



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



**Faculté des Sciences de la Matière**

*Département de Physique*

## **Mémoire**

*Présenté par :*

*Mlle. Hadjar-kherfane Asma*

*Pour obtenir le diplôme de*

## **Master**

*Filière : Physique*

*Technologie et Physique des Couches Minces Nano structurées*

*Sujet :*

# **Elaboration et Caractérisation des Films Minces de Dioxyde de Cobalt non Dopés et Dopé par Voie Sol-gel**

Soutenu le : 22 juin 2017

Devant le jury :

• M. YANALLAH Khelifa	Pr	Président
• M. KADARI Ahmed	MCA	Examineur
• M. BENRABAH Bedhiaf	MCA	Encadreur
• M. BENHEBAL Hadj	MCA	Co-encadreur

# Dédicace



**JE DÉDIE CE MÉMOIRE À MES CHERS PARENTS POUR  
LEURS PATIENCES, LEUR AMOUR, LEUR SOUTIEN ET  
LEURS ENCOURAGEMENTS**

**À MES SŒURS : BAHIA, RATIBA ET NAILA**

**À MON FRÈRE : MOHAMED ET MON NEUVE ANNOUSSA**

**À TOUTE MA FAMILLE**

**À TOUS MES AMIS**

**VOUS RESTEREZ TOUJOURS DANS MON CŒUR**

**À TOUS CEUX ET CELLES QUI M'ONT AIDÉ ET  
ENCOURAGÉ POUR TOUS LES BONS MOMENTS PASSÉS  
ENSEMBLE QUI ONT RENDU CE MÉMOIRE TELLEMENT  
PLUS AGRÉABLE.**

# *Remerciements*

Avant tout, je remercie Dieu tout puissant qui m'a donné la force et la foi et de m'avoir permis d'arriver à ce stade-là.

Je souhaiterais tout d'abord remercier et exprimer toute ma gratitude à mon encadreur **Monsieur B.Benrabah**, je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance pour sa disponibilité et ses conseils toujours avisés, ainsi que pour sa haute compétence.

Je suis très reconnaissant également mon co-encadreur **Monsieur H.Benhebal**, pour ses interventions précieuses et ses conseils.

Je voudrais remercier également Monsieur **le Professeur K.YANALLAH** enseignant à la Faculté des Sciences de la Matière - Université Ibn Khaldoun de Tiaret pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.

On remercie Monsieur **A. KADARI** qui a accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur et qui a pris la peine de lire ce travail avec attention.

Mes remerciements les plus chaleureux vont également : à toutes les personnes du laboratoire de Génie physique en particulier : **Mlle BENZEROUK KHADJIDJA, Mr AMMARI Abdelkader et Mr KHAROUBI Abdelmalek.**

Je voudrais adresser mes remerciements à mes parents, à mes familles, qui m'ont aidé, soutenu et encouragé de près.

## Résumé :

Le procédé sol-gel est apparu comme une technique de choix pour la préparation des céramiques depuis une dizaine d'années. Cette méthode est un procédé de synthèse chimique de matériaux par voie douce. Par rapport aux techniques conventionnelles, cette méthode se réalise à basse température, en phase liquide (assurant une bonne homogénéité) et conduit à des matériaux de grande pureté.

L'oxyde de cobalt est un composé chimique de formule  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Il s'agit d'un solide noir stable à température ambiante, cristallisé dans la structure spinelle cubique. L'oxyde de cobalt est généralement un semi-conducteur avec des bandes interdites de 2,06 eV et 1,45 eV

L'objectif de ce travail porte sur la caractérisation des matériaux à base d'oxyde de cobalt non dopé et dopé nickel, élaborés par procédé sol-gel, en utilisant la technique dip-coating, après un Traitement thermique. Les échantillons ainsi obtenus ont été caractérisés pour étudier l'effet du dopage par le cobalt sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

---

**Mots clés : Dopage en nickel, Gap optique, Impédance complexe, Dip-coating**

---

### خلاصة

برزت عملية سول-جل كأسلوب لإعداد السيراميك لمدة عشر سنوات. هذا الأسلوب هو أسلوب التركيب الكيميائي

عن طريق مواد لينة. وبالمقارنة مع التقنيات التقليدية، وهذه الطريقة

نفذت في درجة حرارة منخفضة في الطور السائل (ضمان التجانس الجيد) ويؤدي إلى مواد عالية النقاء

وهو مستقر سوداء صلبة في درجة حرارة الغرفة، تبلورت من  $\text{Co}_3\text{O}_4$  أكسيد الكوبالت هو مركب كيميائي من صيغة

عموما هو أشباه الموصلات مع فجوة الحزمة من 1.45 و 2.06 إلكترون فولت  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . هيكل الإسبنيل مكعب

والهدف من هذا العمل يتعلق توصيف المواد التي تقوم نترات الكوبالت والنيكل نترات بطريقة سول-جل أعدت تقنية

تراجع طلاء، بعد المعالجة الحرارية. وتميزت العينات التي تم الحصول عليها وبالتالي إلى دراسة تأثير المنشطات من

الكوبالت على الخصائص البصرية والكهربائية

---

كلمات المفتاحية: التطعيم بالنيكل، طاقة النطاق الممنوع، طريقة الغمر المطياف الاهليجي

---



## Liste des figures

Figure I.1 : Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches mince .....	4
Figure I.2 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie sol-gel .....	7
Figure. I.3 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.....	10
Figure. I.4 : Verre de vitre avec un revêtement sol-gel poreux anti-réflexion en bas et sans revêtement en haut .....	12
Figure I.5 : Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt ( $\omega$ représente la vitesse de rotation du substrat) .....	13
Figure I.6 : Les différentes étapes de l'obtention d'un dépôt lors du dip-coating .....	14
Figure I.7 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces .....	15
Figure I.8 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage. ....	16
Figure. II.1 : l'oxyde de cobalt .....	21
Figure. II.2 : Représentations de la structure spinelle adoptée par la phase $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	23
Figure. II.3 : Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur.....	25
Figure. II. 4 : Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur .....	26
Figure. II .5 : Absorption d'un photon dans un matériau semi conducteur: Structure de bande à gap direct (a) et indirect (b).....	27
Figure. II .6 : front d'absorption optique dans le cas de se semi-conducteur a gap direct et absorption conducteur indirect .....	28
Figure. II.7 : Absorbance de $\text{Co}_3\text{O}_4$ sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infrarouge.....	29
Figure. II.8 : Valeurs de gap de $\text{Co}_3\text{O}_4$ sous forme de films obtenues par les intersections des extrapolations linéaires de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des abscisses ( $h\nu$ ).....	29
Figure III.1: Procédure de préparation des couches minces d'Oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) non dopé et dopé nitrate de nickel par Sol Gel dip Coating .....	34
Figure.III.2 : Etapes suivies pour préparer la solution a déposé.....	36
Figure III.3: Substrats verre utilisées .....	38
Figure.III.4 : Nettoyage des substrats.....	38

## Liste des figures

---

Figure III.5: Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de trempage .....	39
Figure III.6 : Photographie (a), Représentation schématique (b) du spectrophotomètre UV- Visible ....	40
Figure III.7 :Spectroscopie infrarouge .....	41
Figure III.8 : Principe de la diffraction des rayons X .....	42
Figure III.9 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X .....	43
FigureIII.10 : Représentation de Nyquis.....	45
Figure IV.1 : Spectre de diffractogramme des poudre de $\text{Co}_3\text{O}_4$ non dopée et dopées Ni (3%, 5% et 7%) après calcination à 600°C pendant 1 heure.....	47
Figure IV.2 : Spectres de transmission des films d'oxyde du cobalt $\text{Co}_3\text{O}_4$ multi couches (1C, 2C, 3C) recuit à 450 °C. ....	50
Figure IV.3 : Spectres de transmission des films d'oxyde du cobalt $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopé3 %multi couches (1C, 2C, 3C) recuit à 450 °C. ....	51
Figure IV.4 : Spectres de transmission des films d'oxyde du cobalt $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopé 5% multi couche (1C, 2C, 3C) recuit à 450 °C. ....	51
Figure IV.5 : Spectres de transmission des films d'oxyde du cobalt $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopé 7%multi couches (1C, 2C, 3C) recuit à 450 °C. ....	52
Figure IV.6 : Spectres de transmission des films d'oxyde du cobalt $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopé 3% - 1 couche à différents températures de recuit .....	52
Figure IV.7 : Spectres de transmission des films de $\text{Co}_3\text{O}_4$ pourDifférents taux de dopage en Ni.....	53
Figure IV.8 : Représentation schématique de la structure de bande de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	54
Figure IV.9 : Spectres de transmission des films de $\text{Co}_3\text{O}_4$ pourDifférents taux de dopage en Ni .....	55
Figure IV.10 : Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage.....	57
Figure IV.11 : Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de taux de dopage des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ non dopée et dopées 3%,5%,7% et 9% en nickel pour (Eg1) .....	59
Figure IV.12 : Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de taux de dopage des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ non dopé et dopé 3%,5%,7% et 9% en nickel pour (Eg2) .....	59
Figure IV.13 : Les spectres de transmission infrarouge d'oxyde de cobalt non dopé et dopé 3%, 5%, 7%, 9%, en Nickel.....	60

## Liste des figures

---

Figure IV.14: Les spectres de transmission infrarouge d'oxyde de cobalt dopé 7% représente les nombres d'onde de chaque pic. ....	61
Figure IV.15 : Les spectres d'impédance des couches minces d'oxyde de cobalt non dopé et dopé 3%, 5%, 7%, 9%, en Nickel .....	62
Figure IV.16 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction de taux de dopage .....	63
Figure IV.17: les spectres d'impédance des couches minces d'oxyde de cobalt non dopé en fonction du nombre de couches recuites à 450°C. ....	64
Figure IV.18 : Variation de la résistance et de la capacité d'oxyde de Cobalt non dopé en fonction du nombre de couches (1 couche, 2 couches et 3 couches).....	66
Figure IV.19 : les spectres d'impédance des couches minces d'oxyde de cobalt non dopé en fonction de la température pour une couche. ....	67
Figure IV.20 : Variation de la résistance et de la capacité des couches minces d'oxyde de Cobalt non dopé en fonction de la température de recuit (400°C, 450°C et 500°C). ....	67
Figure IV.21: Les spectres d'impédance des couches minces d'oxyde de cobalt dopé 3% en nickel en fonction de la température. ....	68
Figure IV.22 : Variation de la résistance et de la capacité des couches minces d'oxyde de Cobalt dopé 3% nickel en fonction de la température de recuit (400°C, 450°C et 500°C).....	69

## Liste des figures

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1</b> : Données cristallographiques de $\text{Co}_3\text{O}_4$ à température ambiante.....	22
<b>Tableau III.1</b> Calcul des quantités de Nickel pour différent dopage.....	37
<b>Tableau IV.1</b> : Paramètres structuraux des poudres $\text{Co}_3\text{O}_4$ pures et dopées Ni .....	49
<b>Tableau IV.2</b> : Gap optique des films $\text{Co}_3\text{O}_4$ pur et dopé Ni.....	56
<b>Tableau IV.3</b> : Valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de taux de dopage en nickel.....	58
<b>Tableau IV.5</b> : Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction de taux de dopage.....	63
<b>Tableau IV.6</b> : Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de cobalt .....	65
<b>Tableau IV.7</b> : Variation de la résistance et la capacité.....	67
des couches minces d'oxyde de cobalt.....	67
<b>Tableau IV.8</b> : Variation de la capacité des couches mince d'oxyde de cobalt.....	68

## Liste des symboles

$m$  : Masse de solvant évaporé par unité de volume

$m_o$  : Masse initiale de solvant.

$\gamma_{lv}$  : Tension de surface liquide / vapeur

$\rho$  : Masse volumique et  $g$  : la gravite.

$\theta$  : Angle de mouillage

$\gamma$  : Tension superficielle du sol

$r$  : Rayon des pores

$C_p$  : Forces capillaires

$E_g$  : Gap optique (eV)

$\lambda$  : Longueur d'onde minimale nécessaire pour permettre la transition de l'électron

$\alpha$  : Coefficient d'absorption

$E$ : Energie des photons (eV)

$M$ : Masse molaire

$V$  : Volume ( $\text{mm}^3$ )

$C$  : Concentration de la solution

$d_{hkl}$  : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié. Également appelé demi-angle de déviation en géométrie dite  $\theta$ - $2\theta$  ou diffraction symétrique).

$n$  : Ordre de la réflexion.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X. du même ordre de grandeur que les distances sondées.

## LISTE DES SYMBOLES

---

$|Z|$ : Module de l'impédance

$Z(w)$  : Impédance ( $\Omega$ )

$\Delta E(w)$ : Perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$

$\Delta I(w)$  : Réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$

$\emptyset$ : Déphasage

$Z_j$  : Partie imaginaire

$Z_r$  : Partie réelle

$\sigma$ : Conductivité du film ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>.

$R$  : Résistance (ohm).

$L$  : Hauteur de l'électrode (cm).

$D$  : Epaisseur du film (nm).

$w$  : Distance les deux électrodes (cm) (dans notre cas égal à 2 mm)

$S$  : Section du conducteur (cm<sup>2</sup>)

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

$n$  : Indice de réfraction des couches minces poreuses

$f_{\max}$  : Fréquence maximale (KHz)

---

## TABLE DES MATIERES

Introduction générale ..... 1

### Chapitre I

#### Procédé sol-gel

Introduction ..... 3

I.1.Généralités des couches minces ..... 3

I.2.Les différentes techniques de dépôt des couches minces..... 4

I.3.La technique Sol – Gel ..... 5

    I.3.1.définition..... 5

    I.3.2.Historique ..... 5

    I.3.3.Principe du procédé sol-gel ..... 5

        I.3.3 .1.Le précurseur ..... 7

        I.3.3.2.La synthèse du « sol »..... 8

        I.3.3.3.La formation du « gel » ..... 8

        I.3.3.4.Le séchage ..... 8

    I.3.4. la transition sol– gel..... 9

    I.3.5. Paramètres influant sur les cinétiques de réaction..... 10

    I.3.6.Couches minces ..... 11

    I.3.7.Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel ..... 12

    I.3.8.Le séchage et le recuit des couches minces ..... 15

    I.3.9. Les avantages et inconvenantes ..... 17

I.4.Conclusion ..... 19

### Chapitre II

#### Les propriétés physico-chimique dioxyde de cobalt $\text{Co}_3\text{O}_4$

Introduction ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II.1.définition d'oxyde de cobalt ..... **Erreur ! Signet non défini.**

II.2.Propriétés ..... **Erreur ! Signet non défini.**

    II.2.1.Structure cristalline ..... **Erreur ! Signet non défini.**

    II.2.2.Magnétisme et conduction électrique ..... **Erreur ! Signet non défini.**

# Table des matières

---

II.2.2.1.Définition d'un semi-conducteur .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.2.3.Propriétés optoélectroniques .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.conclusion.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

## Chapitre III

### Elaboration des films minces d'oxyde de cobalt en utilisant la technique Dip-coating

Introduction.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III. 1.Elaboration des couches minces d'oxyde de cobalt par la technique Sol Gel dip - Coating.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.1. Préparation chimique des solutions pour obtenir les liquides (Sol)	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.1.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions ...	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.1.2.Préparation des solutions.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.2.Préparation des substrats .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.3.Dépôt des couches minces par dip-coating .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.4.Recuit des couches minces.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2. Techniques expérimentales de caractérisation.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.1. Caractérisations optiques.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.1.1.Spectrophotométrie UV-Visible .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.1.2: Spectrophotométrie infrarouge .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.2. Caractérisation structurale.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.2.1.Diffraction des rayons X (DRX) .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.3. Caractérisation électriques .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.3.1.Spectroscopie d'impédance complexe.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3.conclusion :.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

## Chapitre IV

### Résultats et discussions

Introduction.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
-------------------	------------------------------------

# Table des matières

---

IV.1. Etude structurales .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.2. Etude optique .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.2.1. Analyse par Spectroscopie UV-Visible .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.2.1.1. Influence du nombre de couche .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.2.1.2. Influence de la température .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.2.1.3. Influence du dopage .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.3. Etude électrique .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.3.1. spectroscopie d'impédance complexe .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.3.1.1 Effet du dopage .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.3.1.3 Effet de la température de recuit .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.4. Conclusion .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Conclusion générale .....	70

### Introduction Générale

La communauté scientifique définit un film mince comme une couche ayant une épaisseur allant de quelques fractions de nanomètres à quelques micromètres. La technologie des couches minces constitue un élément clé dans le développement des nouveaux matériaux caractérisés par des propriétés inaccessibles et différentes de celles du matériau massif.

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

L'oxyde de cobalt est un matériau bon marché non toxique et a une grande stabilité chimique et mécanique. De plus, l'oxyde de cobalt possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications diverses, et notamment la photocatalyse, les capteurs de gaz, les revêtements antireflets, les guides d'ondes optiques.

Parmi les différents procédés d'élaboration de couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , le choix s'est porté sur le procédé sol-gel qui est largement utilisé actuellement vu les nombreux avantages qu'il peut offrir. Le Laboratoire de génie physique de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret est équipé d'un dispositif (Dip-Coating) qui permet d'élaborer les films minces  $\text{Co}_3\text{O}_4$  objet de cette étude.

## INTRODUCTION GENERALE

---

Dans notre travail expérimental on va utiliser une méthode appelée dip-coating, qui permet de déposer un film mince du sol sur substrat de pyrex, avant que la gélification n'ait lieu. Après un ou plusieurs traitements thermiques, le film densifié constitue un guide d'onde optique. On peut, en adoptant le traitement thermique, déposer de nombreuses couches et d'obtenir des guides d'épaisseurs importantes. Ce mémoire comporte quatre chapitres :

\* Le premier chapitre présente les mécanismes mis en jeu dans le procédé sol gel.

\* Dans le second chapitre, nous présentons les propriétés physico-chimiques d'oxyde de cobalt.

\* Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration des couches minces d'oxyde de cobalt.

\* Enfin, le quatrième chapitre sera consacré aux techniques de caractérisation, ainsi que les résultats obtenus et leurs discussions.

## Introduction

Il existe de nombreuses voies d'élaboration des couches minces que l'on peut classer en voies physiques et voies chimiques. Les différentes techniques de dépôt des couches minces sont des méthodes d'évaporation, la pulvérisation et le processus sol gel.

Ce dernier est reconnu comme étant l'une des méthodes d'élaboration des couches minces les plus simples et parmi les performantes en terme de qualités de couche et de son moindre cout de revient.

### I.1.Généralités des couches minces

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètre. C'est cette quasi-bi dimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Cette caractéristique entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. Le support (substrat) influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mises en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères [1].

## I.2. Les différentes techniques de dépôt des couches minces

Il existe de nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques. Les méthodes chimiques se scindent en deux avec les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur. Pour les méthodes physiques, on retrouve les techniques de dépôts classiques comme la pulvérisation sous toutes ses formes, l'évaporation, l'ablation laser. La figure I.1 résumé le classement de toutes ces méthodes

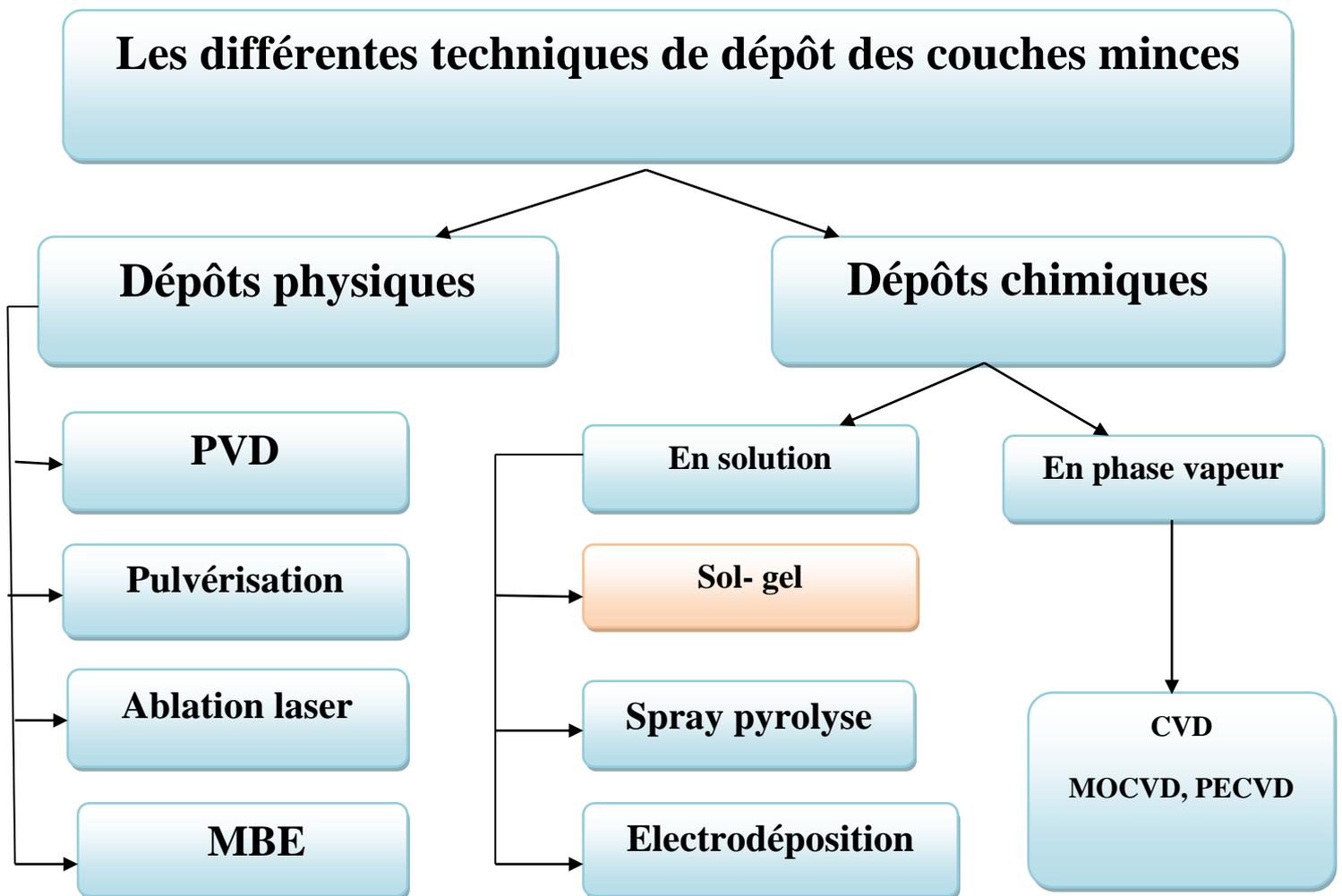


Figure I.1 : Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches minces [1].

### I.3.La technique Sol – gel

#### I.3.1.Définition

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites [2].

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

#### I.3.2.Historique

La fusion de ces matières premières à haute température (1300 à 1500 °C) est connue et pratiquée depuis l'antiquité. Elle permet d'obtenir l'homogénéité à l'échelle moléculaire grâce au liquide obtenu. Les fondants (soude, potasse...) qui présentent une grande affinité chimique pour la silice (avec formation de silicates) abaissent la viscosité du verre liquide et en facilitent l'élaboration. La chaux, la magnésie, l'alumine assurent au verre normal sa stabilité chimique [3].

Le premier brevet **Sol-gel** date de 1939.

En associant des matériaux organiques et inorganiques, la synthèse sol-gel ouvre un champ nouveau dans le domaine des matériaux vitreux. Elle a déjà trouvé de nombreuses applications expérimentales et industrielles.

### I.3.3.Principe du procédé sol-gel

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé «chimie douce», correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » vers un état colloïdal appelé «gel». Le gel est le résultat d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement.

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées (figure I. 2):

(a) Une application déjà un peu ancienne, mais importante, du procédé sol - gel est la fabrication et l'enrobage de fibres de verre, pour réaliser par exemple des fibres optiques. Des xérogels peuvent être étirés sur des fibres, sous forme de dépôts : la fibre est simplement tirée lentement hors du sol, et la gélification se produit simultanément avec l'évaporation du solvant.

(b) Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents:

Verres, céramiques, métaux, polymères.

Lors de l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface pour former des films de xérogels en couches minces (par exemples en utilisant les techniques de spin-coating ou dip-coating).

(c) L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau.

(d), (f) Le gel peut être séché dans des conditions douces. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel.

La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

(e) Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel n'ayant subi aucune densification : c'est un aérogel [1-3].

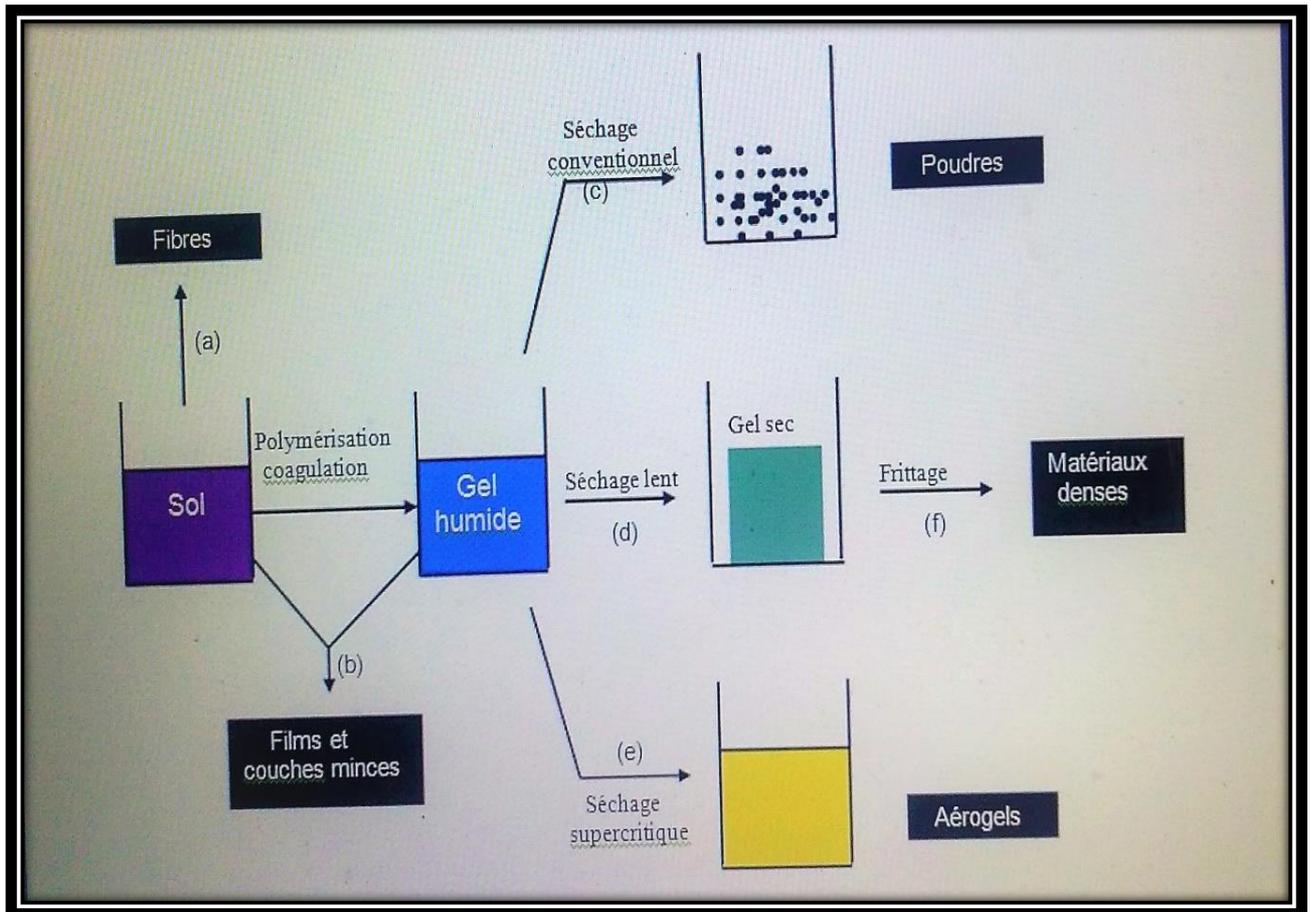


Figure I.2 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie sol-gel.

### I.3.3 .1.Le précurseur

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

Il existe deux voies de synthèse sol-gel :

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

► **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

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

La réaction Sol-Gel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « gel » [4].

### I.3.3.2. La synthèse du « sol »

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel » [5].

### I.3.3.3. La formation du « gel »

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou **hydrogel**, si c'est de l'alcool on parle d'**alcogel** [4-5].

### I.3.3.4. Le séchage

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

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

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

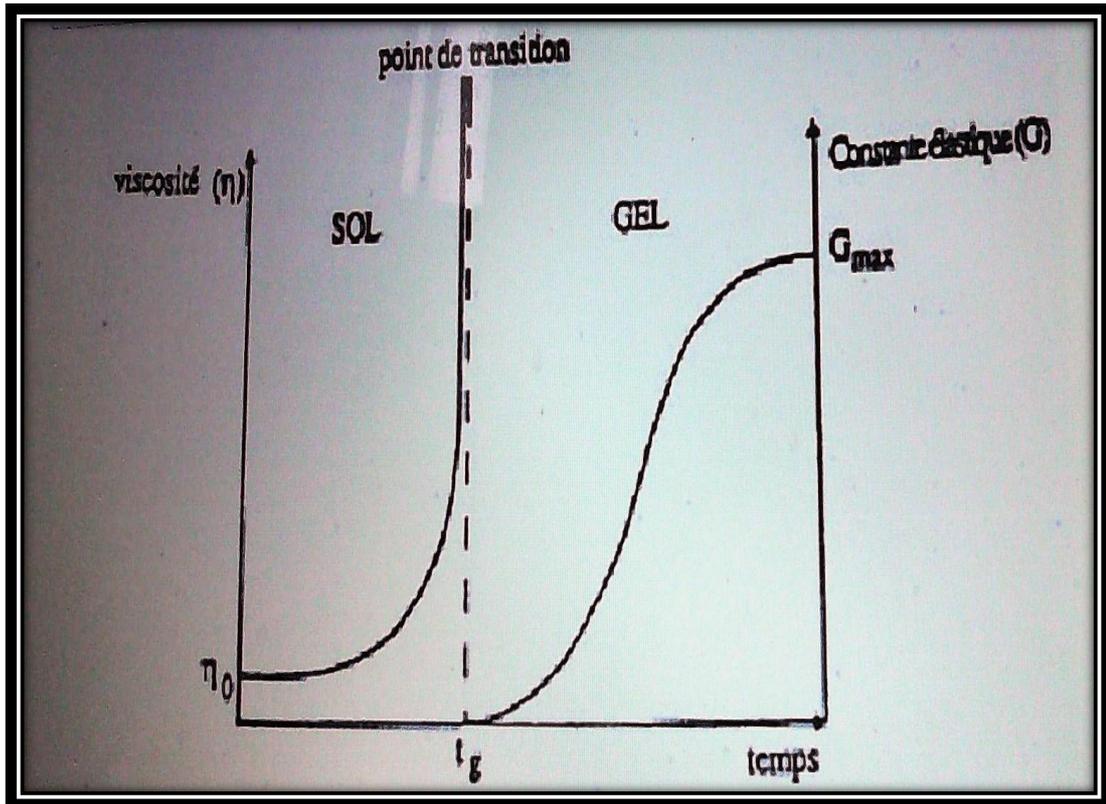
À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes. Dans le cas d'un séchage supercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas d'un

séchage classique, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité très importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent, finalement, à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « xérogel » [1-5].

### I.3.4. La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une 0dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel» continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [1,6].

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure, en fonction du temps: à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se fait par l'évaporation.



**Figure. I.3 :** Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte

### I.3.5. Paramètres influant sur les cinétiques de réaction

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs [1-7].

- **La température** : c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

- **Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration** : ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.
- **Le solvant**: les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand  $-OR$  de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.
- **Le pH du sol (choix du catalyseur)** : étant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes  $OR$  par  $OH^-$  (hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal  $M$  électro-négatif, privilégie la formation de liaison  $M-O-M$  (condensation).

### I.3.6. Couches minces

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ces principaux avantages sont la simplicité, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multicouches.

Les principales applications des revêtements sol-gel ont pour objet la modification des propriétés optiques : coloration, antireflet, absorption des UV, pouvoir réfléchissant, contraste des écrans cathodiques. La tendance actuelle pour créer de nouveaux produits verriers, avec de nouvelles fonctionnalités, et de modifier la surface du verre par un dépôt plutôt que de changer sa composition. Le procédé sol-gel permet de réaliser des films colorés transparents ou opalescents qui trouvent des applications dans les lampes halogènes, les verres automobiles ou encore les bouteilles.



**Figure. I.4 :** Verre de vitre avec un revêtement sol-gel poreux anti-réflexion en bases revêtement en haut

### **I.3.7. Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel**

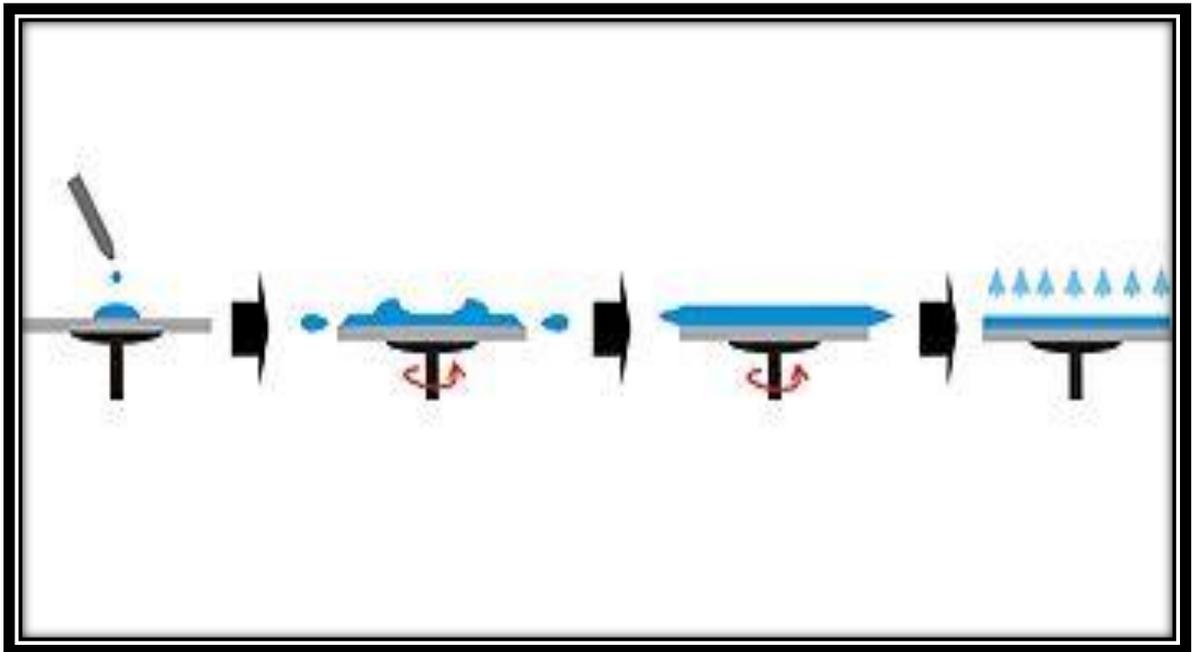
Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes présentées ci-dessous sont les plus souvent utilisées [8-9].

#### **I.3.7.1. Centrifugation ou spin-coating**

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du  $\text{cm}^2$ . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, phases schématisées sur la figure ci-dessous.

- 1) Le dépôt de la solution.
- 2) Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.

- 3) La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- 4) L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé



**Figure I.5 :** Dépôt des couches minces par centrifugation : les quatre étapes de dépôt

( $\omega$  représente la vitesse de rotation du substrat)

### L'épaisseur des couches

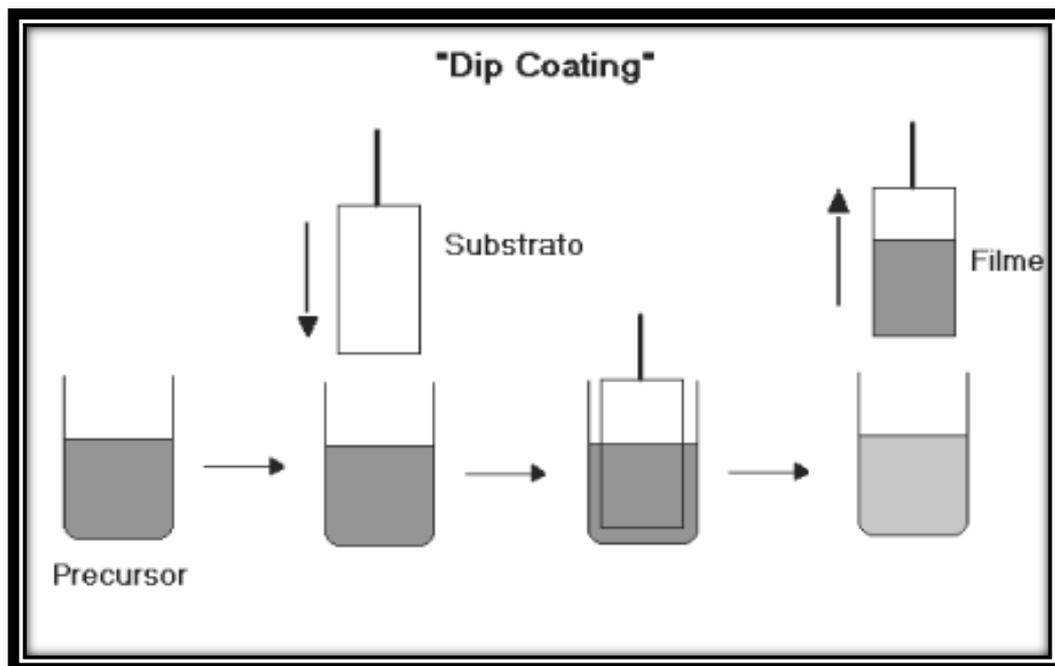
Meyerhofer [10] décrit la dépendance entre l'épaisseur finale de la couche ( $e$ ) avec la vitesse angulaire de rotation ( $\omega$ ), la viscosité ( $\eta$ ) et la vitesse d'évaporation du solvant ( $r$ ):

$$e = (1 - m_0/m) (3 \eta r / 2 m_0 \omega^2)^{1/3} \quad (\text{I.1})$$

Avec  $m$ , la masse de solvant évaporé par unité de volume et  $m_0$ , la masse initiale de solvant.

### I.3.7.2. Trempage–tirage ou dip-coating

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. (Figure I.6) Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.



**Figure I.6 :** Les différentes étapes de l'obtention d'un dépôt lors du dip-coating

#### L'épaisseur des couches

Il est possible, d'après la loi de Landau et Levich [11] de prévoir l'épaisseur des dépôts (  $e$  ) en fonction, en particulier, de la viscosité du milieu ( $\eta$ ) et de la vitesse de retrait

du substrat ( $v$ ) :

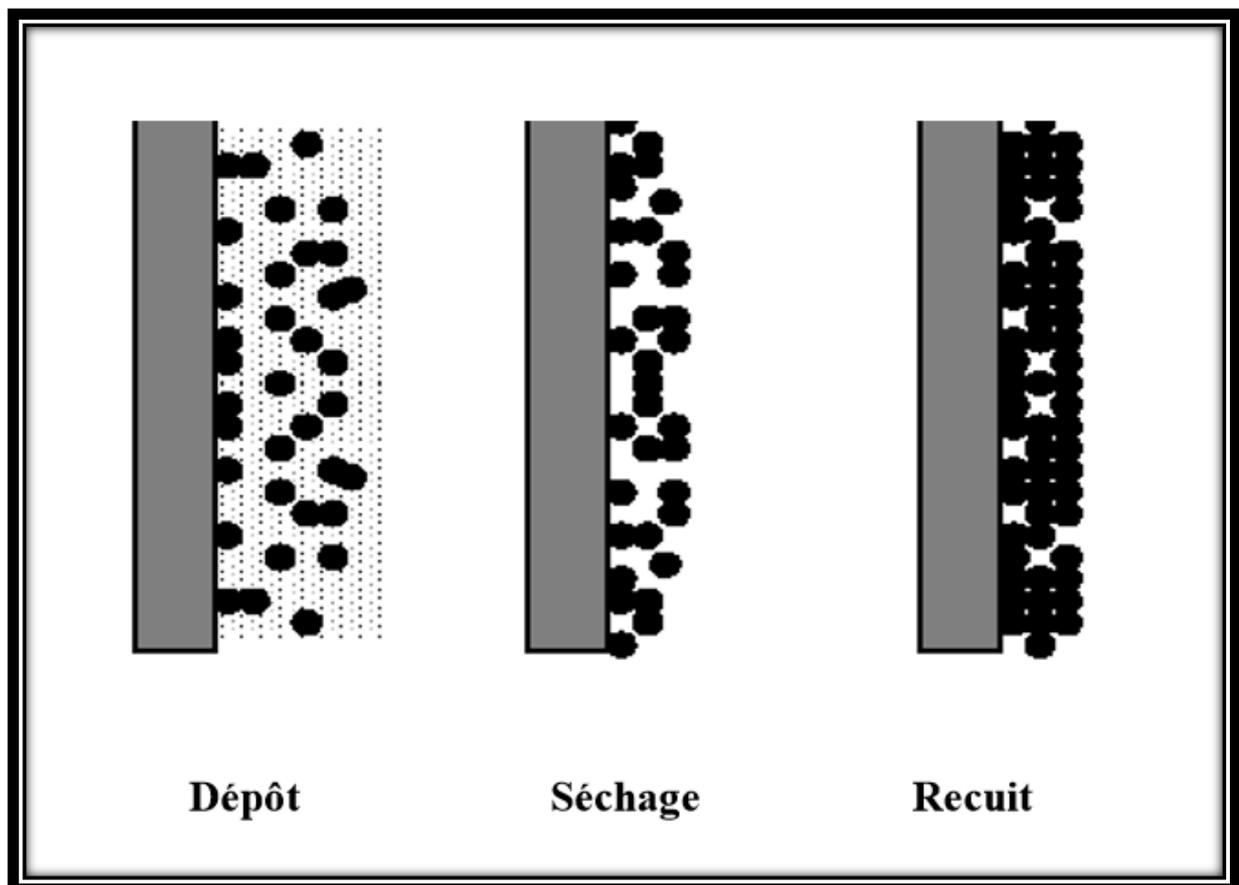
$$e = 0.94(\eta v)^{2/3} / \gamma LV^{1/6} \cdot (\rho g)^{1/2} \quad (\text{I.2})$$

Avec  $\gamma_{lv}$  : la tension de surface liquide / vapeur

$\rho$  : la masse volumique et  $G$  : la gravité.

### I.3.8. Le séchage et le recuit des couches minces

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le traitement thermique ou recuit (Fig. I.7). Le séchage s'effectue à la température 100 °C pendant 15mn, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense. Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces opérations a été réalisée, afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variables [12].



**Figure I.7** : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

### I.3.8.1. Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation des propriétés des matériaux ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un glissement de la structure provenant des forces capillaires  $C_p$  induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la figure I.8, où les forces capillaires sont données par la relation suivante [13] :

$$C_p = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (\text{I.3})$$

Où :

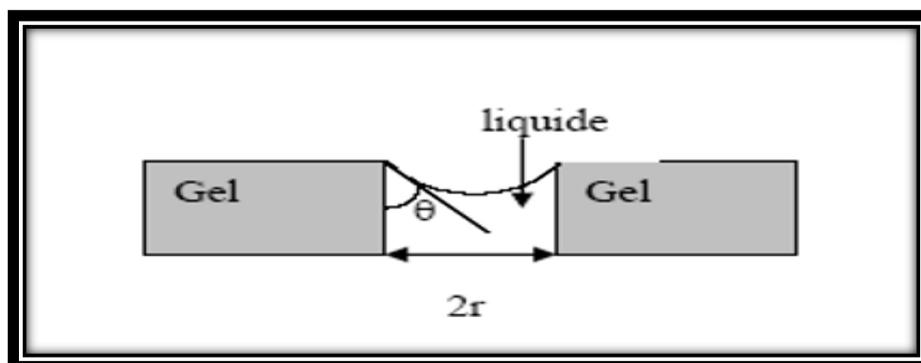
$\theta$  : est l'angle de mouillage

$\gamma$  : la tension superficielle du sol

$r$  : le rayon des pores.

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa [9-14], même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé.

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



**Figure I.8 :** Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

### I.3.8.2. Le traitement thermique des couches minces

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Or toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin. Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié. Le traitement thermique ou recuit, permet d'une part l'élimination des espaces organiques résiduelles après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation [9-15].

C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 1400 °C.

Le recuit ou traitement thermique, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ (groupements organiques de type Alkyles (-OR-)) et la cristallisation et densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C.

### I.3.9. Les avantages et inconvénients

De nombreux avantages sont apportés par cette méthode [16]

- Obtention des poudres fines
- Une meilleure homogénéité chimique du système.
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire
- Les pertes par évaporation sont minimisées, ainsi que la pollution de l'air.
- Formation des films de verre et de céramiques utilisables en microélectronique.
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- Facile à mettre en œuvre et les équipements nécessaires pour la synthèse sont disponibles.
- Obtention des couches de grandes surfaces et possibilité d'effectuer des dépôts

sur des substrats de géométrie complexe et permet de contrôler l'épaisseur et l'homogénéité d'épaisseur

- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organon-minéraux (véritables nano composites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

Malgré ces avantages, la technique sol gel a les inconvénients suivants :

- Maîtrise délicate du procédé.
- La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours voire des mois).
- Un très grand retrait du gel lors du traitement thermique
- La présence de fissures durant le séchage des gels dans le cas des dépôts de couches minces, et pour cette raison, un séchage hypercritique est recommandée.
- Coût des précurseurs des précurseurs relativement élevé.

## I.4. Conclusion

La technique sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces, elle est particulièrement bien adaptée à la réalisation de revêtements tels que les couches minces d'oxydes. Ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

## Introduction

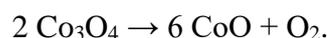
L'objectif de ce mémoire porte sur la préparation des couches minces d'oxyde de cobalt par la technique de sol gel (Technique Dip-coating). Pour ce faire nous avons suivi l'évolution des propriétés structurales, optiques et électriques de ce matériau ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

### II.1.définition d'oxyde de cobalt

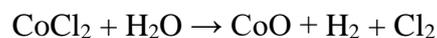
L'oxyde de cobalt (II), ou monoxyde de cobalt, est un composé chimique de formule  $\text{CoO}$ . Il s'agit d'un solide se présentant sous forme de cristaux rouges à vert-olive ou de poudre grise à noire. Il possède une bande interdite d'environ 2,4 eV. Il est très utilisé comme additif dans l'industrie de la céramique pour produire des émaux et des glaçures bleus ainsi que dans l'industrie chimique pour produire des sels de cobalt(II).

L'oxyde de cobalt(II) adopte la maille cristalline du sel gemme, avec un paramètre cristallin de  $426,15 \text{ pm}^4$ . Il est antiferromagnétique en dessous de  $16^\circ\text{C}$  [17].

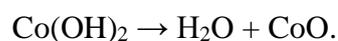
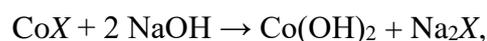
L'oxyde de cobalt(II,III)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se décompose en oxyde de cobalt(II) à  $950^\circ\text{C}$  :



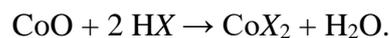
L'oxyde de cobalt(II) est disponible dans le commerce mais peut également être préparé en laboratoire par électrolyse d'une solution de chlorure de cobalt(II)  $\text{CoCl}_2$  :



Il peut également être préparé par précipitation de l'hydroxyde, suivie d'une décomposition thermique :



Comme on peut s'y attendre, l'oxyde de cobalt (II) réagit avec les acides minéraux pour former les sels correspondants du cobalt :



L'oxyde de cobalt (II) est utilisé depuis des siècles pour colorer la céramique cuite au four. Il procure une coloration bleue profonde appelée bleu de cobalt ou smalt.

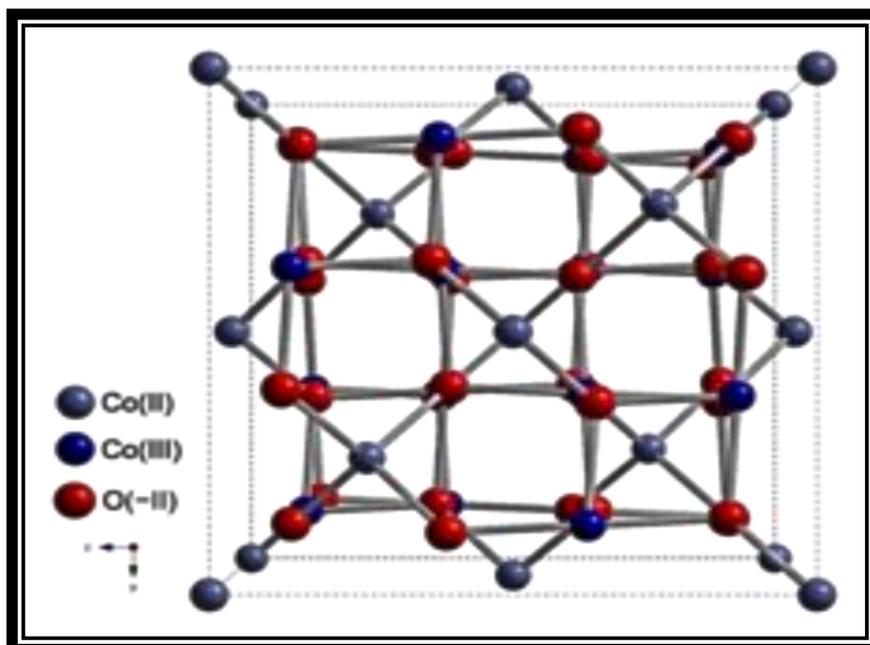
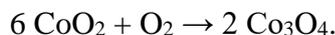


Figure. II.1 :L'oxyde de cobalt

L'oxyde de cobalt(II,III) est un composé chimique de formule  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Il s'agit d'un solide noir, cristallisé dans le groupe du spinelle. On l'obtient par chauffage de l'oxyde de cobalt(II)  $\text{CoO}$  à l'air libre à  $400\text{ }^\circ\text{C} - 500\text{ }^\circ\text{C}$  [18]:



## II.2.Propriétés

L'oxyde de cobalt (II,III) est un composé à valence mixte contenant des ions cobalt divalents et trivalents, dont une formule plus exacte serait  $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ . Il appartient au groupe du spinelle cubique inverse, de groupe d'espace  $Fd3m$  et de cristallin = 809 pm, avec 8 moles par maille. Les anions d'oxygène  $\text{O}^-$  sont distribués selon un empilement compact cubique à faces centrées tandis que les cations de cobalt  $\text{Co}^{2+}$  occupent les sites tétraédriques et les cations de cobalt  $\text{Co}^{3+}$  occupent la moitié des sites octaédriques.

L'oxyde de cobalt (II,III) se décompose en oxyde de cobalt(II)  $\text{CoO}$  aux environs de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Ce composé est réduit en cobalt élémentaire par des réducteurs tels que le coke ou encore l'aluminium. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ , l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  et l'eau régale, mais est soluble dans l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré et l'hydrogène-sulfate de potassium  $\text{KHSO}_4$  fondu. Ce composé est considéré comme cancérigène et mutagène [17].

### II.2.1. Structure cristalline

L'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , stable à température ambiante, cristallise dans la structure spinelle cubique et le groupe d'espace  $Fd\ 3\ m$ . Les données cristallographiques suivantes ont été déduites à partir de mesures par diffraction sur poudre (rayonnement synchrotron); l'origine de maille est (0, 0, 0) et elle est translatée au centre de symétrie [18].

Le paramètre de maille de la structure ainsi que le volume de la maille valent respectivement 8,085Å et 528,5Å. Les positions atomiques dans la structure sont répertoriées dans le Tableau 1.

Atome	Positions de Wyckoff	X	Y	Z
Co (A)	8a	-0.125	-0.125	-0.125
Co (B)	16d	0.500	0.500	0.500
O	32 <sup>e</sup>	0.263	0.263	0.263

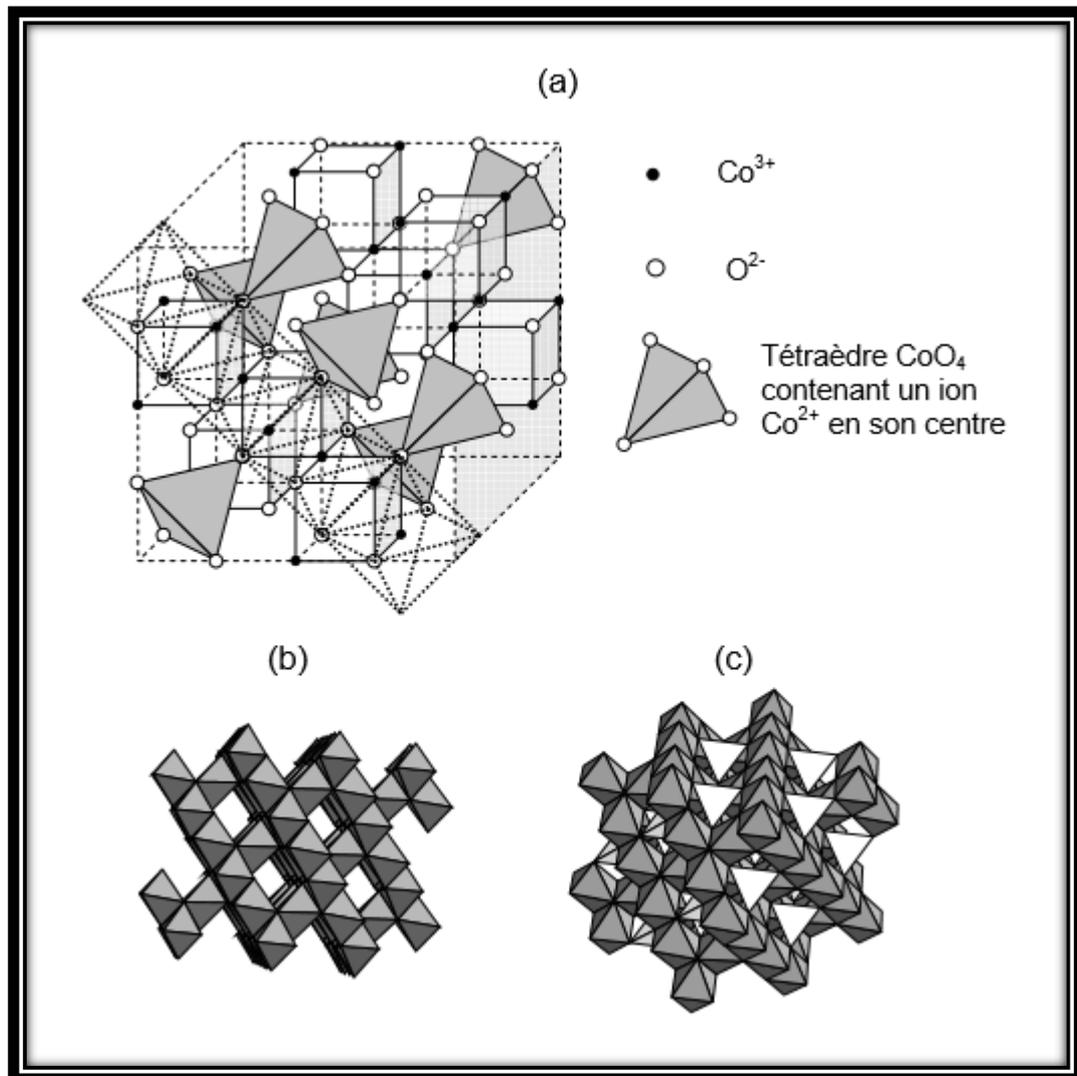
**Tableau. II. 1 :** Données cristallographiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à température ambiante

La structure cristalline spinelle représente la famille de composés de formule générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , A étant un cation divalent et B un cation trivalent 22. La maille primitive est cubique et contient 8 unités formulaires. Les ions oxygène forment un empilement compact cubique à faces centrées. Les cations divalents occupent 1/8 des sites de coordination tétraédrique et les cations trivalents occupent la moitié des sites de coordination octaédrique. Les octaèdres occupés sont liés entre eux par des arêtes et forment un sous-réseau tridimensionnel.

Ce réseau est alors percé de tunnels formés par les octaèdres vacants qui constituent, eux-aussi, un réseau 3D identique au précédent. Les tétraèdres, isolés les uns des autres, sont situés à l'intersection des tunnels et partagent des sommets avec les octaèdres. La Figure II.2 illustre cette description de la structure spinelle [17-18].

La phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéale cristallise dans une structure de type spinelle  $\text{Co}^{2+} \text{Co}^{3+} 2\text{O}_4$  avec un paramètre de maille  $a_{\text{cub}} = 8,084 \text{ \AA}$ .

Elle peut être décrite dans le groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$  où les atomes d'oxygène occupent les sites  $32\text{e}$  ( $u, u, u$ ), les ions  $\text{Co}^{2+}$  les sites tétraédriques  $8\text{a}$  ( $1/8, 1/8, 1/8$ ) et les ions  $\text{Co}^{3+}$  les sites octaédriques  $16\text{d}$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ).



**Figure. II.2 :** Représentation de la structure spinelle adoptée par la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$

- Maille élémentaire cubique (la position des sites octaédriques est représentée en pointillés)
- Réseau 3D des canaux d'octaédres dans une structure spinelle
- Représentation 3D de la phase spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec les ions  $\text{Co}^{2+}$  en site tétraédrique et les ions  $\text{Co}^{3+}$  en site octaédrique.

Cette distribution a été confirmée par de nombreux auteurs par différentes techniques de caractérisation (mesures magnétiques, diffraction des neutrons, etc.).

### II.2.2. Magnétisme et conduction électrique

$\text{Co}_3\text{O}_4$  est paramagnétique à température ambiante. Il devient antiferromagnétique en dessous de  $T_N \approx 40 \text{ K}$  où l'antiferromagnétisme est principalement dû à la faiblesse du couplage entre les  $\text{Co}^{2+}$  les plus proches voisins. Les propriétés magnétiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont dues au moment magnétique du cation  $\text{Co}^{2+}$  dont la valeur est telle que  $\mu_{\text{Co}^{2+}} = 3,26 \mu\text{B}$  les cations  $\text{Co}^{2+}$  se trouvent donc dans une configuration haut spin en environnement tétraédrique. Cette valeur expérimentale qui est légèrement supérieure à la valeur théorique du moment magnétique de  $\text{Co}^{2+}$  (configuration haut spin  $S=3/2$ ) est due à un couplage spin-orbite. Le moment magnétique de  $\text{Co}^{3+}$  en environnement octaédrique tel que  $\mu_{\text{Co}^{3+}} = 0 \mu\text{B}$  ; les cations  $\text{Co}^{3+}$  se trouvent donc en configuration bas spin.

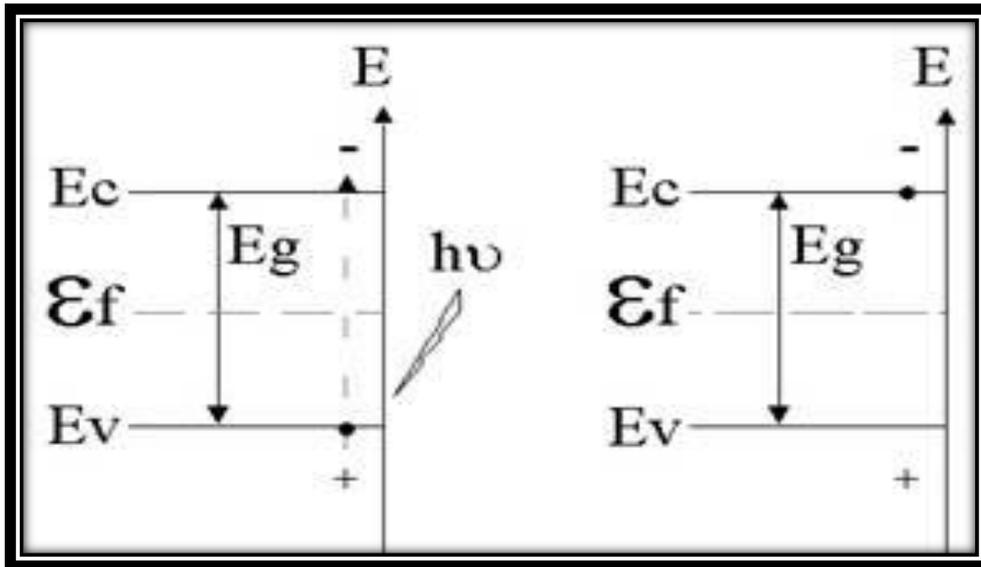
Les propriétés de conduction électrique dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de hopping ou saut de petits polarons. Le polaron étant une entité constituée d'un trou ou un électron piégé accompagné de la polarisation qu'il induit lors de son introduction dans un solide ionique. Selon Verwey, ces sauts sont possibles entre cations d'un même élément possédant des états d'ionisation différents d'une unité et occupant des sites cristallographiques équivalents. La probabilité de sauts est accrue entre les sites octaédriques car la distance entre ces sites est inférieure à celle séparant les sites tétraédriques [19].

L'oxyde de cobalt est généralement un semi-conducteur de type p à l'ambiante. Suivant le mode d'élaboration (film ou céramique), la conductivité électrique peut varier. Des valeurs de conductivité sur films minces jusqu'à quatre fois supérieures à celle observée sous forme de céramiques ont pu être observées.

#### II.2.2.1. Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est caractérisé par l'existence dans son diagramme d'énergie d'une bande interdite notée  $E_g$  (également appelée "gap") séparant la bande de conduction et la bande de valence et selon les propriétés de cette bande interdite, nous parlerons de son caractère : intrinsèque ou extrinsèque ainsi que du type de transition ayant lieu au sein du matériau.

### II.2.2.1.1. Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur



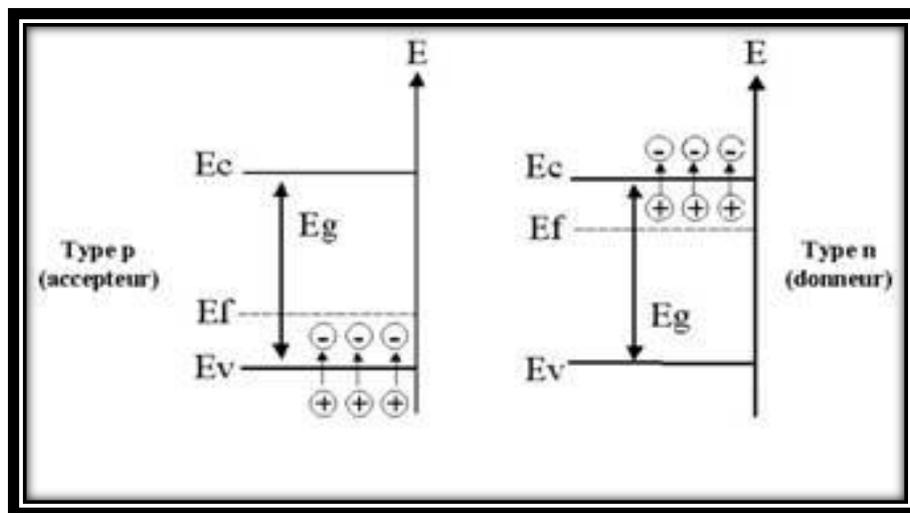
**Figure. II.3 :** Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur

Dans ce cas, la bande de conduction est vide en électrons libres à 0°K et la bande de valence pleine d'électrons engagés dans les liaisons de la matrice. Sous l'influence d'une agitation thermique (lorsque l'on se trouve à des températures supérieures à 200°C) ou par photo excitation, les électrons peuvent "sauter" de la bande de valence vers la bande de conduction. Il se crée des électrons libres dans la bande de conduction et des trous positifs dans la bande de valence qui permettent la conduction électrique du matériau. La largeur de la bande de conduction  $E_g$  définit le seuil d'absorption du matériau et la relation :

$$E_g = h.c/\lambda,$$

$\lambda$  : La longueur d'onde minimale nécessaire pour permettre la transition de l'électron [19-20].

### II.2.2.1.2. Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur



**Figure. II. 4 :** Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur

La présence d'éléments dopants dans la matrice du composé ou son écart à la stoechiométrie modifient ses propriétés de conduction. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les atomes dopants sont en substitution des atomes du réseau et fournissent un électron à la bande de conduction par le schéma suivant :  $D - D^+ + e^-$  (BC).

L'augmentation de la concentration en électrons libres engendre un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction. Mais le rôle des lacunes d'oxygène présentes dans la matrice de l'oxyde jouent également le rôle de dopant de type n.

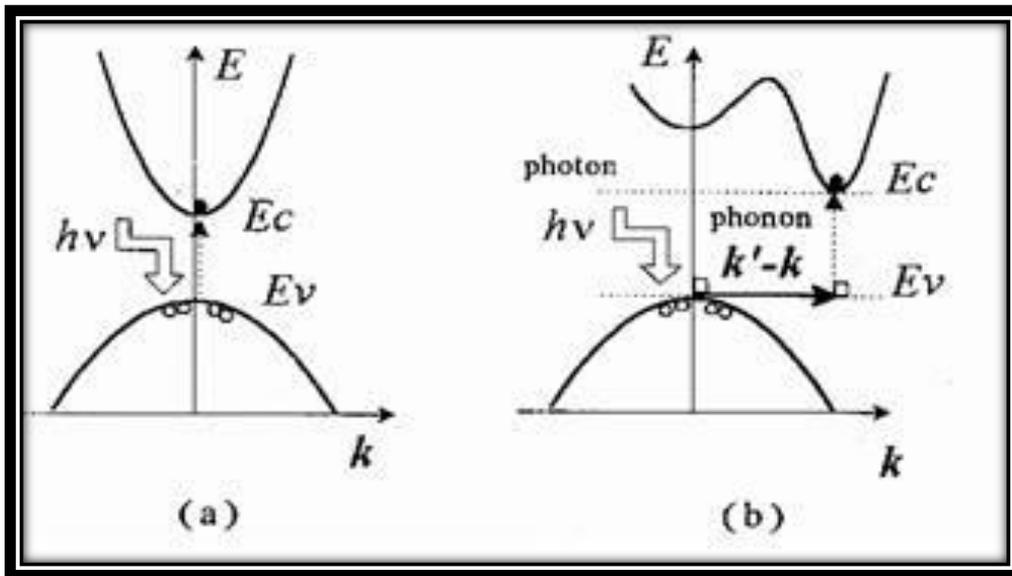
Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, les éléments dopants présentent un défaut d'électron par rapport à la matrice et captent un électron de la bande de valence selon le mécanisme :  $A + e^-$  (BV) -  $A^-$ . Ils augmentent le nombre de charges positives dans la bande de valence et déplacent le niveau de Fermi vers la bande de valence et nous parlerons alors de semi-conducteur de type "accepteurs".

Le contrôle de la teneur en dopants répond à la conception d'un matériau semi-conducteur à propriétés contrôlées. Cependant, des impuretés ou des éléments provenant des étapes d'élaboration de la couche peuvent contribuer à une modification des propriétés. Ainsi, l'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires d'un film d'oxyde d'étain déposé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à une température de 650°C (Figure II.4) montre la présence dans le film de chlore (provenant de la décomposition du précurseur  $\text{SnCl}_4$ ) et d'ions  $\text{Na}^+$  provenant du substrat en verre. En effet, du fait de leurs faibles rayons ioniques, ces ions

peuvent facilement migrer au sein de la matrice de l'oxyde d'étain jouant ainsi le rôle d'accepteur d'électrons. On parlera dans ce cas de dopage non intentionnel de la couche [16].

### II.2.2.1.3. Transitions directes et indirectes

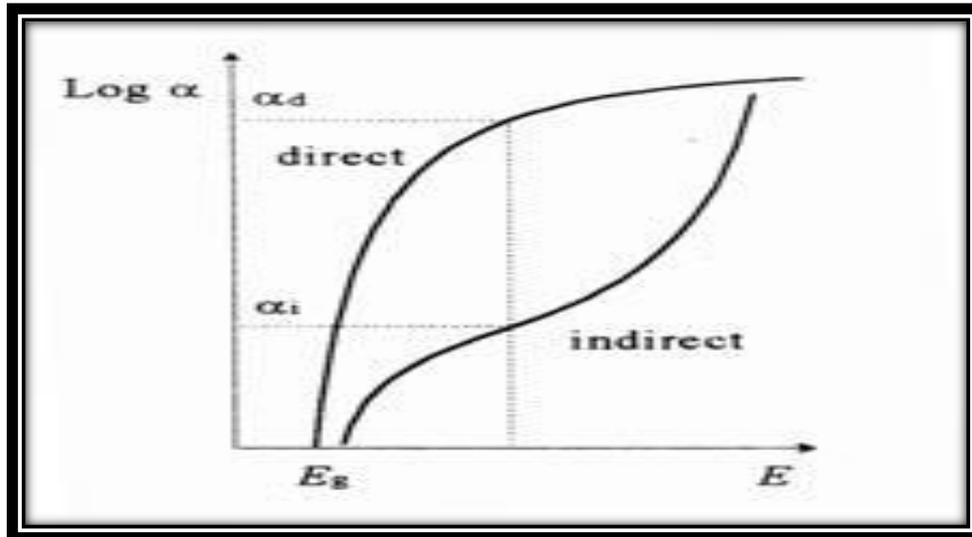
Pour avoir une transition directe lors de l'absorption d'un photon par le semi-conducteur, il faut que le maximum d'énergie de la bande de valence, corresponde au minimum d'énergie de la bande de conduction



**Figure. II .5 :** Absorption d'un photon dans un matériau semi-conducteur : Structure de bande à gap direct (a) et indirect (b)

Dans le cas d'une transition indirecte, le minimum d'énergie de la bande de conduction est situé à une valeur différente de  $k$  (facteur de structure) par rapport au maximum d'énergie de la bande de valence.

La transition électronique sera alors assistée par les photons (particules associées à la vibration du réseau). Ce phénomène à trois corps (particules possèdent une probabilité de transition plus faible que dans le cas des transitions directes et probabilité donc le front d'absorption sera plus progressif comme on peut le voir sur (figure. II.6).



**Figure. II .6 :**Front d'absorption optique dans le cas de se semi-conducteur a gap direct et absorption conducteur indirect

Avec :

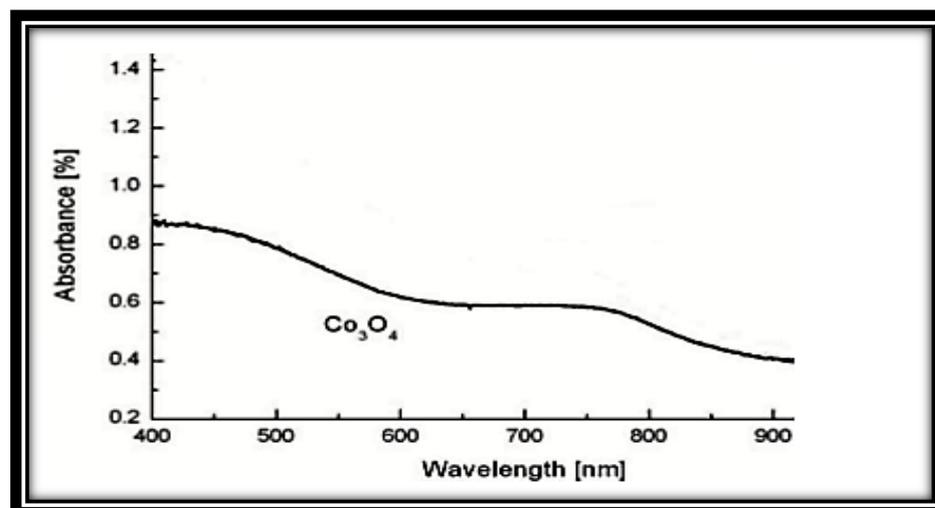
$\alpha$  : coefficient d'absorption

E: énergie des photons (eV)

Comme nous le verrons ultérieurement, la détermination expérimentale du seuil d'absorption optique d'un matériau semi-conducteur est un moyen simple de déterminer la valeur de l'énergie de gap.

### II.2.3.Propriétés optoélectroniques

Le spectre d'absorption de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est caractérisé par deux bandes d'absorption dont l'une est située dans l'Ultra-violet (UV) et l'autre dans le Visible [19] (VIS) (Figure 7).

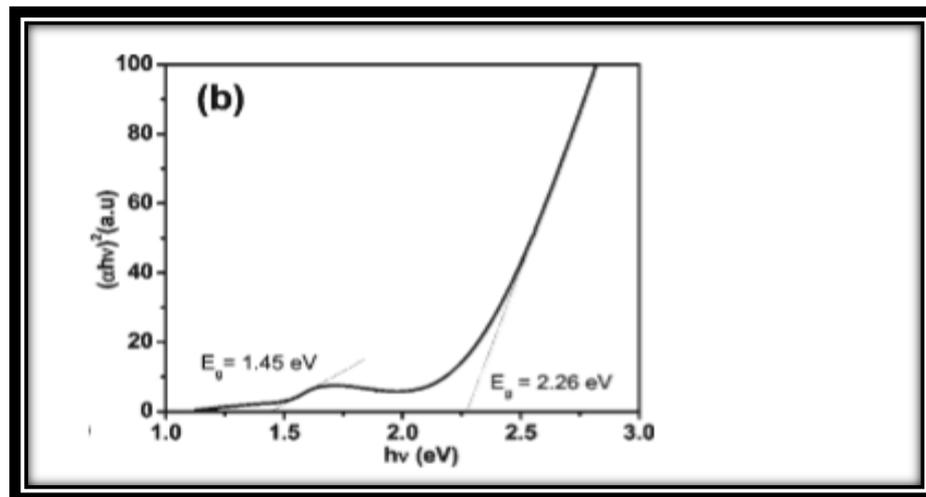


**Figure. II.7 :** Absorbance de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infrarouge.

La première bande d'absorption située à 400 nm est attribuée à un transfert de charges interatomiques (anion-cation) « mixte », des orbitales  $O^{2-}$  vers les orbitales  $Co^{2+}$  et aussi vers les orbitales  $Co^{3+}$  ( $3d^6$ ). La présence de la bande d'absorption vers 700 nm peut être expliquée par le transfert de charges intra-atomiques (cation-cation) entre les orbitales du cation  $Co^{3+}$  en site octaédrique et les orbitales du cation  $Co^{2+}$  en site Tétraédrique.

Les valeurs de bande interdite ( $E_g$ ) associées au spectre d'absorption des oxydes sont généralement déterminées dans la littérature par la relation de Taus. Suivant la meilleure interpolation exponentielle de la courbe  $(\alpha hv)^x$  en fonction de  $hv$ , il est alors possible de déterminer la nature du gap : pour  $x = 1/2$  la transition sera indirecte et pour  $x=2$ , la transition sera directe. En outre, il est possible de déterminer la valeur de  $E_g$  par l'intersection de l'extrapolation linéaire de  $(\alpha hv)^x$  avec l'axe des abscisses ( $hv$ ).

Deux gaps directs sont associés aux deux fronts d'absorption observés (Figure. II.8).



**Figure. II.8 :** Valeurs de gap de  $Co_3O_4$  sous forme de films obtenues par les intersections des extrapolations linéaires de  $(\alpha hv)^2$  avec l'axe des abscisses ( $hv$ ).

Des valeurs proches et inférieures à 1,5 eV, sont ainsi généralement associées à un transfert de charges  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  alors que des valeurs proches et inférieures à 2 eV

Observées pour le gap de plus haute énergie sont associées à des transferts de charges  $O^{2-} \rightarrow Co^{2+}$  et  $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$ . Cependant, certains auteurs ont obtenus des valeurs de gap supérieures correspondant à un décalage des fronts d'absorption vers le bleu.

Un effet de confinement quantique lié à la diminution progressive de la taille des particules pourrait être à l'origine de ce décalage du gap et, par là même, du front d'absorption correspondant.

### **II.3. Conclusion**

L'oxyde de cobalt est un composé chimique de formule  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Il s'agit d'un solide noir stable à température ambiante, cristallise dans la structure spinelle cubique.

Le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est généralement un semi-conducteur avec des bandes interdites de 2,06 eV et 1.45 eV.

## Introduction

Nous présentons dans ce chapitre, le procédé sol-gel utilisé dans l'élaboration des films minces d'oxyde de cobalt non dopé et dopé nitrate de nickel ; ainsi que les techniques de caractérisations utilisées pour étudier leurs propriétés morphologiques structurales.

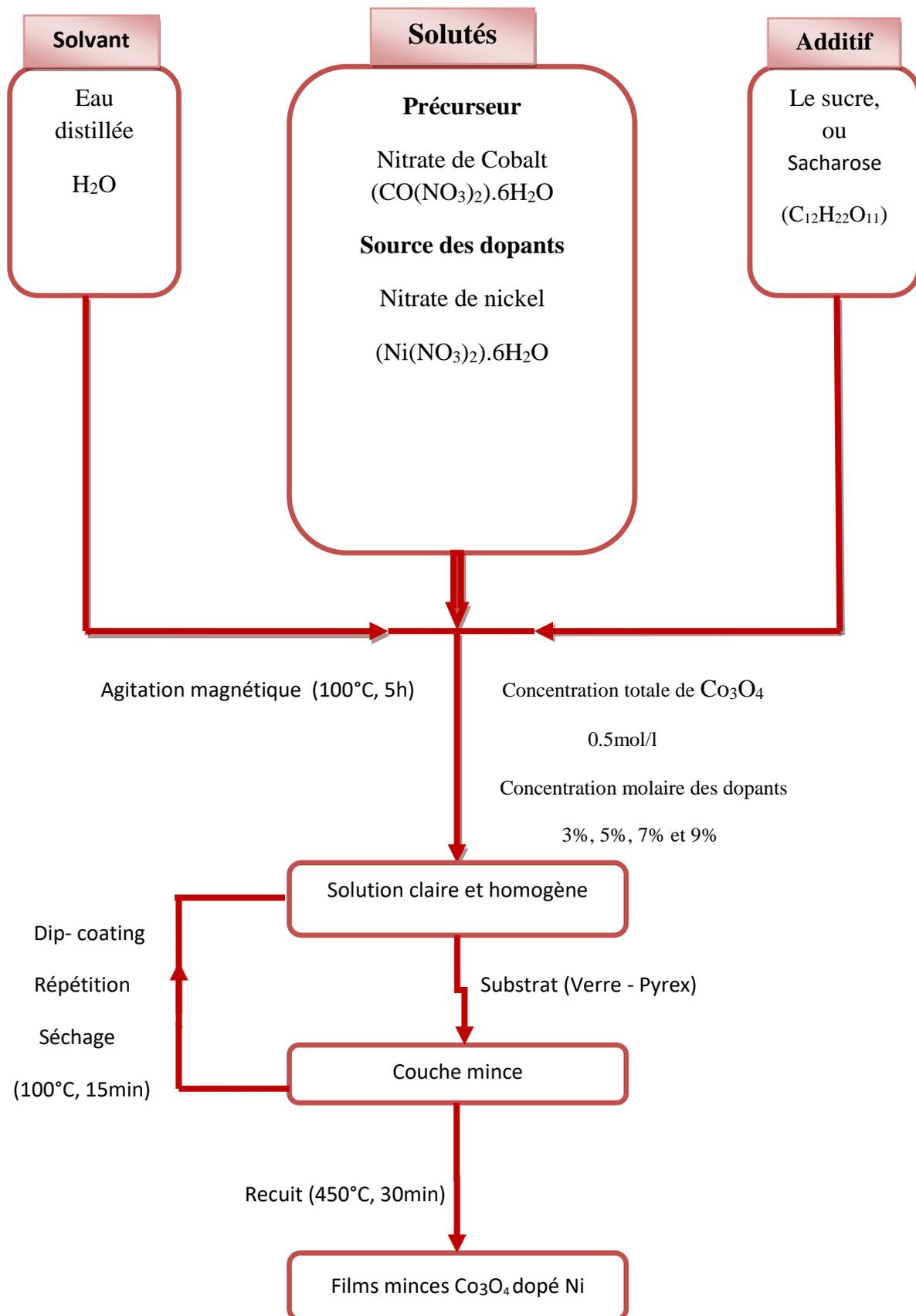
Tout d'abord, nous décrivons le dispositif nécessaire pour le dépôt des couches minces, Puis nous exposons le principe et l'intérêt de différentes techniques de caractérisation telles que la Diffraction de rayons X (DRX), l'UV-Visible, l'Infrarouge et la Spectroscopie d'impédance complexe.

### III. 1.Elaboration des couches minces d'oxyde de cobalt par la technique sol- gel (dip - coating)

Cette technique est utilisé principalement pour déposer la plus part des couches minces d'oxydes de cobalt en vue d'applications dans différents domaines.

La figure III.1 représente de façon schématique les étapes de préparation d'une couche mince d'oxyde de cobalt non dopé et dopé Ni par le procédé sol gel- dip coating, tel que développé pour réaliser ce travail. Cette technique comprend plusieurs étapes:

- Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide (Sol)
- Préparation des substrats
- Dépôt des couches par la méthode dip-coating
- Recuits des films minces pour aboutir au matériau cristallisé et densifié désiré.



**Figure.III.1:** Procédure de préparation des couches minces d'oxyde de cobalt (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) non dopées et dopées nickel par voie sol-gel.

**III.1.1. Préparation chimique des solutions pour obtenir les liquides (Sol)**

Afin de préparer les solutions de départ, plusieurs éléments chimiques sont utilisés:

**III.1.1.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions**

**Nitrate de Cobalt tetrahydraté** : Comme une source de dopant Co.

**Propriétés physiques et chimiques :**

Formule :  $\text{CoN}_2\text{O}_6$

Forme: Solide.

Couleur: Rouge violet.

Point de fusion: 140°C.

Masse molaire :  $182,943 \pm 0,0022$  g/mol

Densité à 20°C: 1,7 g/cm<sup>3</sup>.

Solubilité dans l'eau à 20°C: 330 g·l-12

**Nitrate de nickel** :comme une source de dopant

**Propriétés physiques et chimiques :**

Formule :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Forme: Solide.

Couleur : Vert

Point de fusion: 56.7 °C (134.1 °F; 329.8 K)

Masse molaire : 182.703 g/mol (anhydrous)

290.79 g/mol (hexa hydrate)

Densité à 20°C: 2.05 g/cm<sup>3</sup> (hexahydrate)

Solubilité dans l'eau à 0°C: 243 (hexahydrate) g/100ml

Le sucre, ou saccharose

**Propriétés physiques et chimiques :**

Formule :  $\text{C}_{12} \text{H}_{22} \text{O}_{11}$ .

Forme : Solide.

Couleur : On dit qu'il est cristallisé.

Point de fusion: 186°C

Masse molaire : 342,2965 ± 0,0144 g/mol

Densité à 20°C : 185,5 °C<sup>2</sup>

Solubilité dans l'eau à 25°C: 2 000 g/L (eau, 25 °C)

67,47 %m (eau, 25 °C)

### III.1.1.3.Préparation des solutions

Les différentes étapes de préparation des solutions sont les suivants :

#### III.1.1.2.1. Préparation de la solution pure (non dopé)

Les masses des réactifs sont pesées à l'aide d'une balance à affichage numérique, ces masses sont introduites dans un bicher pour les dissoudre dans un volume de 100 ml d'eau distillée. L'ensemble est agité pendant quelques instants à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. La figure suivante montre en détaille les étapes expérimentale suivie pour que la solution à déposer soit prête [1- 9-21].

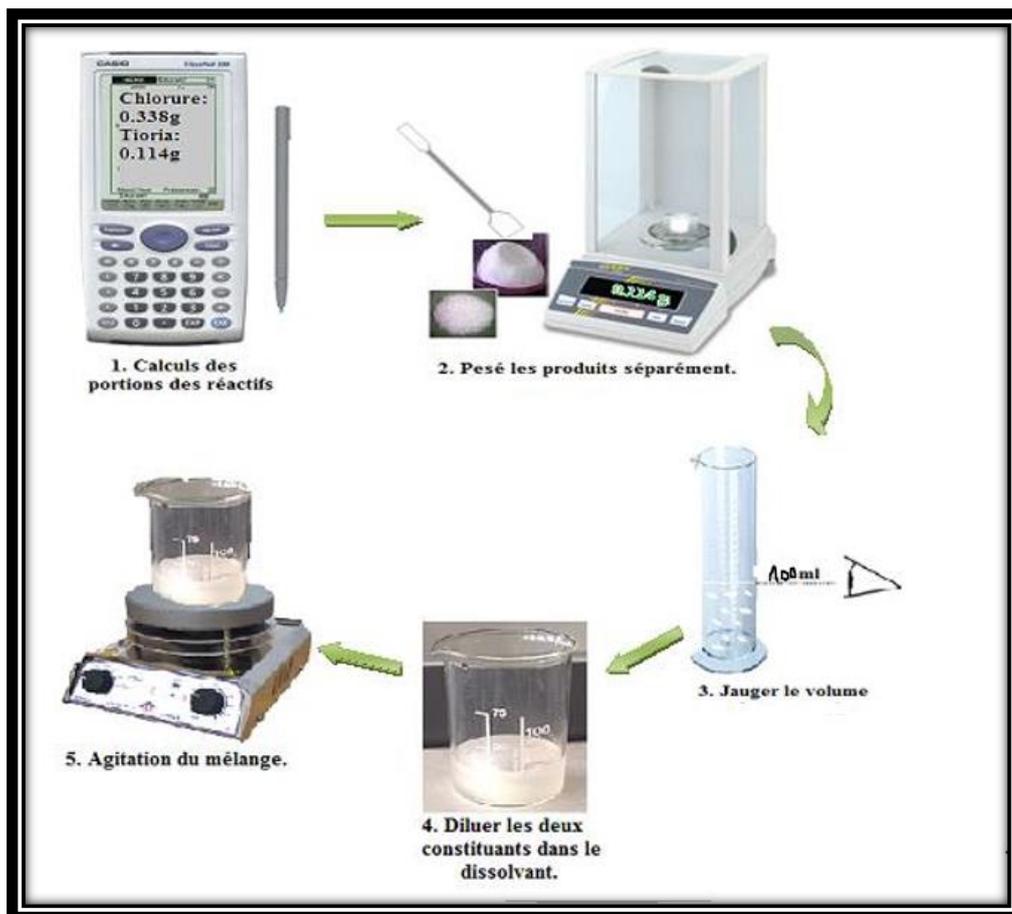


Figure.III.2 : Etapes suivies pour préparer la solution à déposer.

### III.1.1.2.2. Préparation des solutions dopées nitrate de nickel

Pour la préparation des solutions dopées, nous avons suivi le même procédé que pour la préparation de la solution pure. Dans ce cas propre de nitrate de nickel.

Dans notre travail nous avons utilisé un seul dopant (Ni) avec de concentration molaires 3, 5; 7 et 9%.

#### Calcul des masses :

$M_s = M(\text{CO}(\text{NO}_3)_2) = 291.03 \text{ g/mol}$      $M$ : la masse molaire

$V = 100 \text{ ml}$ ,     $V$  : le volume de solution

$C = 0.13 \text{ mol/L}$      $C$  : la concentration de la solution

$$m = C \cdot V \cdot M \longrightarrow m_s = 0.13 \times \frac{100}{1000} \times 291.03 \approx 3.76 \text{ g}$$

$m_s$ : Masse de  $(\text{CO}(\text{NO}_3)_2)$

#### Dopage des solutions :

$M_d = M(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = 290.79 \text{ g/mol}$

$m_d$ : la masse de  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2)$

$$m(\%) = \frac{m_d \times M_s}{m_s \times M_d} \quad (3\%, 5\%, 7\% \text{ et } 9\%)$$

$$m_d = \frac{m\% \times m_s \times M_d}{M_s}$$

Dopage (%)	non dopé	3	5	7	9
$(\text{CO}(\text{NO}_3)_2)$	3.76g				
$(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})(\text{g})$	0	0.113	0.188	0.263	0.338

Tableau III.1 : Calcul des quantités de Nickel pour différents dopages.

### III.1.2.Préparation des substrats

Les substrats utilisés dans notre travail sont des lames de verre (Figure II.3). Ce choix nous permet d'effectuer une bonne caractérisation optique et électrique des couches [7-8]

[16].

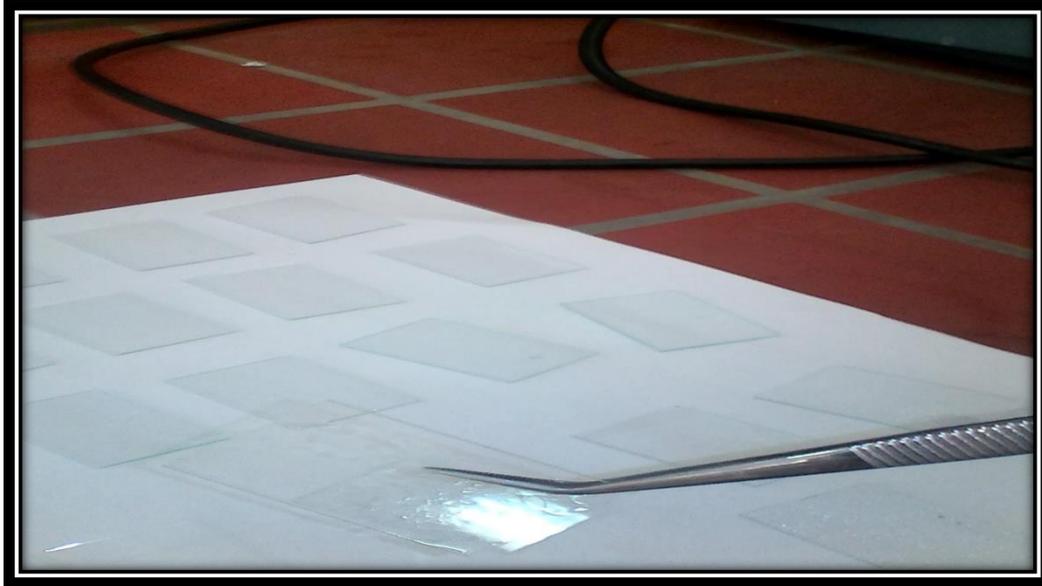


Figure III.3: Substrats en pyrex utilisés.

#### Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est donc une étape importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante).

Avant de tremper les substrats dans la solution, ils sont d'abord nettoyés selon le protocole suivant :

- Nettoyage dans un bain d'eau distillée soumis à des ultra-sons pendant 15 min à la température ambiante.
- Nettoyage avec le méthanol.
- Rinçage avec d'acétone.
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Séchage des échantillons



**Figure.III.4:** Nettoyage des substrats.

### III.1.3. Dépôt des couches minces par dip-coating

Le principe est de plonger le substrat dans une solution contenant le précurseur. Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène, ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des couches épaisses [4-5-8-9].



**Figure III.5:** Schéma représentant le principe de préparation des films minces par la méthode de trempage-tirage.

### III.1.4. Recuit des couches minces

Le recuit opéré après l'élaboration des couches minces permet d'éliminer les résidus organiques des précurseurs utilisés dans la solution, cristalliser et densifier les couches minces. Dans notre travail Le recuit des couches a été réalisé dans un four à 450°C pendant 30 minutes

## III.2. Techniques expérimentales de caractérisation

Nous avons utilisé différentes techniques pour caractériser les couches :

Caractérisation structurale : Diffraction des rayons X (DRX)

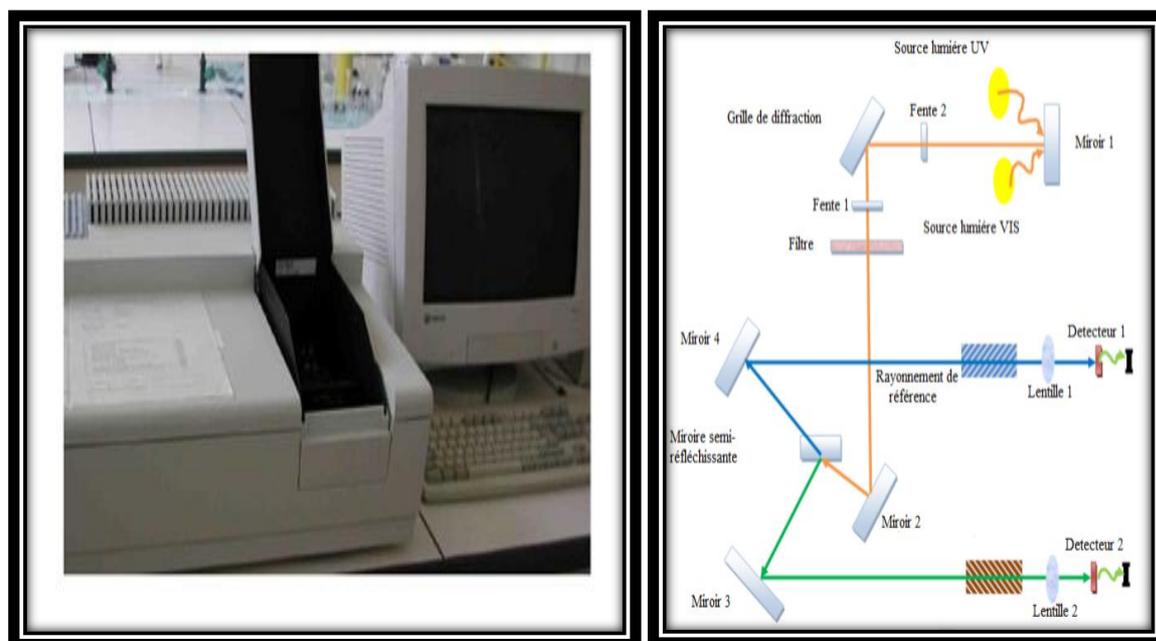
Propriétés optiques : Mesure de la transmittance et l'absorption optique

Propriétés électriques : Mesure de Photo courant des couches.

### III.2.1. Caractérisations optiques

#### III.2.1.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La technique de spectrophotométrie UV-Visible est basé sur les propriétés de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optique des matériaux tel que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. Les spectres de transmittance optique des couches investis dans le cadre de notre travail ont été réalisés à température ambiante par un spectrophotomètre UV-Visible UV 3101 PC type Shimadzu, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 nm à 800 nm. Le spectrophotomètre UV-Visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure (Figure II.6)



(a)

(b)

**Figure III.6 :** Photographie (a), Représentation schématique (b) du spectrophotomètre UV-Visible

### III.2.1.2: Spectrophotométrie infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [16-22]. Elle est utile pour déterminer les types de liaisons (groupement fonctionnels) présentes dans une molécule. Elle nous a permis de déterminer les sites qui interviennent dans la formation des liaisons dans les complexes, en comparant les spectres IR des complexes à ceux des ligands correspondants.

**Principe** Pour obtenir un spectre infrarouge, une petite quantité d'échantillon d'un composé est placé dans un appareil muni d'une source de radiations infrarouges. Le spectrophotomètre émet une radiation qui traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquences données, puis il trace un graphique du pourcentage de radiation transmise en fonction des nombres d'onde dans lesquels les radiations absorbées par les molécules apparaissent sous la forme de bandes (courbes orientées vers le bas) dans le spectre.



Figure III.7 : Spectrophotomètre infrarouge

## III.2.2. Caractérisation structurale

### III.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

#### Principe

La structure cristalline des couches a été analysée par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode, applicable principalement aux matériaux cristallisés (en poudres, monocristallins ou poly cristallins), a pour but de préciser la structure des matériaux, de mesurer les paramètres de maille, la taille des cristallites, et la statistique d'orientation des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte du réseau. Un matériau poly cristallin est composé d'une multitude de grains (domaines cristallisés considérés comme des monocristaux), eux-mêmes constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leur distance inter réticulaire  $d_{hkl}$ . Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X par le biais de la loi de Bragg : (figure III.8) [1-9].

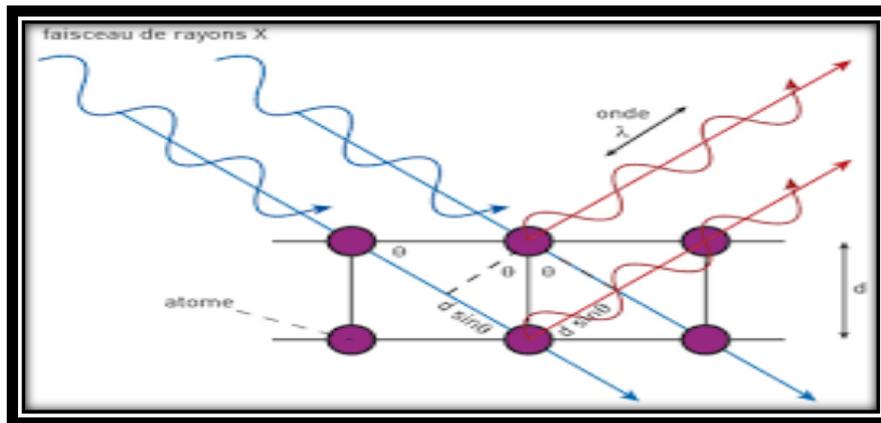
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

Avec :  $d_{hkl}$  - Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié. Également appelé demi-angle de déviation en géométrie dite  $\theta$ - $2\theta$  ou diffraction symétrique).

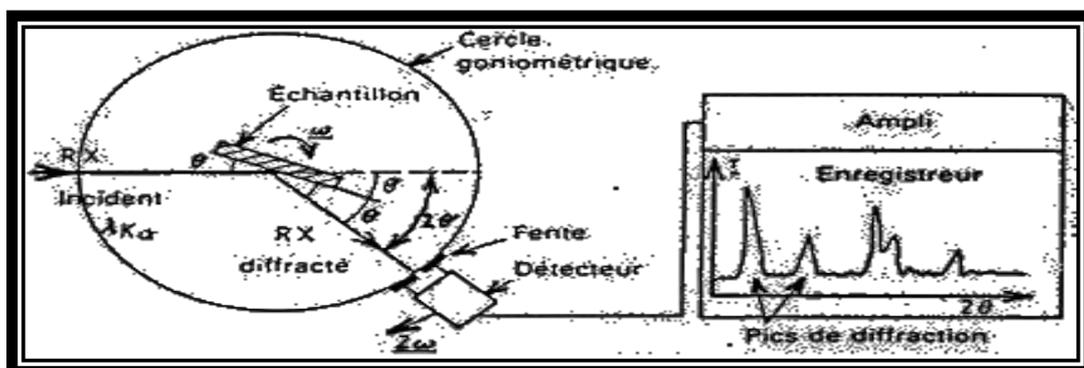
$n$  : Ordre de la réflexion.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X. du même ordre de grandeur que les distances sondées.



**Figure III.8** : Principe de la diffraction des rayons X

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser (l'échantillon est en autour de l'axe du diffractomètre permet de faire varier l'angle d'incidence  $\theta$  entre la surface et la source fixe), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme (Figure II.9) Ce type d'appareillage permet, de par son principe de fonctionnement, de ne sonder que les grains dont les plans sont parallèles à la surface de l'échantillon.



**Figure II.9** : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

### III.2.3. Caractérisation électriques

#### III.2.3.1. Spectroscopie d'impédance complexe

La spectroscopie d'impédance complexe est une technique non destructive qui a présenté une large contribution à la recherche et au développement des matériaux, Cette méthode donne accès à diverses information sur les étapes élémentaire qui constituent le processus électrochimiques global (la résistance de l'électrolyte, la résistance de transfert de charge, la capacité), d'un point de vue électrique, elle permet la modélisation d'une électrode par circuit électrique dit équivalent. Les valeurs de conductance et de capacitance qui peuvent être calculées, permettent de distinguer les matériaux isolant, semi-conducteurs ou encore conducteurs [23].

Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposé à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (inversement, le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel).le rapport des amplitudes tension/ courant définit le module de l'impédance  $|Z|$ .

$$\mathbf{Z}(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{III.2})$$

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

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

$$\mathbf{Z}(\omega) = |\mathbf{Z}(\omega)| e^{-i\phi\omega} \quad (\text{III.3})$$

$$\mathbf{Z}(\omega) = \mathbf{Z}_r(\omega) + j\mathbf{Z}_j(\omega) = |\mathbf{Z}| \cos \phi + j|\mathbf{Z}| \sin \phi \quad (\text{III.4})$$

Avec  $j = \sqrt{-1}$ ,  $|\mathbf{Z}|$  étant le module de l'impédance,  $\phi$  le déphasage, la partie réelle,  $\mathbf{Z}_j$  la partie imaginaire, le module de l'impédance, peut être exprimé comme suit :

$$|\mathbf{Z}| = \sqrt{(\mathbf{Z}_r^2 + \mathbf{Z}_j^2)} \quad (\text{III.5})$$

Et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe  $Z$ .

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad (\text{III.6})$$

Les données rassemblées peuvent être visualisées comme diagramme de Nyquist, représenté par la composante imaginaire de l'impédance  $Z''$  en fonction de la composante réelle  $Z'$  (diagramme col) figure (III.10).

Dans la pratique, le résultat expérimental s'avère rarement un demi-cercle bien centré sur l'axe des X. Cela est généralement dû à plusieurs causes liées à la structure physique de l'échantillon.

La spectroscopie d'impédance est basée sur la modélisation des résultats obtenus par circuits électrique équivalents qui ont la même réponse en fréquence que l'échantillon.

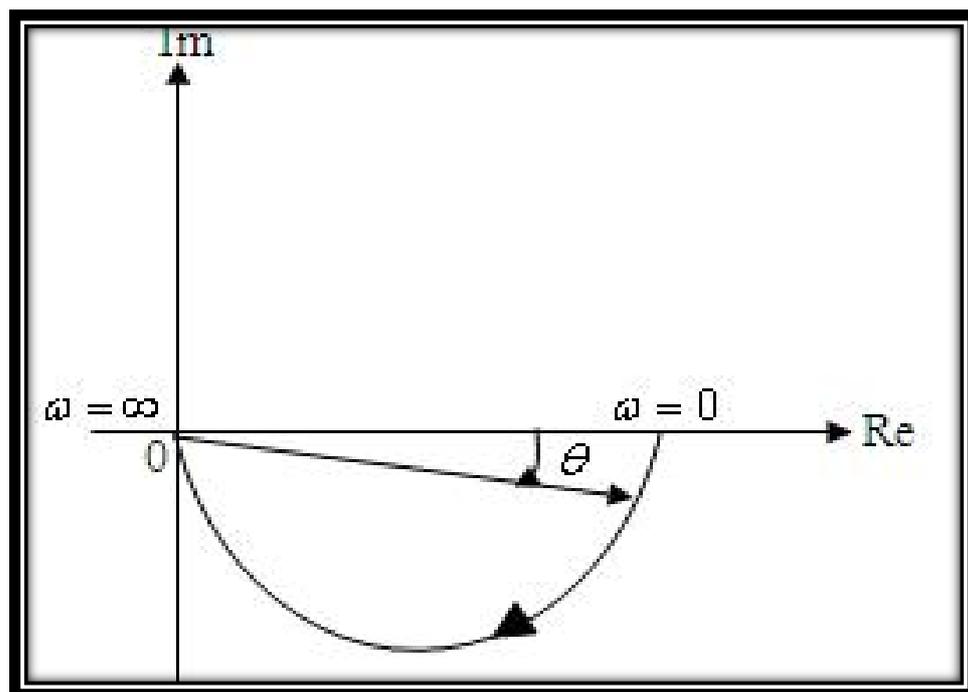


Figure III.10 : Représentation de Nyquist.

#### \* Mesure de la conductivité :

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

$$V=R.I \quad (III.7)$$

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique).

On variât la tension de polarisation de 0-40V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un micro-ampèremètre qui peut mesurer des courants  $10^{-12}$  A.

Donc à partir de la caractéristique ohmique  $I=f(V)$ , on peut déduire la résistance. la conductivité est donnée par l'expression suivant :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S} = \frac{1}{R} \frac{L}{W.d} \quad (III.8)$$

$\sigma$ : Conductivité du film ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>.

**R** : Résistance (Ohm).

**L** : Hauteur de l'électrode (cm).

**D** : Epaisseur du film à caractériser (cm).

**W** : Distance les deux électrodes (cm) (dans notre cas égal à 2 mm)

**S** : Section du conducteur (cm<sup>2</sup>)

**III.3.Conclusion :**

Nous avons élaboré des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pures et dopées nickel avec différentes concentrations de dopants par la méthode sol-gel (dip-coating), déposés sur des substrats de verre en pyrex. Afin d'étudier les différentes propriétés physiques de nos couches et leurs applications, différentes techniques d'analyse ont été utilisés tel que : DRX, UV-Visible, Infrarouge et la Spectroscopie d'impédance complexe.

## Introduction

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

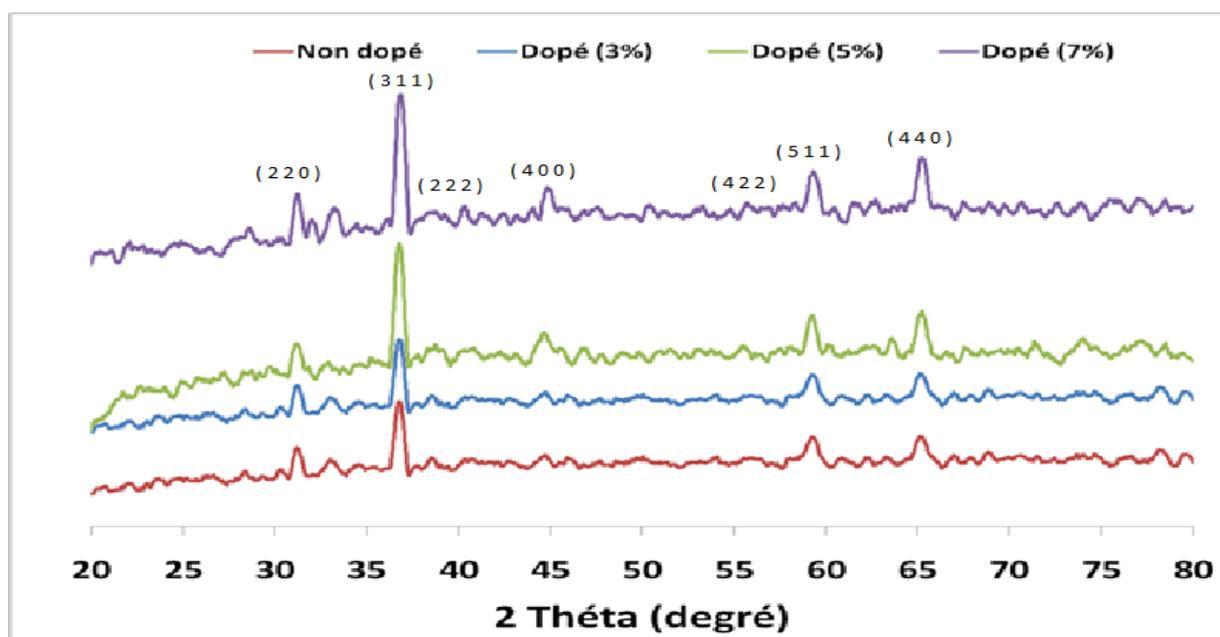
Afin d'obtenir des couches minces de haute qualité avec des caractéristiques souhaitées, il est indispensable au préalable de maîtriser et optimiser les paramètres de dépôt, puis les caractériser par différentes techniques qui sont déjà décrits dans le deuxième chapitre. Ces caractérisations sont importantes car elles conditionnent directement les applications des échantillons élaborés. Pour cela et avant l'opération du dopage, nous avons élaboré plusieurs séries d'échantillons en variant la vitesse de rotation, le type du solvant, et le nombre de couches afin d'optimiser les paramètres de dépôt.

### IV.1. Etude structurales

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

La caractérisation structurale des poudres a été analysée en utilisant le diffractomètre à rayons X Rigaku miniflex 600 avec un rayonnement CuK $\alpha$  dans la gamme  $2\theta$  de 20-80°.

La figure (IV.1) représente les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non dopée et dopées Ni (3%, 5% et 7%) après calcination à 600°C pendant une heure.



**Figure IV.1 :** Spectre de diffractogramme des poudre de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non dopée et dopées Ni (3%, 5% et 7%) après calcination à 600°C pendant 1 heure.

D'après la figure (IV.1), les pics de diffraction obtenus coïncident bien avec la structure de type spinelle cubique (groupe espace Fd3m). La présence de pics de réflexion associés aux plans (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) et (4 4 0) à  $2\theta = 31,3^\circ$ ,  $36,8^\circ$ ,  $38,6^\circ$ ,  $44,8^\circ$ ,  $55,75^\circ$ ,  $59,45^\circ$  et  $65,4^\circ$  respectivement. Sachant que (311) est l'orientation préférentielle. Aucune phase parasite des clusters de nickel, des oxydes de nickel (NiO) ni Ni-Co, (NiCoO<sub>3</sub>) n'a été observée dans la limite de détection de l'appareil, ce qui indique une pureté élevée des échantillons. Les poudres obtenues montrent également une structure cristallisée en accord avec plusieurs auteurs [24-25]. La phase cristalline de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopée au Ni est identique à la phase de spinelle cubique Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La granulométrie (D) dépend essentiellement de la largeur du pic. La largeur augmente à mesure que la taille de la particule diminue. La taille des particules a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic intense. Lorsque les atomes de Ni introduits dans la matrice, il peut soit "substituer" ou "interstice" dans la structure. L'espacement des réseaux a été calculé à partir de la formule du système cubique de Bragg [26] :

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (\text{IV. 1})$$

Où  $d_{hkl}$  est l'espacement entre les réseaux.

La taille des cristallites (D) est calculée à partir de la formule bien connue de Debye-Scherrer [25].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV. 2})$$

Où D est la taille des cristallites,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement Cu K (1.5406 Å)  $\beta$ , la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de Bragg observé à l'angle de Bragg  $\theta$ . Les valeurs de D et de  $\beta$  obtenues sont données dans le tableau (IV.1).

Le tableau ci-dessous récapitule les diamètres moyens, les paramètres de maille et les tailles des grains moyens de l'oxyde de cobalt pour différents dopages en nickel.

D'après ce tableau, on constate que la substitution dans le réseau des ions Co<sup>4+</sup> par des ions de Ni<sup>2+</sup> ou Ni<sup>3+</sup> dont les rayons ioniques sont respectivement 72 pm et 64 pm ou 65 pm a pour effet l'augmentation du volume de la maille, donc du paramètre de maille de celle-ci.

Films	(hkl)	2 $\theta$	d (Å)	Parameter de maille(Å)	FWHM (deg)	Taille Cristallite D (Å)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> pure	(311)	36.88	2.435	8.075	0.30	495
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :Ni 3%	(311)	36.80	2.440	8.095	0.34	405
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :Ni 5%	(311)	36.84	2.437	8.082	0.40	365
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :Ni 7%	(311)	36.78	2.441	8.095	0.40	365
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :Ni 9%	(311)	36.83	2.438	8.085	0.41	356

Tableau IV.1 : Paramètres structuraux des poudres Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pures et dopées Ni.

## IV.2. Etude optique

L'oxyde de cobalt présente des propriétés optiques intéressantes en raison de ses nombreuses applications technologiques en optoélectronique. La présente étude porte essentiellement sur l'effet du dopage par le nickel sur les propriétés optiques des films déposés sur des substrats de verre pyrex.

### IV.2.1. Analyse par Spectroscopie UV-Visible

Les mesures de transmission en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  ont été effectuées en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 300 nm et 900 nm.

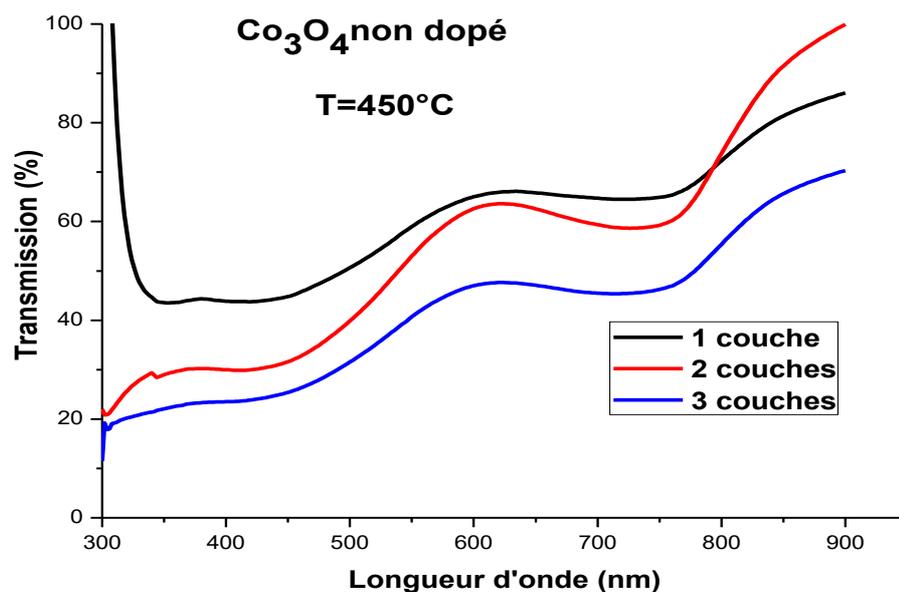
#### IV.2.1.1. Influence du nombre de couche :

L'élaboration de multicouches en utilisant la technique Dip-coating se fait par le procédé suivant : trempage-tirage, séchage à 100°C pendant 3 fois.

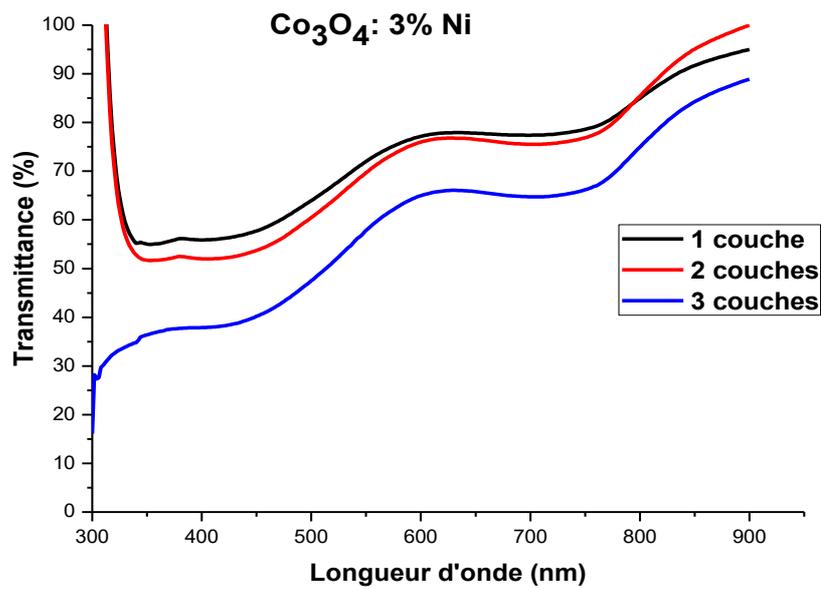
Les figures IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5 montrent les spectres de transmission des couches minces de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non dopé et dopé 3%, 5%, et 7% nickel en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 300 à 800 nm. Les spectres représentent les films élaborés pour différentes couches (1, 2 et 3 couches) soumis à une température de recuit de 450°C. Les spectres de transmittance sont liés à deux paramètres, l'épaisseur et la température qui influent sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de cobalt

Dans le domaine visible, la transmission diminue quand le nombre de couches augmente, les ondulations sont observées dans le domaine du visible et elles sont de plus en plus intenses selon le nombre de couches.

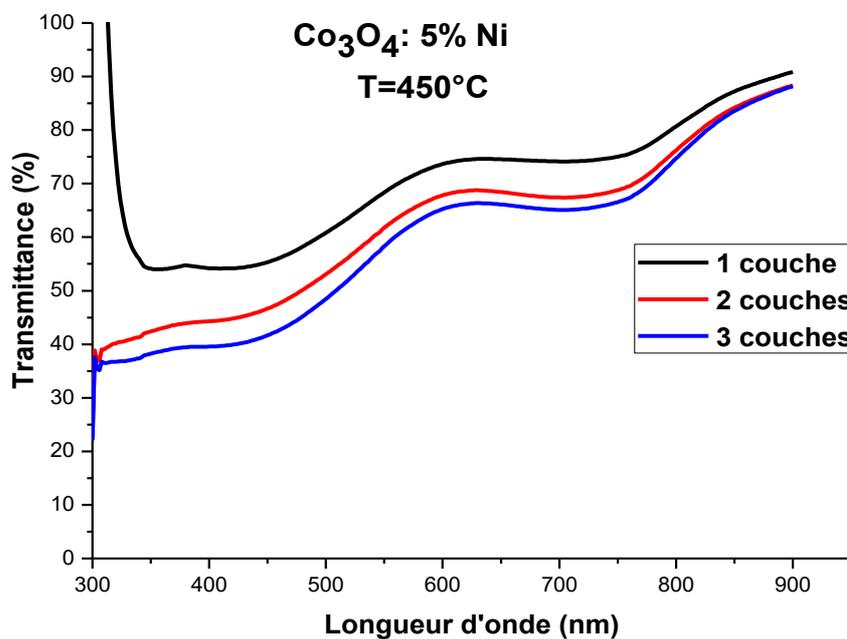
Les spectres montrent que les films minces d'oxyde de cobalt non dopé et dopé 3%, 5%, et 7% Ni sont transparents dans le visible et opaque dans l'ultra-violet. L'augmentation de l'épaisseur, c'est-à-dire le nombre de trempage (nombre de couches) conduit à l'apparition d'un effet d'interférence montrant que ces franges sont dues à l'interférence des longueurs d'onde lumineuses et à l'augmentation des propriétés optogéométriques des couches minces [27-28]. Lorsqu'on trempe le substrat plusieurs fois dans la solution, nous observons que l'amplitude des spectres qui apparaissent dans l'intervalle de longueur d'onde 300-900 nm, diminuent tout en augmente le nombre de couches. Cela est dû à l'augmentant de l'épaisseur des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopée et dopées en nickel,



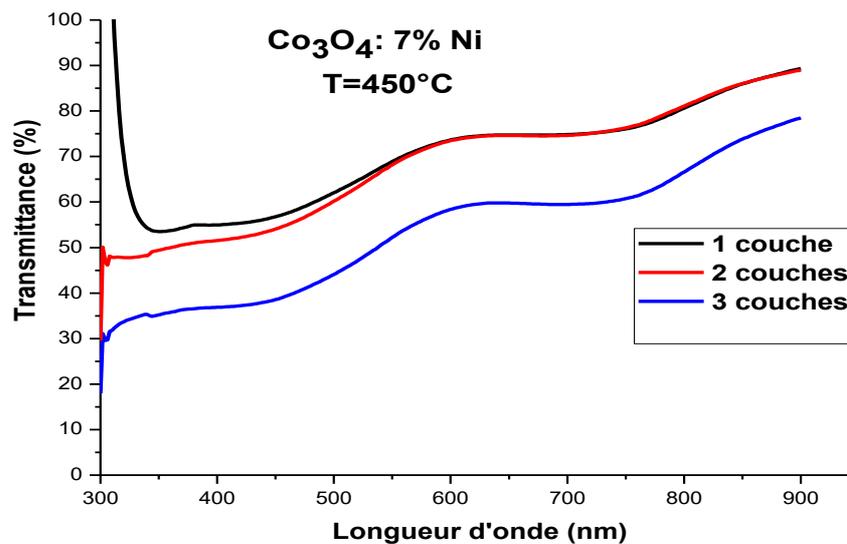
**Figure IV.2 :** Spectres de transmission des films d'oxyde du cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  multi couches (1C, 2C et 3C) recuit à 450 °C.



**Figure IV.3** : Spectres de transmission des films d'oxyde du cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé 3 % multi couches (1C, 2C et 3C) recuit à 450 °C.



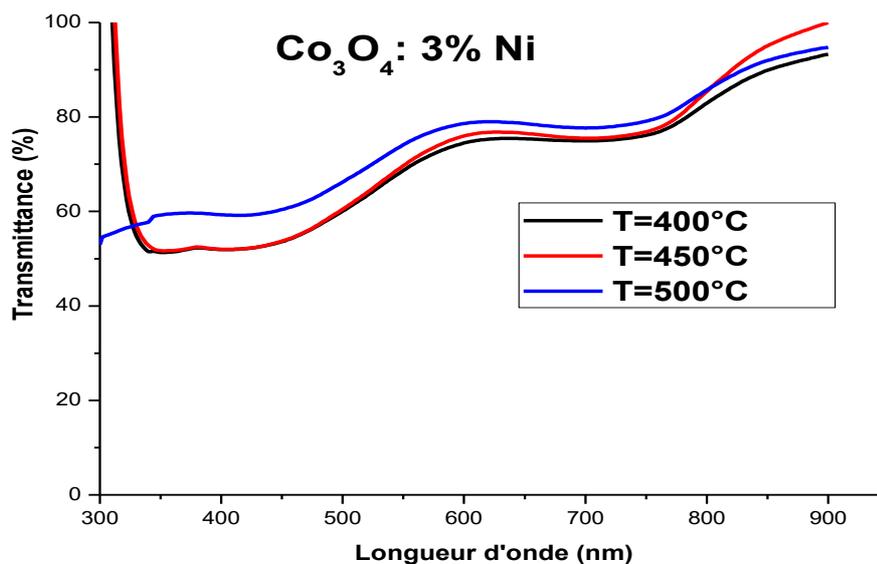
**Figure IV.4** : Spectres de transmission des films d'oxyde du cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé 5% multi couche (1C, 2C, 3C) recuit à 450 °C.



**Figure IV.5 :** Spectres de transmission des films d'oxyde du cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé 7% multi couches (1C, 2C et 3C) recuit à  $450^\circ\text{C}$ .

#### IV.2.1.2. Influence de la température

La figure (IV.6) correspond aux spectres de transmittance UV-Visible des couches minces dopée 3% nickel déposées sur des plaques de pyrex et traitées pendant 30 minutes, respectivement à  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  pour une couche.

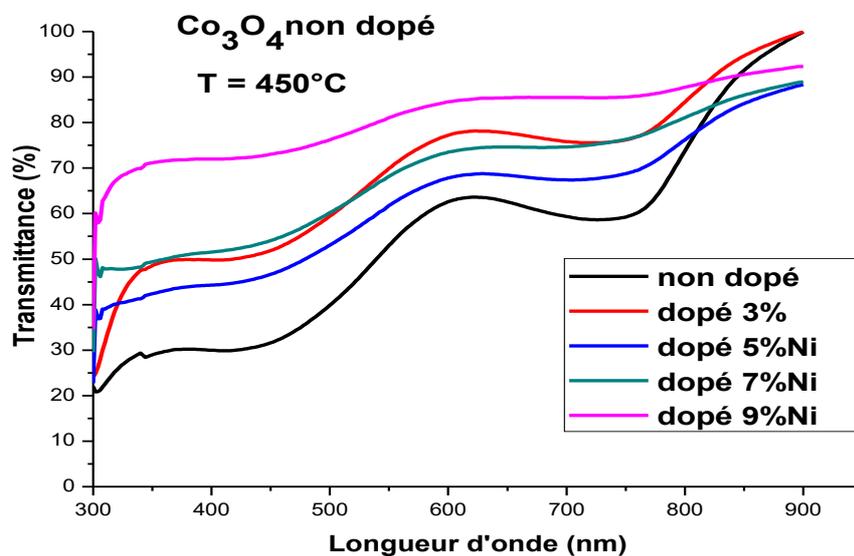


**Figure IV.6 :** Spectres de transmission des films d'oxyde du cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé 3% - 1 couche à différents températures de recuit.

D'après ce spectre, il apparait clairement une augmentation de l'amplitude de la transmittance avec l'augmentation de la température. Donc la température de recuit influe sur l'accroissement de la transmission, et elle contribue aussi au grossissement de la cristallinité des nanoparticules ainsi qu'à l'homogénéité structurale [22-29].

### IV.2.1.3. Influence du dopage

Les spectres de transmission dans UV-Visible en fonction de la longueur d'onde de cinq échantillons à différent taux de dopage (0%, 3%, 5%, 7% et 9%) représentés sur la figure IV.7

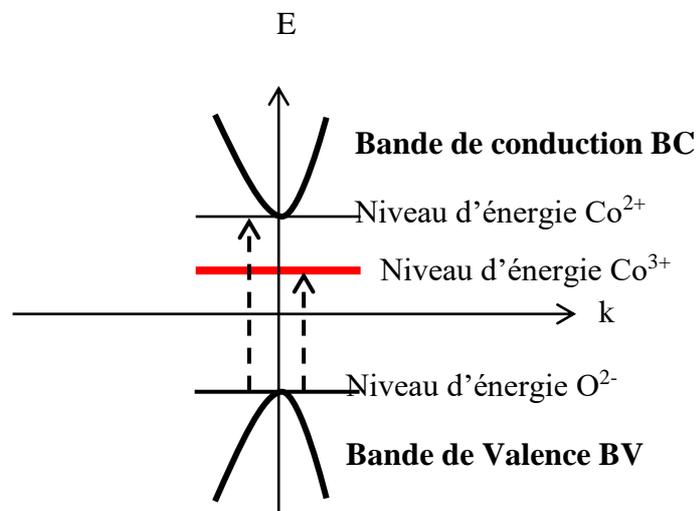


**Figure IV.7 :** Spectres de transmission des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour différents taux de dopage en Ni

Le taux de transmission dans le visible varie de 60% pour le film de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé à 85% pour un film de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé à 9%. Tous les spectres indiquent une bonne transmittance (transparence) dans le domaine du visible et que les atomes de nickel absorbent moins le rayonnement que les atomes de cobalt.

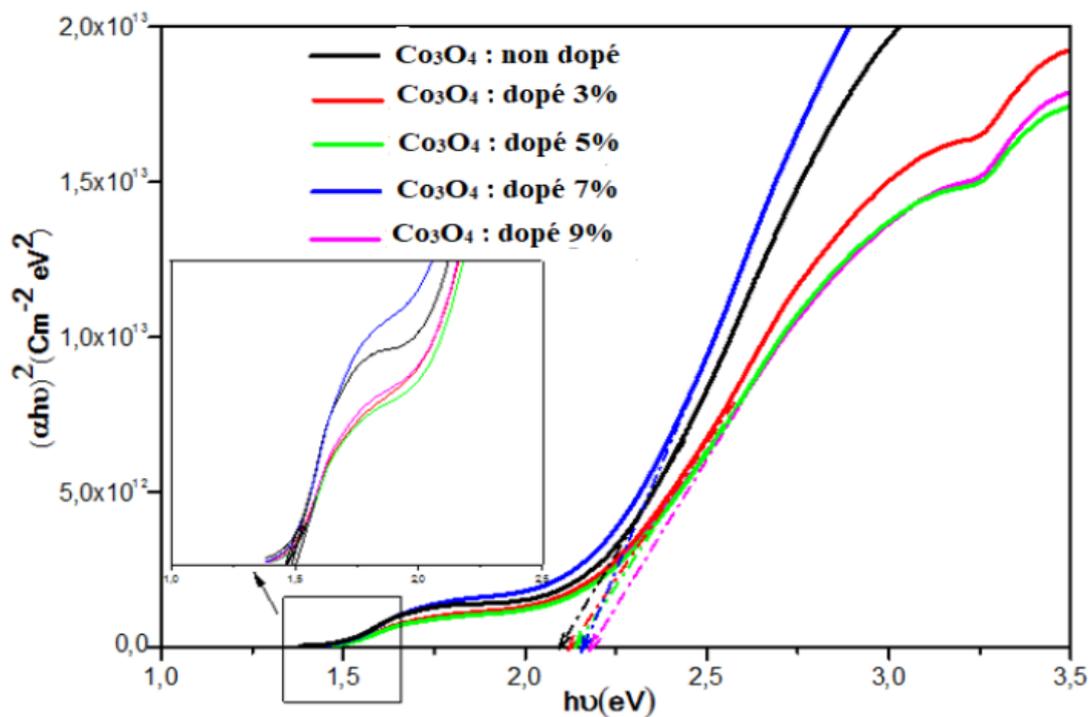
L'énergie multiple de la bande interdite des films minces  $\text{Co}_3\text{O}_4$  peut être due à la dégénérescence de bande de valence [27-30]. De plus, la conduction électrique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se produit par le saut de petites polaires entre deux états de valence différents des ions cobalt

[31]. Une représentation schématique de la structure de bande de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est donnée dans la figure VI.8.



**Figure IV.8 :** Représentation schématique de la structure de bande de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Le gap optique ( $E_g$ ) de ces échantillons peut être obtenu à partir du spectre de transmission et en se basant sur la relation de taux, les valeurs du gap sont déterminées pour chaque dépôt en traçant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  (figure IV.9) et en extrapolant jusqu'à  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ .



**Figure IV.9:** Spectres de transmission des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour différents taux de dopage en Ni.

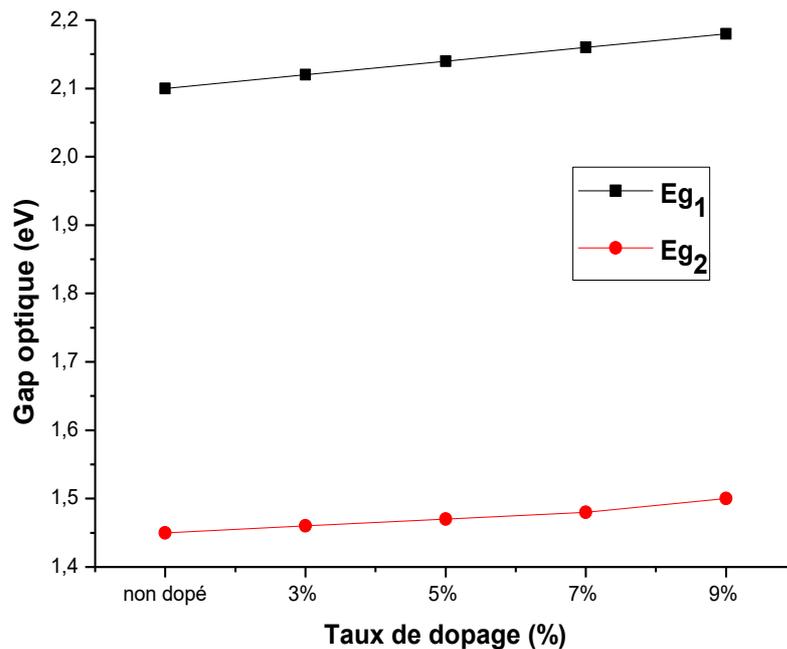
Le tableau (IV.2) représente les valeurs du gap optique du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour différents dopages en nickel.

<b>Gap optique (eV)</b>	<b><math>E_{g1}</math></b>	<b><math>E_{g2}</math></b>
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4</math> non dopé</b>	1.45	2.10
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4</math> : 3% Ni</b>	1.46	2.12
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4</math> : 5% Ni</b>	1.47	2.14
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4</math> : 7% Ni</b>	1.49	2.16
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4</math> : 9% Ni</b>	1.5	2.18

**Tableau IV.2 :** Gap optique des films  $\text{CO}_3\text{O}_4$  pur et dopé Ni

Dans la figure IV.10, nous montrons les variations de l'énergie de la bande interdite en fonction du taux de dopage.

On constate une augmentation de l'énergie de bande interdite (1,45eV et 2,10 eV pour le non dopé) avec l'augmentation de niveau de dopage (1,5 eV et 2,18 eV respectivement pour le dopage de 9% en Ni) provoqué par le dopage du nickel dans la structure cristalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ceci est principalement dû aux distorsions du réseau causées par l'introduction d'atomes de nickel dans la matrice et la formation de niveaux d'énergie d'impuretés dans la bande interdite[25-26].



**Figure IV.10 :** Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage.

D'après l'allure de la figure (IV.10), on constate que le gap optique  $E_{g1}$  des couches de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  augmente avec l'augmentation du taux de dopage de 1,45 eV pour le non dopé jusqu'à 1,5 eV pour l'échantillons dopé à 10%, cela est dû essentiellement aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté et à l'augmentation de la concentration des électrons libres [32-33].

#### \* Détermination de l'indice de réfraction et de la porosité

La région de faible absorption permet de déterminer l'indice de réfraction de la couche par la formule suivante :

$$n = \sqrt{3 \times \sqrt{\frac{Eg}{20}} - 2} \quad (\text{IV.4})$$

Le porosité (p) des films est déterminée à partir de la valeur de l'indice de réfraction calculé. Elle est calculée à partir de l'expression suivante :

$$P = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \times 100(\%) \quad (\text{IV.5})$$

Ou:

$n_d$ : est l'indice de réfraction sans pores ( $n_d=2.52$ ) [34].

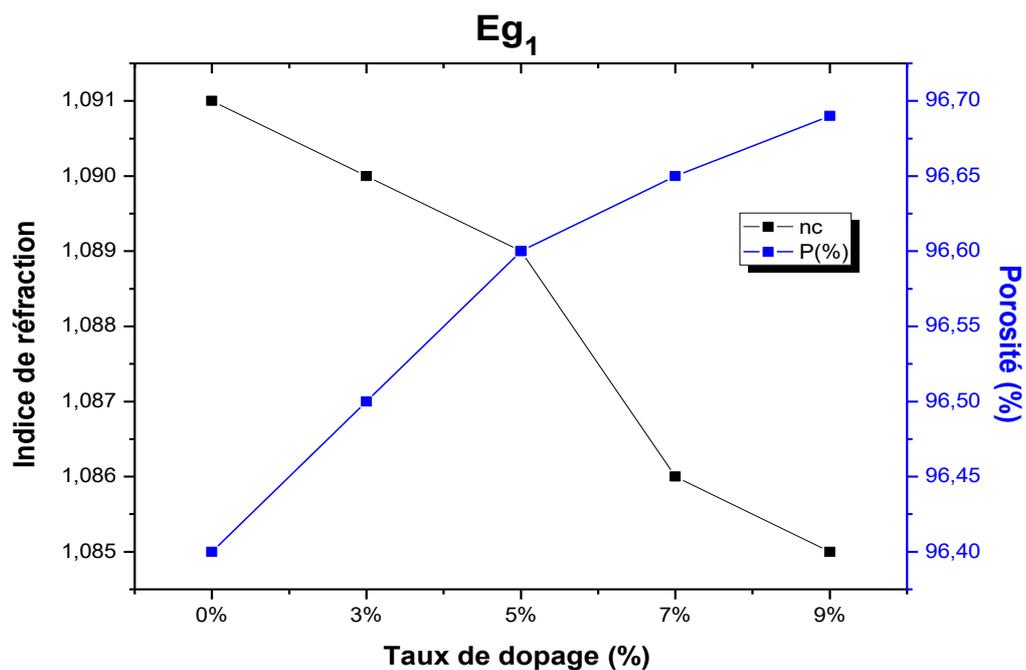
$n$  : Indice de réfraction des couches minces poreuses.

Le tableau (IV.3) représente les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité

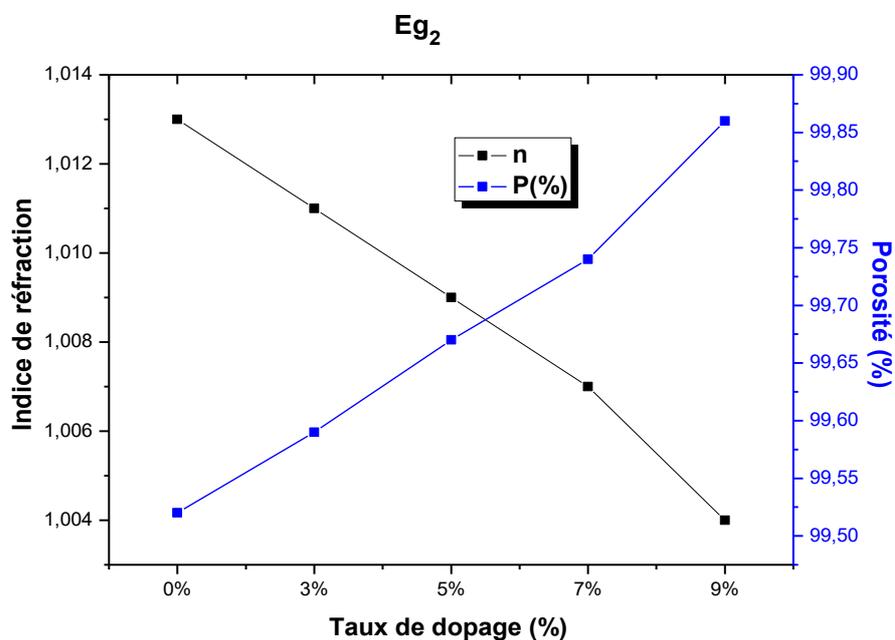
Taux de dopage	n		P(%)	
	Eg1	Eg2	Eg2	Eg2
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non dopé</b>	1.091	1.013	96.4	99.52
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : 3% Ni</b>	1.09	1.011	96.5	99.59
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : 5% Ni</b>	1.089	1.009	96.60	99.67
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : 7% Ni</b>	1.086	1.007	96.65	99.74
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : 9% Ni</b>	1.085	1.004	96.69	99.86

**Tableau IV.3 :** Valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de taux de dopage en nickel.

Les figures (IV.11 et IV.12), montrent les résultats obtenus pour l'indice de réfraction (n) et de la porosité (P). On constate que l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de cobalt dopé au Nickel diminue en fonction de l'augmentation du dopage d'une part, et que d'autre part la porosité augmente avec le taux de dopage, ceci est probablement liés à la cristallisation du matériau, l'élimination des pores et à la densification du film associé ainsi qu'à l'élimination des composés organiques [35].



**Figure IV.11:** Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction du taux de dopage des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopée et dopées 3%, 5%, 7% et 9% en nickel pour **Eg<sub>1</sub>**.



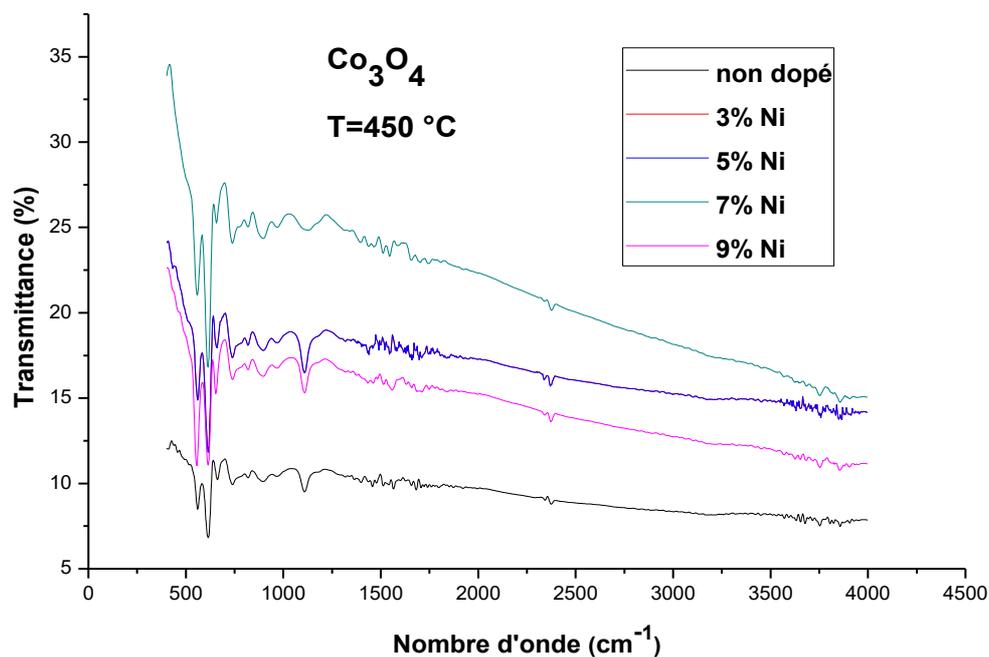
**Figure IV.12:** Variation de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de taux de dopage des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopé 3%, 5%, 7% et 9% en nickel pour **Eg<sub>2</sub>**.

### IV.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

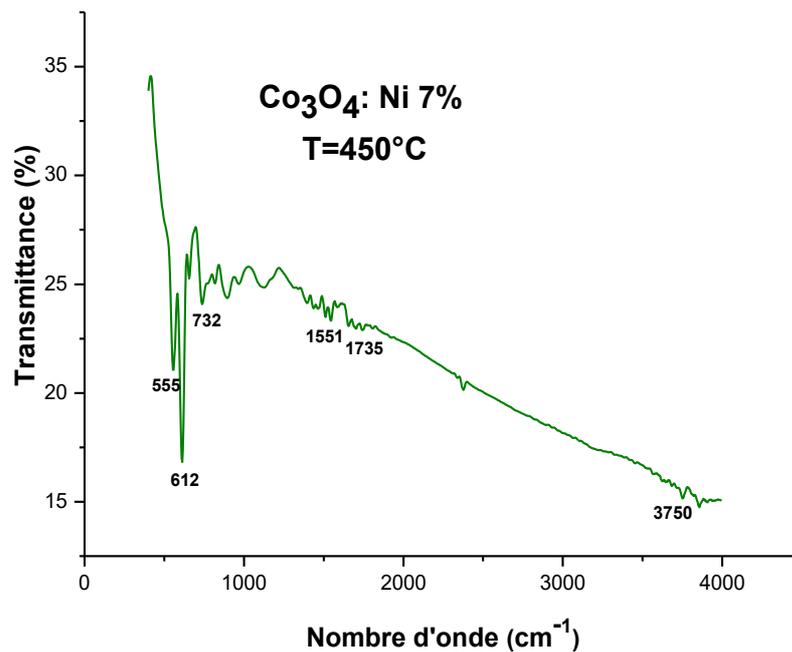
La plus part des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine infra rouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi, si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison.

Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, le nombre d'onde  $\sigma$  variant de  $400 \text{ cm}^{-1}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Chaque fréquence absorbée caractérise un type de vibration d'un type de liaison. Nous utiliserons cette propriété pour suivre l'évolution des liaisons  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans les couches minces, que nous voulons caractériser.

La figure (IV.13) représente les spectres de transmission infrarouge des échantillons d'oxyde de cobalt non dopé et dopé 3%,5%,7% et 9% en nickel déposés par la technique trempage-tirage (Dip-coating) sur des substrats en silicium à  $450^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.13 :** Les spectres de transmission infrarouge d'oxyde de cobalt non dopé et dopé 3%,5%,7% et 9% en nickel.



**Figure IV.14** : Les spectres de transmission infrarouge d'oxyde de cobalt dopé 7% Ni.

Le spectre IR des échantillons d'oxyde de cobalt non dopé et dopé Ni de la figure (IV.14) montre deux bandes distinctes qui proviennent des vibrations d'étirement des liaisons métal-oxygène. La première bande à  $555 \text{ cm}^{-1}$  est associée à la vibration  $OB_3$  dans le réseau spinelle, où B représente  $\text{Co}^{3+}$  dans un trou octaédrique. La deuxième bande correspondant à  $612 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration  $ABO_3$ , où A désigné le  $\text{Co}^{2+}$  dans un trou tétraédrique [36-37].

Les pics à environ  $1735$  et  $3750 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont affectés à l'eau moléculaire et la liaison O-H.

Le pic à  $2379 \text{ cm}^{-1}$  est dû à l'existence de molécules de  $\text{CO}_2$  dans l'air.

Le pic à  $1551 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement de  $\text{NO}_3^-$ , qui est due au résidu de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  [38-39].

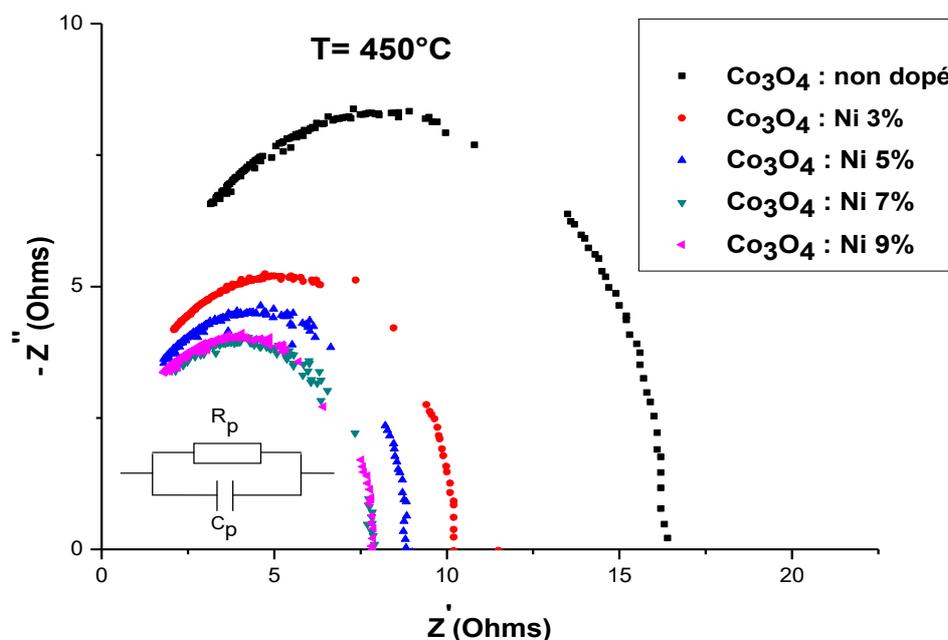
## IV.3. Etude électrique

## IV.3.1. Spectroscopie d'impédance complexe

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode-électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Le circuit ainsi obtenu est un circuit composé d'une résistance et d'une capacité branchés en parallèle

## IV.3.1.1 Effet du dopage

La figure (IV.15) est la représentation de Nyquist des couches minces d'oxyde de cobalt non dopé et dopé en nickel dont la fréquence varie de 75 KHz à 30 MHz sous une température ambiante de 20°C.



**Figure IV.15 :** Les spectres d'impédance des couches minces d'oxyde de cobalt non dopé et dopé 3%,5%,7% et 9%, en nickel.

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode-électrolyte qui peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent.

L'interprétation de ces résultats se refait aux mécanismes de conduction dans le film d'oxyde de cobalt non dopé et dopés 3%, 5% et 7% en Ni. Deux mécanismes de conduction

sont présent en même temps, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains [40].

L'équation ci-contre nous permet de déduire la valeur de la capacité de la couche d'oxyde de cobalt pour différents taux de dopages en Ni :

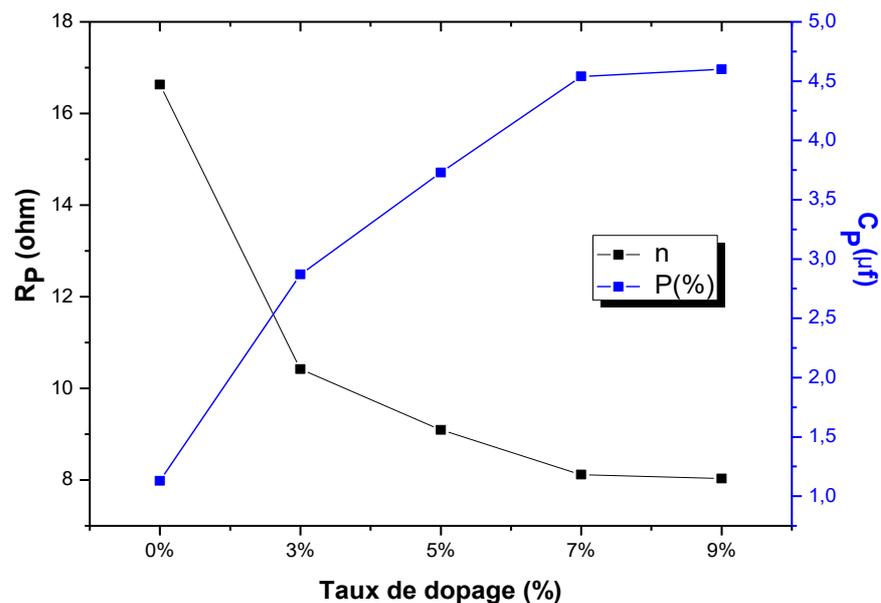
$$f_{\max} = \frac{1}{2\pi R_p C_p} \longrightarrow C_p = \frac{1}{2\pi R_p f_{\max}} \quad (\text{IV.6})$$

Ou :  $f_{\max}$   $\longrightarrow$  Fréquence maximale (KHz)

Les films	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> non dopé	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :Ni 3%	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :Ni 5%	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :Ni 7%	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :Ni 9%
<b>f<sub>max</sub>(KHz)</b>	8.45	5.32	4.70	4.33	4.31
<b>R<sub>p</sub>(Ω)</b>	16.63	10.42	9.09	8.12	8.03
<b>C<sub>p</sub>(μF)</b>	1.13	2.87	3.73	4.54	4.60

**Tableau IV.5 :** Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction de taux de dopage.

Cette figure est caractéristique d'un circuit R<sub>p</sub>.C<sub>p</sub> en parallèle, C<sub>p</sub> est la capacité de la couche et R<sub>p</sub> sa résistance.



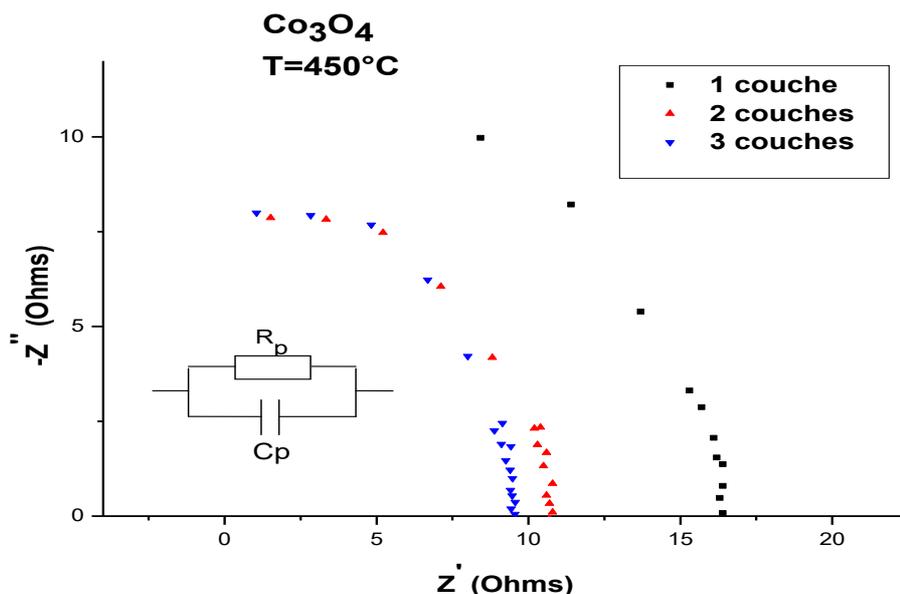
**Figure IV.16 :** Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction de taux de dopage en Ni.

Le tableau (IV.5) représente la variation de la résistance et de la capacité en fonction du taux de dopage en nickel.

A partir du tableau (IV.5) et de la figure (IV.16), on constate (remarque) que la résistance  $R_p$  diminue tout en augmentant le taux de dopage en Ni et atteint valeur de  $8.03 \Omega$  pour un taux de dopage de 9 %, par contre la capacité  $C_p$  augmente de  $1.13 \mu F$  à  $4.6 \mu F$  pour le même dopage en Ni. La variation de cette capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène, cela est dû à la substitution de  $Co^{4+}$  par les ions  $Ni^{3+}$  ou  $Ni^{2+}$  à la surface des grains [41].

#### IV.3.1.2.Effet du nombre de couche

La figure (IV.17), est caractéristique d'un circuit  $R_p C_p$  parallèle, où  $C_p$  est la capacité de la couche et  $R_p$  sa résistance. L'équation (IV.4) nous permet de déterminer la capacité de la couche d'oxyde de cobalt non dopé 10% soumis à une température de  $450^\circ C$  en fonction du nombre de couches (1 couche, 2 couches et 3 couches).



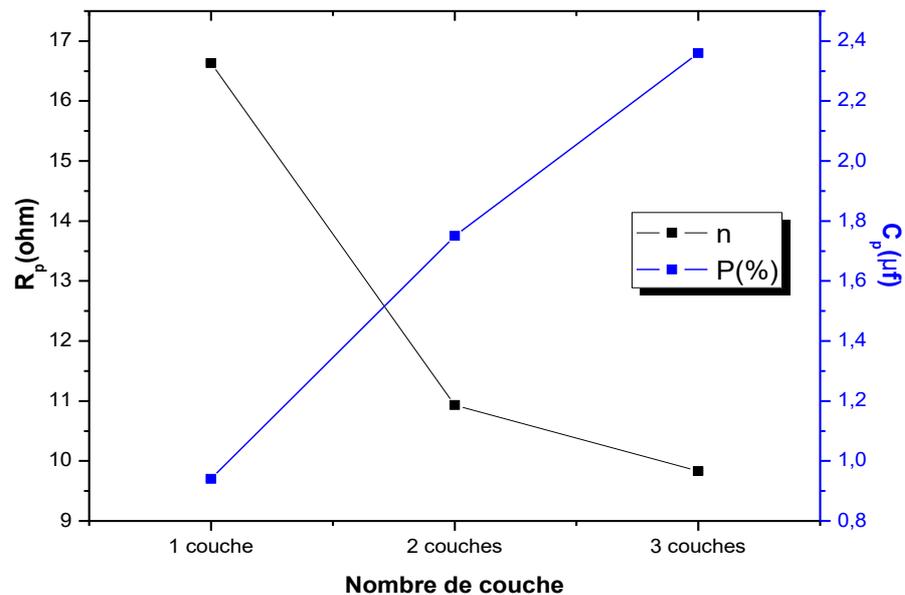
**Figure IV.17:** les spectres d'impédance des couches minces d'oxyde de cobalt non dopé en fonction du nombre de couches recuites à 450°C.

A partir de la figure (IV.18), nous pouvons conclure que le type de circuit n'est pas influencé par le nombre de couches. En outre, il est clair, que d'après la figure IV.17 et le tableau (IV.6), on constate que lorsqu'on augmente le nombre de couches, la résistance  $R_p$  diminue (partie réelle), ceci est dû à l'augmentation de l'épaisseur du film [42].

Non dopé	1 couche	2 couches	3 couches
$f_{\max}(\text{KHZ})$	10.18	8.29	6.85
$R_p(\Omega)$	16.63	10.93	9.83
$C_p(\mu\text{F})$	0.94	1.75	2.36

**Tableau IV.6 :** Variation de la résistance et de la capacité en fonction du nombre de couches. d'oxyde de cobalt en fonction du nombre de couches recuit à 450°C

Le tableau (IV.6) représente les valeurs de  $f_{\max}$ ,  $R_p$  et  $C_p$  de l'oxyde de cobalt en fonction du nombre de couches.



**Figure IV.18 :** Variation de la résistance et de la capacité d'oxyde de Cobalt non dopé en fonction du nombre de couches (1 couche, 2 couches et 3 couches)

#### IV.3.1.3 Effet de la température de recuit

Les tracés de Nyquist à partir de la mesure d'impédance complexe de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopé 3% au Nickel après un recuit de  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  sont présentés dans les figures (IV.19, IV.21), où un circuit RC en parallèle est obtenu. Cela signifie que la température de recuit n'a aucun effet sur le type de circuit. Les valeurs de  $f_{\text{max}}$ ,  $R_p$  et  $C_p$  sont regroupées dans les tableaux (IV.7) et (IV.8) qui montrent que la résistance électrique diminue avec la température provoquée par le grand nombre de supports injectés (figures IV.19 - IV.20 - IV.21 et IV.22) [42-43].

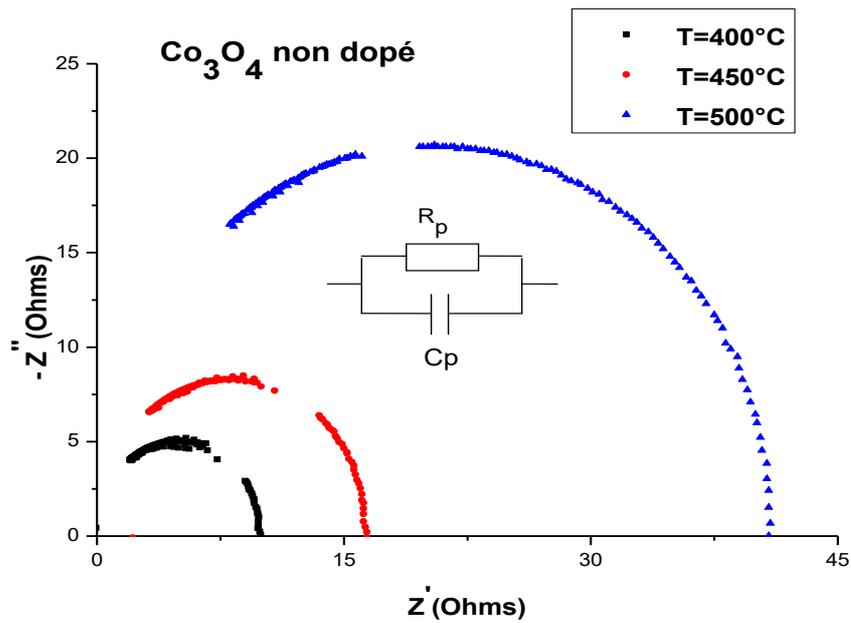
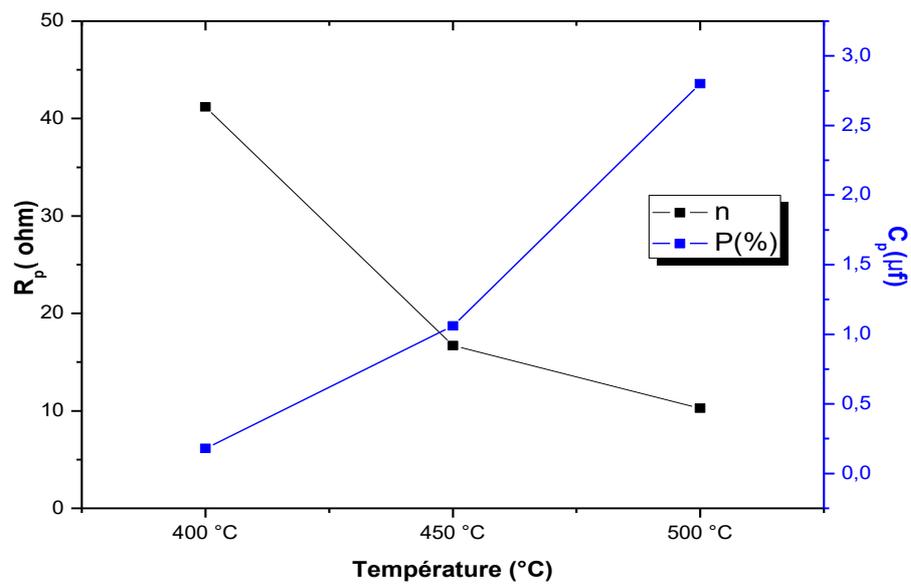


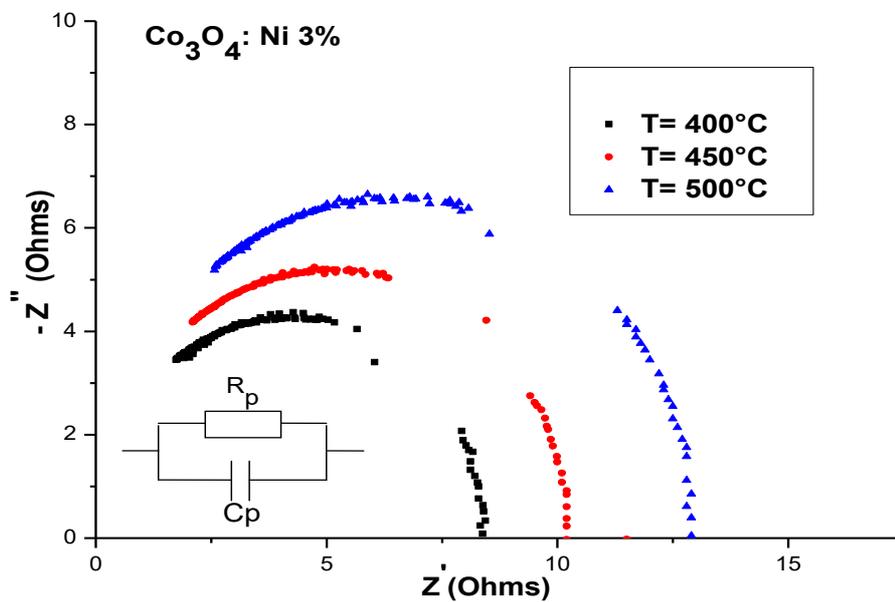
Figure IV.19 : Les spectres d'impédance des couches minces d'oxyde de cobalt non dopé en fonction de la température pour une couche.

$\text{Co}_3\text{O}_4$ non dopé	400°C	450°C	500°C
$f_{\text{max}}$ (KHZ)	21.14	8.92	5.46
$R_p$ ( $\Omega$ )	41.18	16.70	10.26
$C_p$ ( $\mu\text{F}$ )	0.18	1.06	2.8

Tableau IV.7 : Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de cobalt non dopé.



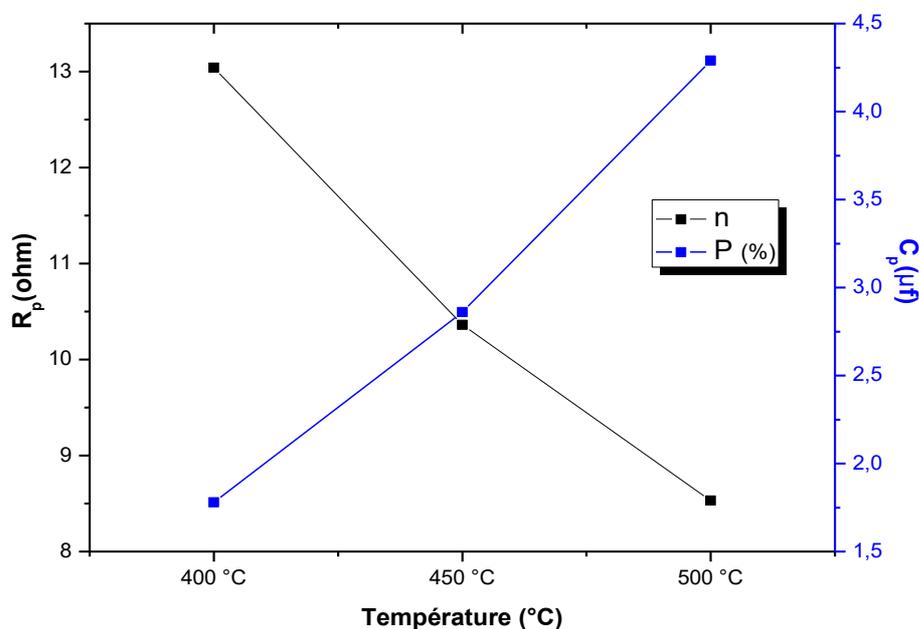
**Figure IV.20 :** Variation de la résistance et de la capacité des couches minces d'oxyde de Cobalt non dopé en fonction de la température de recuit (400°C, 450°C et 500°C).



**Figure IV.21:** Les spectres d'impédance des couches minces d'oxyde de cobalt dopé 3% en nickel en fonction de la température.

Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 3% Ni	400°C	450°C	500°C
$f_{\max}$ (KHZ)	6.85	5.37	4.36
$R_p$ ( $\Omega$ )	13.04	10.36	8.53
$C_p$ ( $\mu$ F)	1.78	2.86	4.29

**Tableau IV.8:** Variation de la capacité des couches mince d'oxyde de cobalt



**Figure IV.22 :** Variation de la résistance et de la capacité des couches minces d'oxyde de Cobalt dopé 3% nickel en fonction de la température de recuit (400°C, 450°C et 500°C).

D'après les résultats obtenus, on constate que lorsqu'on augmente la température de recuit, la résistance  $R_p$  diminue, ceci peut être expliqué par la réduction (diminution) de la taille des grains avec la température. En effet les nanomatériaux constitués de grains de tailles nanométriques qui introduisent plus de joints de grains dans les échantillons [29].

#### IV.4.Conclusion

Les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pure et dopé Ni, présentent une transmission élevée ~ 60-85% dans la région visible. Les études optiques ont conclu que  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a de multiples énergies de gap avec des transitions directes 2.10 eV (O-II  $\rightarrow$  CoII) et 1.45 eV (O-II  $\rightarrow$  CoIII).

- Les valeurs de l'énergie de gap diminuent avec l'augmentation de taux de dopage en Ni.

Les spectres infrarouges des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  purs et dopés Ni, ont révélé deux bandes distinctes qui sont le résultat des vibrations d'étirement des liaisons Co-O métalliques dans la région étudiée. Les spectres IR étaient typiques d'une structure de spinelle cubique avec le groupe d'espace  $Fd-3m$  et ont servi de preuve claire de la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cubique en accord avec les résultats de DRX.

Ces travaux ont été faits pour voir l'effet du dopage par un métal de transition sur les propriétés optiques, structurelle et électrique de l'oxyde de cobalt.

## Conclusion Générale

---

### Conclusion Générale

Le présent travail a permis tout d'abord d'ajuster les paramètres d'élaboration par voie sol-gel (Dip-coating) d'oxyde de cobalt dopé afin d'obtenir des couches de  $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$  homogènes. Le taux d'humidité relative dans l'enceinte de trempage - tirage des substrats, est apparu comme un paramètre très important pour l'état de surface des films. Il a été estimé dans nos expériences à 40 %.

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

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

Notre étude fait ressortir les résultats suivants : les poudres de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopé nickel après cristallisation ont montré une orientation préférentielle selon la direction (311). L'analyse des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde, montre que les couches de  $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$  son semi-conductrices à bande interdite directe et représente deux gaps optiques  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  dont la largeur est comprise entre 1.45eV et 1.5eV pour  $E_{g1}$  et 2.1eV et 2.18eV pour  $E_{g2}$  selon le taux du dopage. Les spectres de transmission infrarouge obtenus pour différents dopages en nickel présentent des bandes qui correspondent à des liaisons O-H, des pics qui sont affectés à l'eau moléculaire et des pics qui correspondent à l'existence de molécules de  $\text{CO}_2$  dans l'air. La

## Conclusion Générale

---

spectroscopie d'impédance complexe révèle que l'effet des joints de grains est dominant dans le mécanisme de conduction. On constate aussi, que le schéma équivalent des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour chaque dopage est un circuit RC en parallèle.

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations sont envisageables dans un prochain travail de recherche au sein de notre laboratoire.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L.F. Francis, Sol-Gel methods for oxide coatings, *Intermet. and Ceram. Coat.* 2 (1999)31
- [2] M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A.Z. Ahmed, S. Abdulah, M. Rusop, *Opt. Mater.* 32 (2010) 696.
- [3] S. Rabaste, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, France (2003).
- [4] C. Gao, H. Shen, L. Sun, H. Huang, L. Lu, H. Cai, *Materials Letters*, 64 (2010) 2177–2179.
- [5] Y.-Z. Wei et S. Sridhar, « A new graphical representation for dielectric data », *The Journal of physics*, vol. 99, no 4, p. 3119–3124, 1993.
- [6] C.J. Brinker, G.W. Sherrer, *Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989.
- [7] Nuffield, *X-Ray Diffraction Method*, Eds John Willey & Sons Inc. (1996).
- [8] J. Roquerol and al. (Eds.), *Characterization of Porous Solids III*, Elsevier, Amsterdam, (1994).
- [9] C. G. Garton, « The characteristics and errors of capacitors used for measurement purposes », *Journal of the Institution of Electrical Engineers-Part II: Power Engineering*, vol. 93, no 35, p. 398–408, 1946.
- [10] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* 49 (1978) 3993.
- [11] L.D. Landau, V.G. Levich, *Actaphysicochimica*, URSS 17 (1942) 42.
- [12] K. Kruger, J. Roquerol, K.S.W. Sing, H. Kral (Eds.), *Characterization of Porous Solids*, Elsevier, Amsterdam (1988).
- [13] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, *Ch. Eng. Sciences*. p29, 389, (1974).
- [14] A. Othmani, Thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [15] L.C. Klein, *Sol-gel Optics: Processing and applications*, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [16] L. A. Dissado et R. M. Hill, « Anomalous low-frequency dispersion. Near direct current conductivity in disordered low-dimensional materials », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 80, no 3, p. 291–319, 1984.

## Références bibliographiques

---

- [17] L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> interaction and catalytic activity, *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 66, 2006, 217–227.
- [18] J. Jansson, M. Skoglundh, E. Fridell, P. Thormählen, A mechanistic study of low temperature CO oxidation over cobalt oxide, *Top. Catal.*, Vol. 16/17, 2001, 385–389.
- [19] F. Grillo, M.M. Natile, A. Glisenti, Low temperature oxidation of carbon monoxide : the influence of water and oxygen on the reactivity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. 48, 2004, 267–274.
- [20] F. Grillo, M.M. Natile, A. Glisenti, Low temperature oxidation of carbon monoxide : the influence of water and oxygen on the reactivity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. 48, 2004, 267–274.
- [21] hollow Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays with high supercapacitor capacitance,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 25, 9319–9325, 2011.
- [22] M. Th.Makhlouf, B. M. Abu-Zied, and T. H. Mansoure. *Journal of Nanoparticles* . 10.1155 (2013).
- [23] J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, P. Judeinstein, *Solid State Ionics*, 135 (1989) 131
- [24] M. Th.Makhlouf, B. M. Abu-Zied, and T. H. Mansoure. *Journal of Nanoparticles* .10.1155 (2013).
- [25] Gustavo A. Santos, Camila M.B. Santos, Sebastiao W. da Silva , Ernesto A. Urquieta-Gonzalez, Patricia P. ConfessoriSartoratto. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 395 217– 224 (2012).
- [26]A. Louardi, A. Rmili, F. Ouachtari, A. Bouaoud, B. Elidrissi, H. Erguig. *J. Alloys Compd.* 509, 9183–9189 (2011).
- [27] Jacques I. Pankove, *Optical processes in Semiconductors*, Prentice- Hall, New Jersyp34, (1971).
- [28] M.M.Abdel-Aziz.j.s.yahia.L.A.wahab.M.Fadel.M.A.Afif.*Applied surface science* 252(2006) p.8163.

## Références bibliographiques

---

- [29] Boulle, Z. Oudjedi, R. Guinebretiere, B. Soulestin, A. Dager, Ceramic nanocomposites obtained by sol-gel coating of submicron powders. *ActaMaterialia*, 49 (2001) 811.
- [30] V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande. *Appl. Surf. Sci.* 252, 7487–7492 (2006)
- [31] X.-H. Xia, J.-P. Tu, Y.-J. Mai, X.-L. Wang, C.-D. Gu, and X.-B. Zhao, “Self-supported hydrothermal synthesized hollow Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays with high supercapacitor capacitance,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 25, . 9319–9325, 2011
- [32] M. SUBRAMANIAN, S. VIJAYALAKSHMI, S. VENKATARAJ, R. JAYAVEL, “Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> films prepared by sol–gel process”, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3776–3782.
- [33] N. SMIRNOVA, A. EREMENKO, O. RUSINA, W. HOPP, L. SPANHEL, “Synthesis and Characterization of Photocatalytic Porous Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> Layers on Glass”, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 21 (2001) 109-113.
- [34] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade and H. Takenouti : Etude électrochimique et par microscopie électronique a balayage, du Fer recouvert de peinture. *Surface Technology*, 4(3), 237–254, 1976.
- [35] S.h. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4115.
- [36] S.G. Kandalkara, J.L. Gunjakara, C.D. Lokhandeb, Oh-Shim Joo. *J. Alloys Compd*478, 594–598(2009).
- [37] C. Stella, N. Soundararajan, K. Ramachandran, Undoped and Mn-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods for ethanol sensing, *J Mater Sci: Mater Electron*, 10.1007/s10854-015-2963-x.
- [38] S. Senthilkumaar, K. Rajendran, S. Banerjee, T.K. Chini, V. Sengodan, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 11, 6–12 (2008) X.-H. Xia, J.-P. Tu, Y.-J. Mai, X.-L. Wang, C.-D. Gu, and X.-B. Zhao, "Self-supported hydrothermal synthesized".
- [39] Gomaa A. M. Ali a,b, Osama A. Fouad c and Salah A. Makhlof. *J. Alloys Compd.*07.095 (2013)

## Références bibliographiques

---

[40] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade and H. Takenouti : Etude électrochimique et par microscopie électronique à balayage, du Fer recouvert de peinture. *Surface Technology*, 4(3), 237–254, 1976.

[41] R. Muccil and al. *Materials letters* 30 (1997) 125-130.

[42] Shin S. W, Pawar S. M, Kim T. W, Moon J. H, and Kim J. H, “Effect of film thickness on the structural and electrical Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) substrates by RF magnetron sputtering method,” Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) substrates by RF magnetron sputtering method, *Journal of Materials Research*, 2009; 24: 441–447,

[43] Ramar M, Rawat S. S, Srivastava R, Dhawan S. K, Suman C. K, Impact of cross linking chain of N,N'-bis(naphthalen-|-y|)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine on temperature dependent transport properties, *Adv. Mater. Lett.* 2016, 7(10): 783-789.