



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun –Tiaret-

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique

**Mémoire de fin d'étude présenté en vue de l'obtention du  
diplôme : Master en physique**

Option : Nano-physique

Par : BOUZID Asma

**THEME**

**Elaboration et caractérisation des films minces de  
 $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopés et dopés Cr en utilisant la technique  
de trempage-tirage (Dip-coating)**

**Membres de jury :**

BOUAZA. Amar	Professeur	Président
KADARI. Ahmed	Professeur	Examineur
BENRABAH. Bedhief	Professeur	Encadrant
KHARROUBI. Abdelmalek	MCA	Co-encadrant

**Année Universitaire : 2020/2021**

## *Remerciements*

*Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Je souhaiterais tout d'abord remercier et exprimer toute ma gratitude à mon encadrant **BENRABAH Bedhíaf**, Professeur à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret et je remercie le Co-encadrant Monsieur **KHARROUBI Abdelmalek**, de m'avoir aidé et de me donner des conseils pour finaliser ce travail de mémoire.*

*Je tiens à exprimer mon profond respect à Monsieur **BOUAZA Amar** Professeur et Directeur du Laboratoire de Génie Physique à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance, et Monsieur **KADARI Ahmed** d'avoir accepté d'Examiner mon travail de thèse.*

*Je ne saurais aussi occulter mes sincères remerciements à Monsieur **BELARBI El-Habib** Professeur et Directeur de laboratoire Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn Khaldoun- Tiaret qui nous a facilité la tâche pour effectuer des mesures au sein de son laboratoire.*

*Enfin, nombreuses sont les personnes que je voudrais remercier pour leur aide scientifique, moral et leur amitié, que celles que je n'ai pas pu citer me pardonnent.*

*A tous un grand merci.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*Aux personnes les plus chères au monde : MAMA et  
PAPA.*

*A mes très chères frères : NASREDDINE, AZIZ,  
AMINE et sa femme SAMIA, sa petite princesse  
MIRAL.*

*A mes adorables sœurs : FATIMA, ASSIA, LAMIS,  
WAHIBA et son mari YACINE.*

*A mes proches amies ZINEB et TOUTA.*

*Asma.*

## Liste des symboles

$\xi$  : Paramètre d'inversion (sans unité)

$a$  : Paramètre de maille ( $\text{\AA}$ )

$n$  : Indice de réfraction (sans unité)

$d$  : Epaisseur de la couche déposée (nm)

$m$  : Masse (g)

$V$  : Volume (ml)

$T$  : Température ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\theta$  : Angle de diffraction ( $^{\circ}$ )

$\omega$  : Pulsation (rd/s)

$f$  : Fréquence (KHz)

$R$  : résistance ( $\Omega$ )

$C$  : Capacité (nF)

## **Liste des abréviations**

CVD : **C**hemical **V**apor **D**eposition

PVD : **P**hysical **V**apor **D**eposition

UV-vis : **U**ltra-**V**iolet **v**isible

DRX : **D**iffraction des **r**ayons **X**

FTIR : **F**ourrier **T**ransformed **I**nfra-**R**ed

## Liste des figures

Figure I.1: Structure spinelle .....	6
Figure II.1: Techniques de dépôt des films minces .....	9
Figure II.2: Spin-coating .....	12
Figure II.3: Dip-coating.....	14
Figure III.1: les substrats utilisés .....	17
Figure III.2:(a) : les produits utilisés pendant le nettoyage des substrats ; (b) : bain ultra-son. .....	18
Figure III.3: Processus de réalisation des films minces de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ dopé Chrome Cr.....	19
Figure III.4: préparation des solutions .....	20
Figure III.5: (a) film mince déposé sur un substrat en verre pyrex ; (b) Dispositif expérimental de trempage- retrait (dip-coating) .....	23
Figure III.6: les poudres $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ non dopé et dopé Cr (3% 6% et 9%).....	24
Figure III.7: (a) : pastilles ; (b) : Pastilleuse .....	24
Figure III.8:Diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600.....	26
Figure III.9: Spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV1650 PC).....	27
Figure III.10: Dispositif FTIR .....	28
Figure III.11: Spectroscopie d'impédance complexe AGILENT 4285A LCRMETER.....	29
Figure III.12: Schéma d'une fonction de transfert.....	29
Figure III.13: Représentation de Nyquist. ....	31
Figure IV.1: Diffractogrammes des poudres de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ non dopé et dopés au chrome recuites à $700^\circ\text{C}$ pendant 4 heures. ....	34
Figure IV.2: La courbe de la taille moyenne des cristallites en fonction du taux de dopage..	36
Figure IV.11: Spectre de transmittance des films minces de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ : Cr recuit à $500^\circ\text{C}$ pendant 15 min.....	37
Figure IV.12: Courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction à $h\nu$ des films $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ non dopés et dopés Cr recuit à $500^\circ\text{C}$ pendant 15 minutes. ....	38
Figure IV.13: Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ du film $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ non dopé recuit à $500^\circ\text{C}$ pendant 15 minutes. ....	39
Figure IV.14: Variation des gaps optiques des films minces $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ en fonction du taux de dopages en chrome. ....	40
Figure IV.15: Variation des indices de réfraction n et des porosités P des films $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ :Cr en fonction du taux de dopage en Chrome. ....	42
Figure IV.16: Diagramme de Nyquist des films minces de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ pur et dopés Chrome pour différents taux de dopage.....	43
Figure IV.17: Variation de la capacité et de la résistance du $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ en fonction du taux de dopage en Chrome. ....	44

Figure IV.3: Spectre de transmittance des films minces de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ : Cr recuit à $500^\circ\text{C}$ pendant 1 heure.....	46
Figure IV.4 : Courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction à $h\nu$ des films $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ non dopés et dopés Cr recuit à $500^\circ\text{C}$ pendant 60 minutes. ....	47
Figure IV.5: Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ du film $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ non dopé recuit à $500^\circ\text{C}$ pendant 60 min.....	48
Figure IV.6: Variation de l'énergie du gap des films $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ non dopé et dopés Cr pour différents taux de dopage.....	49
Figure IV.7: Variation de l'indice de réfraction $n$ et de la porosité $P$ des films $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ :Cr à .....	51
Figure IV.8: Spectres infrarouges des poudres non dopée, dopées 3%, 6% et 9% en Chrome. ....	52
Figure IV.9: Diagramme de Nyquist des films minces de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ pur et dopés Chrome pour différents taux de dopage - $t = 1$ heure.....	55
Figure IV.10: Variation de la capacité et de la résistance du $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ en fonction du taux de dopage en Chrome. ....	56

## Liste des tableaux

Tableau III.1: Les précurseurs utilisés .....	18
Tableau III.2: Les masses des éléments dans 120 ml de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ .....	22
Tableau IV.1: Taille des cristallites (nm) en fonction du taux de dopage Cr. ....	35
Tableau IV.2: Valeurs des gaps optiques en fonction du taux de dopage en chrome.....	48
Tableau IV.3 : Les valeurs de n et de P des films minces $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ non dopé et dopé Cr recuit à 500°C pendant 60 minutes .....	50
Tableau IV.4: Valeurs de $f_c$ , $R_p$ et $C_p$ en fonction du taux de dopage .....	55
Tableau IV.5: Valeurs des gaps optiques en fonction du taux de dopage en chrome.....	39
Tableau IV.6: Les valeurs de n et de P des films minces $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ non dopé et dopé Cr en fonction du taux de dopage Cr.....	41
Tableau IV.7: Valeurs de $f_c$ , $R_p$ et $C_p$ en fonction d ..... u taux de dopage .....	44

## **Table des matières**

<i>Remerciements</i> .....	II
<i>Dédicace</i> .....	III
Liste des symboles .....	IV
Liste des abréviations .....	V
Liste des figures .....	VI
Liste des tableaux.....	VIII
INTRODUCTION GENERALE .....	1
Chapitre I : Etude bibliographique de cobaltite de cuivre $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ (physico-chimique)4	
I. Introduction .....	5
I. 1 Propriétés structurales .....	5
I.1.1. La structure spinelle.....	5
I.2. Propriétés optiques.....	6
I.3. Propriétés électrique du $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ .....	6
I .4. Les applications de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ .....	7
I.5. Le chrome .....	8
I.5.1.Propriétés chimiques.....	8
I.5.2.Impact sur l'environnement.....	8
Chapitre II : Le procédé sol-gel .....	8
II.1.Techniques de dépôt des films minces : .....	9
II.1.1.Procédé sol-gel.....	10
II.1.1.a. Principe du procédé sol-gel.....	10
II.1.1.b. La transition sol-gel.....	10
II.1.1.c. Paramètres qui influents sur la cinétique des réactions .....	11
II.1.1.d. Séchage du gel .....	11
II.1.1.e. Les différentes méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel.....	11
II.2. Choix des substrats : .....	14
II.3. Traitement thermique :.....	14
II.4.Les applications de la technique :.....	15
II.5. Les avantages de la technique : .....	15
II.6. Les inconvénients de la technique : .....	15
Chapitre III : Elaboration des films minces du $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ et les techniques de caractérisation .....	16

Introduction .....	17
III.1.Choix et préparation des substrats :.....	17
III.2. Les précurseurs :.....	18
III.3.Protocole d'élaboration :.....	19
III.4. Préparation du matériau.....	20
III.5. Le dopage.....	21
III.6.Préparation des échantillons .....	22
III.6.1. Dépôt des films par la technique de trempage-retrait : .....	23
III.6.2.Préparation des poudres : .....	24
III.6.3. Préparation des pastilles : .....	24
III.7. Techniques de caractérisation .....	25
III.7.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	25
III.7.2.Spectroscopie UV-Visible .....	26
III.7.3.Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier .....	27
III.7.4.Spectroscopie d'impédances complexes .....	28
a-Principe de la spectroscopie d'impédance complexe (SI).....	28
b- Représentation graphique de l'impédance : .....	31
Chapitre IV : Résultats et discussion.....	32
Introduction .....	33
IV.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	33
IV.I.1. Calcul de la taille des grains .....	35
* t = 15 minutes .....	37
IV.4. Propriétés optiques .....	37
IV.4.1. Spectroscopie UV-Visible .....	37
IV.4.1.a. Détermination du gap optique des films de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ : Cr.....	38
IV.4.1.b. Détermination de l'indice de réfraction n et de la porosité P .....	41
IV.5. Propriétés électriques .....	43
IV.5.1. Spectroscopie d'impédance complexe .....	43
* t = 60 minutes .....	45
IV.2. Propriétés optiques .....	45
IV.2.1.Spectroscopie UV-Visible .....	45
IV.2.1.a. Détermination du gap optique des films de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ : Cr.....	46
IV.2.1.b.Détermination de l'indice de réfraction n et de la porosité P .....	49

IV.2.2.Spectroscopie Infrarouge .....	52
IV.3. Propriétés électriques .....	54
IV.3.1.Spectroscopie d'impédance complexe .....	54
Conclusion .....	57
CONCLUSION GENERALE .....	58
Références bibliographique .....	58
Résumé .....	62
Absract.....	62
الملخص .....	62

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les nanomatériaux constituent une famille de supports très intéressants, en raison du large éventail de propriétés physiques et chimiques qu'elles peuvent offrir. De plus, elles peuvent être couplées entre elles et permettent également une grande variété de fonctionnalisations chimiques de surface. De telles propriétés offrent ainsi une très vaste gamme d'applications potentielles.

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.

Les oxydes semi-conducteurs comptent parmi les matériaux les plus étudiés dans la physique de la matière condensée et la chimie inorganique contemporaines en raison de leur large éventail d'applications technologiques dans des domaines tels que la conversion et le stockage d'énergie, la dépollution de l'environnement, l'émission de lumière, les dispositifs de mémoire magnétique et résistive ou les dispositifs optoélectroniques [1].

Le procédé sol-gel est une technique de chimie par voie humide largement utilisée dans les domaines de la science des matériaux et de la céramique est apparu comme peut-être le plus rentable procédé de production de poudres et de couches minces d'oxydes nano poreux ordonnés ayant une bonne cristallinité avec un contrôle précis de la taille des cristallites et des pores dans diverses architectures géométriques [2].

L'introduction des métaux de transition (TM) autant que dopants dans la structure cristallographique des oxydes semi-conducteurs est devenue un moyen très intéressant et essentiel afin de modifier la configuration de leur bande électronique et, par conséquent, d'améliorer certaines de leurs propriétés physiques (conductivité électrique, etc.) [3-5].

Nous avons réparti notre manuscrit en quatre chapitres :

- Le premier chapitre, est consacré à la partie bibliographie de cobaltite de cuivre  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ .
- Dans le deuxième chapitre, nous présentons le principe des procédés sol-gel et les étapes suivies pour obtenir les couches minces.
- Le troisième chapitre, est consacré à l'élaboration des couches minces et les différents types de caractérisations utilisées dans ce travail.
- Enfin le quatrième chapitre sera consacré aux résultats obtenus expérimentalement et leurs discussions.

## Références

- [1] Miguel Guerrero et al, Evaporation-induced self-assembly synthesis of Ni-doped mesoporous SnO<sub>2</sub> thin films with tunable room temperature magnetic properties; *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 5517—5527
- [2] Don Okpala V. Uch, Sol-gel technique: A veritable tool for crystal growth, *Advances in Applied Science Research*, 2013, 4(1):506-510
- [3] C. Yuan, H. B. Wu, Y. Xie and X. W. Lou, Mixed transition-metal oxides: design, synthesis, and energy-related applications, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, 53, 1488–1504.
- [4] J. Hong Pan, X. S. Zhao and W. I. Lee, Block copolymer-templated synthesis of highly organized mesoporous TiO<sub>2</sub>-based films and their photoelectrochemical applications, *Chem. Eng. J.*, 2011, 170, 363–380.
- [5] T. Dietl, A ten-year perspective on dilute magnetic semi-conductors and oxides, *Nat. Mater.*, 2010, 9, 965–974.

**Chapitre I : Etude bibliographique  
de cobaltite de cuivre  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$   
(physico-chimique)**

## I. Introduction

Le cobaltite de cuivre est un matériau semi-conducteur de type  $p$  qui possède une structure spinelle et est caractérisé par une bonne conductivité et une activité électrochimique très élevé. Dans ce chapitre nous allons identifier ses propriétés.

### I. 1 Propriétés structurales

#### I.1.1. La structure spinelle

La structure spinelle a été décrite par Bragg et Nishikawa en 1915, elle correspond aux composants de formulation générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$  [6], tel que notre composé qui sera étudié par la suite le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ .

Cette dernière peut être décrite comme un arrangement des cubes à faces centrées d'anions  $\text{O}^{2-}$ . Leurs assemblage délimite des sites tétraédriques et des sites octaédriques dont le groupe d'espace du réseau cristallin c'est  $\overline{\text{Fd}3\text{m}}$  [7].

La maille spinelle du cobaltite de cuivre  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  contient 8 atomes de cuivre, 16 atomes de cobalt et 32 atomes d'oxygène.

Deux types de spinelles sont distinguées selon la distribution des atomes Cu et Co dans les sites octaédriques et tétraédriques :

- **Spinelle normal** : Les atomes de cuivre Cu occupent les sites tétraédriques, alors que dans les sites octaédriques se trouve le cobalt Co.
- **Spinelle inverse** : Dans cette structure une moitié des atomes de cobalt Co occupe les sites tétraédriques alors que l'autre moitié et les atomes de cuivre reposent sur les sites octaédriques.

C'est par la valeur du paramètre d'inversion  $\xi$  qu'on peut faire différencier entre les deux types des spinelles, d'où  $\xi$  prends la valeur  $\frac{1}{2}$  pour le spinelle inverse, et 0 pour le spinelle normal. [8].

Le spinelle  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  présente à la fois une structure normale et inverse. Il dépend de la distribution des ions Cu dans la structure spinelle [9].

Le paramètre de maille de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  :  $a=8,039 \text{ \AA}$  [10].

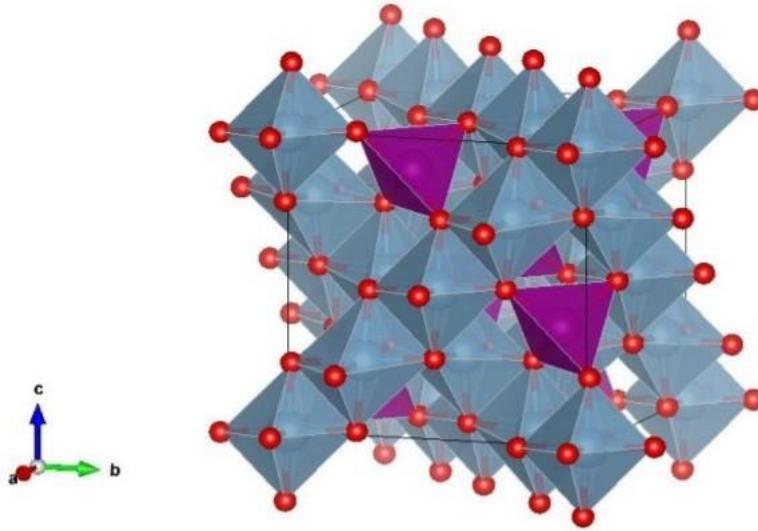


Figure I.1: Structure spinelle

## **I.2. Propriétés optiques**

Les spinelles sont des matériaux qui apparaissent transparent dans le domaine du visible du moyen infrarouge (0.2 et 6  $\mu\text{m}$ ). Ainsi, ils sont optiquement isotropes et aient pour indice de réfraction  $n$  proche de 1,7.

Les spinelles colorées par des ions métalliques, sont appelées ‘spinelles allochromatiques’. Ces ions font varier la couleur selon leurs concentrations dans le spinelle [11].

La structure cubique a une absorption considérablement plus faible pour  $\lambda > 600\text{nm}$ , donc encore une fois, si la synthèse pourrait être contrôlée en faveur de la formation du réseau cubique, un composé beaucoup plus transparent serait formé.

## **I.3. Propriétés électrique du $\text{CuCo}_2\text{O}_4$**

Le spinelle  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  présente une conductivité et une activité électrochimique supérieures. Ainsi qu'une capacité spécifique élevée, avec des capacités de taux par rapport aux oxydes de métaux de transition ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ )[9].

Les composés de cuivre présentent une conductivité plus élevée et les composés de cobalt présentent une activité électrochimique élevée en raison des états d'oxydation réalisables.[12]

Le spinelle  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ , dont la formule générale est  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , a démontré un grand potentiel dans le domaine du stockage de l'énergie en raison de son faible coût, de ses propriétés respectueuses de l'environnement et de ses excellentes performances électrochimiques[13].

Le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  offre une densité de puissance élevée de  $22,11 \text{ kW kg}^{-1}$  et une densité d'énergie de  $3,05 \text{ W h kg}^{-1}$ [10].

#### **I .4. Les applications de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$**

Les nano plaquettes de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  synthétisées ont été utilisées pour construire un capteur électrochimique sensible et fiable, sans enzyme, de l'acétylcholine (ACh) qui présente une limite de détection significative (30 nM) avec une large gamme dynamique (0,2-3500  $\mu\text{M}$ ) couvrant la gamme clinique de l'ACh. En outre, le capteur d'ACh mis au point présente une durabilité à long terme et une bonne reproductibilité. L'utilité au point de service du capteur d'ACh a été démontrée dans des échantillons de sérum sanguin enrichis avec des taux de récupération acceptables. Le présent travail démontre une méthode de synthèse facile avec un potentiel étendu pour la préparation d'oxydes de métaux de transition binaires (BTMO) pour des applications électro catalytiques divergentes[14].

Le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  spinelle a des applications dans les batteries Li-ion, les supercondensateurs, les catalyseurs, les capteurs électrochimiques et les réactions de réduction de l'oxygène[9].

La plupart des nanostructures de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  participent efficacement aux réactions d'oxydo-réduction même à des densités de courant de décharge élevées [10].

## **I.5. Le chrome**

### **I.5.1. Propriétés chimiques**

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de Fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Configuration électronique	[ Ar ] 3d <sup>4</sup> 4s <sup>2</sup>
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr <sup>3+</sup> / Cr )

### **I.5.2. Impact sur l'environnement**

Il y a plusieurs types de chrome qui n'ont pas tous les mêmes effets sur les organismes. Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous les formes chrome III et chrome VI lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine.

## **Chapitre II : Le procédé sol-gel**

## II.1. Techniques de dépôt des films minces

Cette figure représente les différents types de dépôt, dont on a utilisé dans notre travail le Dip-coating (trempage-tirage)

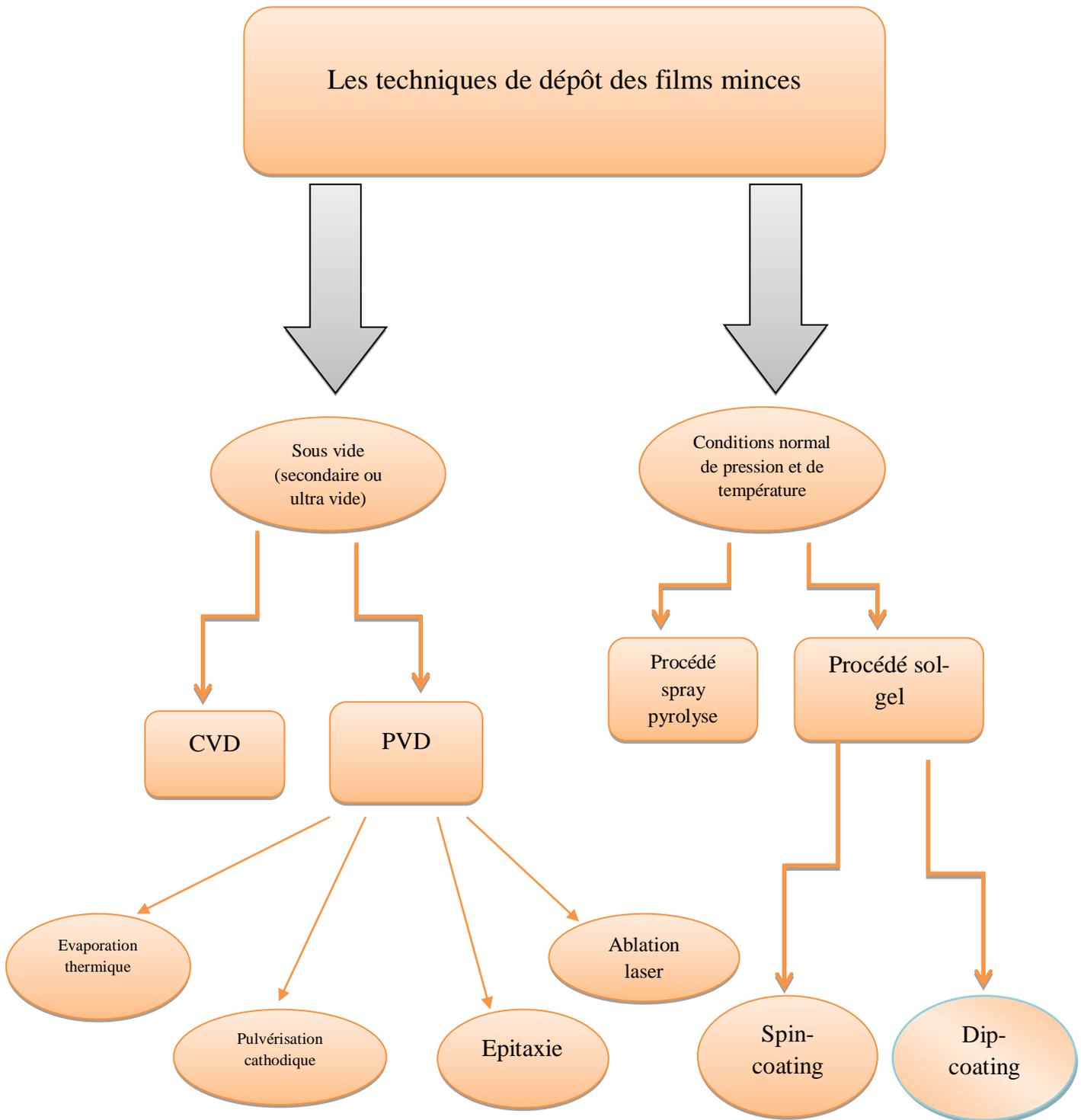


Figure II.1: Techniques de dépôt des films minces

### II.1.1.Procédé sol-gel

Les techniques sol-gel sont connues depuis longtemps et leurs avantages spécifiques proviennent de la possibilité de formuler en solution liquide. En plus des oxydes, elles donnent un accès direct à la classe des matériaux de type hybride en utilisant des techniques de dépôt bien connues dans l'industrie électronique comme le spin-coating ou le dip-coating pour préparer des matériaux sous forme de film mince[15].

#### II.1.1.a. Principe du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel repose sur un simple principe qui consiste qu'à partir des précurseurs moléculaires en solution et par polymérisation à former un réseau d'oxyde ; Deux étapes sont suivies pour que la réaction de polymérisation soit satisfaite :

- **Une hydrolyse** : Elle conduit à la formation de la fonction réactive suivante :



- **Une polycondensation** : c'est une étape de propagation qui sert à former des ponts oxygène entre deux noyaux métalliques ; cette étape est représentée par l'équation suivante :



La polymérisation et la condensation peuvent être effectuées en solution à température ambiante. Elles servent à la formation des espèces condensées qui forment des solutions stables «sol» ; en variant les concentrations de ces derniers et en les traitant thermiquement, ils se transforment en «gels», c'est-à-dire un réseau tridimensionnel piégeant un liquide[15].

#### II.1.1.b. La transition sol-gel

La compétition entre hydrolyse et condensation conditionne l'équilibre entre le grossissement de particules denses et leur collage ; elle détermine ainsi, à l'échelle du nanomètre, la géométrie des structures formées.

En milieu acide ( $\text{pH} > 1$ ), l'hydrolyse est rapide devant la condensation, ce qui libère l'ensemble des monomères pour la formation rapide de petites particules (unités polyédriques

de quelques dizaines d'atomes) dont la taille ne dépasse pas un nanomètre. Ces particules s'agrègent ensuite pour former des amas polymériques ramifiés de faible densité, qui à leur tour s'agrègent. Ces amas restent en suspension sans précipiter, c'est le sol. Les amas occupent progressivement une fraction volumique de plus en plus importante jusqu'à une valeur proche de l'unité. La viscosité du milieu devient alors importante et le liquide finit par se figer : c'est la gélification. Ce réseau présente une porosité dont la distribution s'échelonne de la taille des particules à celle des amas.

### II.1.1.c. Paramètres qui influents sur la cinétique des réactions

Pour avoir une solution, des précurseurs moléculaires sont souvent dissout dans des solvants. La dynamique des réactions qui auront lieu est alors influencée par plusieurs facteurs parmi lesquels on cite : la température, l'humidité, la pureté des précurseurs, le PH, la nature et la concentration des composants de la solution. Le facteur le plus significatif c'est le PH.

Dans un milieu basique la réaction d'hydrolyse est décélérée alors que dans un milieu acide le PH l'accélère et par conséquent le milieu devient gélatineux [16].

### II.1.1.d. Séchage du gel

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.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir deux types de matériaux différents :

- *Xérogels* : Le séchage est effectué par évaporation à pression atmosphérique, et ça permet d'obtenir une poudre ou un matériau massif.
- *Aérogels* : Le séchage est réalisé par évacuation hypercritique, le solvant est évaporé alors que le volume ne rencontre aucun rétrécissement[1].

### II.1.1.e. Les différentes méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel

Parmi les méthodes utilisées pour le dépôt des films minces dans le procédé sol-gel ; *le Spin-coating* et *le Dip-coating* qui sont très élaborées et permettent la préparation des couches minces structurellement très homogènes et à moindre cout.

- **Spin-coating** : Le dépôt par centrifugation est un moyen plus récent d'obtenir sur des substrats fragmentés, notamment de petits disques plats, un film liquide mince et uniforme. L'écoulement de base est un drainage radial instable dans lequel les forces centrifuges et visqueuses se concurrencent à tel point que le liquide ordinaire (newtonien) de viscosité constante tend vers un film uniforme qui s'amincit de plus en plus lentement [17].

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques cm<sup>2</sup>. L'épaisseur déposée dépend de différents paramètres comme le montre la relation empirique [18] :

$$d = A \cdot (3\eta e / 2\rho\omega^2)^{1/3} \quad (\text{II. 3})$$

Avec **A**: Une constante sans unité

**η**: La viscosité de la solution en Kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>

**ω**: La vitesse de rotation du substrat en rad.s<sup>-1</sup>,

**ρ**: la densité du sol en Kg.m<sup>-3</sup>,

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

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

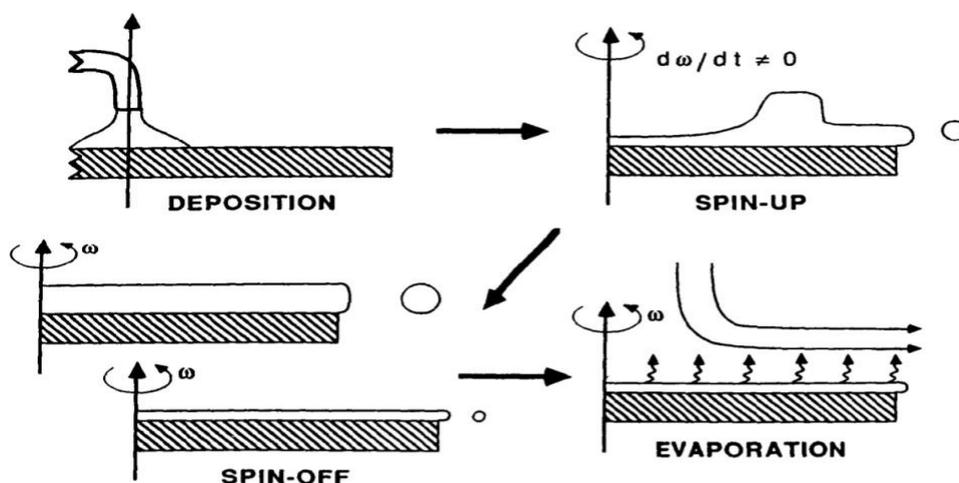


Figure II.2 : Spin-coating

- **Dip-coating** : Le revêtement par trempage est une ancienne méthode simple de dépôt sur un substrat, et est utilisée dans l'industrie et en laboratoire. Elle présente l'avantage d'être simple, de bas coût, flexible et permet l'obtention d'un grand nombre de dépôts homogènes et d'épaisseurs contrôlées.

La méthode de trempage-retrait consiste à l'immersion d'un substrat dans un milieu liquide puis à son retrait, à vitesse contrôlée. Un film cohérent liquide est entraîné lors du retrait du substrat et subit différents phénomènes liés à l'écoulement gravitationnel (drainage) et à l'évaporation du solvant

D'un point de vue physique, le procédé de formation du revêtement est gouverné principalement par l'équilibre des forces de traînées visqueuses, des forces de gravité et des forces de tensions de surface.

La loi de Landau Levich, à partir des considérations théoriques fondamentales, définit l'épaisseur **d** du film déposé pour des liquides purs selon l'équation suivante :

$$\mathbf{d} = \mathbf{C} \frac{(\boldsymbol{\eta}\mathbf{U})^{2/3}}{\boldsymbol{\gamma}^{1/6}(\boldsymbol{\rho}\mathbf{g})^{1/2}} \quad (\text{II. 4})$$

Où C est une constante égale à **0,944** pour des liquides newtoniens,  **$\eta$**  la viscosité du milieu liquide, **U** la vitesse de retrait,  **$\gamma$**  la tension de surface entre le liquide et l'air et  **$\rho$**  la densité du milieu liquide[7].

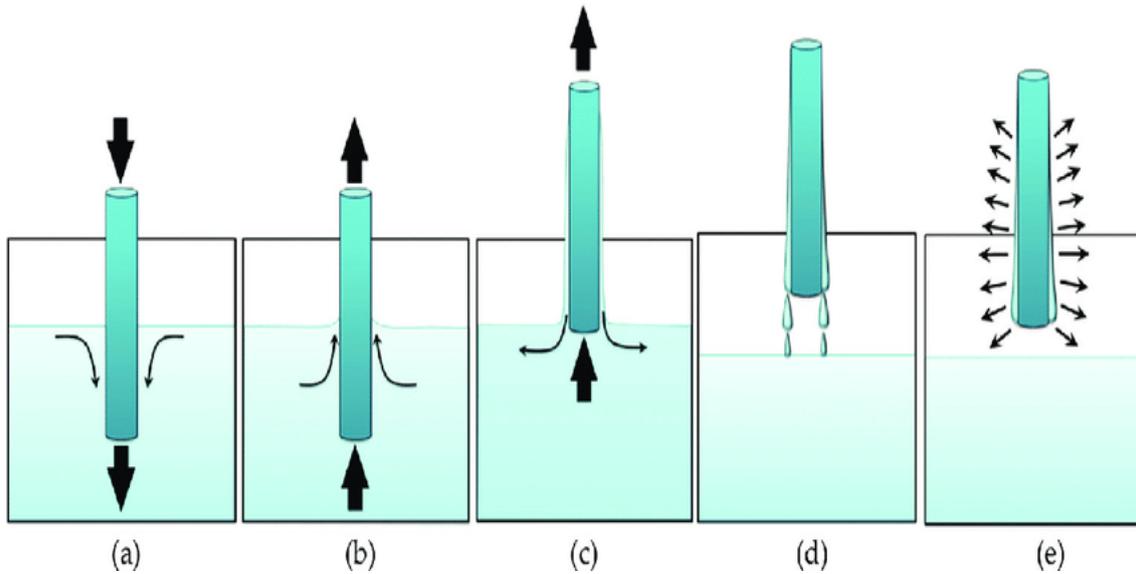


Figure II.3 : Dip-coating.

(a) : Trempage, (b) : Retrait, (c) : Dépôt (d) : Drainage (e): Evaporation

## II.2. Choix des substrats :

Pour le choix des substrats, il faut tenir compte de :

- L'adhésion entre le substrat et la solution étudiée, et qui doit être convergente.
- La composition chimique des substrats qui ne doit pas contaminer les couches déposées.

Les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués[19].

## II.3. Traitement thermique :

Après le dépôt par Dip-coating et avant la caractérisation des échantillons, ils subissent un traitement thermique composé de deux étapes successives : *un séchage* suivi par *un recuit*.

- **le séchage** : dans une étuve à 80° C pendant 20 min sont séchés les substrats sur lesquelles le gel est déposé.

- **le recuit** : pendant des périodes variées selon l'étude (dans notre cas : 15min, 60 min et 120 minutes) dans un four calibré à une température choisi (dans notre cas : 500°C) sont recuit les substrats séchés dans l'étape précédente, après cela, les échantillons sont prêts à être analysés.

#### **II.4. Les applications de la technique :**

Plusieurs applications sont enrichies par le procédé sol-gel on site parmi eux :

- Les applications optiques qui concernent la synthèse des fibres optiques.
- Les application de structure pour fabrication de quelques matériaux[18].
- Les application en biologie : immobilisation de nombreuses protéines, enzymes et molécules immunitaires[20].

#### **II.5. Les avantages de la technique :**

- Grande pureté et homogénéité des solutions (les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution)
- Contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules.
- L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
- Le procédé sol-gel permet d'élaborer les matériaux sous diverses formes (massif, fibre, poudre ou couches.). La mise en forme se faisant à partir d'une solution, des couches minces pourront être déposés sur une grande variété de substrats[19].

#### **II.6. Les inconvénients de la technique :**

- 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.
- Cout des précurseurs relativement élevée.
- Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses)
- La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte.

# **Chapitre III : Elaboration des films minces du $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ et les techniques de caractérisation**

## Introduction

Dans ce chapitre nous avons élaboré des couches minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  par voie sol-gel en utilisant la technique de trempage tirage (Dip-coating), ainsi des poudres et des pastilles de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ . Nous décrivons aussi les diverses techniques utilisé pour la caractérisation des différents propriétés de notre matériau.

### III.1.Choix et préparation des substrats :

Les substrats utilisés sont des lames en verre pyrex rectangulaires de dimensions 26×76 mm et d'épaisseur 1~ 1.2 mm. Ces substrats possèdent une adhérence convenable à celle des solutions étudiées.



Figure III.1: les substrats utilisés

Avant de tremper les substrats dans le gel ils doivent être nettoyés selon un protocole bien défini.

Dans un bain ultra-son avec eau distillée ; pendant 80 min, chaque 20min le produit dans lequel les substrats sont trempé sera changé dans chaque étape comme suit :

- Trichloréthylène
- Acétone
- Ethanol
- Eau déminéralisé

Après cela, les substrats sont séchés à l'abri de la poussière et sont alors prêts à l'utilisation.

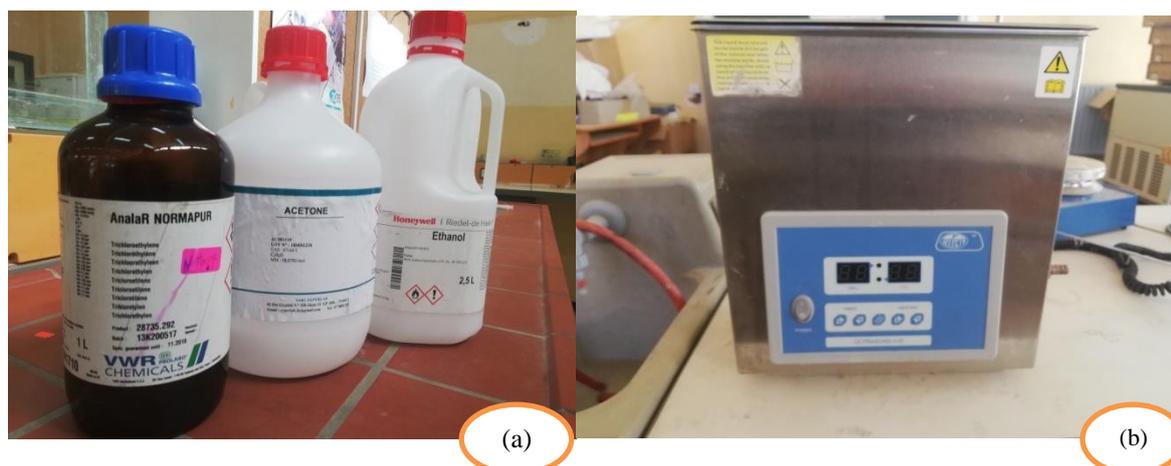


Figure III.2: (a) : les produits utilisés pendant le nettoyage des substrats ;(b) : bain ultra-son.

### III.2. Les précurseurs :

Un précurseur chimique est un composé qui est impliqué dans une réaction chimique produisant un ou plusieurs autres composés. Nous avons utilisé deux précurseurs principaux pour la préparation de notre gel qui sont identifiés dans le tableau suivant :

Nitrate de cuivre (II) trihydrate	Nitrate de cobalt (II) hexahydrate	Acide citrique
 <ul style="list-style-type: none"> <li>• Formule chimique : <math>\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}</math></li> <li>• Masse molaire : 241.60 g/mol</li> <li>• Densité : 2.05 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)</li> <li>• Valeur pH : 3 - 4 (50 g/l, H<sub>2</sub>O, 20 °C)</li> </ul>	 <ul style="list-style-type: none"> <li>• Formule chimique : <math>\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>• Masse molaire : 291.03 g/mol</li> </ul>	 <ul style="list-style-type: none"> <li>• Formule chimique : <math>\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7</math></li> <li>• Masse molaire : 192,1g/mol</li> <li>• Masse volumique : 1,665 g·cm<sup>-3</sup> (20 °C)</li> </ul>

Tableau III.1: Les précurseurs utilisés

### III.3. Protocole d'élaboration :

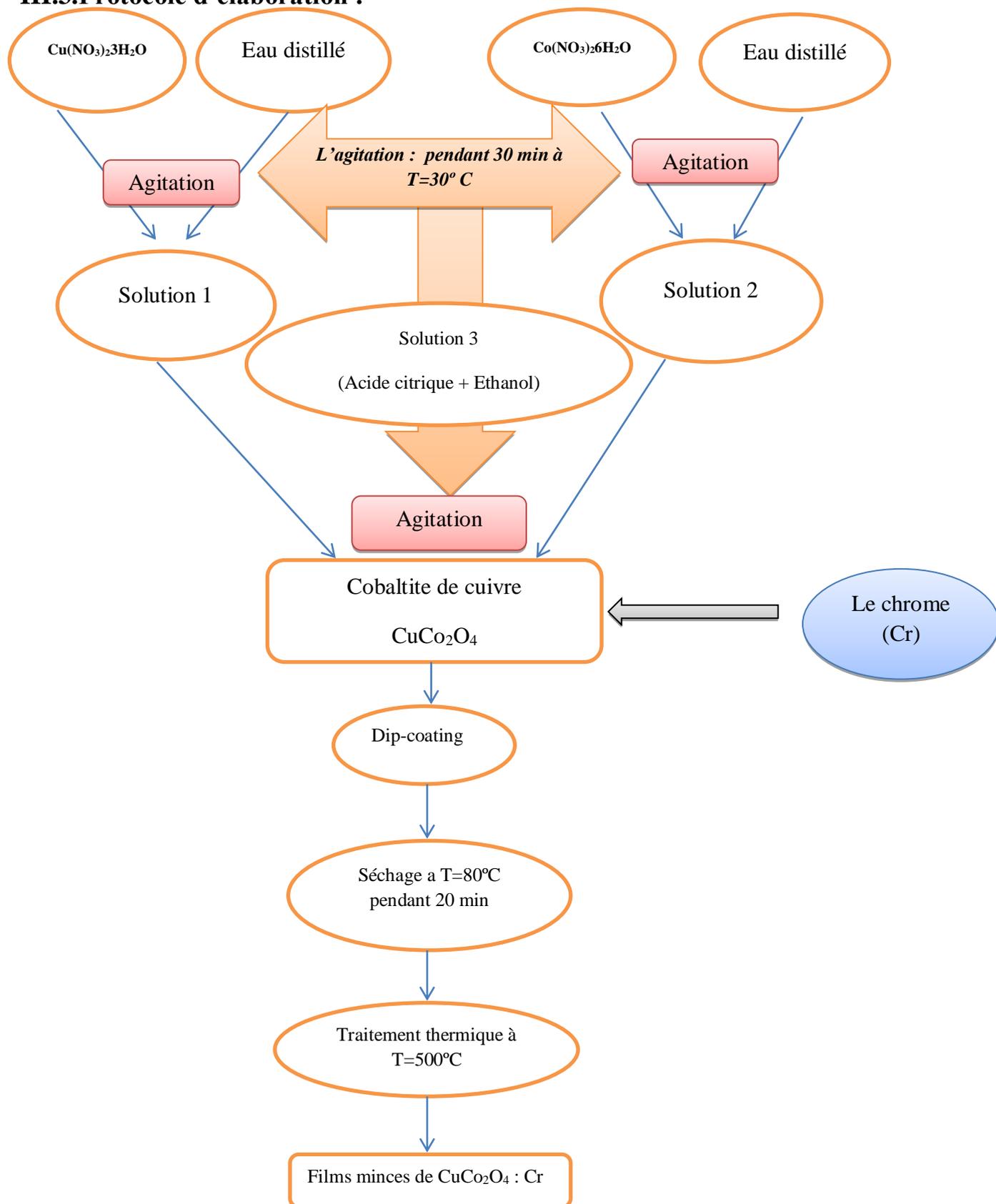


Figure III.3: Processus de réalisation des films minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé Chrome Cr pour  $t_1=15$  minutes et  $t_2=60$  minutes

### III.4. Préparation du matériau

La synthèse de notre solution (gel) a lieu par le mélange de trois préparations parallèlement réalisées ; en premier lieu on pèse une masse  $m=9.32$  g de nitrate de cobalt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et on la verse dans un volume  $V=160$ ml d'eau distillée ; dans un autre flacon contenant 160ml d'eau distillée on verse une masse  $m=3.24$ g de nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ; et on met une masse  $m=0,3$ g d'acide citrique dans 160 ml d'éthanol ; puis on lance l'agitation des trois préparations pendant 30 min a  $T= 30^\circ\text{C}$  .

Après que nos préparations soient prêtes ; pendant l'agitation, on verse les deux premiers flacons ensemble ; le troisième mélange contenant l'acide citrique est lancé d'être versé goutte à goutte.



Figure III.4: Préparation des solutions

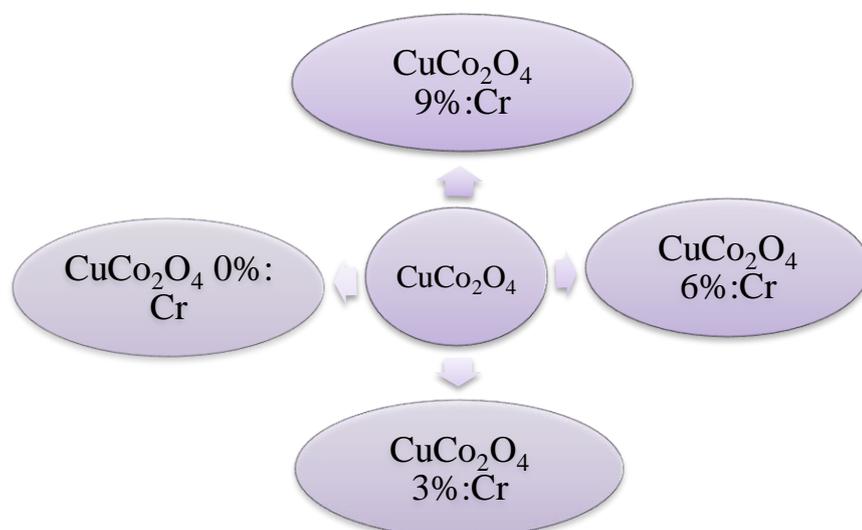
### III.5. Le dopage

Pour raison de son rayon atomique proche à celui des composés de notre matériau pur ( $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ ) le chrome a été choisi autant que dopant.

Pour effectuer notre dopage au chrome (Cr), on doit d'abord diviser notre solution  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  préparé en quatre (4) volumes égaux pour les doper aux différents pourcentages (0%, 3%, 6% et 9% : Cr)

Une unité de volume  $V=120$  ml de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  contient une masse  $m=2,33$ g de nitrates de Cobalt, ou la masse du Cobalt est 0.47g ; et contient  $m=0,81$ g de nitrate de Cuivre tel que la masse du cuivre est :  $m=0,21$ g.

La somme des masses Cu et Co est égale à 0,68g, 3%, 6%, et 9% de cette masse seront les quantités du matériau dopant (Cr) contenues dans les nitrates de chrome  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .



Le tableau (III.2) suivant résume les quantités des matériaux (précurseurs et matériau dopant) prises pour la préparation du  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé et dopé Cr.

Les éléments		Les masses (g)
<b>Nitrates de cobalt:</b>		2.33
<b><math>\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></b>		
<b>Nitrate de cuivre:</b>		0.81
<b><math>\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}</math></b>		
<b>Cobalt:(Co)</b>		0.47
<b>Cuivre :(Cu)</b>		0.21
<b>(Co) + (Cu)</b>		0.68
<b>Nitrate de</b>	3%	0.157
<b>chrome :<math>\text{Cr}(\text{NO}_3)_3</math></b>	6%	0.31
<b><math>9\text{H}_2\text{O}</math></b>	9%	0.47
<b>Chrome : (Cr)</b>	3%	0.0204
	6%	0.0408
	9%	0.0612

Tableau III.2 : Les masses des éléments dans 120 ml de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$

### III.6.Préparation des échantillons

Dans notre étude ; nous avons utilisé trois types d'échantillons :

- Films minces déposés sur des substrats en verre (pyrex)
- Poudre
- Pastilles

### III.6.1. Dépôt des films par la technique de trempage-retrait :

Le dépôt des solutions sur les substrats en verre a été réalisé en utilisant un appareil de trempage-retrait (**Figure III.5**).

Cette technique est faite suivant quelques étapes successives. Premièrement, on a trempé un substrat dans la solution avec une vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié pendant deux minutes ; après cela, avec la même vitesse on a tiré notre substrat et nous l'avons laissé pendant 5 min hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils ; maintenant, il est prêt au **séchage**.

Dans cette étape notre échantillon est mis dans une étuve pendant **20 minutes** à une température  $T=80^\circ\text{C}$ , pour que l'évaporation des solvants soit effectuée.

La dernière étape de la préparation des échantillons c'est le **recuit**, dans un four électrique pendant **15, 30,60 et 120 minutes** à une température  $T=500^\circ\text{C}$ . Cette étape permet la cristallisation de notre matériau formant un film céramique dense.



Figure III.5:(a) film mince déposé sur un substrat en verre pyrex ; (b) Dispositif expérimental de trempage- retrait (Dip-coating)

### III.6.2. Préparation des poudres :

Dans ce cas la préparation des poudres à partir des solutions est effectuée par l'évaporation dans une étuve à une température stable  $T=75^\circ\text{C}$ , pendant quelques jours; puis dans l'étape de calcination, ses poudres séchées sont recuit dans un four électrique pendant quatre (4) heures à une température  $T=700^\circ\text{C}$ . Après cela ils sont broyés à l'aide d'un mortier pour obtenir une poudre fine.

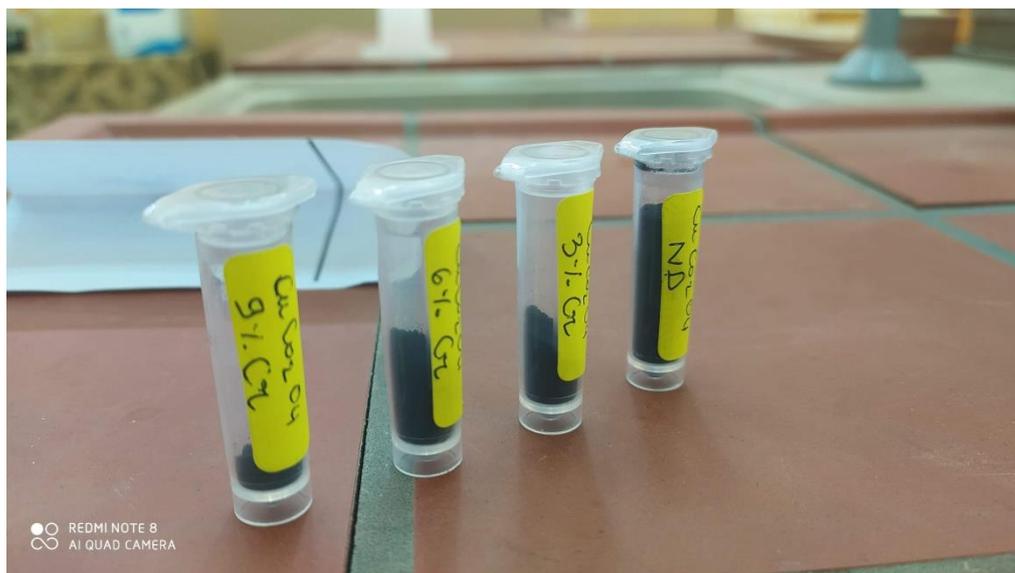


Figure III.6: les poudres  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé et dopé Cr (3% 6% et 9%)

### III.6.3. Préparation des pastilles :

Pour préparer une pastille on mélange une masse  $m=0.002$  g de notre poudre et on l'ajoute à 0.2 g de KBr ; la poudre résultante est déposée dans une pastilleuse (**figure II.7**) pressée à 40 mbar.



Figure III.7:(a) : pastilles ; (b) :Pastilleuse

### **III.7. Techniques de caractérisation**

Pour la caractérisation des échantillons (films minces, poudres et pastilles), on a utilisé plusieurs techniques d'investigation afin de déterminer les différentes propriétés du  $\text{CuCO}_2\text{O}_4$ .

#### **III.7.1 Diffraction des rayons X (DRX)**

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

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

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

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



Figure III.8: Diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600

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

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

#### **III.7.2.Spectroscopie UV-Visible**

La qualité optique des couches minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopées et non dopée, déposées sur des substrats transparents, ainsi que l'épaisseur de ces couches, ont été étudiées par spectrométrie, UV-Visible en transmission. La spectrométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV), de 185 à 380 nm environ, et visible (VIS), de 380 à 800 nm environ, est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimiques; et qui permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétiques de la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à

200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm). Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchiée par le matériau, lesquelles sont notamment responsables de la couleur des objets. Dans le cas de matériaux déposés en couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise et réfléchiée sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air.

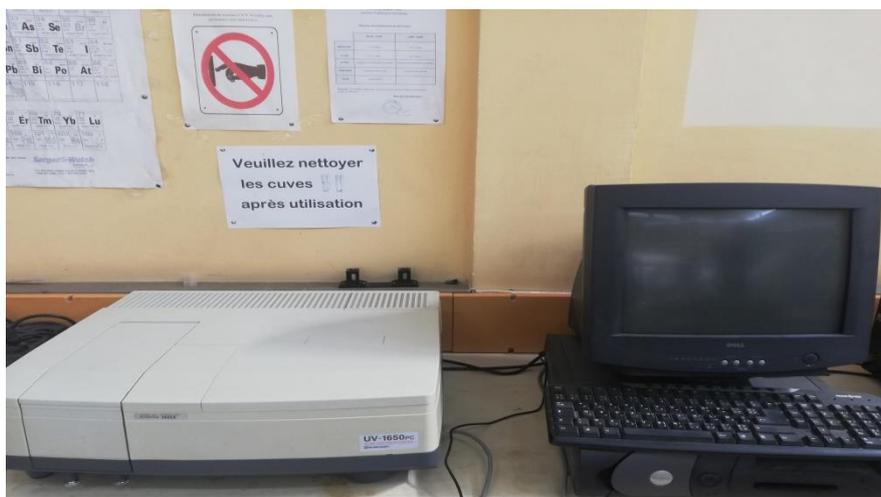


Figure III.9: Spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV1650 PC).

### **III.7.3. Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier**

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

La FTIR s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'analyse dans le domaine infrarouge entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Pour qu'une molécule soit activée de manière significative en infrarouge, elle doit présenter un moment dipolaire permanent non nul et les liaisons qui vibrent à une fréquence bien déterminée. L'absorption d'un photon IR est alors associée à la variation du moment dipolaire de la molécule. Cette variation peut être

interpréter en terme de changement d'énergie vibrationnelle sur un mode donnée, il en résulte que seuls les modes de vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule sont observés en infrarouge. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge FTIR-8400, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle  $[4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}]$ .



Figure III.10: Dispositif FTIR

### **III.7.4.Spectroscopie d'impédances complexes**

#### **a-Principe de la spectroscopie d'impédance complexe (SI)**

La Spectroscopie d'Impédance (SI) est une technique puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques. Elle permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global (résistance de transfert de charge, capacité de double couche...etc.).

Le spectroscope d'impédance complexe utilisé dans notre travail est de type Agilent 4285A LCRMETER présenté sur le schéma de la figure.



Figure III.11: Spectroscopie d'impédance complexe AGILENT 4285A LCRMETER.

La spectroscopie d'impédances complexes repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une «boite noire» qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (Figure III.12). Les deux signaux  $x(t)$  et  $y(t)$  sont alors reliés par une fonction de transfert  $H(\omega)$  telle que  $Y(\omega) = H(\omega) * X(\omega)$ ,  $X(\omega)$  et  $Y(\omega)$  étant respectivement les transformées de Fourier de  $x(t)$  et  $y(t)$ .

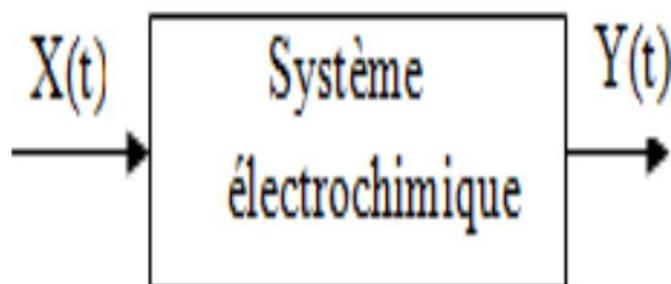


Figure III.12: Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme  $x(t) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système est  $y(t) = B \sin(\omega t + \theta)$  avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage ( $\theta$ ).

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

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

$\Delta E(\omega)$  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  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

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

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

Avec  $j = \sqrt{-1}$ ,  $|Z|$  étant le module de l'impédance,

$\phi$  le déphasage,

$Z_r$  la partie réelle,

$Z_j$  la partie imaginaire.

Le module de l'impédance, peut être exprimé comme suit :

$$|Z| = \sqrt{(Z_r^2 + Z_j^2)} \quad (\text{III. 5})$$

La phase de l'impédance  $\phi(\omega)$  est définie par :

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

L'admittance  $Y$  est définie comme l'inverse de l'impédance ( $Y = \frac{1}{Z}$ ).

## **b- Représentation graphique de l'impédance :**

Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique

1. La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance  $-Z''(\omega)$  en fonction de la partie réelle de l'impédance  $Z'(\omega)$  pour les différentes fréquences. Elle permet d'obtenir:

- La résistance de l'électrolyte  $R_e$  ou chute ohmique (domaine haute fréquence).
- La résistance de transfert de charge  $R_t$  (domaines basses fréquence).
- La capacité

$$C = \frac{1}{2\pi f R} \quad (\text{III. 7})$$

**Ou :**

**C :** La capacité (nF)

**R :** La résistance totale ( $\Omega$ )

**f:** La fréquence maximale (KHz)

2. La représentation de Bode comprend deux graphiques où le module de l'impédance  $|Z|$  et la phase ( $\theta$ ) sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface des électrodes sera facilitée par la représentation de Nyquist.

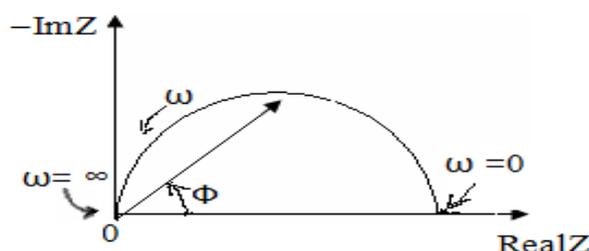


Figure III.13: Représentation de Nyquist.

Les spectres d'impédance de nos échantillons ont été obtenus en utilisant un générateur fréquentiel de marque AGILENT 4285A LCR-METER au sein du laboratoire de synthèse et catalyse.

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

## **Introduction**

Les oxydes spinelles sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la CVD, le spray pyrolyse, la MOCVD et la méthode sol-gel. Dans le but d'avoir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique pour notre oxyde  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé Cr. Dans notre travail, on a choisi la méthode sol-gel. Dans ce chapitre, les objectifs c'est l'analyse des propriétés physico-chimiques du matériau utilisé et voir l'effet de dopage par le chrome sur les propriétés structurales, optiques et électriques du  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ .

Dans ce dernier chapitre, nous procédons à une étude d'optimisation de nos films minces à base de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopées chrome. Nous étudierons également les propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches minces, tout en interprétant les résultats obtenus.

Nos résultats ont été comparés avec ceux d'autres travaux. L'avantage principal de cette étude, c'est qu'elle offre la possibilité d'optimiser certaines propriétés et en particulier les propriétés optiques et électrique.

### **IV.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

L'analyse structurale est une étape essentielle, car elle nous permet de connaître la cristallographie de nos échantillons, tels que la phase cristalline et les paramètres du réseau (paramètre de maille, taille des grains, .... etc).

Les analyses de diffraction des rayons (X) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Rigaku miniflex 600 au sein du Laboratoire de synthèse et catalyse à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret. Le balayage a été fait pas à pas entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre en utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$

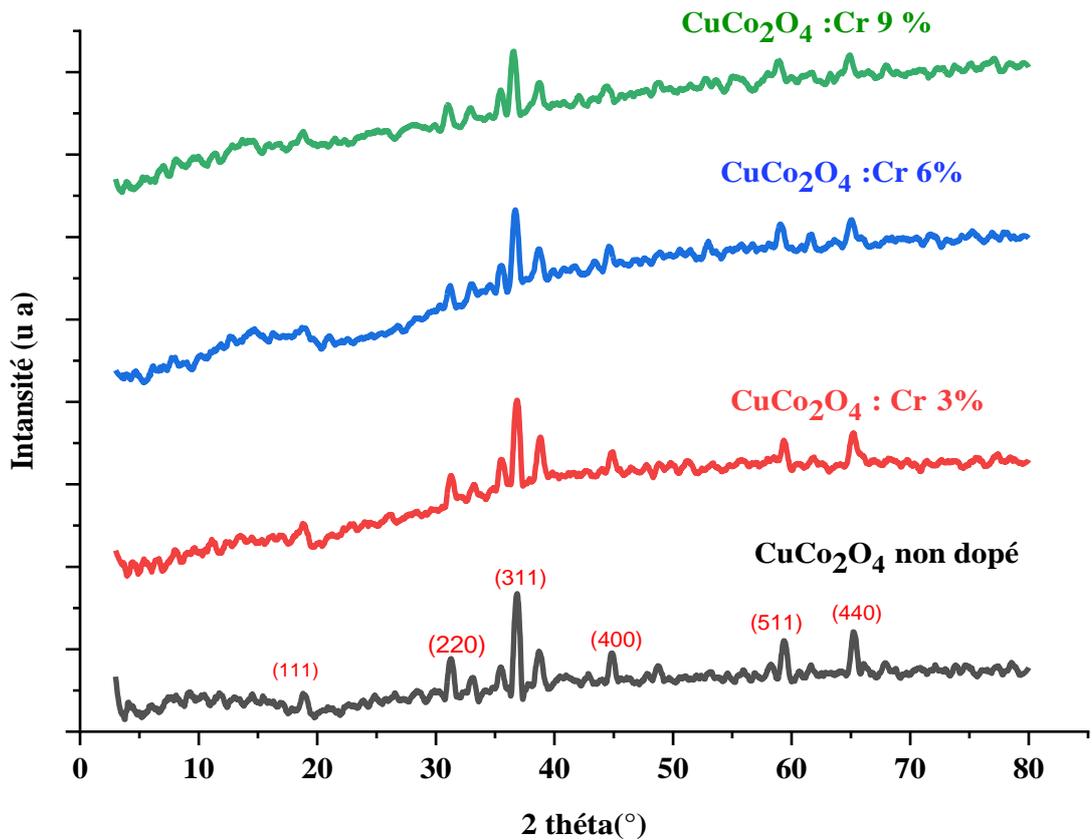


Figure IV.1: Diffractogrammes des poudres de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé et dopés au chrome recuites à  $700^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

La figure **IV.1** montre les diffractogrammes des poudres de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopée et dopées chrome après calcination dans un four à moufle à  $700^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. Les résultats sont cohérents avec la structure cristalline spinelle  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  [21-13]. Les pics distincts sur le modèle XRD grand angle sont observés à des valeurs de  $2\theta$  de  $18.76^\circ$ ,  $31.38^\circ$ ,  $36.82^\circ$ ,  $44.72^\circ$ ,  $55.58^\circ$ ,  $59.36^\circ$  et  $65.32^\circ$  qui correspondent à (111), (220), (311), (400), (422), (511) et (440), réflexions planes de la structure spinelle  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ , respectivement. Ces résultats ont déjà été confirmés par plusieurs auteurs [41-42]. La phase cristalline de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé Cr est identique à la phase de spinelle. Lorsque les atomes Cr sont introduits dans la matrice, ils peuvent occuper soit des sites substitutionnels, soit des sites interstitiels du réseau.

### IV.I.1. Calcul de la taille des grains

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherrer [22] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV. 1})$$

Où :

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement incident ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

$\beta$ : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

$\theta$  : Angle de diffraction.

$$\beta = FWHM_{max} \times \frac{\pi}{180} \quad (\text{IV. 2})$$

Le tableau ci-dessous, récapitule les valeurs du paramètre de maille, de la distance entre plans réticulaires, de la largeur à mi-hauteur et des tailles des grains moyens pour différents taux de dopages en Cr. Tous les échantillons ont une taille moyenne inférieure à 510 nm. L'évolution de la taille moyenne des cristallites est illustrée sur la figure IV.2. La taille des cristallites diminue initialement jusqu'à une valeur minimale correspondant à un taux de dopage de 9 %, ce qui révèle que le dopage introduit dans le matériau à une contrainte de compression [23].

Taux de dopage	d (Å)	FWHM (deg)	$\beta$ (rd)	$\Theta$ (deg)	D (nm)
Non dopé	2.4407	0.14	0.0025	18.39	584.23
3%	2.4409	0.17	0.0030	18.40	486.89
6%	2.4470	0.12	0.0021	18.35	695.36
9%	2.454	0.34	0.006	18.30	243.30

Tableau IV.1: Taille des cristallites (nm) en fonction du taux de dopage Cr.

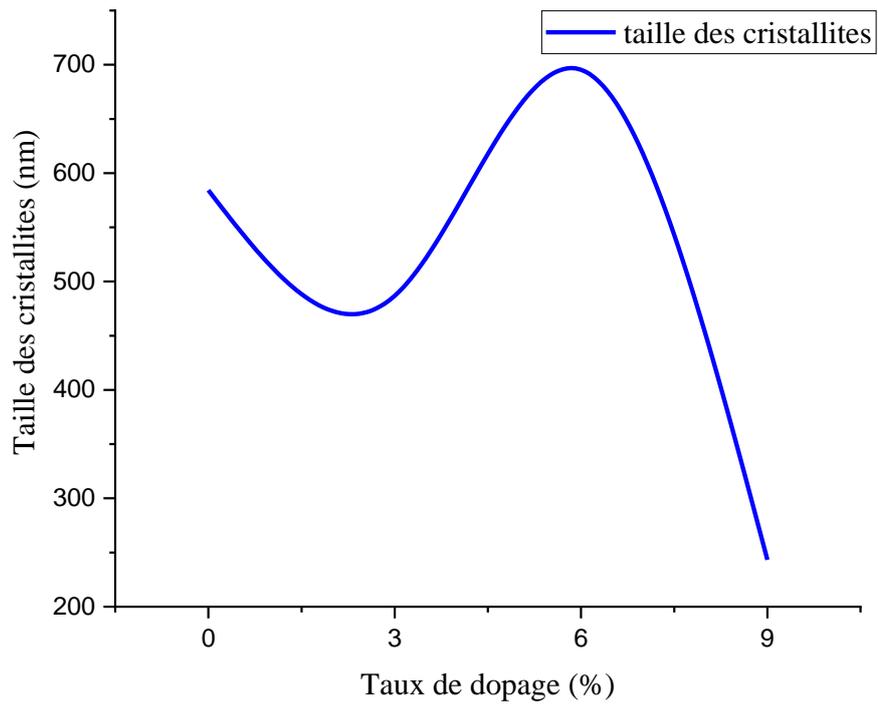


Figure IV.2: La courbe de la taille moyenne des cristallites en fonction du taux de dopage

\* t = 15 minutes

## IV.4. Propriétés optiques

### IV.4.1. Spectroscopie UV-Visible

La figure IV.11, montre les spectres de transmission typiques enregistrés pour des films minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  à différents taux de dopage (non dopé, dopés 3%, 6% et 9% en Cr). On peut dire que toutes les courbes indiquent une excellente transmittance (transparence) dans le domaine du visible. Les spectres UV-Visible des films de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé et dopés chrome recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 900 nm. Cette figure montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible ( $T \sim 78\%$  pour  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pur et entre 68 et 75% pour les échantillons dopés 3%, 6% et 9%), attribuée à une meilleure homogénéité structurale.

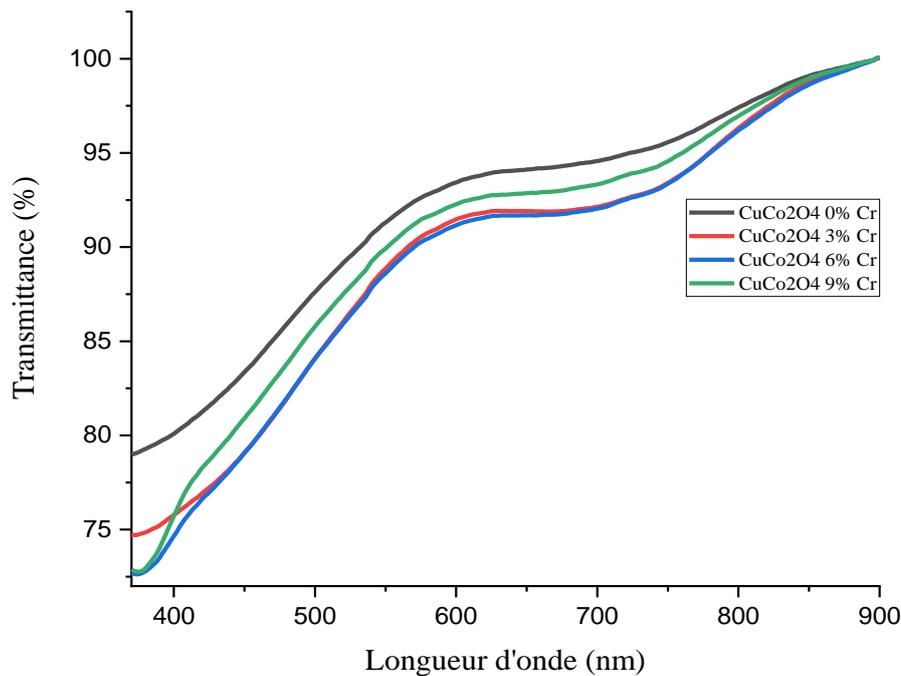


Figure IV.3: Spectre de transmittance des films minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  : Cr recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 15 min

#### IV.4.1.a. Détermination du gap optique des films de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ : Cr

A partir de ces spectres de transmission et en se basant sur la relation de tauc, les valeurs du gap sont déterminées pour chaque dépôt en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (figure IV.20) et en extrapolant jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  [39] [40].

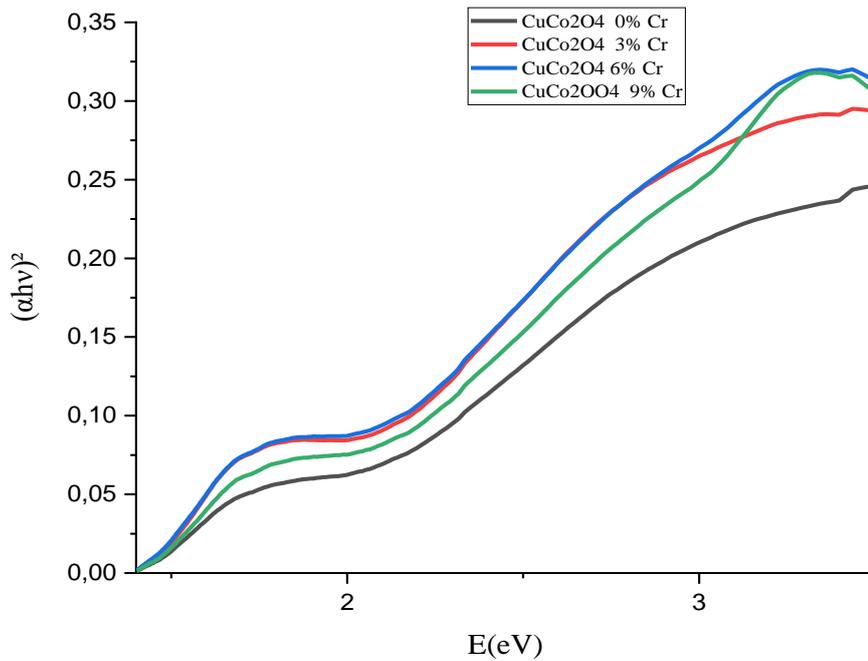


Figure IV.4: Courbes de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  des films  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopés et dopés Cr recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes.

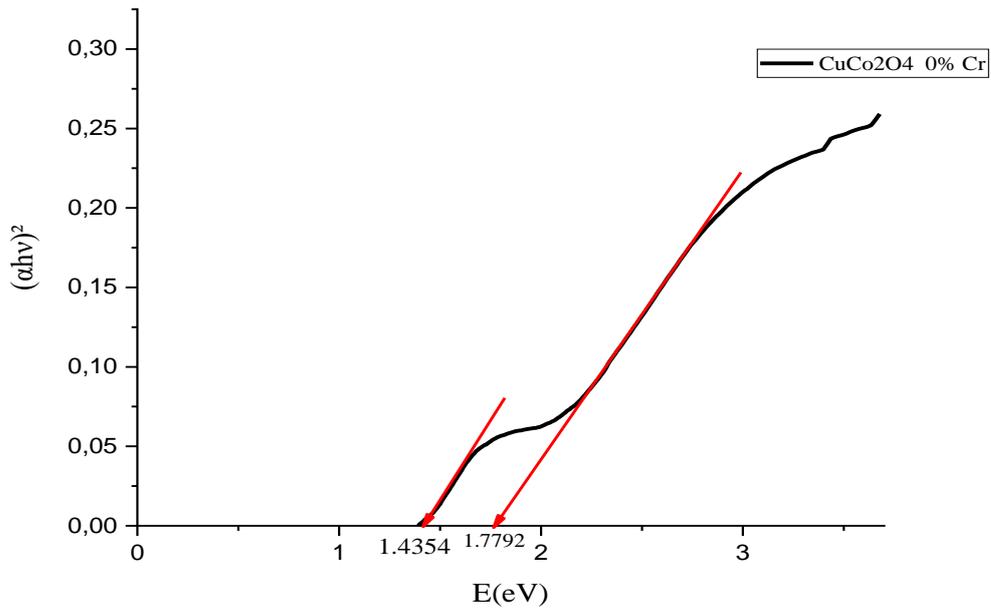


Figure IV.5: Evolution de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  du film  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes.

t = 15 Minutes T=500°C	$E_{g1}$ (eV)	$E_{g2}$ (eV)
<b>Non dopé</b>	1.4354	1.7792
<b>3%</b>	1.4254	1.7555
<b>6%</b>	1.4158	1.7250
<b>9%</b>	1.4017	1.7090

Tableau IV.2: Valeurs des gaps optiques en fonction du taux de dopage en chrome

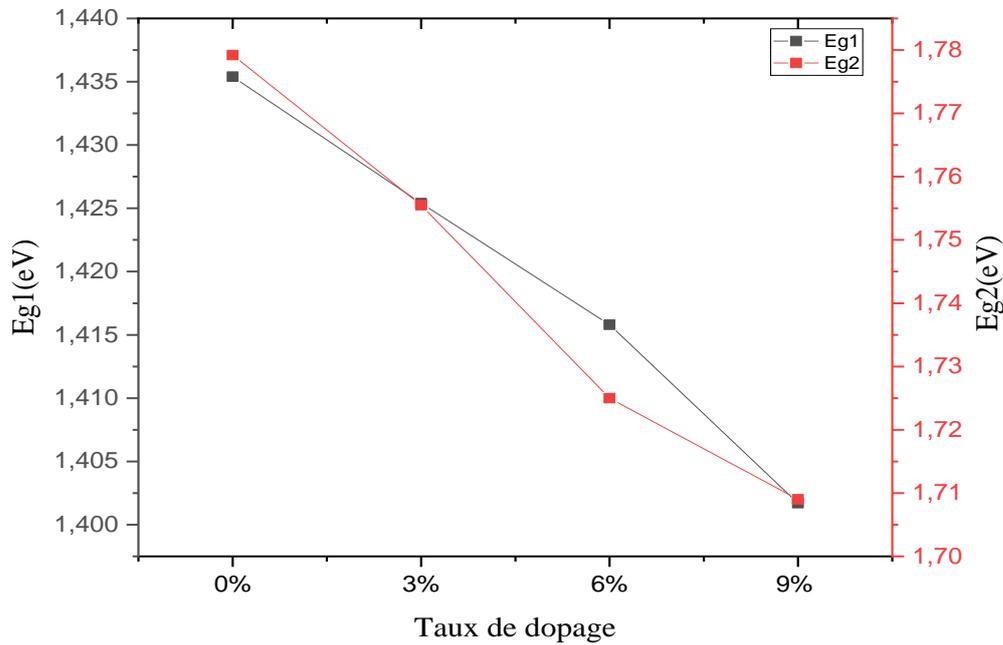


Figure IV.6: Variation des gaps optiques des films minces  $CuCo_2O_4$  en fonction du taux de dopage en chrome.

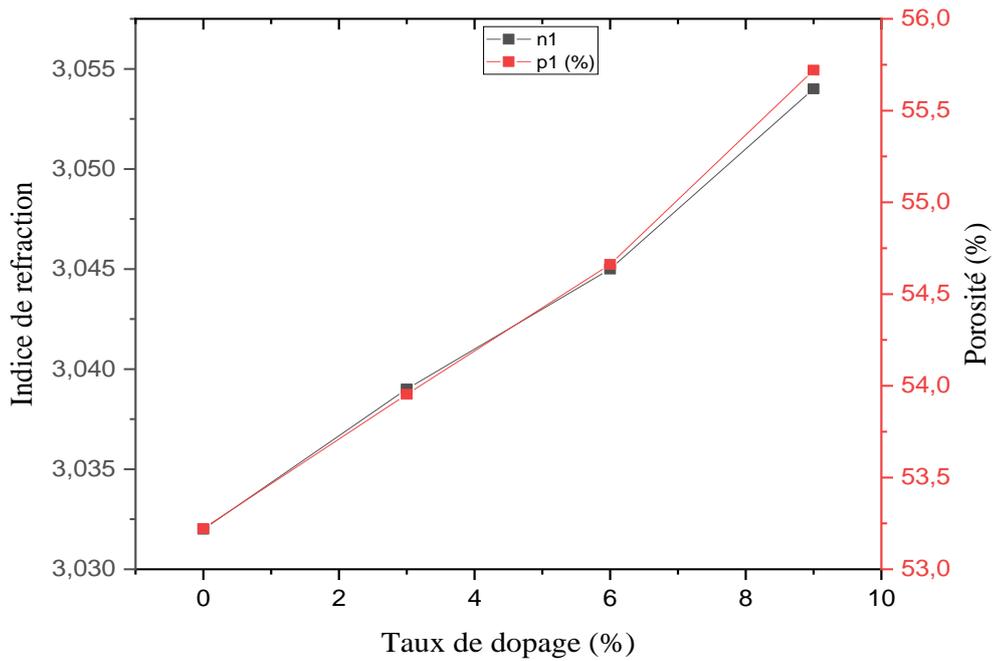
Le  $CuCo_2O_4$  dopé Cr à différents taux de dopage montre une diminution de l'énergie de la bande interdite inférieure. Elle varie de 1.43 eV pour le  $CuCo_2O_4$  pur à 1.4 eV pour le  $CuCo_2O_4$  dopé Cr à 9% et l'énergie de la bande interdite la plus élevée est passée de 1.77 eV pour le  $CuCo_2O_4$  pur à 1.7 eV pour le  $CuCo_2O_4$  dopé Cr à 9%. Ce comportement peut être dû aux distorsions du réseau causé par l'introduction d'ions du chrome dans la matrice du  $CuCo_2O_4$  et à la formation de niveaux d'énergie d'impureté (niveaux d'accepteurs) dans la bande interdite. D'autre part le chrome contribue à la création des trous et augmente par son rôle le nombre de porteurs de charge (trous) qui contribuent à la conductivité, sachant que le  $CuCo_2O_4$  est un semi-conducteur de type p. Sur la figure **IV.14**, nous montrons les variations des énergies de la bande interdite en fonction du taux de dopage.

**IV.4.1.b. Détermination de l'indice de réfraction n et de la porosité P**

Le tableau IV.6 récapitule les valeurs des indices de réfraction et de la porosité des films minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé et dopés chrome recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes.

Taux de dopage	$n_1^2$	$n_1$	$P_1(\%)$	$n_2^2$	$n_2$	$P_2(\%)$
0%	9.198	3.032	53.222	8.058	2.838	31.915
3%	9.237	3.039	53.953	8.125	2.850	33.167
6%	9.275	3.045	54.662	8.215	2.866	34.849
9%	9.332	3.054	55.720	8.25	2.874	35.690

Tableau IV.3: Les valeurs de n et de P des films minces  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé et dopé Cr en fonction du taux de dopage Cr.



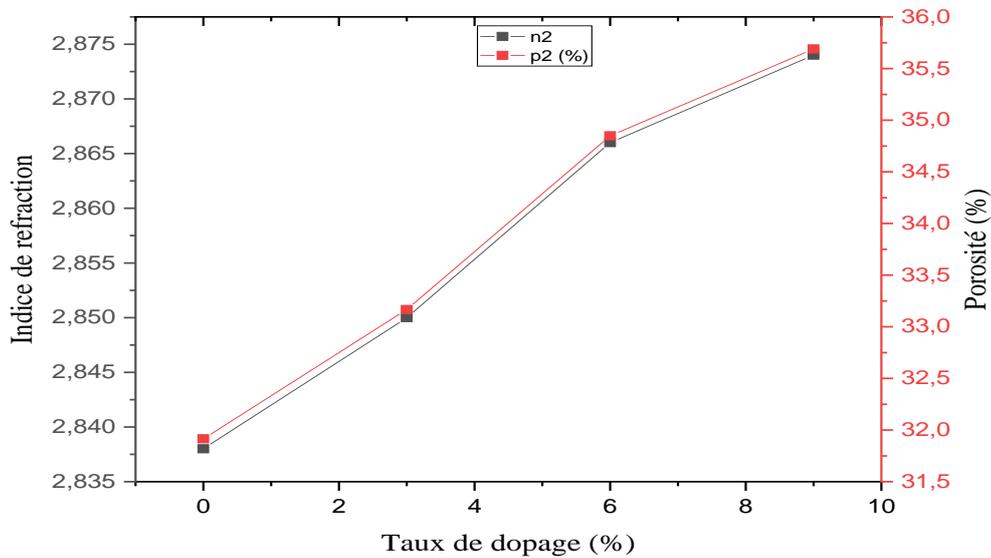


Figure IV.7: Variation des indices de réfraction  $n$  et des porosités  $P$  des films  $\text{CuCo}_2\text{O}_4:\text{Cr}$  en fonction du taux de dopage en Chrome.

L'indice de réfraction augmente de 2,949 pour le non dopé à 2,957 pour le dopé à 9% Cr. Cela s'explique par la cristallisation et la densification du matériau [29], qui suggèrent que les atomes de chrome sont situés dans les sites octaédriques du réseau spinelle. De plus, au niveau microscopique, l'augmentation de l'indice de réfraction se réfère à la modification de la polarisabilité des ions et du champ local dans le matériau [30-31].

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

## IV.5. Propriétés électriques

### IV.5.1. Spectroscopie d'impédance complexe

La figure IV.16 est la représentation de Nyquist des films minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pur et dopés chrome recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes, dont la fréquence varie de 75 kHz à 20 MHz à température ambiante.

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent  $R_pC_p$ . La logique physique du système indique que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

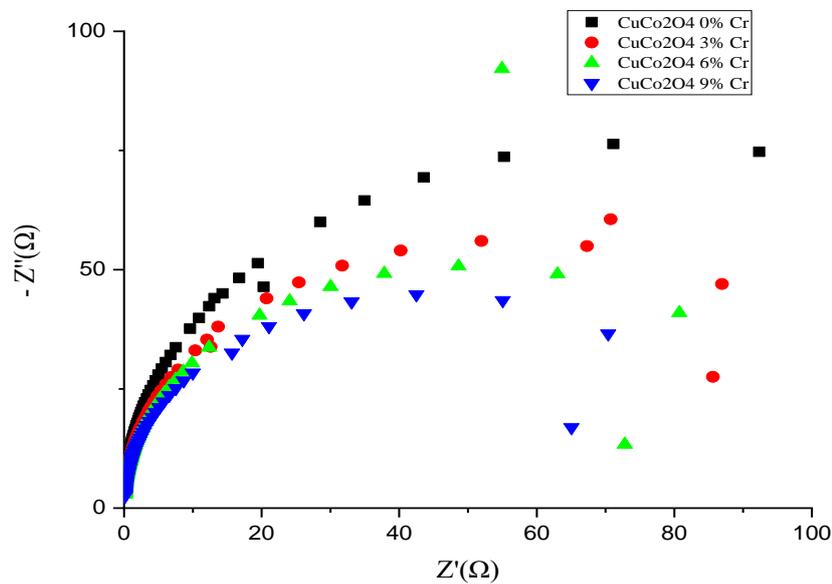


Figure IV.8: Diagramme de Nyquist des films minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pur et dopés Chrome pour différents taux de dopage.

La capacité  $C_p$  des couches minces a été calculée en utilisant l'équation suivante:

$$C_p = \frac{1}{2\pi f_{max} R_p}$$

Où:

$f_{max}$ : Fréquence maximale (Hz),  $R_p$ :résistance parallèle ( $\Omega$ )

La variation de la résistance et de la capacité en fonction du taux de dopage est indiquée dans le tableau IV.7 et illustrée sur la figure IV.17.

Taux de dopage (%)	$f_c$ (KHz)	R( $\Omega$ )	C(nF)
0	519	71,15	4,3
3	519	52,08	5,87
6	519	48,8	6,2
9	519	42,63	7,17

Tableau IV.4: Valeurs de  $f_c$ ,  $R_p$ et  $C_p$ en fonction du taux de dopage

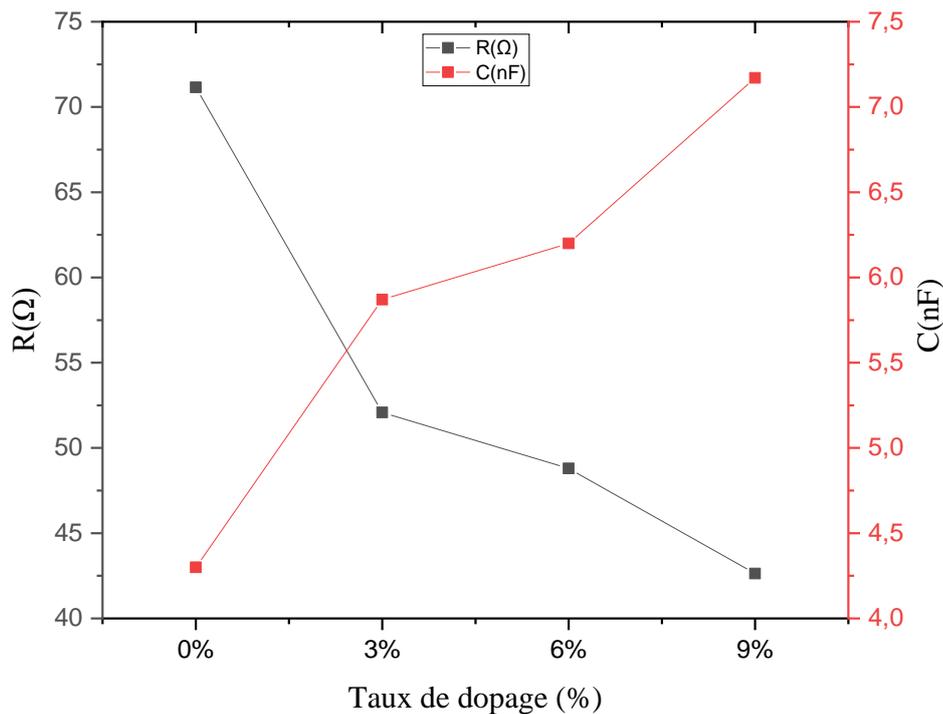


Figure IV.9: Variation de la capacité et de la résistance du  $CuCo_2O_4$  en fonction du taux de dopage en Chrome.

D'après la figure **IV.17** et le tableau **IV.7**, on constate que La résistance de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  diminue de  $71,15 \Omega$  pour le non dopé à  $42,63 \Omega$  pour l'échantillon dopé à 9%, par contre la capacité augmente avec l'augmentation du taux de dopage. Ce décalage est également dû à l'introduction d'ions de chrome dans le réseau  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ , qui induit une variation de la taille des particules et introduit par conséquent les joints de grains dans les échantillons. Deux mécanismes de conduction sont simultanément présents, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains. L'effet des joints de grains dans les échantillons devient plus dominant par rapport à la contribution des grains dans le mécanisme de conduction [38].

**\* t = 60 minutes**

## **IV.2. Propriétés optiques**

### **IV.2.1.Spectroscopie UV-Visible**

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

Les spectres UV-Visible des films de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé et dopés chrome recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant une heure ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 900 nm. La figure **IV.3** montre les spectres de transmission optique des couches minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopée et dopées chrome.

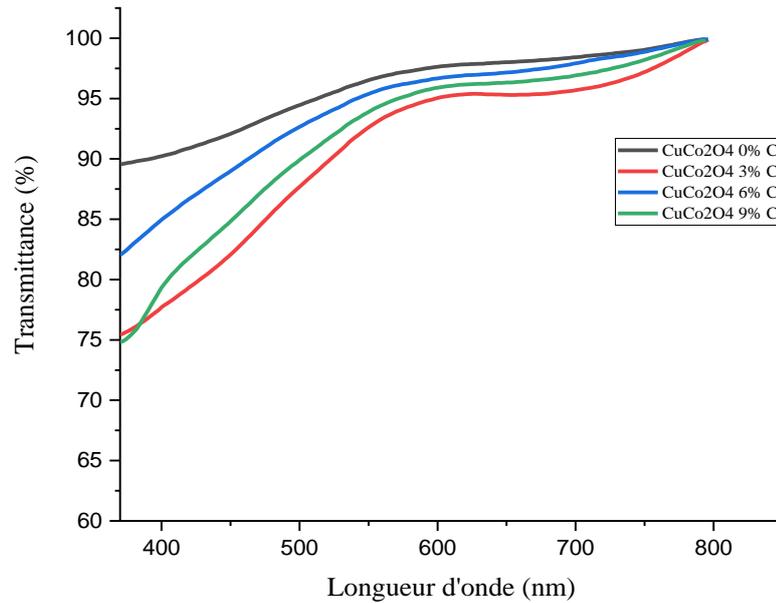


Figure IV.10: Spectre de transmittance des films minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  : Cr recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 1 heure.

Les spectres de la figure **IV.3** ont la même allure. Cette figure montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible ( $T \sim 88\%$  pour  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pur et entre  $75\%$  et  $82\%$  pour les échantillons dopés  $3\%$ ,  $6\%$  et  $9\%$ ), attribuée à une meilleure homogénéité structurelle.

#### IV.2.1.a. Détermination du gap optique des films de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ : Cr

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

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

Pour des matériaux cristallins, la variation du coefficient d'absorption par rapport à l'énergie des photons  $h\nu$  pour la transition bande-à-bande directe [24] a la forme de :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV. 3})$$

Où :

$\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{1}{T} \right\}$ ,

A est une constante dépendant du matériau considéré.

Si on porte alors sur un graphe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  on obtient un spectre sous la forme d'une droite, dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite (le gap optique du semi-conducteur). Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en extrapolant la courbe jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  [25 -26].

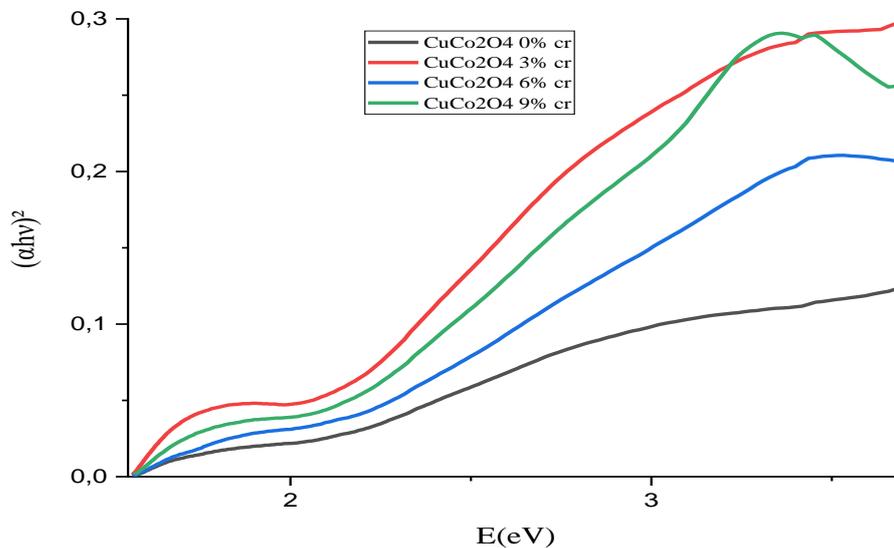


Figure IV.11 : Courbes de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction à  $h\nu$  des films  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopés et dopés Cr recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 60 minutes.

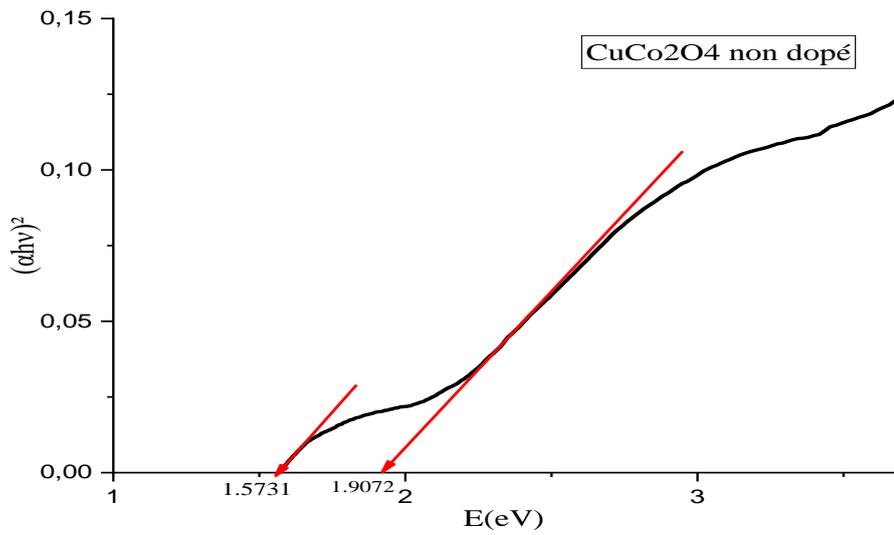


Figure IV.12: Evolution de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $h\nu$  du film  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 60 min.

t = 60 Minutes T=500°C	$E_{g1}$ (eV)	$E_{g2}$ (eV)
<b>Non dopé</b>	1.5731	1.9072
<b>3%</b>	1.5713	1.8987
<b>6%</b>	1.5658	1.8857
<b>9%</b>	1.5595	1.8175

Tableau IV.5: Valeurs des gaps optiques en fonction du taux de dopage en chrome.

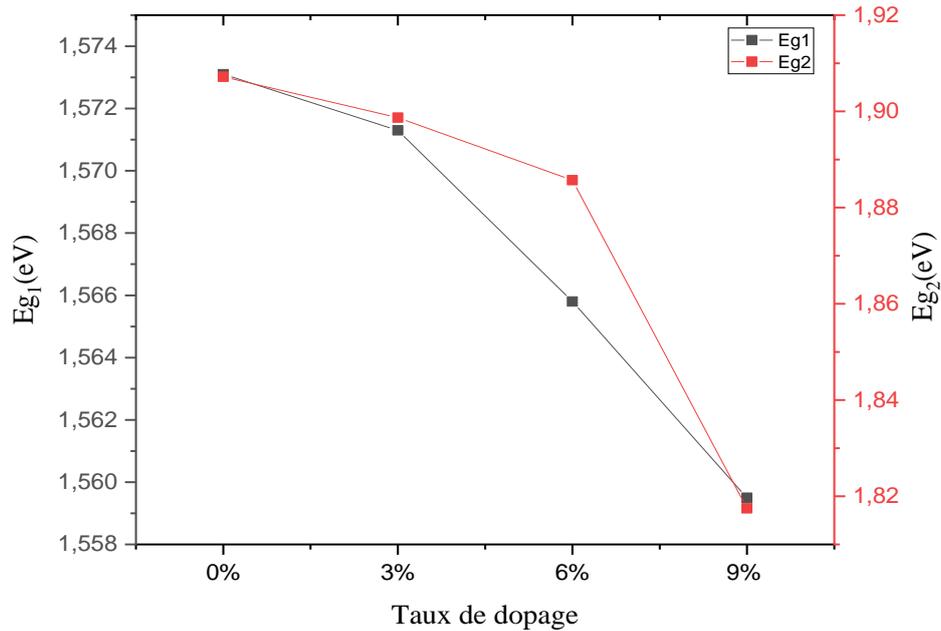


Figure IV.13: Variation de l'énergie du gap des films  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé et dopés Cr pour différents taux de dopage.

Le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé Cr à différents taux de dopage montre une diminution de l'énergie de la bande interdite inférieure. Elle varie de 1.57 eV pour le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pur à 1.55 eV pour le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé Cr à 9% et l'énergie de la bande interdite la plus élevée est passée de 1.90 eV pour le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pur à 1.82 eV pour le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé Cr à 9%. Ce comportement peut être dû aux distorsions du réseau causé par l'introduction d'ions du chrome dans la matrice du  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  et à la formation de niveaux d'énergie d'impureté (niveaux d'accepteurs) dans la bande interdite. D'autre part le chrome contribue à la création des trous et augmente par son rôle le nombre de porteurs de charge (trous) qui contribuent à la conductivité, sachant que le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  est un semi-conducteur de type p. Sur la figure IV.6, nous montrons les variations des énergies de la bande interdite en fonction du taux de dopage.

#### IV.2.1.b. Détermination de l'indice de réfraction $n$ et de la porosité $P$

\* L'indice de réfraction est calculé par la relation de Ravindra[27].

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

La porosité P des films est déterminée à partir de la valeur de l'indice de réfraction calculée. Elle est calculée à partir de l'expression suivante [28]:

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

Où :

**E<sub>g</sub>**: Gap optique (eV)

**n<sub>d</sub>** : Indice de réfraction sans pores (**n<sub>d</sub>** = 2.52).

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

Taux de dopage	n <sub>1</sub> <sup>2</sup>	n <sub>1</sub>	P <sub>1</sub> (%)	n <sub>2</sub> <sup>2</sup>	n <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> (%)
0%	8.696	2.949	43.839	7.714	2.777	25.485
3%	8.703	2.950	43.970	7.736	2.781	25.897
6%	8.721	2.953	44.306	7.770	2.787	26.532
9%	8.743	2.957	44.718	7.951	2.819	29.915

Tableau IV.6: Les valeurs de n et de P des films minces CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopé et dopé Cr recuit à 500°C pendant 60 minutes

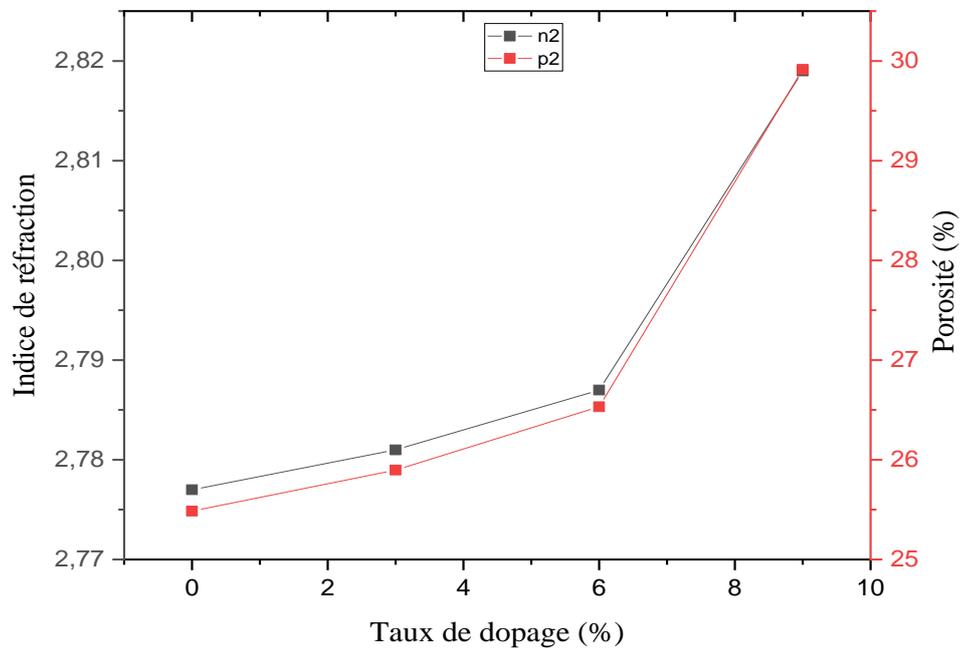
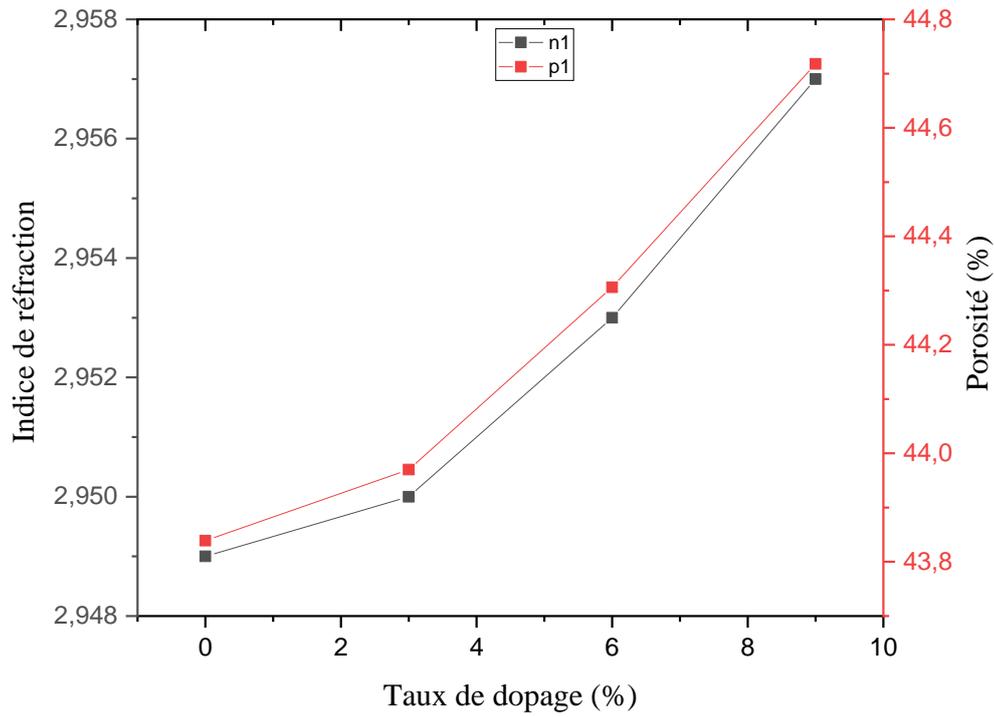


Figure IV.14: Variation de l'indice de réfraction n et de la porosité P des films CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr à

T = 500°C pendant 1 heure.

L'indice de réfraction augmente de 2.949 pour le non dopé à 2.957 pour le dopé à 9% Cr. Cela s'explique par la cristallisation et la densification du matériau [29], qui suggèrent que les atomes de chrome sont situés dans les sites octaédriques du réseau spinelle. De plus, au niveau microscopique, l'augmentation de l'indice de réfraction se réfère à la modification de la polarisabilité des ions et du champ local dans le matériau [30-31].

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

#### IV.2.2.Spectroscopie Infrarouge

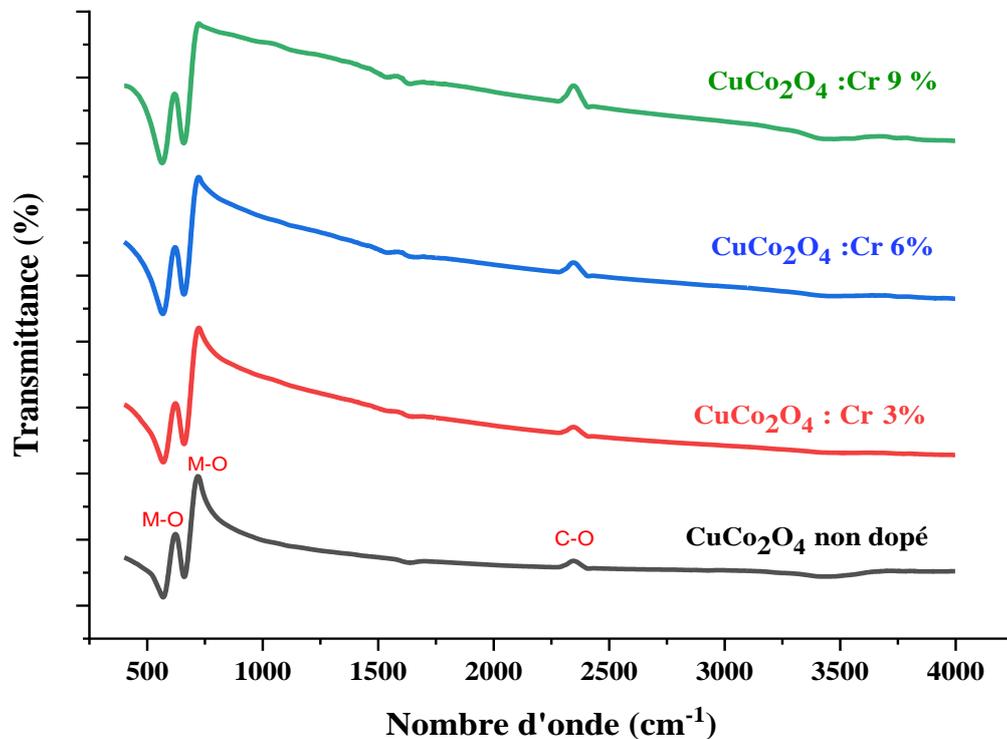


Figure IV.15: Spectres infrarouges des poudres non dopée, dopées 3%, 6% et 9% en Chrome.

La figure IV.8 montre les spectres infrarouges de CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopé et dopés chrome à 3%, 6% et 9% révélant deux pics proéminents en dessous de 1000 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration des liaisons métal-oxygène dans la phase spinelle. Les deux bandes d'absorption situées à 660 et 570 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux absorptions IR par

empreinte digitale de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  [32]. Ces résultats confirment la formation de la phase  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  selon la présente procédure.

### IV.3. Propriétés électriques

#### IV.3.1. Spectroscopie d'impédance complexe

La mesure des propriétés électriques des matériaux nécessite des outils puissants pour explorer le comportement électrique, en les modélisant par un circuit équivalent [33]. Dans cette méthode, nous appliquons une perturbation sinusoïdale d'amplitude constante et une fréquence variable pour déterminer les propriétés de conduction d'un oxyde polycristallin et, en théorie, les différentes contributions à la conduction d'un matériau (grains, joints de grains, pores, défauts) [34-35-36]. Elle caractérise également les différentes régions électriquement actives du matériau et démontre leur existence par leurs propriétés électriques individuelles. Le tracé idéalisé ( $Z''$  en fonction  $Z'$ ) qui décrit le comportement électrique d'un oxyde polycristallin a trois composantes. Chacune de ces composantes correspond à une fréquence de relaxation particulière. Aux fréquences supérieures, le matériau correspond aux propriétés de masse ( $\nu_b$ ). À des fréquences intermédiaires, le comportement électrique est dû aux joints de grains ( $\nu_{gb}$ ) et aux basses fréquences. La réponse électrique correspond au processus d'électrode ( $\nu_{el}$ ) ou les processus se produisant dans l'interface matériau / électrode ( $\nu_{el} \ll \nu_{gb} \ll \nu_b$ ) [37]. Plusieurs facteurs influencent le comportement électrique des matériaux tels que la composition chimique, les impuretés, le vieillissement et les conditions de préparation. Les propriétés des joints de grains, la composition chimique, les impuretés, le vieillissement et les conditions de préparation rendent le système d'oxyde plutôt compliqué. La caractéristique électrique d'un matériau est représentée par l'apparition d'arcs semi-circulaires dans le diagramme de Nyquist. La figure IV.9 est la représentation de Nyquist des films minces de  $\text{CuCO}_2\text{O}_4$  pur et dopés chrome recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant une heure, dont la fréquence varie de 75 kHz à 20 MHz à température ambiante.

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent  $R_pC_p$ . La logique physique du système indique que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

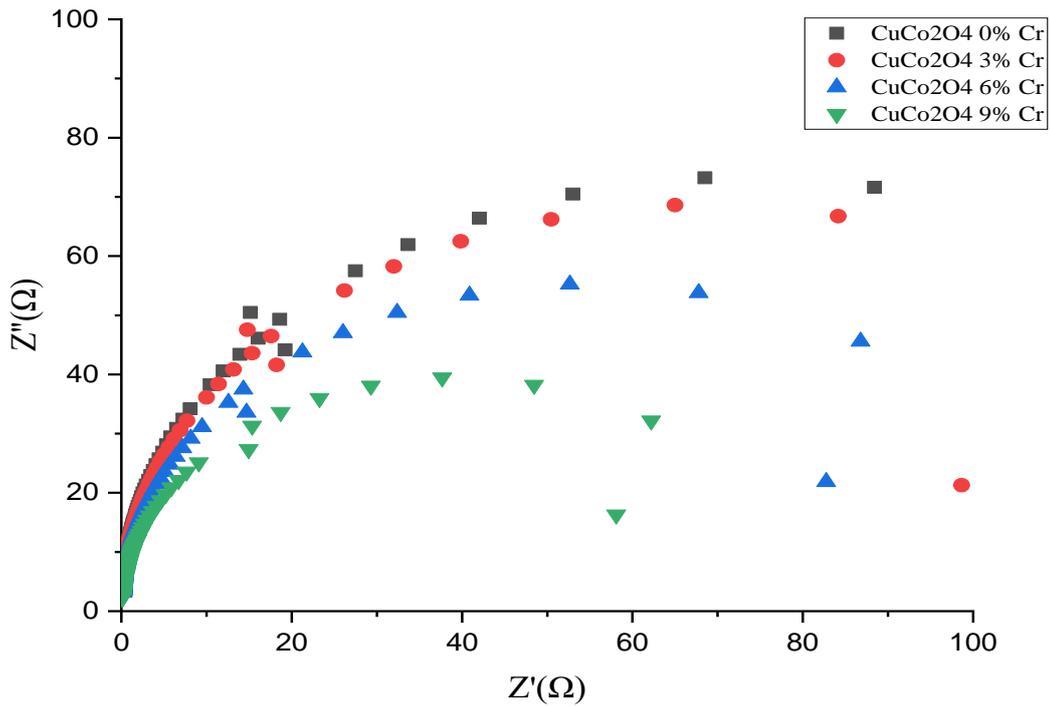


Figure IV.16: Diagramme de Nyquist des films minces de CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur et dopés Chrome pour différents taux de dopage - t =1 heure

La capacité  $C_p$  des couches minces a été calculée en utilisant l'équation suivante:

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

Où:

$f_{max}$ : fréquence maximale (Hz),  $R_p$ :résistance parallèle ( $\Omega$ )

La variation de la résistance et de la capacité en fonction du taux de dopage est indiquée dans le tableau IV.4 et illustrée sur la figure IV.10.

Taux de dopage (%)	$f_c$ (KHz)	R( $\Omega$ )	C(nF)
0	519	68,69	4,45
3	519	64,96	4,7
6	519	52,66	5,8
9	519	37,69	8,11

Tableau IV.7: Valeurs de  $f_c$ ,  $R_p$ et  $C_p$ en fonction du taux de dopage

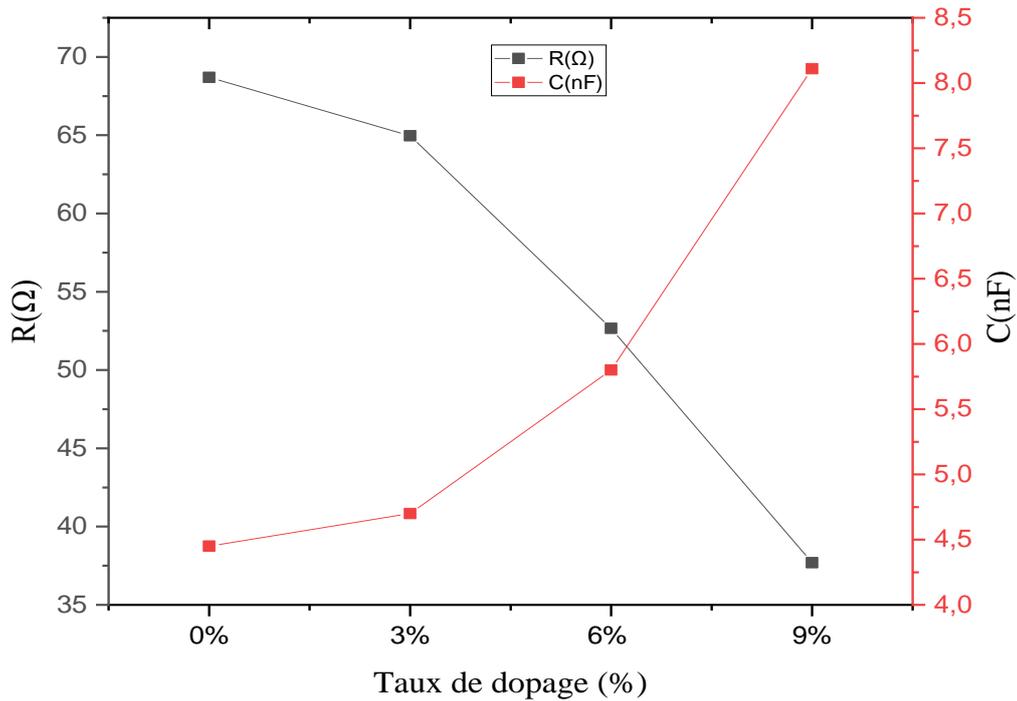


Figure IV.17: Variation de la capacité et de la résistance du  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  en fonction du taux de dopage en Chrome.

D'après la figure **IV.10** et le tableau **IV.4**, on constate que La résistance de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  diminue de  $68,69 \Omega$  pour le non dopé à  $37,69 \Omega$  pour l'échantillon dopé à 9%, par conte la capacité augmente avec l'augmentation du taux de dopage. Ce décalage est également dû à l'introduction d'ions de chrome dans le réseau  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ , qui induit une variation de la taille des particules et introduit par conséquent les joints de grains dans les échantillons. Deux mécanismes de conduction sont simultanément présents, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains. L'effet des joints de grains dans les échantillons devient plus dominant par rapport à la contribution des grains dans le mécanisme de conduction [38].

## **Conclusion**

D'après les résultats qu'on a obtenus pour les deux temps de recuit ( $t_1 = 15$  minutes et  $t_2 = 60$  minutes), on peut dire que le recuit guérie les défauts de la structure, et cause une redistribution des pièges, et par conséquent réduit la taille de la bande interdite [43] et la conductivité électrique augmente pour les deux temps de recuit.

## **CONCLUSION GENERALE**

Le présent travail de Master a permis tout d'abord d'ajuster les paramètres d'élaboration des couches minces par voie sol-gel en utilisant la technique Dip-coating afin d'obtenir des films de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  : Cr homogènes.

Le taux d'humidité relative dans l'enceinte de trempage-tirage des substrats, est apparu comme un paramètre très important pour l'état final des films (Transparents et de bonne qualité). Il a été estimé dans nos expériences à 35%.

Les couches minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  sont essentielles dans la conception des cellules photovoltaïques. La maîtrise de l'élaboration de ces couches est donc un pas important pour la conception, puis la réalisation de ces cellules solaires.

Il existe des méthodes variées pour réaliser des dépôts de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé et dopé au chrome, parmi les méthodes qu'on a utilisé dans ce travail, la technique sol-gel « Dip-coating ».

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 ont été faites par UV-Visible, Infra-rouge et Spectroscopie d'impédance complexe.

Les diffractogrammes DRX de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ : Cr à 3%, 6% et 9%, montrent des pics de diffraction nets et de forte intensité et les résultats obtenus sont cohérents avec la structure cristalline spinelle de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ . La synthèse de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  via la méthode sol-gel était efficace, donnant du  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  avec de bonnes structures spinelles à une température de calcination de 700°C.

Les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde ont la même allure et montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible ( $T \sim 88\%$  pour  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pur et entre 75% et 82% pour les échantillons dopés 3%, 6% et 9%), attribuée à une meilleure homogénéité structurale. Le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé Cr à différents taux de dopage montre une diminution de la bande interdite.

Les spectres infrarouges de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé et dopés chrome à 3%, 6% et 9% révélant deux pics proéminents en dessous de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration des liaisons métal-oxygène dans la phase spinelle. Les deux bandes d'absorption situées à  $660$  et  $570 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux absorptions IR par empreinte digitale de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ .

La spectroscopie d'impédance complexe indique que l'effet des joints de grains est dominant dans le mécanisme de conduction, on constate aussi, que le schéma équivalent obtenu des films de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pour chaque dopage est un circuit RC en parallèles.

Comme perspectives à ce travail, on va essayer d'améliorer encore plus les propriétés opto-électriques de ce type de structures par d'autres méthodes de synthèse et des traitements thermiques à différentes températures



## Références bibliographique

- [6] W. TIBERMACHINE, “Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle  $Ni_{1-x}F_xAl_2O_4$ ,” 2015.
- [7] S. Guillou, “Doctorat De L’Université De Toulouse Doctorat De L’Université De Toulouse,” 2013, [Online]. Available: <http://oatao.univ-toulouse.fr/9278/>.
- [8] M. Mouzali, A. Akroune, B. F. Belaribi, and Z. Hank, “Upstand Reinforcement Wall Reinforcement CM CR CS CU C1 C2 C3 C4 C5 C6 Issued for Construction S-200-RE-08-C-911,” p. 0, 2005.
- [9] R. Nakhong and R. Chueachot, “Synthesis and magnetic properties of copper cobaltite ( $CuCo_2O_4$ ) fibers by electrospinning,” *J. Alloys Compd.*, vol. 715, pp. 390–396, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.323.
- [10] A. Pendashteh, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner, and M. F. Mousavi, “Facile synthesis of nanostructured  $CuCo_2O_4$  as a novel electrode material for high-rate supercapacitors,” *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 16, pp. 1972–1975, 2014, doi: 10.1039/c3cc48773c.
- [11] A. BENAOUAD, “Etude Des Propriétés Electroniques Et Optiques Du Matériaux De Groupe Spinelle (Galaxite),” 2018.
- [12] S. Vijayakumar, S. H. Lee, and K. S. Ryu, “Hierarchical  $CuCo_2O_4$  nanobelts as a supercapacitor electrode with high areal and specific capacitance,” *Electrochim. Acta*, vol. 182, pp. 979–986, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.10.021.
- [13] M. Silambarasan, N. Padmanathan, P. S. Ramesh, and D. Geetha, “Spinel  $CuCo_2O_4$  Nanoparticles: Facile One-Step Synthesis, Optical, and Electrochemical properties,” *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 9, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1088/2053-1591/3/9/095021.
- [14] P. Balasubramanian, T. S. T. Balamurugan, S. M. Chen, and T. W. Chen, “Facile Synthesis of Spinel-Type Copper Cobaltite Nanoplates for Enhanced Electrocatalytic Detection of Acetylcholine,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 8, pp. 7642–7651, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b06021.
- [15] P. Roy, “Les matériaux sol-gels pour l’électronique,” *Actual. Chim.*, no. 3, pp. 79–82,

- 2002.
- [16] KHERIFI Oumhani, “Étude des propriétés physico-chimiques des nanopoudres de ZnO:Al synthétisées par le procédé Sol-Gel,” 2018.
- [17] L. E. Scriven, “Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating,” *MRS Proc.*, vol. 121, pp. 717–729, 1988, doi: 10.1557/proc-121-717.
- [18] M. D. E. F. I. N. D. Études, “Mémoire de fin d’études,” 2019.
- [19] M. D. E. F. I. N. D. Études, “Pr M.C.A,” 2020.
- [20] D. Avnir, O. Lev, and J. Livage, “Recent bio-applications of sol-gel materials,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 11, pp. 1013–1030, 2006, doi: 10.1039/b512706h.
- [21] Pengfa Li, Wang Suna, JinshuoQiaoa, ZhenhuaWanga and KeningSun, Facile synthesis of multiporous  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  microspheres as efficient electrocatalysts for rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries (ICIMM, 2015).
- [22] Aegelter, M. A., Menning, M., Muller P., et Schmid H., Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-Gel, functionalcoatingobtained on glass by Sol-Gel process ,*Rev. Verre*, vol. 6, 2000.
- [23] T. Singh, D.K. Pandya, R. Singh, Synthesis of cadmium oxide doped ZnO nanostructures using electrochemical deposition. *J. Alloys Compd.* 509, 5095–5098 (2011).
- [24] Mass, J., Bhattacharya, P., &Katiyar, R. S. Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering: B*, 103(1), 9-15. (2003).
- [25] El-Amin, A. A., Badr, A. M., & Abdel-Wahaab, F. Optical Properties and Determination of Thermal Transformation Parameters for Se {0.65} Te {0.35} High Reflectance Thin Films. *Turkish Journal of Physics*, 31(6), 331-340. (2008).
- [26] You, Y. F., Xu, C. H., Xu, S. S., Cao, S., Wang, J. P., Huang, Y. B., & Shi, S. Q. Structural characterization and optical property of TiO<sub>2</sub> powders prepared by the sol-gel method. *Ceramics International*, 40(6), 8659-8666. (2014).

- [27] Ravindra, N. M. Energy gap-refractive index relation—some observations. *Infrared Physics*, 21(5), 283-285. (1981). B. E. Yoldas et D. P. Partlow, « Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications », *Thin Solid Films*, vol. 129, no 1, p. 1-14, juill. 1985.
- [28] Tareen, J. A. K., Malecki, A., Doumerc, J. P., Launay, J. C., Dordor, P., Pouchard, M., & Hagenmuller, P. Growth and electrical properties of pure and Ni-doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  single crystals. *Materials research bulletin*, 19(8), 989-997. (1984).
- [29] Goktas, A., Aslan, F., Tumbul, A., & Gunduz, S. H. Tuning of structural, optical and dielectric constants by various transition metal doping in ZnO: TM (TM= Mn, Co, Fe) nanostructured thin films: A comparative study. *Ceramics International*, 43(1), 704-713. (2017).
- [30] Goktas, A., & Mutlu, I. H. Structural, optical, and magnetic properties of solution-processed co-doped ZnS thin films. *Journal of Electronic Materials*, 45(11), 5709-5720. (2016).
- [31] P. GASTALDO, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (1999).
- [32] Li Y, Liu W, Wu M, Yi Z and Zhang J 2007 Oxidation of 2,3, 5-trimethylphenol to 2, 3,5-trimethylbenzoquinone with aqueous hydrogen peroxide in the presence of spinel  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ . *J. Mol. Catalysis A: Chemical* 261 73–8.
- [33] Barsoukov, E., Macdonald, JR., eds. *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; (2005).
- [34] Kharoubi, A., Bouaza, A., Benrabah, B., Ammari, A., & Khiali, A. Characterization of Ni-doped  $\text{TiO}_2$  thin films deposited by dip-coating technique. *The European Physical Journal Applied Physics*, 72(3), 30301. (2015).
- [35] Benrabah, B., Bouaza, A., Kadari, A., & Maaref, M. A. Impedance studies of Sb doped  $\text{SnO}_2$  thin film prepared by sol gel process. *Superlattices and Microstructures*, 50(6), 591-600. (2011).

- [36] Göktaş, A., Tumbul, A., &Aslan, F. Grain size-induced structural, magnetic and magnetoresistance properties of Nd<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> nanocrystalline thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 78(2), 262-269. (2016).
- [37] Mechiakh, R., Meriche, F., Kremer, R., Bensaha, R., Boudine, B., &Boudrioua, A. TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method for waveguiding applications: correlation between the structural and optical properties. *Optical Materials*, 30(4), 645-651. (2007).
- [38] A. M. Bakhshayesh et M. R. Mohammadi, « Development of nanostructured porous TiO<sub>2</sub> thick film with uniform spherical particles by a new polymeric gel process for dye-sensitized solar cell applications », *ElectrochimicaActa*, vol. 89, p. 90-97, févr. 2013.
- [39] S. D. Sharma, D. Singh, K. K. Saini, C. Kant, V. Sharma, S. C. Jain, et C. P. Sharma, « Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO<sub>2</sub> film as active photo-catalyst », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 314, n° 1, p. 40-46, oct. 2006.
- [40] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, et R. Frieser, « Introduction to ceramics », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, n° 3, p. 152C–152C, 1977.
- [41] Jacobs, J. P., Maltha, A., Reintjes, J. G., Drimal, J., Ponec, V., &Brongersma, H. H..The surface of catalytically active spinels. *Journal of Catalysis*, 147(1), 294-300.1994 )
- [42] Santos, G. A., Santos, C. M., da Silva, S. W., Urquieta-González, E. A., &Sartoratto, P. P. C. Sol-gel synthesis of silica-cobalt composites by employing Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> colloidal dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 395, 217-224.2012) ).
- [43] T. Kikegawa, H. Iwasaki, *Acta Crystallogr. B* 39 (1983) 158.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopées et dopées au chrome par voie sol-gel sur des substrats en verre "pyrex". Nous avons ensuite effectué des analyses structurale, optiques et électrique, en utilisant les techniques de caractérisations : La DRX, L'UV-Visible, L'Infrarouge et La Spectroscopie d'impédance complexe. Les poudres de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopée et dopées Cr après cristallisation montrent des pics de diffraction nets et de forte intensité et les résultats obtenus sont cohérents avec la structure cristalline spinelle de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ . Les spectres de transmission infrarouge obtenus pour différents dopages en chrome présentent des pics d'absorption correspondant à la vibration des liaisons métal-oxygène dans la phase spinelle. L'analyse des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible ( $T \sim 88\%$  pour  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pur et entre 75% et 82% pour les échantillons dopés 3%, 6% et 9%), attribuée à une meilleure homogénéité structurale.

## Abstract

In this work, we prepared thin films of undoped and chrome doped  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  by sol-gel route on "pyrex" glass substrates. We carried out analyzes structural, optical and electrical analyzes, using characterization techniques : DRX, UV-Visible, Infrared and complex impedance Spectroscopy The undoped and Cr doped  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  powders after crystallization show sharp diffraction peaks and high intensity and the results obtained are consistent with the spinel crystal structure of  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ . The infrared transmission spectra obtained for different chromedopings show absorption peaks corresponding to the vibration of the metal-oxygen bonds in the spinel phase. Analysis of optical transmission spectra as a function of wavelength shows high transmittance in the visible light range ( $T \sim 88\%$  for pure  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  and between 75% and 82% for samples spiked 3%, 6% and 9%) attributed to better structural homogeneity.

## المخلص

في هذا العمل ، قمنا بإعداد أغشية رقيقة من  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  غير المطعم والمطعم بالكروم بواسطة تقنية (SOL-GEL) على ركائز زجاجية "بيركس". ثم أجرينا التحليلات الهيكلية والبصرية والكهربائية ، باستخدام تقنيات التوصيف: DRX ، الأشعة فوق البنفسجية المرئية ، الأشعة تحت الحمراء ، ومطيافية التواتر المعقد. تُظهر مساحيق  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  غير المغطاة بالكروم والكروم بعد التبلور قمم حيود حادة وكثافة عالية وتتوافق النتائج التي تم الحصول عليها مع التركيب البلوري الإسبنيل لـ  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ . تُظهر أطيف الإرسال بالأشعة تحت الحمراء التي تم الحصول عليها لمنشطات الكروم المختلفة قمم امتصاص تقابل اهتزاز روابط الأكسجين المعدني في مرحلة الإسبنيل. يُظهر تحليل أطيف الإرسال الضوئية كدالة لطول الموجة نفاذية عالية في نطاق الضوء المرئي ( $T \sim 88\%$  للنحاس  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  النقي وبين 75% و 82% للعينات المتصاعدة 3% ، 6% و 9%) ، يُعزى إلى هيكلية أفضل تجانس.