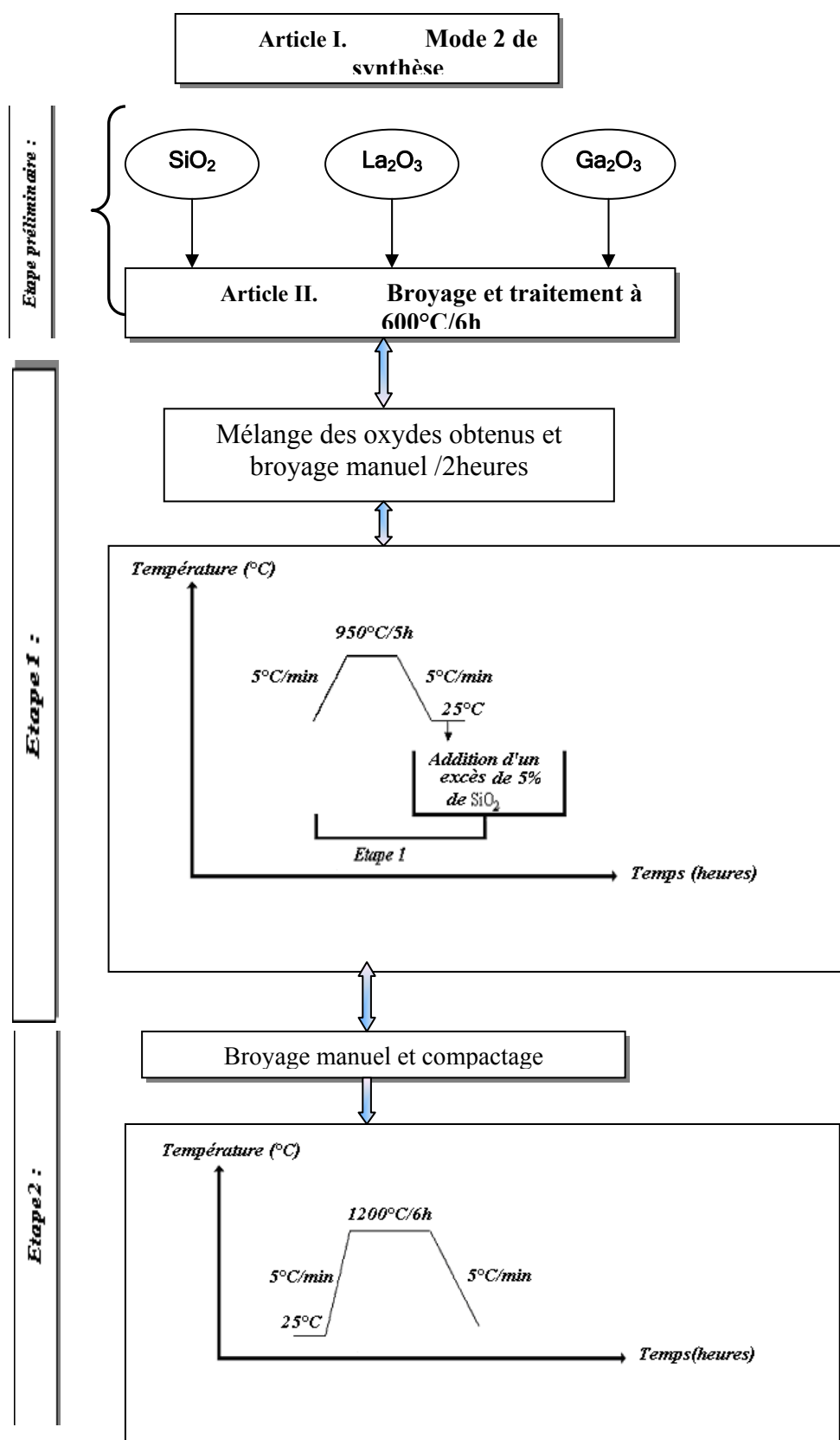


Figure 5 : Organigramme simplifié du mode 2 de synthèse.

3. Caractérisation des échantillons et proposition du mécanisme réactionnel de la synthèse

Afin de donner une description détaillée et précise du mode opératoire permettant d'aboutir à la phase finale de langasite, nous avons systématiquement procédé à l'analyse par diffraction de rayons X (DRX) de tous les échantillons obtenus, qu'ils soient intermédiaires ou finaux.

3.1. Mode 1 de synthèse

Cette synthèse qui consiste en un cycle unique, donne lieu à une réaction incomplète entre réactifs de départ. Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu est présenté sur la figure 6.

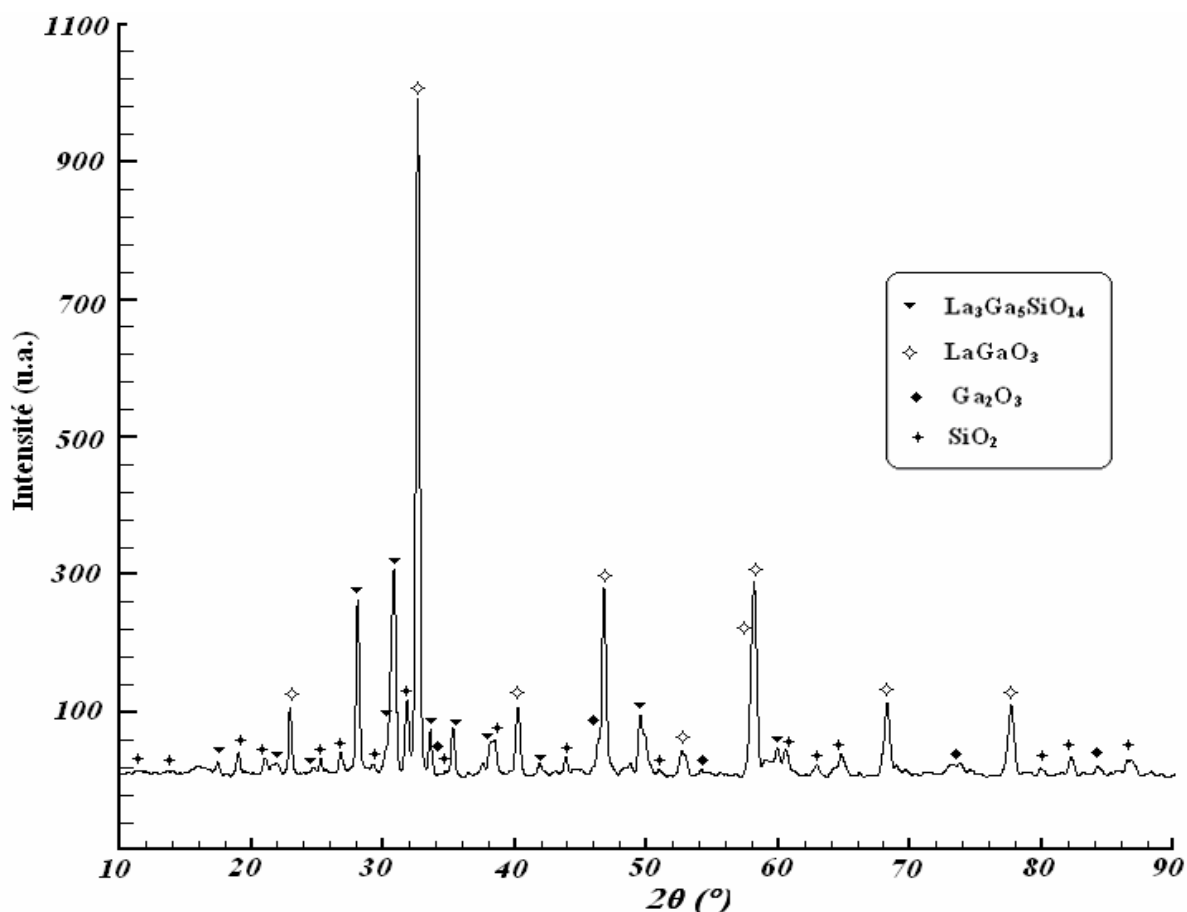


Figure 6 : Diagramme de diffraction de rayons X de la poudre obtenue par le 1^{er} mode de synthèse.

L'analyse de l'échantillon a montré la présence, en plus de la langasite, de la phase binaire LaGaO_3 . Des quantités résiduelles de SiO_2 et Ga_2O_3 sont aussi présentes.

Ceci peut être expliqué comme étant le résultat d'une réaction rapide qui se produit entre les grains individuels de La_2O_3 et Ga_2O_3 se trouvant directement en contact. D'autre part, il y aurait probablement migration de la phase de SiO_2 liquide.

J.Wang et col [5], ont signalé dans une étude récente que l'une des origines pouvant expliquer ce résultat est la volatilisation de la phase Ga_2O_3 durant le processus de synthèse, et que la perte de cet oxyde est plus significative que celles des deux autres oxydes SiO_2 et La_2O_3 . A ceci s'ajoute le problème d'homogénéité du mélange de départ, vu la différence notable entre les masses pesées au départ.

Le processus réactionnel peut être schématisé par l'équation suivante :



3.2. Mode 2 de synthèse

En ce qui concerne le deuxième mode de synthèse proposé, nous avons suivi ses étapes par DRX et MEB.

Étape 1:

Cette étape présente un traitement à 950°C donc relativement plus bas que le mode 1, ce qui permet de limiter la volatilisation de la phase Ga_2O_3 , ainsi que la migration de la phase SiO_2 . La poudre issue de cette étape a fait l'objet d'une analyse par diffraction de rayons X (Figure 7) et par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 8).

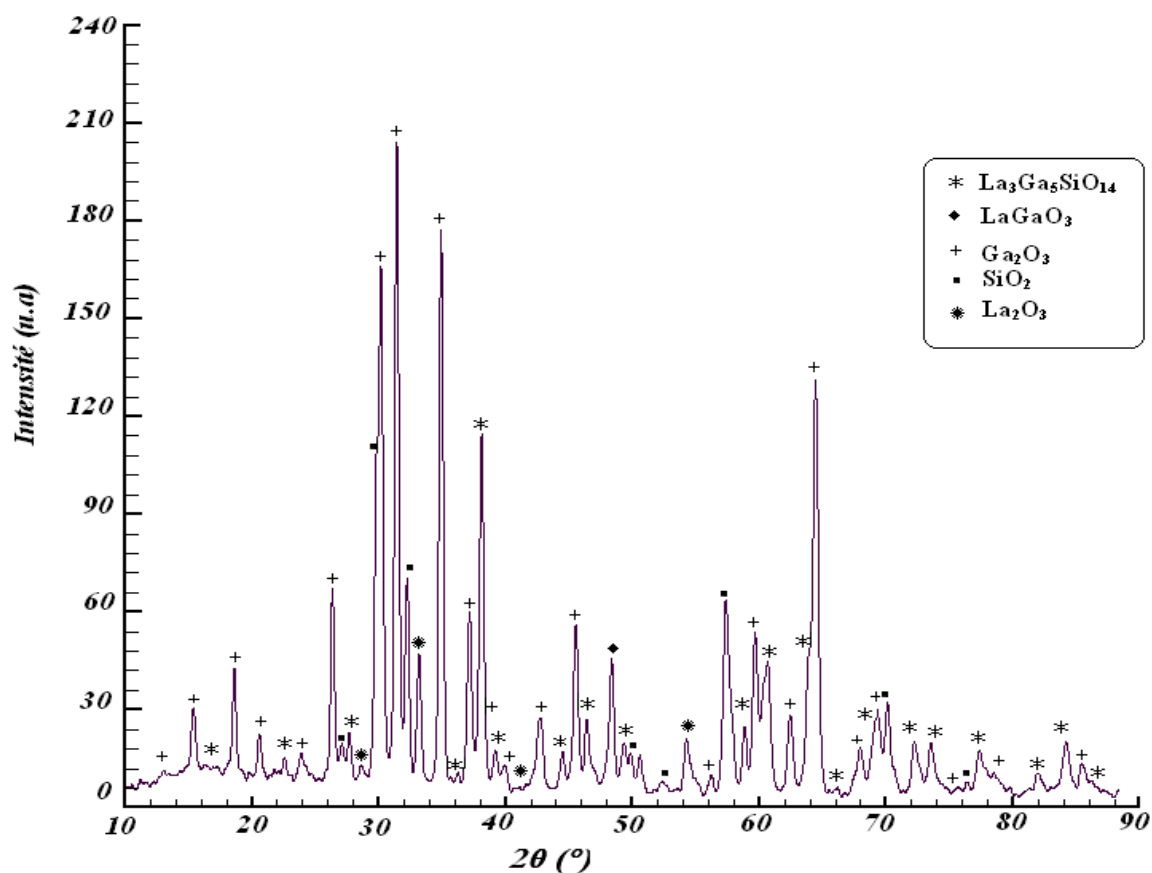


Figure 7 : Diagramme de diffraction de rayons X de la poudre obtenue après le premier recuit (950°C/5h): présence de la phase de langasite (LGS), de la phase LaGaO_3 et des résidus de SiO_2 , Ga_2O_3 et La_2O_3 .

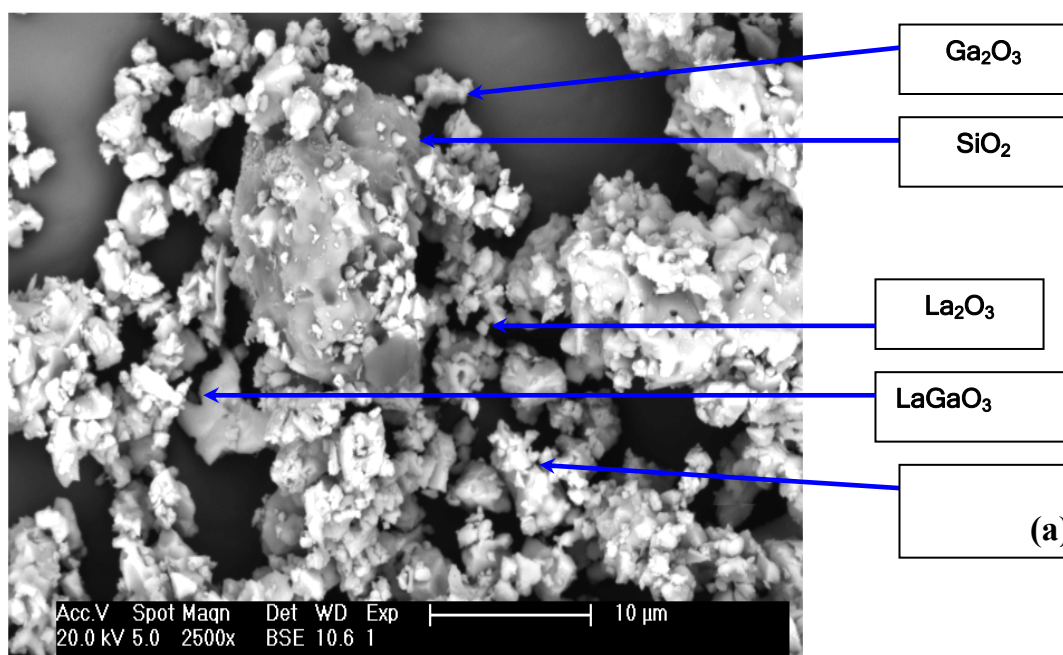


Figure 8 : Micrographie MEB de la poudre issue après le premier recuit (950°C/5h).

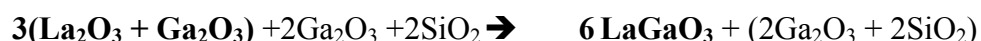
L'analyse du diagramme de diffraction de rayons X (Figure 7) de la poudre obtenue après le premier recuit à 950°C durant 5 heures montre la présence des phases langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) et LaGaO_3 en plus des phases résiduelles des oxydes de départ.

L'image de la figure 8 montre l'aspect de la même poudre. Une série d'analyses de la composition chimique a été réalisée sur différentes zones. On observe la présence majoritaire de petits grains ayant des tailles de 1 à 2 μm parfois séparés, et parfois rassemblés sous forme d'amas. La composition de ces grains est conforme à celle de la langasite. On constate aussi la présence de cristaux facettés de composition LaGaO_3 . Des résidus des oxydes de départ avec des quantités minoritaires sont aussi constatés. Les résultats d'analyse EDX confirment ceux de la diffraction de rayons X.

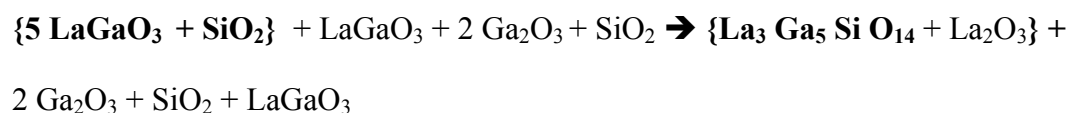
L'analyse de ces résultats nous a permis de proposer le schéma réactionnel suivant :



En effet, on peut exprimer cette réaction intermédiaire comme étant le résultat de la réaction rapide entre les oxydes de lanthane et de gallium :



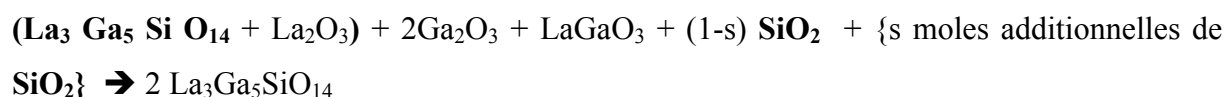
A la fin du recuit à 950°C durant 5 heures, on peut définir une première réaction donnant lieu à l'obtention de la phase de langasite en plus des autres phases résiduelles, ainsi :



L'excès de 5% de la masse initiale de SiO_2 permet de compléter la réaction de formation de LGS. Dans le schéma réactionnel cette quantité est représentée par le coefficient « s ».

Étape 2:

Si on note « s » le nombre de moles additionnelles ajoutées au cours de la synthèse, l'équation de la réaction à la fin de la deuxième étape peut s'écrire :



La poudre obtenue à la fin de la deuxième étape a fait l'objet d'analyses par diffraction de rayons X et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La microscopie électronique à balayage a permis d'étudier la morphologie, la distribution et les tailles de grains, puis la

composition chimique locale de la poudre ainsi obtenue en la comparant avec l'analyse locale d'un wafer industriel de langasite sous forme monocristalline.

3.2.1. Affinement structural

L'affinement structural complet a été effectué en utilisant le programme FULLPROF. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de la littérature [6] et sont rassemblés dans le Tableau 3.

Les positions atomiques (x_i, y_i, z_i) et les facteurs individuels de Debye – Waller

$B_i = (8 \pi^2 / 3) \langle \Delta X_i^2 \rangle$ (où les termes ΔX_i représentent les vibrations thermiques ou les distorsions statiques de l'atome i), ont été affinés simultanément avec le facteur d'échelle, les paramètres de profil et le polynôme décrivant le bruit de fond.

Tableau 3 : Paramètres structuraux calculés de la LGS.

Atome	Position Wyckoff	x	y	z	B (Å²)
La	3e	0,4159 (5)	0	0	1,02 (1)
Ga (1)	1a	0	0	0	1,16 (1)
Ga (2), Si*	2d	1/3	2/3	0,4623 (4)	0,87 (1)
Ga (3)	3f	0,8018 (2)	0	½	0,98 (1)
O (1)	2d	1/3	2/3	0,7871 (6)	1,44 (3)
O (2)	6g	0,4649 (4)	0,3483 (4)	0,6160 (4)	1,74 (3)
O (3)	6g	0,2849 (5)	0,0835 (5)	0,2460 (5)	1,95 (4)
a (nm)(10⁵σ)	0,8169 (4)				
c (nm)(10⁵σ)	0,5093 (4)				
Paramètres du Profil:		U = 0,08783 (2) V = - 0,14599 (1) W = 0,24874 (8)			
Facteurs de reliabilité	R _p (%)			R _{wp} (%)	χ² (%)
	2,09			2,42	1,52
Facteur de structure : R _F = 4,08 %					
Remarque : * : L'occupation du site est 0,5 Ga + 0,5 Si; σ : l'écart type ;					

Annexe : Les facteurs d'accord sont donnés par les formules suivantes :

$$R_p = 100 \times \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i} ; R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2}} . \text{ Les termes } y_i \text{ et } y_{ci} \text{ représentent les}$$

intensités observée et calculée à l'étape i ; w_i est un facteur de pondération.

La figure 9 représente les profils de diffraction observé et calculé ainsi que le profil « différence », les barres verticales marquent l'emplacement des réflexions de Bragg calculées.

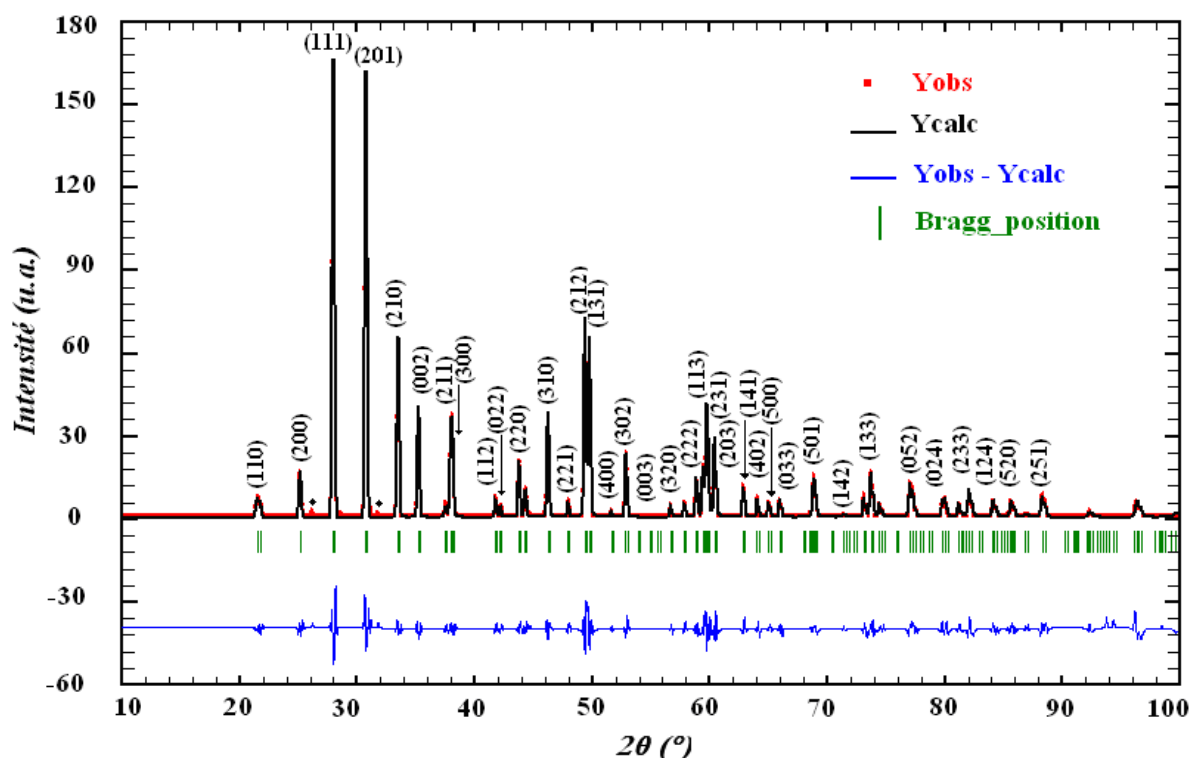


Figure 9 : Diagramme de diffraction de rayons X de la poudre obtenue : identification des pics de diffraction de Bragg.

À partir de cet affinement Rietveld, nous avons identifié la phase Langasite sans ambiguïté : les coordonnées atomiques, les facteurs d'atténuation thermiques, les taux d'occupations sont en très bon accord avec les données structurales de la référence obtenue à partir d'un monocristal de langasite [7]. On note aussi que les facteurs d'atténuation thermiques sont légèrement supérieurs à ceux de la langasite sous forme de monocristal (l'écart est de $\Delta B = 0,25 \text{ \AA}^2$) : ceci peut être dû au fait que l'affinement du profil a été réalisé sur un échantillon polycristallin présentant un bruit de fond complexe. Cette analyse détaillée nous a permis d'identifier la phase résiduelle SiO_2 , correspondant au fichier standard JCPDS 89-7499.

La présence des pics de SiO_2 (phase minoritaire) s'explique aisément en considérant l'excès introduit à la fin de la première étape de synthèse. Aucune des phases résiduelles LaGaO_3 , Ga_2O_3 et La_2O_3 n'a pu être détectée. Ce résultat prouve que l'addition de SiO_2 est un facteur

primordial pour accélérer l'obtention de la langasite pure. Les problèmes dus à la perte de Ga_2O_3 et au comportement hygroscopique du La_2O_3 ont été résolus.

A partir des données des tableaux 3 et 4, nous avons représenté la structure cristalline de la langasite polycristalline (Figure 10). (Le logiciel utilisé : Carine cristallography [8]).

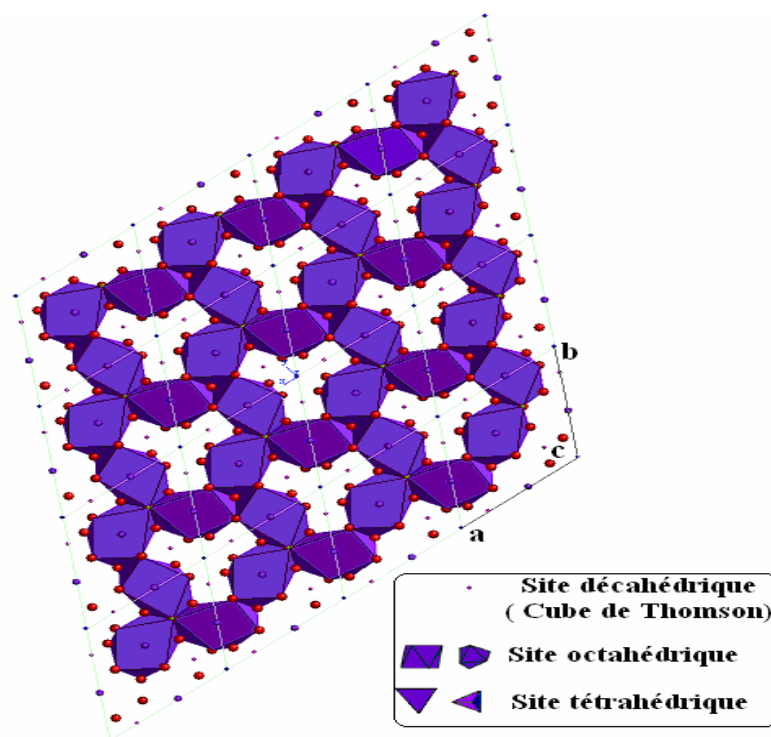


Figure 10 : Projection de la maille de la langasite selon la direction [001].

3.2.2. Microstructure et porosité

i) Analyse par Microscopie électronique à balayage

L'échantillon de la langasite synthétisé a été caractérisé du point de vue forme et composition chimique (analyse élémentaire EDX). Cette analyse a été réalisée sur des pastilles préalablement métallisées par pulvérisation d'or.

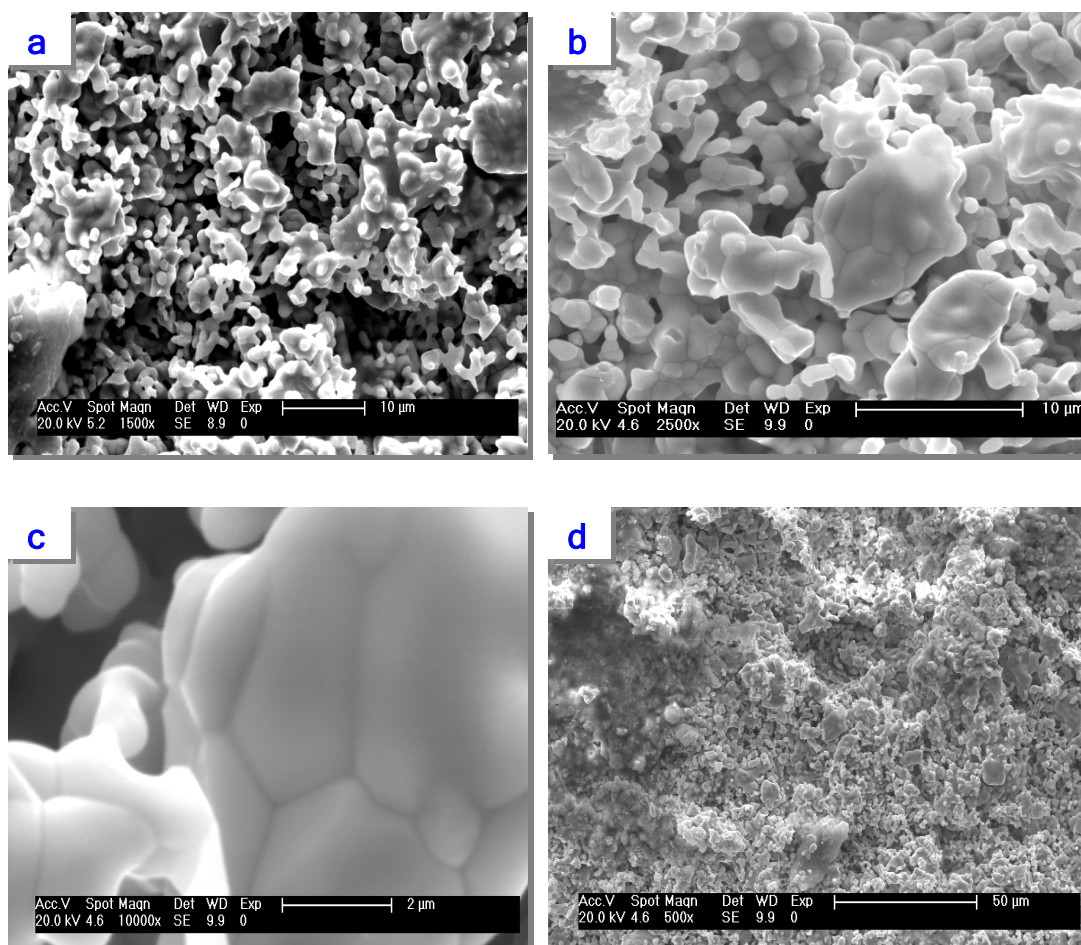


Figure 11: Clichés des images MEB de la langasite synthétisée avec différents agrandissements, a) 1500 fois, b) 2500 fois, c) 10000 fois, d) échantillon fritté à 1200°C durant 6 heures (Agrandissement 500 fois).

La poudre de notre échantillon (LGS) est constituée de petits grains isolés et de larges agglomérats présentant des tailles diversifiées variant de 1 à 10 microns (Figure 11,a)). On constate aussi que les grains ou les agglomérats présentent des associations pseudo hexagonales. La coalescence des grains facettés est clairement visible sur les images b et c) de la figure 11. Des pores sont systématiquement observés avec des tailles et des fréquences significatives.

L'image d) représente le même échantillon mais fritté à 1200°C durant 6h. On constate que le frittage conduit à une diminution considérable des taux de porosités. Des analyses locales ont été réalisées sur différentes zones de l'échantillon de langasite synthétisée et ont été

comparées à celles d'un monocristal de langasite (Wafer industriel). On observe que les spectres d'analyse X des deux échantillons de langasite sont très semblables (Figure 12 et tableau 4).

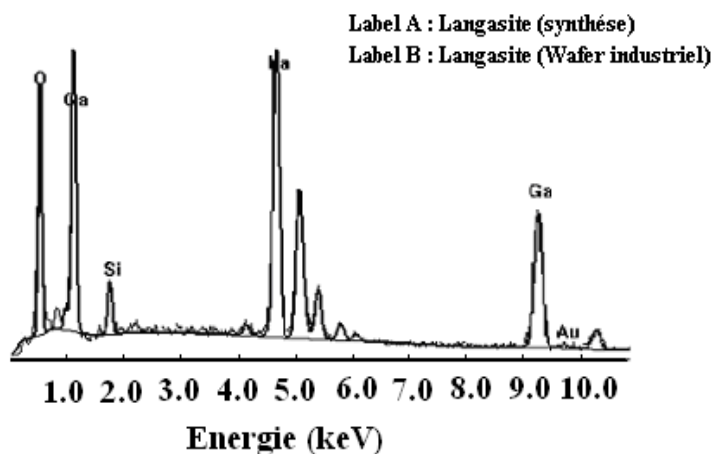


Figure 12: Spectres d'analyse X de l'échantillon (LGS) synthétisée et la LGS industrielle (Wafer).

Tableau 4 : Comparaison d'analyses (EDX) de la LGS synthétisée et la (LGS) industrielle (Wafer).

	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	LGS (wafer)	LGS Polycrystalline
Elément	Pourcentage atomique théorique	Pourcentage atomique	Pourcentage atomique
Si (K)	11,11	17	16
La (L)	33,33	35	34
Ga (K)	55,55	48	50
Total	100	100	100

ii) Analyse granulométrique

La granulométrie de la langasite polycristalline a été analysée en milieu aqueux à l'aide d'un analyseur Malvern. Cette analyse montre que la taille moyenne des grains est de 58 μm et se présente sous forme de trois types de populations (Figure 13). On note que la taille moyenne des grains de la langasite synthétisée est plus faible que celle de tous les oxydes de départ.

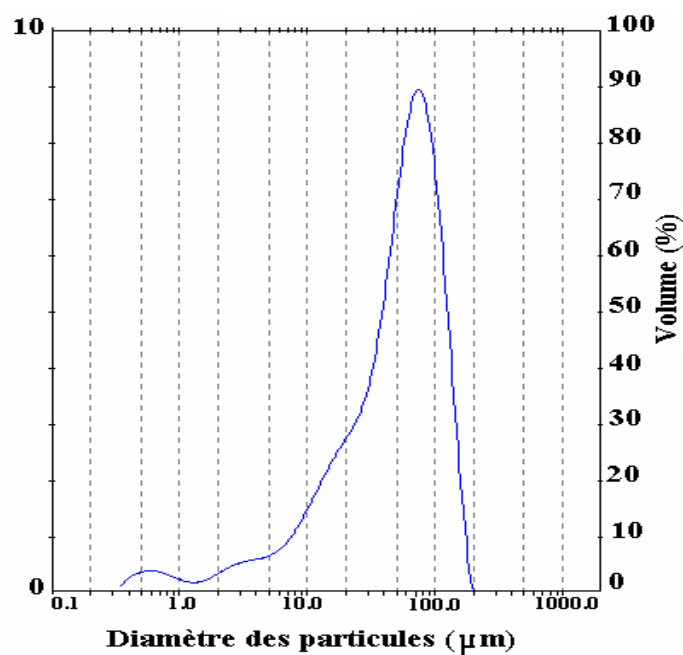


Figure 13 : Distribution des tailles (en μm) de la langasite dissoute dans l'eau.

3.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Le spectre infrarouge de la langasite a été réalisé en utilisant un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type Mattson UNICAM. Les spectres infrarouges des oxydes de départ ont été aussi enregistrés afin de servir de références vibrationnelles.

Cette étude a été réalisée sur des pastilles constituées de 99 % de masse de KBr et 1 % de la phase concernée. Les spectres infrarouges sont donnés dans un domaine de nombre d'onde de $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1} (longueur d'onde de 2,5 à 25 μm). Chacun des oxydes de départ a subi auparavant un traitement thermique (à 600°C durant 6 heures), afin d'éliminer les molécules d'eau adsorbées, les hydroxydes et les carbonates formés en surface.

Les spectres infrarouges obtenus sont représentés sur la figure 14.

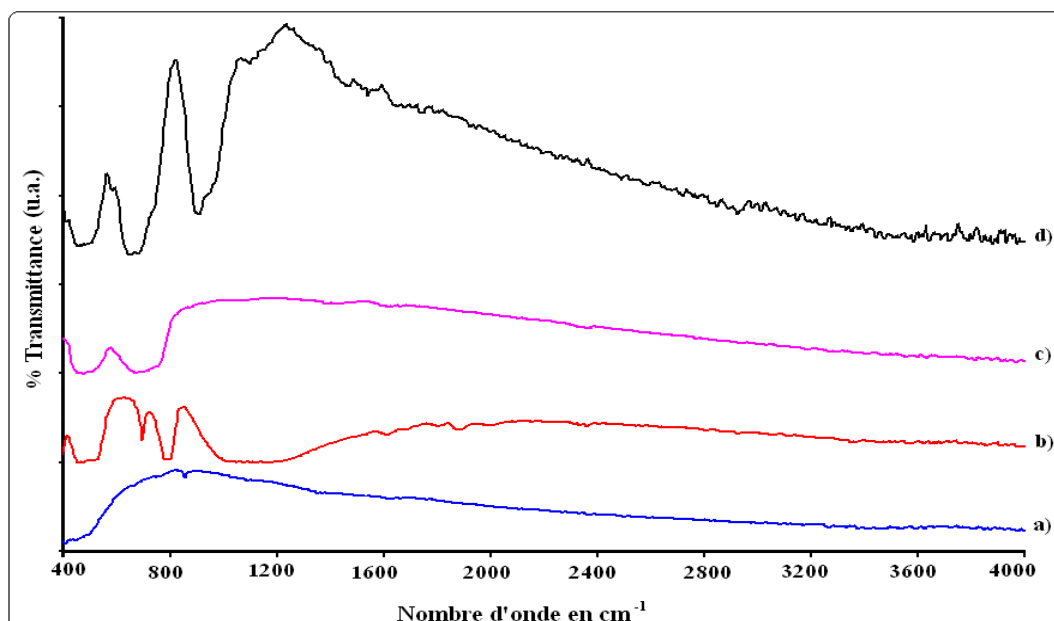


Figure 14 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier des oxydes : a) Oxyde de Lanthane La_2O_3 , b) Oxyde de Silicium SiO_2 , c) Oxyde de Gallium Ga_2O_3 , d) LGS (la langasite synthétisée).

i) Identification des bandes d'absorption

La spectroscopie infrarouge de la langasite étant indisponible à notre connaissance, nous avons comparé nos résultats à ceux des expériences de spectroscopie Raman, publiés par G.W. Lu et coll. [9]. Les différents modes de vibrations observés ainsi que leurs attributions sont rassemblés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Identification des bandes d'absorption (ν en cm^{-1}) à partir de l'analyse des spectres infrarouges (IRTF) : étude comparative des phases SiO_2 , La_2O_3 , Ga_2O_3 et (LGS).

	SiO_2	La_2O_3	Ga_2O_3	Nombre d'ondes Raman du cristal de langasite (résultats de littérature) [9]	Poudre de (LGS) [Notre étude]	Mode de Vibration attribué
Nombre d'ondes en cm^{-1}	500 - 550	450-500	454 - 497,5	450 - 522	480 - 525	O-La-O [11] O-Ga-O [12]
	695,8	650-680	671- 757,8	640 712 755	650 - 700	La-O [11] Si-O [10] Ga-O [12]
	782,5 - 807				800	Si-O [10]
		954		866	952	La-O [11]
	1060 -1180				1099	Si-O Stretching [9]

ii) Analyse vibrationnelle et polarisation

Rappelons ici que les bandes d'absorption infrarouge observées sont nécessairement liées à des modes vibratoires antisymétriques : les moments dipolaires varient et l'intensité IR augmente avec l'amplitude de la polarisation. Les modes RAMAN actifs dépendent quant à eux du tenseur de polarisabilité et les modes de vibration symétriques et antisymétriques peuvent être actifs dans cette technique.

Quelques résultats de spectroscopie Raman sont indiqués dans le tableau 5. La longueur d'onde RAMAN élevée $\nu_{\square} = 866 \text{ cm}^{-1}$ pourrait être associée à la bande IR enregistrée à 1099 cm^{-1} . Cette bande ($955\text{-}1099 \text{ cm}^{-1}$) est un doublet ayant une grande intensité. Par comparaison aux bandes de SiO_2 listées dans le tableau 6, ce doublet peut être attribué aux mode de vibration de stretching de La-O (952 cm^{-1}) et Si-O (1099 cm^{-1}).

Comme la fréquence Raman à 866 cm^{-1} est attribuée aux modes de stretching symétriques de l'entité La-O, on doit admettre que le mode IR à 1099 cm^{-1} peut être un mode de stretching antisymétrique de la même entité. Les autres bandes de vibration Si-O, La-O et Ga-O peuvent être clairement identifiées.

3.2.4. Étude de la conductivité électrique de la langasite polycristalline

Des mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur des échantillons de langasite sous forme de pastilles polycristalline de 13 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur, en utilisant des électrodes de platine. Les expériences ont été conduites dans la gamme de fréquence 1 à 10^6 Hz. Le domaine de température étudié varie de 500 à 850°C . Les mesures sont acquises toutes les 50°C après une heure de palier à la température désirée. Un deuxième cycle de mesures est entrepris afin de vérifier la reproductibilité des résultats. La figure 15 présente les courbes SIE dans le plan complexe de Nyquist pour les températures 650 et 750°C .

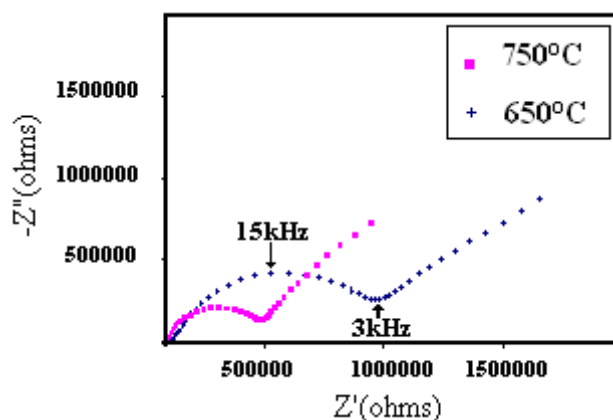


Figure 15 : Spectres d'impédance complexe dans le plan de Nyquist de la langasite polycristalline pour les températures $T = 650$ et 750°C .

Les courbes SIE tracées dans le plan de Nyquist montrent un seul demi-cercle dans le domaine de fréquences étudié, ce qui traduit le caractère semi-conducteur (isolant) de notre échantillon de langasite polycristalline. On constate que le rayon des demi-cercles diminue considérablement au fur et à mesure que la température augmente ce qui correspond à une augmentation de la conductivité avec la température. Le tracé d'Arrhénius permet d'évaluer l'énergie d'activation associée à la conductivité ainsi définie (Figure 16).

Les valeurs des conductances sont celles correspondant aux valeurs de R extrapolées par intersection du demi cercle de Nyquist avec l'axe horizontal ($Z''=0$).

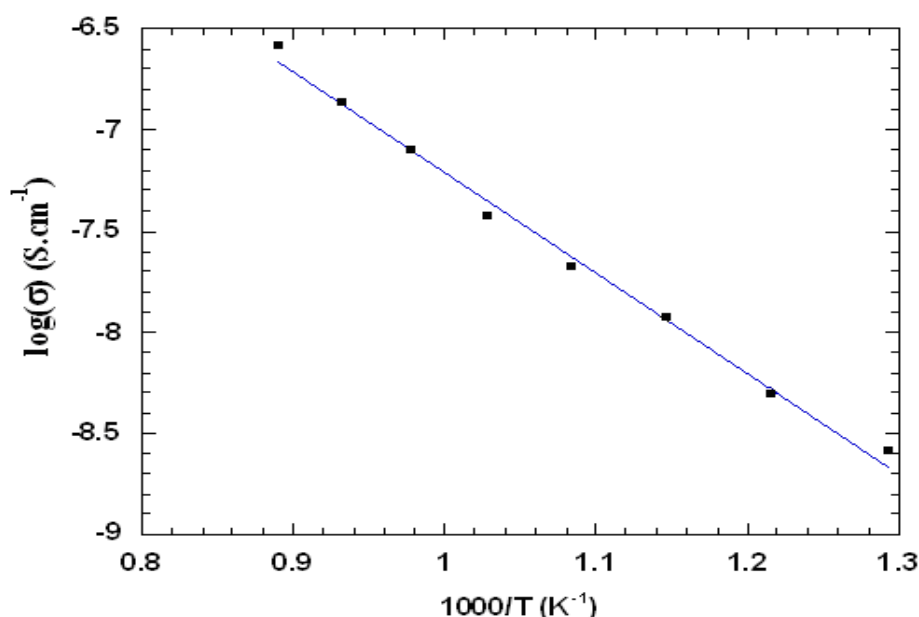


Figure 16 : Tracé D'Arrhenius de la langasite synthétisée.

Afin d'évaluer la valeur de l'énergie d'activation, on utilise la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_b T}\right)$$

Une énergie d'activation de 0,98 eV est ainsi obtenue. Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par H.Seh [13], à partir de spectroscopie d'impédance sur des échantillons de langasite polycristalline pure et dopée, élaborée par broyage mécanique et par frittage à haute température (environ 1450°C).

4. Élaboration des couches minces de langasite

Rappelons ici les difficultés de synthèses de cristaux de langasite, largement discutées dans la littérature : coût élevé de la méthode Czochralski [14, 15, 16], difficultés relevant de l'homogénéité des produits de départ [17].

Le protocole expérimental original que nous avons suivi repose sur une méthode sol- gel adaptée.

4.1. Mode de synthèse

La synthèse est réalisée en trois étapes :

➤ La première étape consiste à mélanger à température ambiante l'eau, l'éthanol, le tétraéthyle orthosilicate ($(C_2H_5)_4SiO_4$ ou TEOS) et l'acide nitrique. Les proportions des trois premiers constituants ont été choisies dans le domaine de miscibilité du diagramme de phases TEOS - Ethanol – Eau (Figure 17) ; quelques gouttes d'une solution molaire de HNO_3 ont été ajoutées afin d'homogénéiser les réactifs et d'ajuster le pH à 1.

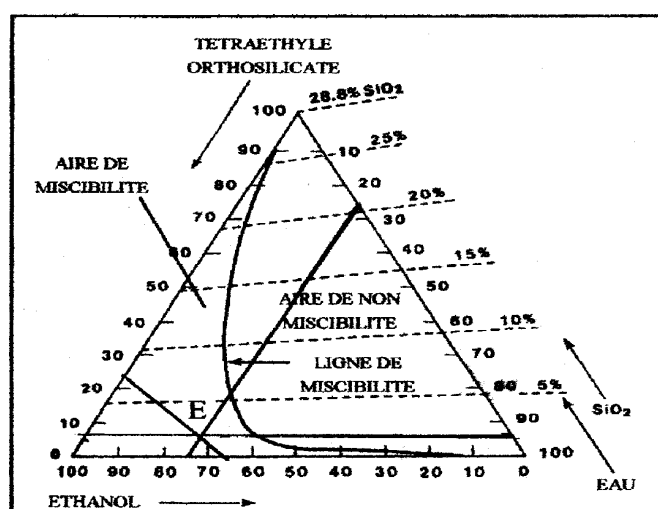


Figure 17 : Diagramme de miscibilité TEOS - Ethanol – Eau [18].

Les quantités des produits utilisés sont rassemblées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Quantités des solvants utilisés (point E du domaine de miscibilité).

	%	Volume (mL)
TEOS = $(C_2H_5)_4SiO_4$	6,8	4
ETHANOL	66,8	1,24
EAU	26,4	10,24

- La deuxième étape consiste à dissoudre simultanément des quantités stoechiométriques de nitrate de lanthane et de nitrate de gallium dans l'eau distillée à température ambiante.
- La dernière étape consiste à verser le mélange de nitrates de lanthane dans la solution contenant le TEOS. A cette solution est ajoutée la solution des nitrates de gallium dissous dans l'eau, quelques gouttes de NH_4OH ont été ajoutées au mélange afin d'ajuster le pH à une valeur d'environ 8, ce qui s'accompagne de l'apparition d'un gel de couleur blanche. Le mélange obtenu est ensuite séché à l'étuve à 80°C durant 6 heures jusqu'à élimination du solvant et l'obtention d'un complexe sous forme de poudre.

L'organigramme simplifié du mode de synthèse est représenté sur la figure 18.

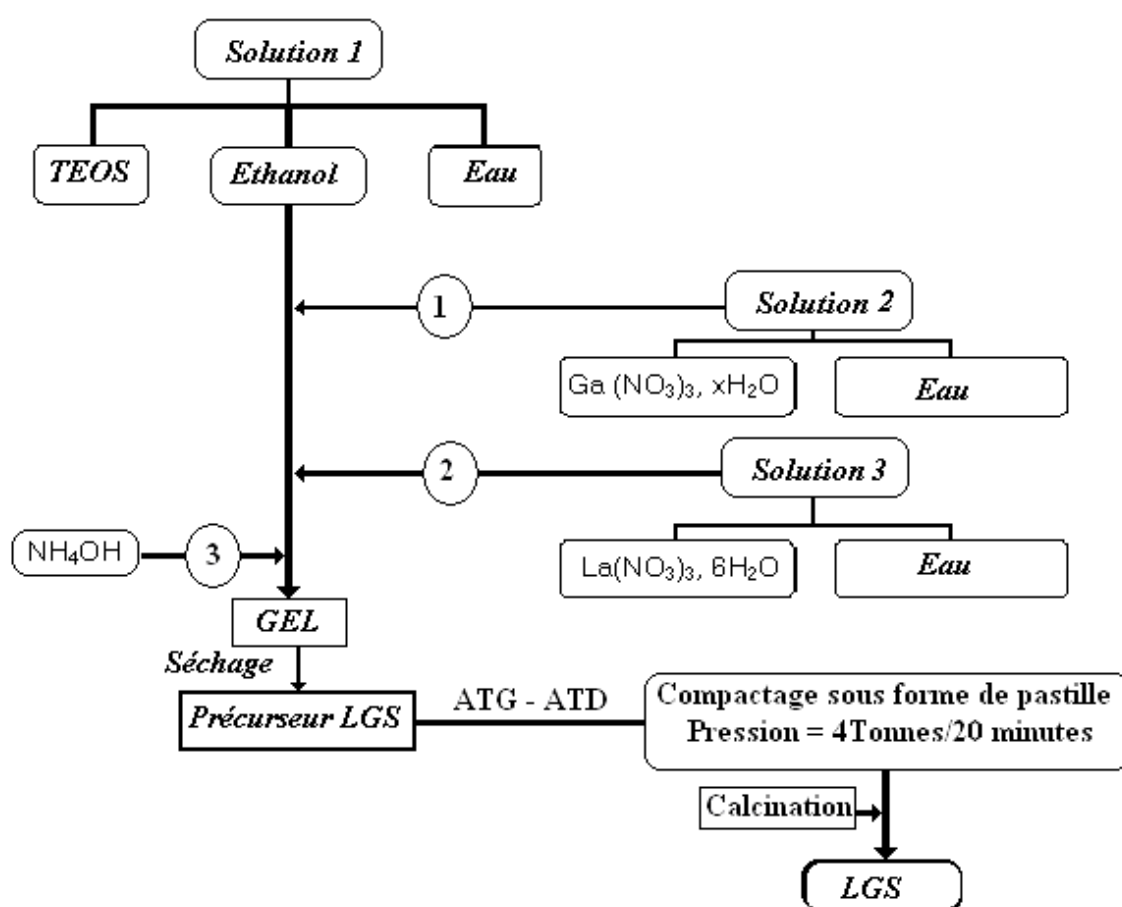


Figure 18: Schéma du mode de synthèse (sol- gel) de la langasite.

4.2. Caractérisation par diffraction de rayons X

La poudre a été compactée sous forme d'une pastille sous une pression uniaxiale de 4 Tonnes durant 20 minutes, ensuite calcinée avec des vitesses de chauffe et de refroidissement de 5°C/minute de l'ambiante jusqu'à 950°C, la durée du palier est de 10 heures. Le diffractogramme de la poudre obtenu a été réalisé dans le domaine angulaire de 10 à 90 degrés (en 2θ) avec un temps de comptage de 14 secondes et un pas de 0,02 degrés (figure 19).

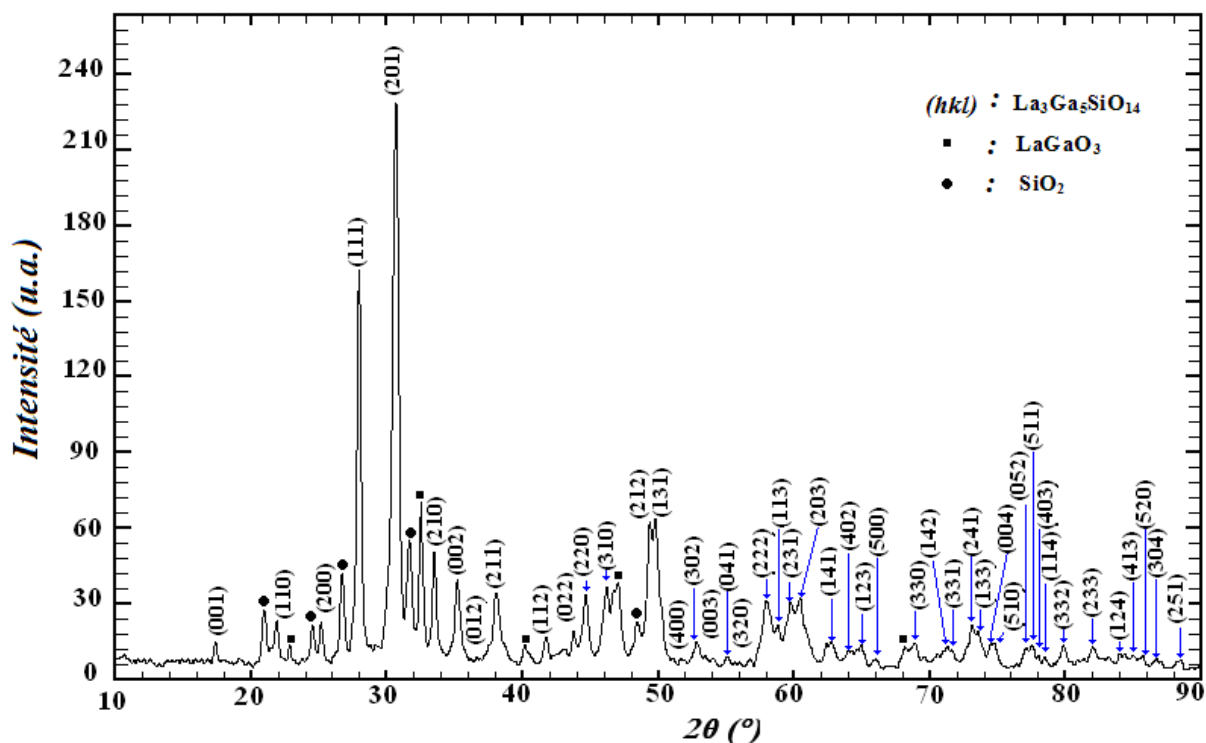


Figure 19 : Diagramme de diffraction de rayons X de la poudre obtenue après calcination.

Le diagramme de diffraction de rayons X montre qu'avec cette méthode sol – gel on arrive à synthétiser de la langasite comme phase majoritaire en plus de deux phases minoritaires qui sont le Lanthanate de gallium (LaGaO_3) et l'oxyde de silicium (SiO_2), la formation de ces deux phases secondaires peut être expliquée par la différence des cinétiques de réactivité des nitrates d'une part et le TEOS d'autre part. La migration de la phase SiO_2 vers la surface de la pastille pourrait être aussi un facteur important conduisant à la formation des phases binaires minoritaires telles que le LaGaO_3 sur la surface de la pastille. Certes, La discrimination de l'un des facteurs ou l'autre est délicate. En revanche, cette réactivité pourrait être favorisée dans le cas d'un dépôt de couche mince et par la suite conduira à la formation de l'unique phase de langasite.

4.3. Élaboration et Étude de la couche mince de langasite

4.3.1. Élaboration.

On prélève une quantité du sol obtenu en utilisant le protocole expérimental de synthèse décrit dans le paragraphe 5.1 ; on procède par la suite à une dilution de ce sol avec de l'éthanol absolu (rapport de volume de 10 fois). Un ensemble d'essais de dépôt par centrifugation «spin coating» a été réalisé afin d'optimiser les conditions de travail. Les conditions de dépôts optimaux sont rassemblées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres optimaux pour l'élaboration des couches minces de LGS.

Paramètre	Valeur
vitesse	1500 tours / minute
accélération	2500 tours / minute/seconde
Temps de dépôt	20 secondes
Nombre de gouttes	4
Volume	(20 μ l)
Nature du substrat	Silicium

Le cycle de traitement thermique utilisé est représenté sur la figure 20.

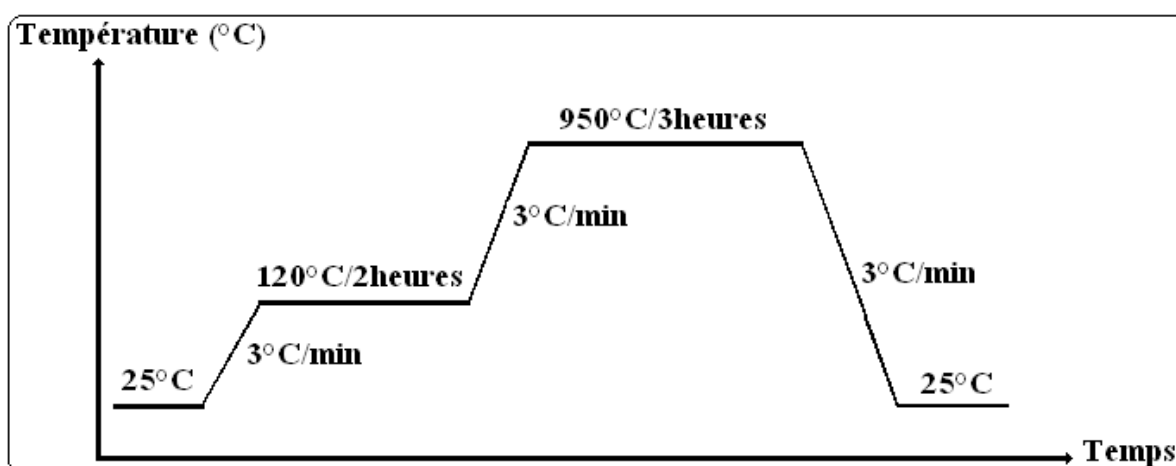


Figure 20 : Cycle thermique utilisé durant la synthèse de la couche mince de la langasite.

Le premier palier à 120°C durant 2 heures a pour objectif l'évaporation du solvant permettant la dilution du gel.

Le deuxième cycle à 950°C durant 3 heures permet la cristallisation de la phase langasite.

4.3.2. Caractérisation par (DRX)

Le diagramme a été obtenu dans un domaine angulaire de 12 à 68 degrés 2θ , avec un pas de 0,02 degrés 2θ et un temps de comptage de 26 secondes. (Figure 21).

L'analyse du diagramme de diffraction de rayons X de la couche mince élaborée par spin – Coating montre en plus des raies caractéristiques du substrat de Silicium, l'existence des seules raies caractéristiques de la Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) correspondant au fichiers standard JCPDS 72-2249. Aucune raie supplémentaire n'a été détectée par DRX.

En revanche, une atténuation anormale des intensités des raies de diffraction (111) et (201) est observée (dans le cas de la LGS poudre, les intensités sont plus élevées). En plus, certaines raies de diffraction de type (h00) sont plus intenses par rapport à celles d'une poudre non orientée, cet effet peut être expliqué en termes d'une orientation préférentielle partielle des micro - cristaux le long de la direction [100], cette orientation engendre des cristaux partiellement alignés le long de la direction [001] sur le plan de l'échantillon.

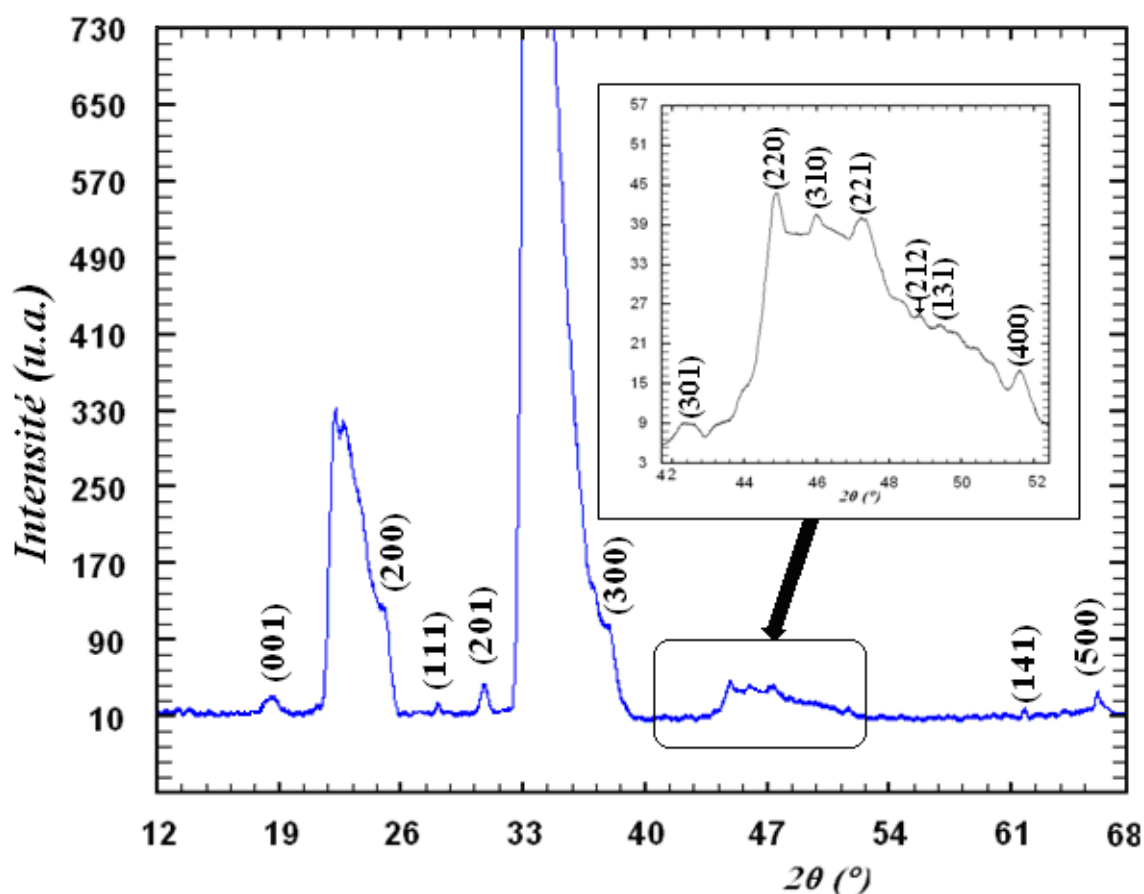


Figure 21 : Diagramme de diffraction de rayons X de la couche mince de la langasite élaborée par spin- Coating.

4.3.3. Analyses microstructurales

Microscopie électronique à balayage

Les couches minces synthétisées ont fait l'objet d'une caractérisation par microscopie électronique à balayage. Les figures 22 et 23 représentent des clichés d'une vue d'ensemble et d'une zone caractéristique du film.

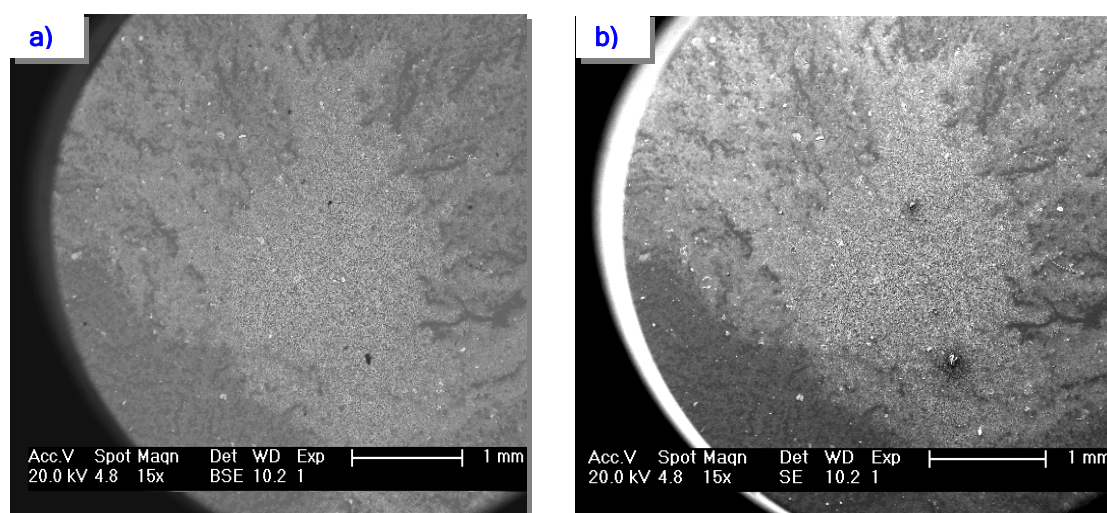


Figure 22 : Micrographe MEB de la couche mince de la LGS : vue d'ensemble (grandissement 15 fois), a) Vue en BSE, b) Vue en SE.

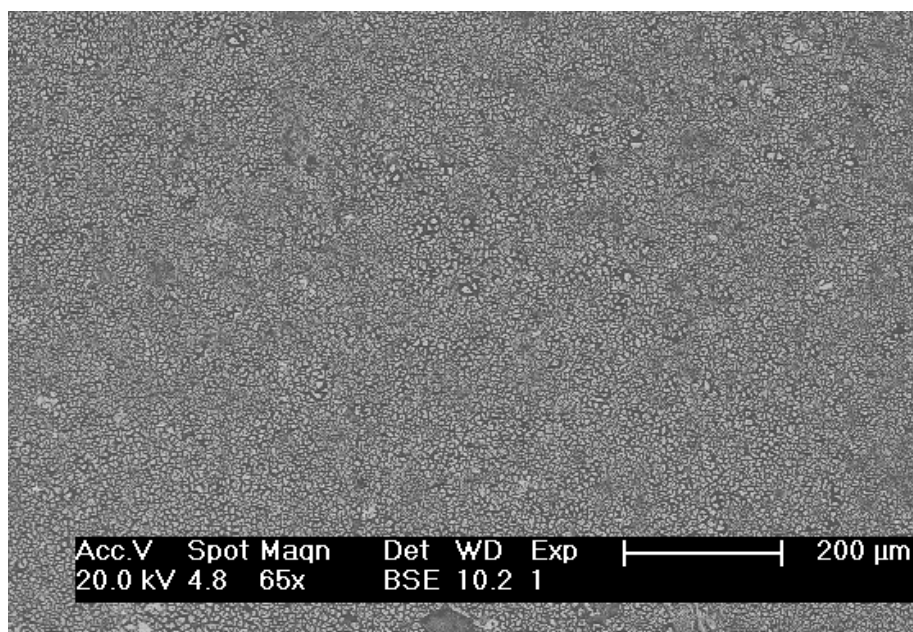


Figure 23 : Micrographe MEB de la couche mince de la LGS : vue en détail (grandissement 65 fois).

Une vue globale du film de la Langasite permet de voir que le dépôt est plan et que les grains sont uniformément distribués à travers la surface du substrat ; la figure 22 présente une vue d'ensemble avec deux modes d'images :

En mode SE : la formation de l'image est réalisée par des électrons secondaires, ce mode permet de visualiser essentiellement des informations topographiques.

En mode BSE : la formation de l'image est réalisée par des électrons rétrodiffusés.

La figure 23 montre un aspect très homogène des grains constituant le film. En effet, ces grains présentent une forme sphérique dont la taille varie de 1 à 6 μm , ils recouvrent la totalité du film chose qui prouve la bonne adhérence de la couche déposée.

Analyse X

Plusieurs analyses ont été réalisées dans le but de vérifier la composition chimique du film. En effet, ces analyses prouvent que la composition reste homogène tant à l'échelle ponctuelle (analyse locale) qu'à l'échelle globale. Ce résultat confirme la conclusion annoncée par la diffraction de rayons X, c'est-à-dire que le film est constitué uniquement de la phase (LGS) (Figure 24). La comparaison de la composition chimique de la couche mince de langasite élaborée a été comparée à celle d'un wafer industriel de langasite (Wafer commercial). Cette comparaison montre un très bon accord entre les deux compositions.

Le résultat de cette analyse est recensé dans le tableau 8.

Tableau 8 : Comparaison de la composition chimique du film de langasite élaboré (Spin- Coating) avec wafer industriel (Wafer commercial).

	LGS wafer (cristal)	LGS (couche mince élaborée par spin – coating)
Elément	Pourcentage atomique %	Pourcentage atomique %
Si (K)	17	19
La (L)	35	35
Ga (K)	48	46
Total	100	100

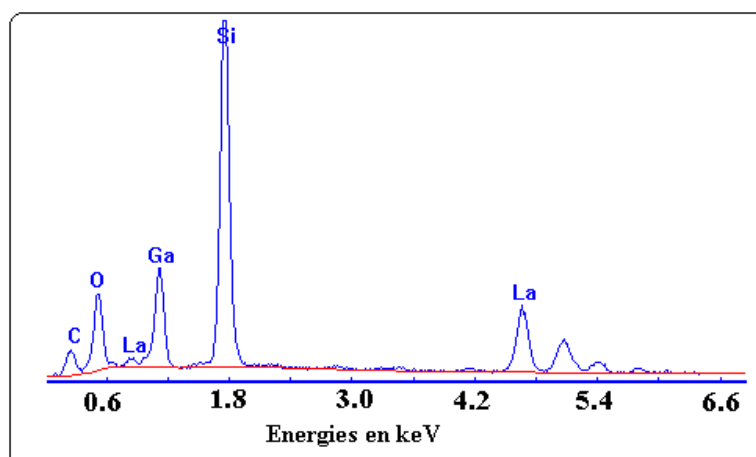


Figure 24 : Spectre EDX de la couche mince de la LGS.

4.4. Conclusion

La synthèse de la langasite sous forme polycristalline en utilisant la méthode sol- gel a conduit à la formation de la langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) comme phase majoritaire en plus de deux phases résiduelles (minoritaires) : le LaGaO_3 et le SiO_2 . La formation de ces deux phases peut être expliquée par le fait de la migration de la phase SiO_2 n'a pas eu lieu vers la surface de la pastille.

Cet effet n'a pas lieu dans le cas du dépôt d'une couche mince et par la suite favorise énormément la réactivité entre les composants qui conduisent à la formation de la langasite. Les paramètres optimaux de ce dépôt ont été mis en évidence. En effet, l'homogénéité et la bonne composition chimique de la couche mince de langasite ainsi élaborée par ce procédé sont d'un intérêt potentiel dans l'élaboration de films de langasite à basse température par rapport aux méthodes citées dans la littérature (température de l'ordre de 1450°C).

5. Élaboration et Étude du système double couche La_2O_3 /Langasite sur substrat de silicium

5.1. Double couche.

Dans cette partie on se propose de réaliser un premier système à deux couches. En fait, une couche mince de langasite a été déposée sur un substrat en silicium selon le protocole indiqué dans le paragraphe 4.4. Sur ce film on a ensuite déposé une couche mince de La_2O_3 selon la procédure décrite dans le chapitre IV, paragraphe 2.

L'élaboration d'un tel film multicouche présente l'avantage de combiner à la fois les propriétés catalytiques d'oxyde de lanthane vis-à-vis de l'humidité et de l'oxyde de carbone d'une part, et les propriétés piézoélectrique de la langasite pouvant servir dans des mécanismes de détection d'ondes acoustiques de surface et de volume d'autre part.

En effet, l'objectif à long terme de cette étude est d'élaborer un système multicouche. Le schéma simplifié du système est représenté sur la figure 25.

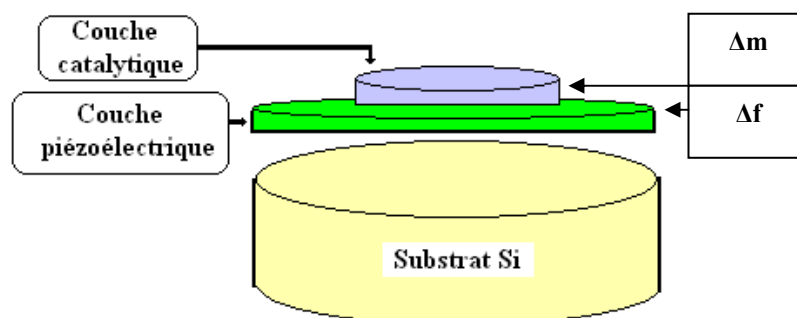


Figure 25 : Schéma simplifié du système multicouche Substrat Si/Langasite/La₂O₃.

5.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Le film ainsi synthétisé a fait l'objet d'une analyse par microscopie électronique à balayage. La figure 26 représente une vue d'ensemble ; on constate que le dépôt est relativement, réparti de manière uniforme à travers la surface du substrat. L'adhérence du dépôt au substrat est bonne. On remarque aussi la présence de quelques porosités qui peuvent être intéressantes pour la détection des gaz.

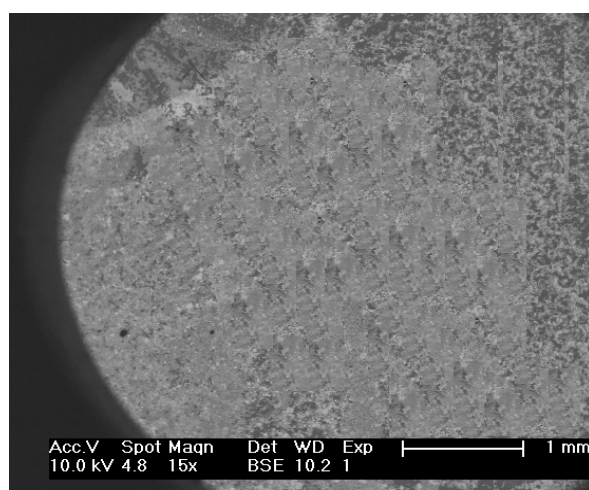


Figure 26 : Micrographe MEB de la couche mince de la LGS/La₂O₃ : vue d'ensemble (grandissement 15 fois, Vue en BSE).

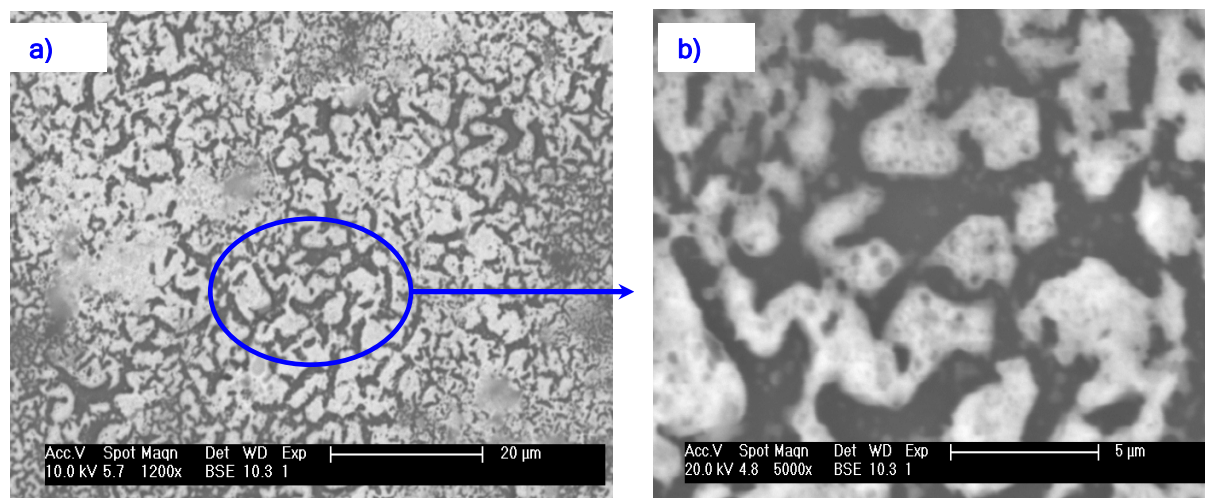


Figure 27: Micrographe MEB de la couche mince de la LGS/La₂O₃ : vue en détail a) grandissement 1200 fois, Vue en BSE, b) zoom d'une zone de la figure a) grandissement de 5000 fois, (mode BSE).

La figure 27 (a et b) est une vue en détail du film avec des grossissements plus forts (1200 fois et 5000 fois) où les porosités deviennent plus apparentes; les grains se rassemblent sous forme d'îlots de tailles très variables allant de 5 à 10 µm. Par une observation soignée à l'intérieur de ces pores on peut remarquer l'existence de petits grains de 1 à 2 µm de taille (Figure 27.b).

Sur l'image de la figure 27.b) une cartographie d'émission X (analyse « EDX mapping ») permet de visualiser les domaines d'existence de chacun des éléments La, Si et Ga sur la zone analysée. La figure concernant l'élément Si contient peu de zones sombres : ceci peut être expliqué par le fait que la nature du substrat est formée du silicium ; une présence marquée de l'élément lanthane est observée puisqu'on a réalisé un dépôt d'oxyde de lanthane sur le premier dépôt de langasite (figure 28).

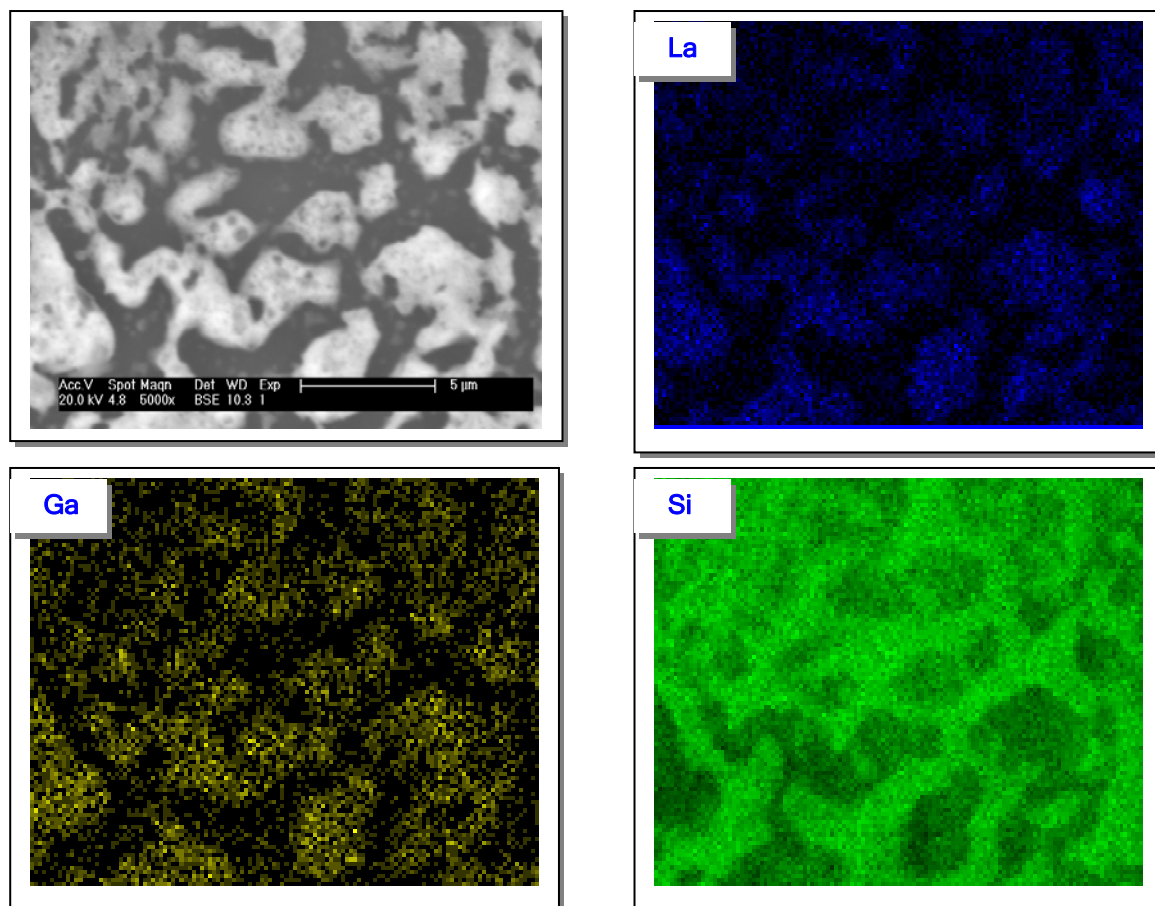


Figure 28 : Analyse iDAX- mapping des éléments Si, La et Ga, réalisée sur la zone représentée par l'image MEB (figure 28.b).

Une série d'analyses X a été entreprise dans le but de vérifier la composition des dépôts. Cette analyse a montré que les îlots de couleurs blanches sont formés essentiellement de langasite, tandis que les petits grains de couleur grisée et qui se logent à l'intérieur des pores sont formés d'oxyde de lanthane. Ceci prouve que le protocole expérimental adopté permet de réaliser un premier système multicouche (LGS/La₂O₃). Sur la figure 29 sont représentées les spectres EDX de la zone claire et des petits grains existant à l'intérieur des pores respectivement de la figure 27.b.

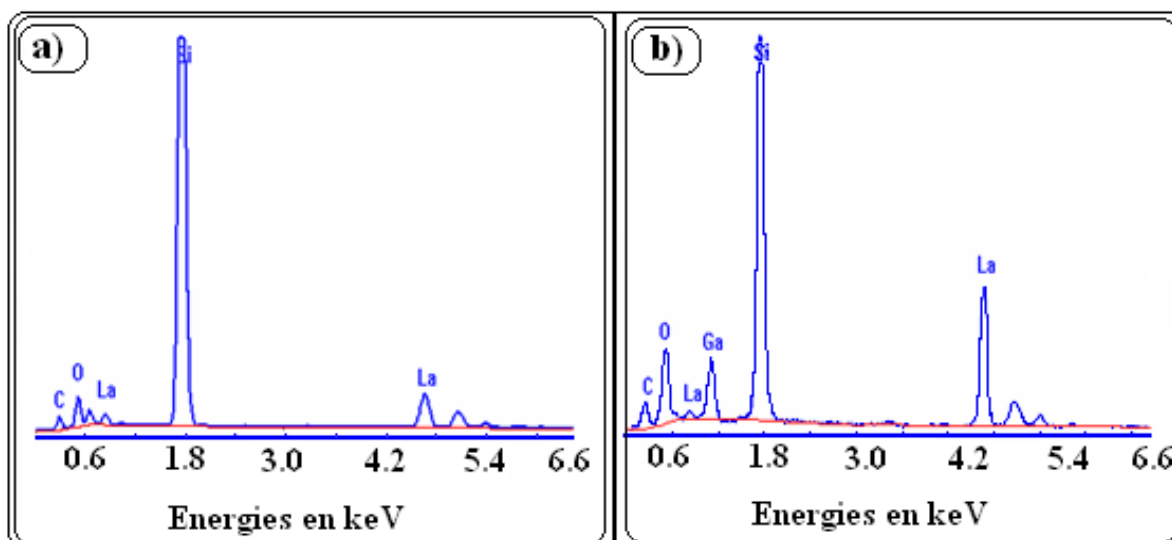


Figure 29 : Spectre EDX du système multicouche Langasite/La₂O₃ sur substrat de silicium. a) Analyse des grains gris à l'intérieur des pores, b) Analyse des îlots blancs.

Tableau 9 : La composition chimique des zones de la couche mince (figure 27.b).

	LGS (îlots de couleur blanche)	La ₂ O ₃ (Grains gris à l'intérieur des pores)
Élément	Pourcentage atomique %	Pourcentage atomique %
Si (K)	19	-
La (L)	33	100
Ga (K)	48	-
Total	100	100

6. Conclusion

Dans cette étude nous avons pu synthétiser la langasite polycristalline en adoptant deux voies : l'une par voie solide en deux étapes, à 1200°C, l'autre à partir d'une étape sol gel à 950°C. Cette dernière synthèse originale nous a permis de faire croître des couches minces de langasite à basse température (950°C/3heures) sur substrat de silicium. Les films obtenus sont homogènes et présentent une bonne adhérence ; l'existence d'une orientation préférentielle partielle au sein du dépôt laisse présager la réalisation de couches à propriétés piézoélectriques se rapprochant de celles d'un cristal ou d'un wafer.

En exploitant les résultats précédents, nous avons pu mettre au point un premier système multicouche langasite/ La₂O₃ déposées successivement sur un substrat en silicium. La couche d'oxyde de lanthane semble réagir partiellement, pour donner une distribution d'îlots catalytiques sur la langasite. Il reste toutefois à préciser les propriétés catalytiques et / ou piézoélectriques de tels systèmes.

Références.

- [1] H.Takeda, K.Shimamura, V.L.Chani, T.Fukuda, Journal of Crystal Growth 197 (**1999**) 204 – 209.
- [2] S.Uda, S.Q.Wang, N.Konishi, H.Inaba, J.Harada, Journal of Crystal and Growth 237 – 239 (**2002**) 707 – 713.
- [3] S.Qi-Wang, S.Uda, Journal of Crystal Growth 250 (**2003**) 463 – 470.
- [4] A.Douy, International Journal of Inorganic Materials 3 (**2001**) 699 -707.
- [5] J.Wang, J.Zhang, H.Kong, H.Zhang, S.Dong, X.Hu, Y.Liu, M.Jiang, Optical Materials (**2005**), en cours d'édition.
- [6] G.M.Kuzmicheva, E.N.Domoroschina, V.B.Rybakov, A.B.Dubovsky, E.A.Tyunina, Journal of Crystal Growth 275 (**2005**) 715 – 719.
- [7] T. Iwataki, H. Ohsato, K. Tanaka, H. Morikoshi, J. Sato, K. Kawasaki, Journal of the European Ceramic Society 21 (**2001**) 1409 – 1412.
- [8] C. Boudias, D. Monceau, Carine Crystallography 3.1, (**1989-1998**), 17, Rue du Moulin du Roy- 60300 SENLIS-France.
- [9] G.W. Lu, C.X. Li, W.C. Wang, Z.H. Wang, Z.M. Wang, D.R. Yuan, H.R. Xia, Phys. State. Sol. (b) 241 (**2004**) No.2, 439 – 446.
- [10] F. Ruiz, J.R. Martínez, J. G. Hernández, Journal of Molecular Structure 641 (**2002**) 243 – 250.
- [11] M. Nieminen, Inorganic Chemistry Publication Series, Helsinki University of Technology No.1 (**2001**).
- [12] A.A.Kharlamov, R. M. Almeida, J. Heo, Journal of Non-Crystalline Solids 202 (**1996**) 233 – 240.
- [13] H.Seh, Doctorat, Massachusetts Institute of Technology, London, United Kingdoms, (**2005**).
- [14] I.H.Jung, K.H.Auh, Materials Letters 41 (**1999**) 241 – 246.
- [15] H.Zhang, N.B.Singh, A.Berghmans, J.D.Adam, S.Tidrow, C.Fazi, Journal of Crystal Growth 234 (**2002**) 660 – 665.
- [16] C.Klemenz, Journal of Crystal Growth 237 – 239 (**2002**) 714 – 719.
- [17] A.Boltosi, S.Novaconi, R.Baies, M.Bartan, I.Grozescu, Moldavian Journal of the Physical Science, Vol.2, N 3-4 (**2003**) 389 – 392.
- [18] E.Abdellatif, thèse de l'université du Sud Toulon Var (**2005**)

Conclusion générale



Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la mise en œuvre de nouveaux matériaux pour capteurs de gaz, et tout particulièrement de systèmes associant une phase catalytique interagissant avec un gaz, et une phase piézoélectrique interagissant avec la phase catalytique.

Les matériaux catalytiques étudiés ont été le dioxyde de cérium nanostructuré, le cérate de baryum submicronique. Les synthèses par chimie douce ont permis de préparer des oxydes catalyseurs permettant la conversion du méthane CH_4 en CO_2 et H_2O . La spectroscopie infrarouge a permis de suivre ces propriétés catalytiques en fonction du temps, et d'aborder la maîtrise de la température d'usage dans le cadre de capteurs de gaz mais aussi de leur durabilité. Le cérate de baryum submicronique et la cérine nanométrique CeO_2 ainsi analysés interviennent tous deux dans la conversion de CH_4 , mais à des températures différentes : 200°C pour BaCeO_3 et 350°C pour CeO_2 . Des essais de dopage ont permis d'obtenir des échantillons à efficacités catalytiques variables. En réalité, lorsque la durée de vie du catalyseur semble être améliorée par le biais d'additifs (ou dopants), en fait leur efficacité diminue.

Les propriétés électriques des cérates de baryum avec additifs Nd_2O_3 ont été étudiées par spectrométrie d'impédance électrique. Un modèle prenant en compte un terme capacitif à exposant fractal « n » ($Z_{\text{CPE}} = 1/(jC\omega)^n$) a été utilisé pour interpréter les réponses électrique de ces matériaux. L'évolution du facteur fractal « n » est un indicateur renseignant sur l'homogénéité au sein de la structure des échantillons. Pour nos différents taux de dopage, ce facteur varie entre 0,8 et 1, à basse température, et tend vers des valeurs de l'ordre de 0,92 pour les températures supérieures à 500°C .

L'optimisation des conditions de synthèse des couches minces par centrifugation (spin coating) de La_2O_3 a montré l'effet de la température de recuit sur la formation des phases (oxyde de lanthane et/ou oxycarbonate de lanthane). Le procédé sol- gel utilisé présente l'avantage de conduire à des couches minces partiellement texturées, uniformes et de composition chimique homogène.

Une étude particulière a été réalisée sur le comportement de l'oxyde de lanthane vis-à-vis des gaz environnants. En effet, des variations électriques significatives ont été observées lors de la décomposition thermique de la phase hydroxycarbonate de lanthane $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z$; ceci permet de penser que ce type de système très réactif avec les gaz environnants pourrait être utilisé comme élément de détection sélectif des mélanges $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Ceci est d'un grand intérêt puisque la détection des différents gaz (CO , CH_4 , NO_x ,...) dans les environnements naturels se confronte à la présence de vapeur d'eau et de gaz carbonique. Le système $\{\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\text{-}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z\}$ pourrait donc être utilisé comme « adsorbeur - catalyseur », dans des systèmes de détection de mélanges de gaz capables d'interagir avec l'eau (vapeur), le gaz carbonique CO_2 et un alcane, par pilotage de la température locale du matériau.

- Nous avons enfin proposé plusieurs voies de synthèse de la langasite (LGS), composé piézoélectrique résistant à de hautes températures, mais dont la synthèse était difficile du fait de la fusion congruente de la langasite. L'une de ces voies utilise une étape sol gel permettant d'abaisser la température de synthèse, mais surtout de préparer des couches minces, obtenues à 950°C au lieu des 1200°C exigés dans la voie solide. Les films obtenus présentent une orientation préférentielle partielle, avec un axe cristallographique c (ou une direction $[001]$), aligné dans le plan du substrat. Cette caractéristique est d'un intérêt réel pour les applications piézoélectriques nécessitant une orientation des moments polaires.

Un premier système multicouche $\text{La}_2\text{O}_3/\text{LGS}$ a été élaboré via le procédé de centrifugation (spin-coating). L'intérêt d'un tel système résiderait dans la combinaison des propriétés catalytiques (en vue de la détection de gaz polluants) assurée à haute température (500 à 800°C) par l'oxyde de lanthane, et des propriétés piézoélectriques de la langasite jouant le rôle de résonateur permettant à des ondes acoustique de surface ou de volume de fonctionner à très haute température.

L'étude de la réponse électrique d'un tel système bicouche en présence de gaz type CH_4 reste à réaliser. Des études des réponses d'un tel système en fonction de la température et des pressions partielles des gaz variables doivent être entreprises, afin d'étudier l'efficacité et la durabilité de ce système, ainsi que son opportunité dans le cadre de systèmes miniaturisés.

Résumé

Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite.

Ces études ont pour objectif la mise en œuvre de bi-matériaux constitués d'une phase catalytique active vis-à-vis de divers gaz (méthane), et d'une phase ferroélectrique-piézoélectrique sensible aux modifications de la phase catalytique (ou absorbante). Les phases catalytiques de base sont le dioxyde de cérium CeO_2 et le cérate de baryum BaCeO_3 . Le système « oxyde de lanthane-hydroxycarbonate » $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{La}(\text{OH})_x (\text{CO}_3)_y$ a de même été étudié comme phase catalytique potentielle : son intérêt réside dans sa composition, variable en fonction de la température de travail. La phase piézoélectrique choisie est la langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ qui présente l'avantage de rester piézoélectrique au-dessus de 1000°C , et peut donc être utilisée dans des systèmes catalytiques à des températures élevées (600°C).

Dans une première partie nous présentons une étude bibliographique des enjeux environnementaux de la réalisation de nouveaux capteurs de gaz, notamment fonctionnant selon le principe de perturbation d'ondes acoustiques de surface. Une revue des travaux existants est développée. Les diverses techniques utilisées sont rassemblées dans un chapitre spécifique (méthodes de synthèses, diffraction de rayons X, spectroscopie infrarouge, microscopies électroniques, mesures électriques).

Les synthèses et caractérisations des phases (CeO_2 , BaCeO_3 , La_2O_3 ...) développées en tant que phases catalytiques optimisées sont détaillées dans une première étape. Certaines phases ont été obtenues sous des formes nanostructurées, performantes d'un point de vue conversion de CH_4 en CO_2 . Les comportements lors de décompositions thermiques de l'hydroxycarbonate de lanthane ont été étudiés par analyses thermiques, spectroscopie infrarouge et mesures d'impédances électriques.

La phase piézoélectrique $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (langasite) a été synthétisée selon diverses approches nouvelles (réaction solide, sol-gel) : la synthèse est difficile, car, selon divers auteurs, ce composé est caractérisé par une fusion incongruente. La phase polycristalline obtenue après divers cycles thermiques atteint en fait une haute pureté apparente. La vérification de la qualité cristalline a été réalisée par un affinement structural (Rietveld) qui a permis de confirmer la qualité de la phase obtenue. Les coordonnées atomiques affinées à partir de diagrammes de diffraction de rayons X sont très proches de celles figurant dans la littérature pour un monocristal. Des études par spectroscopie IRTF et mesures électriques ont de même été réalisées.

Enfin des couches minces de langasite, de lanthane et d'oxycarbonate de lanthane ont été obtenues à partir de voies sol-gel suivies de dépôt par spin-coating (et cela pour la première fois). Des bicouches langasite/lanthane sur substrat silicium ont été obtenues avec une bonne cohésion d'ensemble. Ces premières bicouches feront l'objet d'études ultérieures approfondies.

Abstract

The present study deals with catalytic and piezoelectric materials in form of nanopowders or nanostructured thin films to be involved in gas sensor applications. The catalytic phases were first based on cerium dioxide and barium cerate phases. These phases were elaborated from sol gel routes and characterized by X-ray diffraction, Scanning electron microscopy and FTIR spectroscopy. Using home made device, catalytic conversion of methane into CO_2 was performed: the conversion rate was determined from FTIR analyses of emitted gases.

Lanthanum oxide and hydrated and carbonated oxide phases including hydroxycarbonate and oxycarbonate of lanthanum were elaborated and characterized: thermal decomposition was studied from thermal analyses, impedance spectrometry and FTIR spectroscopy in the temperature range 50° to 700°C .

Langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS) was chosen as being a performing piezoelectric phase, having high electromechanical coupling and high temperature piezoelectric properties, allowing its coupling with a catalytic phase working at high temperature (up to 600°C).

Polycrystalline langasite was elaborated via a specific solid state reaction process, and thin films were obtained via sol gel route associated with spin coating deposition process. Finally lanthanum films were deposited on these LGS films to deliver bilayers La_2O_3 –LGS. These bilayers might be involved in acoustic wave devices.