

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 MATIERE



DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE

Présentée par :

**Mr. LAKEHAL Abdelhak**

En vue de l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT (L.M.D.)**

Spécialité : Génie des Matériaux

**THÈME**

**Synthèse et Caractérisation des TCO par Voie Sol-gel et leurs  
Applications dans le Domaine Optoélectronique**

Soutenu le 10/01/2019 à 10h00 Amphi A devant le Jury composé de :

Président Mr : DEHBI Abdelkader	Professeur	Université Ibn Khaldoun TIARET
Examineur Mr : GHAFOR Mohamed	Professeur	Université Ibn Badis MOSTAGANEM
Examineur Mr : KADARI Ahmed	MCA	Université Ibn Khaldoun TIARET
Examineur Mr : BAGHDAD Rachid	Professeur	Université Ibn Khaldoun TIARET
Directeur de Thèse Mr : BOUZA Amar	Professeur	Université Ibn Khaldoun TIARET
Co- Directeur Mr : BENRABAH Bedhief	Professeur	Université Ibn Khaldoun TIARET

## *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 directeur de thèse Monsieur **BOUZA Amar** Professeur et Directeur du Laboratoire de Génie Physique à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret. Je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance pour sa disponibilité et ses conseils toujours avisés, ainsi que pour sa haute compétence, pour son expérience certain, qui m'ont été d'un apport précieux.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **BENRABAH Bedhiaf** Professeur à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret Co-directeur de ces travaux pour ses conseils, ses encouragements, son dynamisme et pour les orientations et les précieux conseils et surtout pour sa patience et ses compétences scientifiques qui m'ont permis de mener à bien cette étude.*

*Je voudrais remercier également Monsieur **DEHBI Abdelkader** Professeur et Doyen de la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*Je suis très reconnaissant également à Monsieur **GHAFFOUR Mohamed** Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant d'examiner mon travail de thèse.*

*Je présente mes plus sincères remerciements à Monsieur **BAGHDAD Rachid**, Professeur à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret qui a accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur et qui a pris la peine de lire ce travail avec attention.*

*Je présente mes plus sincères remerciements à Monsieur **KADARI Ahmed**, Maître de conférence classe A, à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret qui a accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur et qui n'a pas ménagé son temps afin de lire ce travail avec attention.*

*Je présente mes plus sincères remerciements au Professeur **BELARBI El-habib** responsable du Doctorat LMD, spécialité " Génie des Matériaux" et Directeur du laboratoire de synthèse et catalyse pour les mesures d'impédance complexe et de DRX au sein de son laboratoire.*

*Je ne saurais aussi occulter mes sincères remerciements envers Monsieur **BENHEBAL Hadj** Maître de Conférence classe A à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret qui a fait preuve d'un dévouement irréprochable pour que je puisse réaliser ce travail.*

*Enfin, je ne pourrais terminer ces remerciements sans une pensée à toutes les personnes, qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail. Je les remercie tous, particulièrement ma famille pour son soutien sans faille durant toutes ces années, tous mes amis et les personnes de l'Université de Tiaret pour leur contribution à créer une ambiance de travail agréable.*

*Abdelhak*

# Liste des figures

---

## Chapitre I :

- Figure I.1 :** Structure spinelle constituée d'un empilement cfc idéal d'atomes d'oxygène (en rouge). Les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques (vert) et les cations trivalents se situent dans la moitié des sites octaédriques (bleu).....6
- Figure I.2 :** Diagramme binaire de phase de stabilité Co-CoO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Noté l'absence de l'oxyde Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont l'existence est très difficile à mettre en évidence.....7
- Figure I.3 :** Cellule unitaire de CoO, constituée de deux réseaux de sous-réseaux cfc O et Co.....8
- Figure I.4 :** Spectre électromagnétique.....9
- Figure I.5 :** L'absorption de l'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction de la longueur d'onde incidente.....11
- Figure I.6 :** Représentation schématique de la structure de bande de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.....12
- Figure I.7 :** Valeurs de gap de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sous forme de films obtenues par les intersections des extrapolations linéaires de  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe des abscisses  $(h\nu)$ .....13
- Figure I.8 :** Etats paramagnétiques et antiferromagnétiques dans les solides.....14
- Figure I.9 :** Action du champ cristallin sur les orbitales 3d pour un site tétraédrique et un site octaédrique.....15
- Figure I.10 :** Représentation des orbitales d dans l'espace.....15
- Figure I.11 :** Schéma de la division du champ cristallin de l'ion Co<sup>3+</sup> dans le champ octaédrique (à gauche) et de l'ion Co<sup>2+</sup> dans le champ tétraédrique (à droite).....16
- Figure I.12 :** Thermogramme DTA de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.....17
- Figure I.13 :** Structure de bande d'un métal, semi-conducteur, isolant.....18

## **Chapitre II :**

<b>Figure II.1 :</b> Diagramme simplifié des procédés sol gel.....	<b>31</b>
<b>Figure II.2 :</b> Etapes suivies pour obtenir le procédé sol-gel.....	<b>32</b>
<b>Figure II.3 :</b> Caractérisations macroscopiques de la transition Sol-gel.....	<b>35</b>
<b>Figure II.4:</b> Illustration des diverses étapes du procédé CVD.....	<b>37</b>
<b>Figure II.5:</b> Méthodes générales de dépôt des couches minces.....	<b>38</b>
<b>Figure II.6:</b> Réalisation de couches minces par la technique spin-coating.....	<b>39</b>
<b>Figure II.7 :</b> Représentation schématique du procédé spray pyrolyse ultrasonique.....	<b>40</b>
<b>Figure II.8:</b> Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.....	<b>41</b>
<b>Figure II.9:</b> Les étapes de la technique Dip-coating.....	<b>42</b>
<b>Figure II.10 :</b> La formation d'un film par «dip-coating».....	<b>43</b>
<b>Figure II.11:</b> Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.....	<b>45</b>
<b>Figure II.12:</b> Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.....	<b>46</b>

## **Chapitre III :**

<b>Figure III.1:</b> Processus de la fabrication des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopé en Nickel.....	<b>55</b>
<b>Figure III.2 :</b> Processus de la fabrication des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopé en Manganese.....	<b>56</b>
<b>Figure III.3 :</b> Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating).....	<b>57</b>
<b>Figure III.4 :</b> Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.....	<b>60</b>
<b>Figure III.5:</b> Diffractomètre Rigakuminiflex 600 X-ray.....	<b>61</b>

<b>Figure III.6 :</b> Schéma de photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC).....	<b>62</b>
<b>Figure III.7 :</b> Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.....	<b>63</b>
<b>Figure III.8 :</b> Impédance-mètre AGILENT 4285A.....	<b>64</b>
<b>Figure III.9:</b> Schéma d'une fonction de transfert.....	<b>65</b>

### **Chapitre IV :**

<b>FigureIV. 1:</b> Diffractogrammes de poudre de $Co_3O_4$ non dopé et dopés en Nickel recuites à $400^\circ C$ .....	<b>70</b>
<b>Figure IV. 2 :</b> Spectres de transmittance de films $Co_3O_4$ purs et dopés au Ni.....	<b>73</b>
<b>FigureIV.3:</b> Représentation schématique de la structure de bande de $Co_3O_4$ .....	<b>74</b>
<b>FigureIV.4 :</b> spectre de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$ de films $Co_3O_4$ purs et dopés Ni à différents niveaux de dopage.....	<b>77</b>
<b>FigureIV.5:</b> Variation de l'énergie de gap des films de $Co_3O_4$ dopés au Ni à différents taux de dopage.....	<b>78</b>
<b>FigureIV.6 :</b> Spectres FT-IR de films de $Co_3O_4$ purs et dopés au Ni à différents niveaux de dopage.....	<b>80</b>
<b>FigureIV.7:</b> Zoom des spectres FT-IR de films de $Co_3O_4$ purs et dopés au Ni à différents niveaux de dopage.....	<b>81</b>
<b>FigureIV.8:</b> Tracés de Nyquist de films minces de $Co_3O_4$ purs et dopés au Ni à différents niveaux de dopage.....	<b>82</b>
<b>FigureIV.9:</b> Variation de la capacité et de la résistance du $Co_3O_4$ pur et dopé au Ni en fonction du niveau de dopage du Ni.....	<b>84</b>
<b>Figure IV.10:</b> Diffractogrammes de poudre de $Co_3O_4$ non dopé et dopés en Nickel recuites à $400^\circ C$ .....	<b>85</b>
<b>FigureIV.11 :</b> Spectres de transmission de films $Co_3O_4$ purs et dopés au Ni.....	<b>87</b>

<b>Figure IV.12 :</b> spectre de $(ah\nu)^2$ par rapport à $h\nu$ de films $Co_3O_4$ purs et dopés Mn à différents niveaux de dopage.....	<b>90</b>
<b>Figure IV.13 :</b> Energie de la bande interdite en fonction de la concentration de Mn des films de $Co_3O_4$ dopés au Mn.....	<b>91</b>
<b>Figure IV.14:</b> Courbes du coefficient d'extinction de couches minces de $Co_3O_4$ dopées au Manganèse.....	<b>92</b>
<b>Figure IV.15 :</b> Spectres FT-IR de films de $Co_3O_4$ purs et dopés au Mn à différents niveaux de dopage.....	<b>94</b>
<b>Figure IV.16:</b> Zoom des spectres FT-IR de films de $Co_3O_4$ purs et dopés au Mn à différents niveaux de dopage.....	<b>95</b>
<b>Figure IV.17:</b> Tracés de Nyquist de films minces de $Co_3O_4$ purs et dopés au Mn à différents niveaux de dopage.....	<b>96</b>
<b>Figure IV.18:</b> Variation de la résistance et la capacité des couches minces $Co_3O_4$ en fonction de taux de dopage en Manganèse.....	<b>97</b>
<b>Figure IV.19 :</b> Spectres de diffraction de rayons X de $Co_3O_4$ pur et dopé (Ni, Cu et Mn)....	<b>99</b>
<b>Figure IV.20 :</b> Spectres UV-Visible des films de $Co_3O_4$ pur et dopés avec un métal de transition (Ni, Cu, Mn).....	<b>100</b>
<b>Figure IV.21:</b> Courbes de $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films $Co_3O_4$ pur et dopés Ni, Cu et Mn.....	<b>102</b>
<b>Figure IV.22 :</b> Spectres FTIR des films de $Co_3O_4$ pur et dopés Ni, Cu et Mn.....	<b>103</b>
<b>Figure IV.23:</b> Représentation de Nyquist des données d'impédance de $Co_3O_4$ pur et dopé (Ni, Cu et Mn).....	<b>104</b>
<b>Figure IV.24:</b> Evolution de la résistance et de la capacité des films de $Co_3O_4$ pur et dopés Ni, Mn et Cu.....	<b>105</b>
<b>Figure IV.25:</b> Hétérojonction $TiO_2/Co_3O_4$ .....	<b>106</b>
<b>Figure IV.26:</b> Processus d'accumulation des charges a l'interface des grains de $Co_3O_4$ ....	<b>107</b>

## Liste des tableaux

---

<i>Tableau I.1 : les différents paramètres structuraux et physiques de CoO.....</i>	<i>8</i>
<i>Tableau III.1 : Calcul des quantités de Nickel pour différents dopages.....</i>	<i>53</i>
<i>Tableaux III.2 : Calcul des quantités de Manganèse pour différents dopages.....</i>	<i>54</i>
<i>Tableau III.3 : Les conditions optimales de dépôt.....</i>	<i>58</i>
<i>Tableau IV.1 Propriétés structurales de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>pur et dopés Ni.....</i>	<i>72</i>
<i>Tableau IV.2: Énergie de bande interdite, épaisseur et indice de réfraction des films de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> purs et dopés au Ni.....</i>	<i>79</i>
<i>Tableau IV.3: Variation de la résistance et la capacité des couches minces Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction de taux de dopage en Nickel.....</i>	<i>83</i>
<i>Tableau IV.4 Propriétés structurales de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>pur et dopés Mn.....</i>	<i>86</i>
<i>Tableau IV.5: Énergies de bande interdite, indice de réfraction et épaisseur des films de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopés au Manganèse.....</i>	<i>93</i>
<i>Tableau IV.6: Variation de la résistance et la capacité des couches minces Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction de taux de dopage en Manganèse.....</i>	<i>97</i>
<i>Tableau IV.7: Paramètres structurels de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopé Ni, Mn et Cu.....</i>	<i>100</i>
<i>Tableau IV.8: Variation de la résistance et de la capacité des couches minces Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du taux de dopage en manganèse.....</i>	<i>105</i>

# Table des matières

Introduction générale : .....	1
Introduction : .....	3
Généralités sur les TCO : .....	4
I.1 Généralités sur les oxydes de cobalt : .....	4
I.1.1 Contexte historique : .....	4
I.1.2 Caractéristiques de l'oxyde de cobalt : .....	5
I.1.2.1 Propriétés structurales : .....	5
I.1.2.1.1 La structure du $\text{Co}_3\text{O}_4$ : .....	5
I.1.2.1.2 La structure de $\text{CoO}$ : .....	7
I.1.2.1.3 La structure du $\text{Co}_2\text{O}_3$ : .....	9
I.1.2.2 Propriétés optiques et électroniques : .....	9
I.1.2.2.1 Indice de réfraction du film : .....	10
I.1.2.2.2 L'épaisseur de la couche : .....	10
I.1.2.2.3 Energie de gap du semi-conducteur : .....	10
I.1.2.3 Propriétés optoélectroniques : .....	11
I.1.2.4 Propriétés magnétiques : .....	13
I.1.2.5 Propriétés thermodynamiques : .....	16
I.1.2.6 Propriétés semi-conductrices : .....	17
I.1.2.6.1 Dopage de $\text{Co}_3\text{O}_4$ : .....	18
I.2 Intérêt du $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopé par des métaux de transition et ses applications : .....	19
I.2.1 Supercapacité à base de $\text{Co}_3\text{O}_4$ : .....	20
I.2.2 Application en catalyse : .....	20
I.2.3 Applications en optoélectronique : .....	21
I.2.3.1 Cellule photovoltaïque : .....	21
I.2.3.2 Photodétecteur à base de $\text{Co}_3\text{O}_4$ : .....	21
I.2.3.3 Autres applications : .....	22
Conclusion : .....	23
Bibliographie du Chapitre I : .....	24
CHAPITRE –II– Elaboration des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ par le procédé sol-gel .....	29
Introduction : .....	29
II. Procédé sol-gel : .....	30

II.1	Généralités .....	30
II.1.1	Principe de la technique sol-gel :.....	30
II.2	Les précurseurs :.....	32
II.2.1	Les mécanismes réactionnels : .....	33
II.2.2	L'hydrolyse :.....	33
II.2.3	La condensation :.....	34
II.3	Les facteurs physico-chimiques influençant la cinétique des réactions: .....	34
II.3.1	La température :.....	34
II.3.2	Le PH du sol : .....	34
II.3.3	La nature des solvants : .....	35
II.4	La transition sol-gel :.....	35
II.5	Dépôt de couches minces par voie sol-gel: .....	36
II.6	Les avantages de la méthode sol-gel : .....	36
II.7	Autres méthodes de dépôt des couches minces :.....	36
II.7.1	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :.....	36
II.7.2	Dépôt physique en phase vapeur (PVD) : .....	37
II.7.3	Méthodes générales de dépôt des couches minces :.....	38
II.7.4	Centrifugation « spin-coating » :.....	38
II.7.5	Le spray pyrolyse ultrasonique:.....	39
II.7.6	L'ablation laser pulsé (PLD) : .....	40
II.7.7	Le procédé de dépôt dit « trempage-tirage » ou « dip-coating » :.....	41
II.7.7.1	Dépôt des couches minces par voie sol-gel « dip-coating » :.....	44
II.7.7.2	Choix des substrats .....	44
II.7.7.3	Densification des couches minces .....	45
II.7.7.4	Le séchage des couches minces :.....	45
II.7.7.5	Le recuit des couches minces : .....	46
	Conclusion :.....	47
	Bibliographie du Chapitre II : .....	48
	Chapitre –III–Synthèse de couches minces d'oxyde de cobalt $Co_3O_4$ et techniques expérimentales de caractérisation.....	50
	Introduction :.....	50
III.	Procédure expérimentale :.....	51
III.1	Réalisation des couches minces par voie sol-gel. ....	51
III.1.1	Choix du substrat :.....	51

III.1.2 Préparation des substrats : .....	51
III.2 Préparation de la solution de trempage : .....	52
III.2.1 Détermination des quantités de nickel et de manganèse : .....	52
III.2.1.1 Protocole 01.....	55
III.2.1.2 Protocole 02.....	56
III.2.2 Dispositif expérimental de (dip-coating) : .....	57
III.3 Techniques de caractérisation physique : .....	58
III.3.1 Diffraction des rayons X : .....	58
III.3. Principes de base de la mesure - Méthode des poudres : .....	58
III.3.2 Spectroscopie UV-Visible : .....	61
III.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : .....	63
III.3.4 Spectroscopie d'impédance complexe:.....	64
III.3.4.1 Représentation de Nyquist : .....	66
III.3.4.2 Représentation de Bode : .....	66
Conclusion : .....	67
Bibliographie du Chapitre III : .....	68
Chapitre IV : Résultats et discussion.....	69
Introduction .....	69
IV.1. $\text{Co}_3\text{O}_4$ : Ni .....	70
IV.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	70
IV.1.1.1. Calcul de la taille des grains .....	71
IV.1.2. Propriétés optiques .....	72
IV.1.2.1. Détermination du gap optique des films de $\text{Co}_3\text{O}_4$ : Ni .....	74
IV.1.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	79
IV.1.4. Propriétés électriques .....	81
IV.1.4.1. Spectroscopie d'impédance complexe.....	81
IV.2. $\text{Co}_3\text{O}_4$ : Mn.....	85
IV.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	85
IV.2.2. Propriétés optiques .....	87
IV.2.2.1. Détermination du gap optique des films $\text{Co}_3\text{O}_4$ : Mn .....	88
IV.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	94
IV.2.4. Spectroscopie d'impédance complexe.....	96
IV.3. Etude comparative.....	99

IV.3.1 Propriétés structurales .....	99
IV.3.2. Propriétés optiques .....	100
IV.3.3. Spectroscopie FT-IR .....	103
IV.3.4. Spectroscopie d'impédance .....	104
Conclusion.....	107
Bibliographie du Chapitre IV .....	108
Conclusion générale : .....	109

## **CHAPITRE –I–**

### ***Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de cobalt***

---

#### **Introduction**

Dans ce premier chapitre, nous présentons les différentes propriétés physico-chimiques de tous les systèmes de l'oxyde de cobalt ainsi que leurs applications potentielles. Parmi les oxydes métalliques, nous nous intéressons en particulier au tétraoxyde de tricobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en raison de ses propriétés aussi spectaculaires qu'intrigantes. L'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  appartient à la famille des oxydes de métaux de transition qui sont parmi les meilleurs matériaux absorbants de la lumière. Ces oxydes métalliques ont toujours été l'objet d'une grande attention du fait principalement de leurs propriétés optiques, électriques, magnétiques, semi-conductrices et catalytiques.

Nous passons ensuite en revue, les propriétés du système  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé avec différents métaux de transition en mettant l'accent en particulier sur leurs avantages. Les composés opto-électroniques à base d'oxydes de cobalt couvrent un large domaine du rayonnement électromagnétique allant du visible, jusqu'à l'infrarouge en passant par le proche infrarouge. Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés optoélectroniques de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et l'effet du dopage sur ses propriétés, en suite on discutera de l'intérêt du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans différents domaines d'applications.

## I. Généralités sur les TCO

Historiquement, la coexistence de la conductivité électrique et de la transparence optique dans le visible a été observée la première fois en 1957 sur des échantillons d'oxydes de cadmium CdO sous forme de couches minces [1]. Selon la théorie de bandes d'énergie, il existe trois états électriques : métal, semi-conducteur et isolant. Dans un métal la bande de valence et la bande de conduction se recouvrent et les électrons circulent librement. Dans un semi-conducteur il y a une bande interdite qui sépare la bande de valence BV et la bande de conduction BC, cette bande appelée énergie de gap et noté  $E_g$ . Les électrons ne peuvent pas monter vers la bande de conduction, il faut qu'ils acquièrent l'énergie pour passer dans BC. Si l'énergie de gap est importante, on parle d'isolant (la bande de conduction est vide à la température ambiante). Les matériaux conducteurs, tels que les métaux réfléchissants, sont caractérisés par une faible transmittance dans le domaine visible à cause de leurs électrons libres. Les matériaux transparents tels que les verres, ne conduisent pas le courant électrique car le nombre des porteurs de charge est très faible, ils sont alors dit isolants. On peut conclure que la haute transparence optique est incompatible avec une haute conductivité électrique.

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) constituent un groupe spécial de matériaux qui sont à la fois transparents optiques et présentent une conductivité électrique élevée. Les semi-conducteurs à grand gap sont théoriquement transparents dans le domaine du visible, Un bon matériau TCO devrait avoir une transmission optique supérieure à 80% dans la gamme de la lumière visible, une concentration de porteurs de l'ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et une résistivité de l'ordre de  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ .

### I.1 Généralités sur les oxydes de cobalt

#### I.1.1 Contexte historique

Les oxydes de cobalt sont connus depuis très longtemps grâce à leurs propriétés particulières. Les phases spinelles de cobalt avec différents degrés d'oxydation, ont été étudiées depuis 80 ans [2]. Pyke et al, ont synthétisés l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en substituant de nombreux éléments de transition (Cu, Ga, Mn, Ti, Sn, Ge) [3]. D'autres phases du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé potassium [4] ont également été étudiées, mais la plupart des travaux se concentrent sur la substitution du lithium qui montre une nette amélioration de la conductivité électronique [5-6-7] par rapport à la phase idéale.

## I.1.2 Caractéristiques de l'oxyde de cobalt

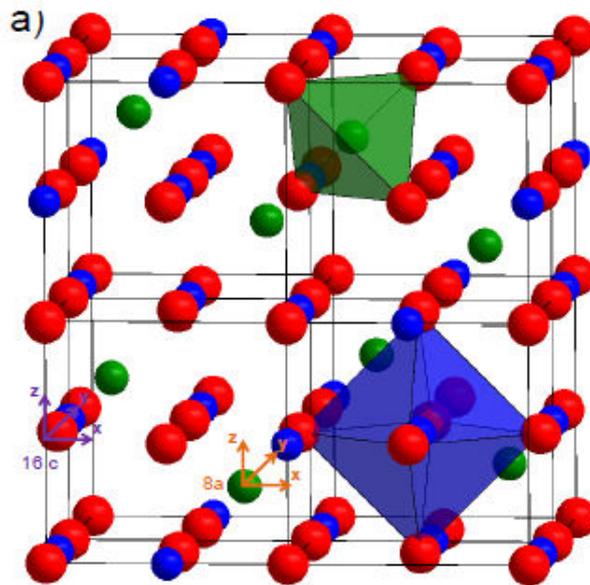
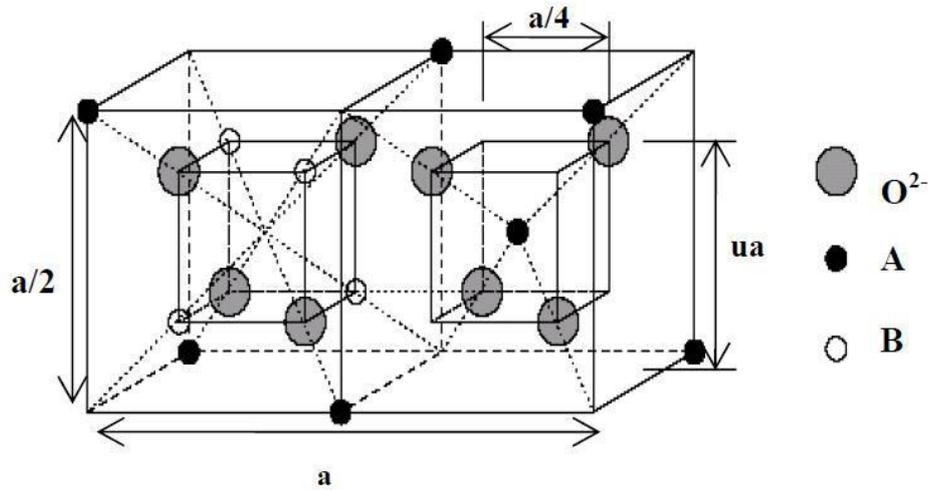
Le cobalt est un métal de transition connu depuis le 17<sup>ème</sup> siècle, il est extrêmement répandu dans la nature. Il est présent naturellement dans l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux. Dès 1910, on a compris que le cobalt améliore les aciers à coupe rapide et les métallurgistes s'y intéressèrent. Un très grand nombre d'aciers et superalliages contenant de 18 à 65 % de cobalt ont été produits. Leur importance ne cesse de croître du fait de leurs propriétés très spéciales (caractère réfractaire, propriétés magnétiques spécifiques, bonne résistance à la corrosion, propriétés mécaniques exceptionnelles). A l'état naturel le cobalt se trouve principalement sous différentes formes : CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La forme la plus stable, est le tétraoxyde de tricotant Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> multi-valence [8].

### I.1.2.1 Propriétés structurales

#### I.1.2.1.1 La structure du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

L'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, stable à température ambiante, cristallise dans la structure spinelle cubique et le groupe d'espace Fd3m. [9-10]. La phase spinelle est l'une des phases les plus importantes des oxydes de métaux de transition [11], elle cristallise comme la spinelle minérale naturelle qui porte ce nom MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la formule générale des spinelles est AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> où les ions métalliques A sont en générale des cations bivalents et les ions métalliques B des cations trivalents [12]. La structure spinelle idéale constituée d'empilements compacts cubiques à faces centrées (cfc). Les cations A se trouvent sur des sites tétraédriques alors que tous les cations B se trouvent sur des sites octaédriques, une seule maille spinelle peut être divisée en huit cubes d'arêtes a/2, chaque deux cubes adjacents ayant en commun une face ou un sommet.

L'empilement précédent produit la formation de 64 sites tétraédriques dont 8 sont occupés par les cations A et 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés par les cations B. L'unité de base du réseau spinelle est constituée par un ion d'oxygène entouré par un ion A et trois ions B. Les paramètres des structures spinelles déterminés expérimentalement sont généralement compris entre 8 et 8,11 Å. La Figure I.1, illustre la cristallographie d'une structure spinelle ainsi que les deux sites tétraédrique et octaédrique.



**Figure I.1** :Structure spinelle constituée d'un empilement cfc idéal d'atomes d'oxygène (en rouge). Les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques (vert) et les cations trivalents se situent dans la moitié des sites octaédriques (bleu).

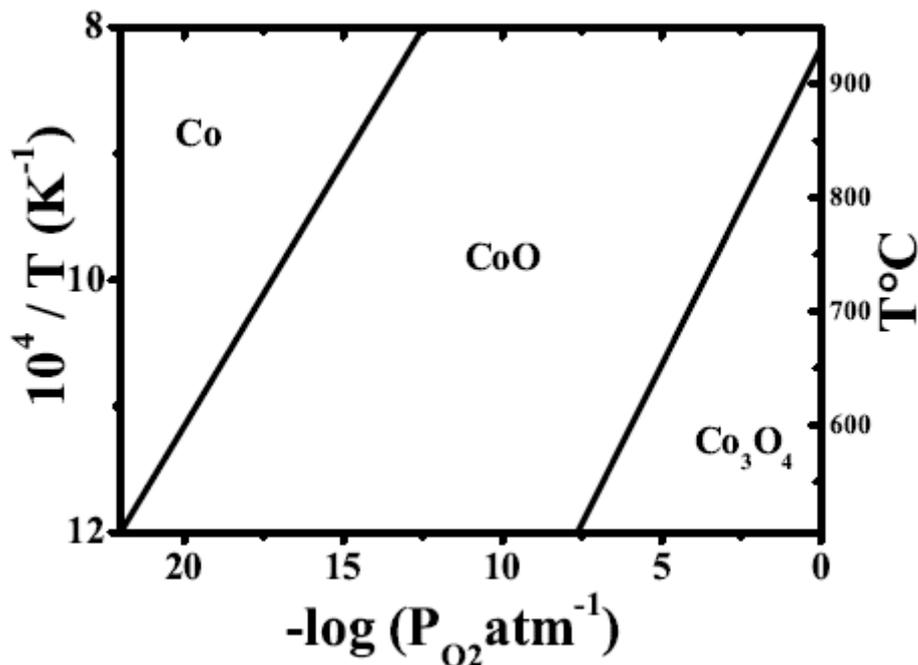
Dans des conditions ambiantes communes, la forme thermodynamiquement favorisée de l'oxyde de cobalt est souvent la structure spinelle normale  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [13]. Le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec la structure spinelle normale est considérablement plus compliqué que les autres composés de l'oxyde de cobalt, il contient des ions de cobalt dans deux états d'oxydation différents,  $\text{Co}^{2+}$ (II) et  $\text{Co}^{3+}$ (III), Celles-ci sont situées respectivement sur les sites interstitiels tétraédriques (8a) et octaédriques (16d) du réseau cubique à faces centrées compacté (cfc) formé par les ions oxygène (voir la Figure I.1). La distance Co-O est de  $1,934\text{\AA}$  et de  $1,921\text{\AA}$  respectivement pour le site tétraédrique et le site octaédrique [14].

La cellule unitaire de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a 8 ions  $\text{Co}^{2+}$ , 16  $\text{Co}^{3+}$  et 32  $\text{O}^{2-}$ , ce qui donne une cellule unitaire très grande avec un total de 56 atomes. La structure spinelle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  disparaît totalement à une température supérieure à 1173 K suite à une transformation de phases. La distribution cationique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a été confirmée par de nombreux auteurs et par différentes techniques de caractérisation magnétiques [15], diffraction des neutrons [16] et s'écrit:  $\text{Co}^{2+}[\text{Co}^{3+}]_2\text{O}_4$ .

Un changement très important d'entropie ( $47 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) peut induire la transformation de en  $\text{CoO}$  [14] ainsi qu'à des modifications structurales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

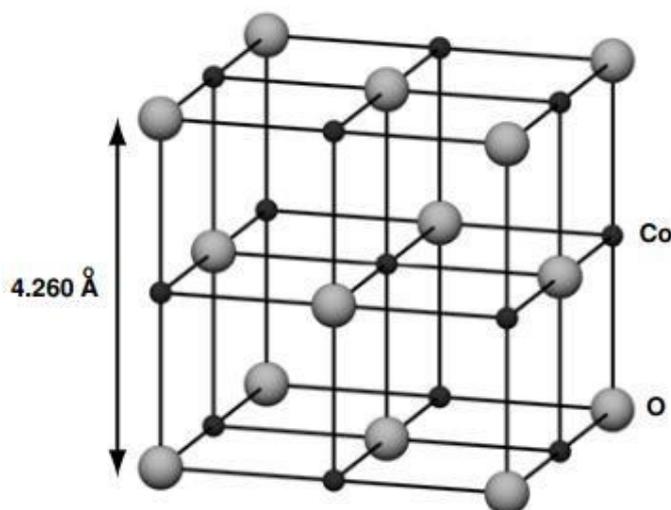
### I.1.2.1.2 La structure de CoO

L'oxyde de Co stœchiométrique,  $\text{CoO}$ , n'est pas une phase binaire facilement atteignable dans un état de pression partielle, la Figure I.2, montre le diagramme binaire de phases de stabilité Co-CoO- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . L'oxyde de cobalt  $\text{CoO}$  (monoxyde de cobalt) est un semi-conducteur binaire appartenant à la famille II-VI, il se compose de cobalt Co et d'oxygène O. Ce composé est instable quand il absorbe l'oxygène à la température ambiante, sa couleur est olive-vert, il est employé intensivement dans la fabrication de catalyseurs et de colorants ou bien dans l'industrie de la céramique comme un additif pour fabriquer les lustres et les émaux.



**Figure I.2 :** Diagramme binaire de phases de stabilité Co-CoO- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A noter l'absence de l'oxyde  $\text{Co}_2\text{O}_3$  dont l'existence est très difficile à mettre en évidence [17].

L'oxyde de Cobalt, CoO est le produit final formé lorsque le composé de cobalt est calciné à un niveau suffisamment élevée température (1173 K). Il cristallise dans la structure cubique à faces centrées (Rocksal) (structure NaCl) composée de deux sous-réseaux cfc interpénétrés de  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$  (Figure I.3). Ces deux sous-réseaux sont décalés le long du corps en diagonale de la moitié de sa longueur. Ainsi, chaque ion a six des autres ions comme ses voisins les plus proches comme le montre la Figure I.3. La distance Co-O est de  $2.130\text{\AA}$ . Chaque cellule unitaire cubique a quatre ions  $\text{Co}^{2+}$  et quatre ions  $\text{O}^{2-}$ .



**Figure I.3 :**Cellule unitaire de CoO, constituée de deux sous-réseaux cfc O et Co.  
Le tableau suivant donne les différents paramètres structuraux et physiques de CoO

<b>Propriétés de l'oxyde de cobalt CoO</b>	
Structure	Cubique à faces centrées
Paramètres de maille (Å)	4.260
Température de fusion (°C)	1935
Solubilité dans l'eau g/l à 20°C	0.0031
Densité g/Cm <sup>3</sup> à 25°C[18-19]	6.41
Masse moléculaire g/mol [18-19]	74.94
Constante diélectrique[20]	5.3
Température de curie(°C)[21]	1131

**Tableau I.1 :** Les différents paramètres structuraux et physiques de CoO

### I.1.2.1.3 La structure du $\text{Co}_2\text{O}_3$

Outre les deux formes d'oxydes de cobalt mentionnées ci-dessus, la forme métastable  $\text{Co}_2\text{O}_3$  a été rapportée dans la littérature. Cependant, si l'oxyde binaire  $\text{Co}_2\text{O}_3$  vraiment existe en tant que cristal solide stable est encore incertain. Dans la littérature[22-23]le  $\text{Co}_2\text{O}_3$  est donné sous la forme d'une structure hcp hexagonale avec des paramètres de réseau  $a = 4,640 \text{ \AA}$ , et  $c = 5,750 \text{ \AA}$ . Des résultats similaires ont été obtenus par Aggarwal et al. en 1961 pour  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  ( $a = 4,610 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,610 \text{ \AA}$ ) [24]. En revanche, Brundle et al. [25] ont étudié l'interaction de l'oxygène et de l'air avec des surfaces de cobalt propres, grâce à la spectroscopie photo-électronique par rayons X(XPS) et ils n'ont pas pu prouver l'existence de  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

### I.1.2.2 Propriétés optiques et électroniques

L'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présente des propriétés optiques très importantes, il couvre une large gamme du spectre électromagnétique et en particulier les domaines visible et infrarouge. Le rayonnement infrarouge est un rayonnement non visible similaire à celui de la lumière visible. Parmi les propriétés de l'infrarouge par rapport au visible, c'est qu'il absorbe la chaleur qui détermine la nature des liaisons chimiques dans les molécules. Les rayonnements infrarouges peuvent aussi être guidés, ce qui leur confère d'autres propriétés utilisés comme le guidage balistique, les détecteurs de mouvement et la mesure thermographique.

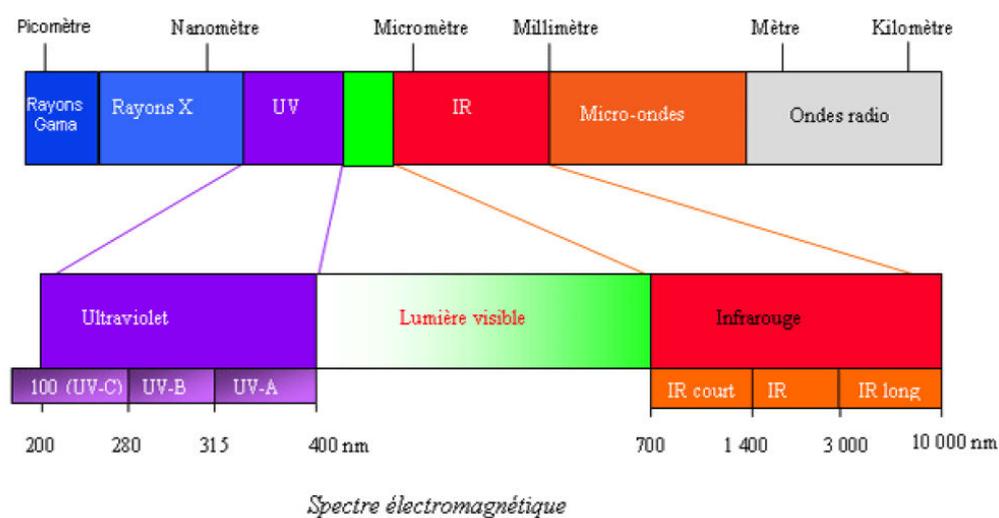


Figure I.4 : Spectre électromagnétique.

L'étude de la courbe de transmission d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde peut nous permettre de définir trois paramètres importants :

#### **I.1.2.2.1 Indice de réfraction du film**

Le comportement de la lumière dans un milieu solide, liquide ou gazeux est défini par l'indice de réfraction, il dépend directement de la longueur d'onde du rayon incident, mais aussi à des caractéristiques de l'environnement (notamment la pression et la température), il est également lié à la polarisabilité du milieu. Il est égal au rapport de la célérité de la lumière à la vitesse de propagation de la lumière dans un milieu. En effet, lorsque la lumière traverse deux milieux d'indice de réfraction différent, elle est réfractée selon la loi de Snell Descartes définie par :

$$n_1 \cdot \sin\varphi_1 = n_2 \cdot \sin\varphi_2$$

L'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a un indice de réfraction de 2.5-2.8. Les données du spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde incidente permettent de déterminer la valeur de l'indice de réfraction.

#### **I.1.2.2.2 L'épaisseur de la couche**

L'épaisseur est un paramètre essentiel déterminant les propriétés de la couche. La méthode courante qui nous permet de calculer l'épaisseur d'une couche mince à partir des données de transmission, est celle qui utilise l'indice de réfraction pour deux longueurs d'onde différentes :

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)}$$

Avec :

$M$ , nombre d'interférences présentes entre les deux minima utilisés.

$n$ , indice de réfraction du film.

$\lambda_{i}$ , longueur d'onde (nm).

Les longueurs d'onde seront celles correspondant à deux minima des franges d'interférence de la courbe de transmission.

#### **I.1.2.2.3 Energie de gap du semi-conducteur**

L'énergie de gap, est la différence d'énergie entre le maximum la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, elle est décrite par la relation suivante dans le cas d'un semi-conducteur à gap directe :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Où  $A$  est une constante,  $\alpha$  le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde),  $\nu$  la fréquence d'absorption et  $E_g$  le gap optique (exprimé en  $eV$ ). Le coefficient d'absorption  $\alpha$  pourra être calculé directement à partir de la courbe de transmission par la formule suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{1}{T} \right\}$$

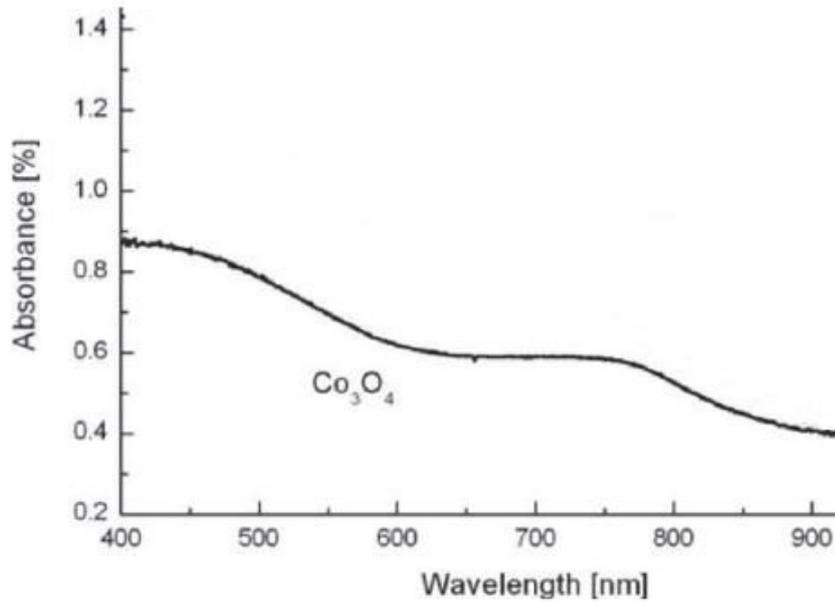
Avec :

$T$ , la transmission

$d$ , l'épaisseur de la couche (nm).

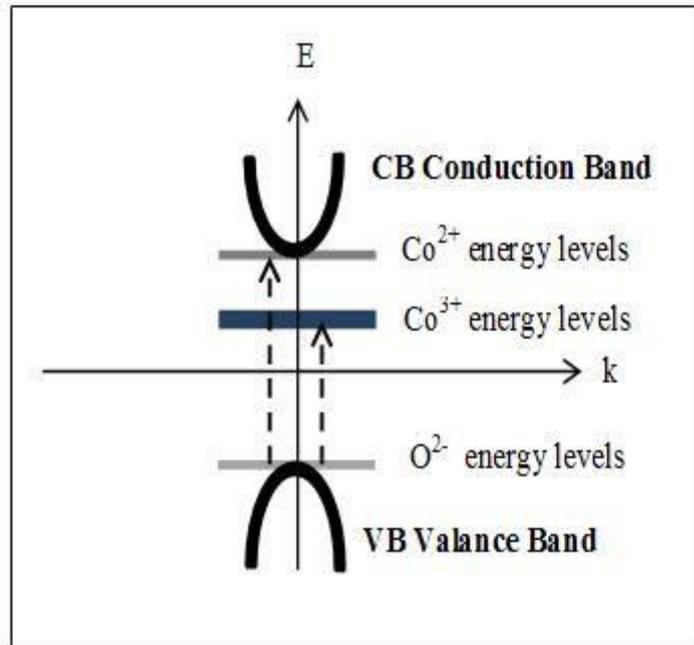
### **I.1.2.3 Propriétés optoélectroniques**

L'absorption optique dans les semi-conducteurs s'accompagne par l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. le spectre de transmission de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a une forme générale caractérisée par la présence de deux régions de forte absorption dans la gamme de 400-600 nm et 750-850 nm accompagnées par la présence de multiple énergies de bande interdite en accord avec la littérature [26]. La Figure I.5 montre l'absorption de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la longueur d'onde incidente.



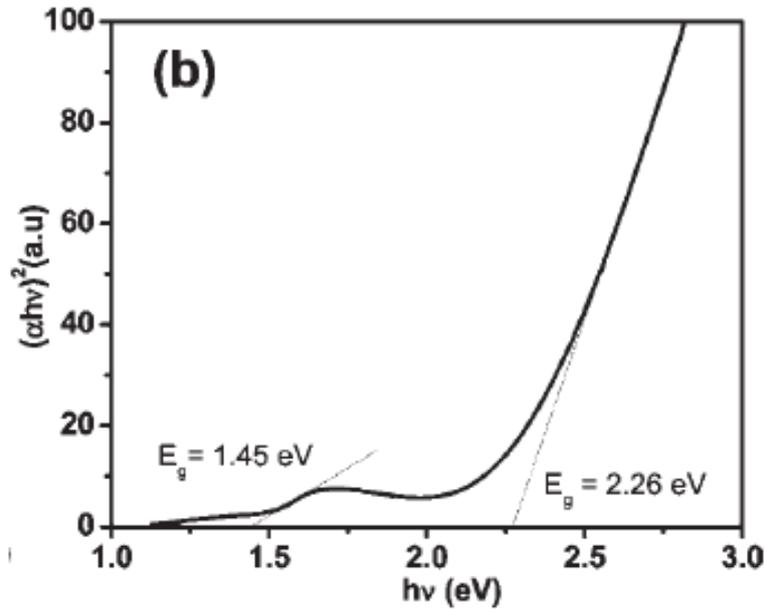
**Figure I.5** : Spectre d'absorption de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la longueur d'onde incidente

Il est bien connu que  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a une structure cristalline spinelle normale, sachant que les ions  $\text{Co}^{2+}$  occupent les sites tétraédriques tandis que les ions  $\text{Co}^{3+}$  occupent les sites octaédriques [27]. L'énergie de bande interdite plus élevée devrait être associée au transfert de charge  $\text{O}^{-2} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  et l'énergie de la bande interdite inférieure associée au transfert de charge  $\text{O}^{-2} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  [27]. 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 [28]. Une représentation schématique de la structure de bandes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est donnée dans Figure I.6.



**Figure I.6** : Représentation schématique de la structure de bandes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

La présence de la bande d'absorption vers 700 nm peut être expliquée par le transfert de charges entre les orbitales ( $2p^6$ ) de l'anion  $\text{O}^{2-}$  en site octaédrique et les orbitales  $d(t_{2g})$  du cation  $\text{Co}^{3+}$  du même site. Les valeurs de bande interdite ( $E_g$ ) associées au spectre d'absorption des oxydes sont généralement déterminées dans la littérature par la relation de Tauc[29]. Suivant la meilleure interpolation exponentielle de la courbe  $(\alpha h\nu)^x$  en fonction de  $h\nu$ , 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  $(\alpha h\nu)^x$  avec l'axe des abscisses ( $h\nu$ ). Deux *gaps* directs sont associés aux deux fronts d'absorption observés (Figure I.7).



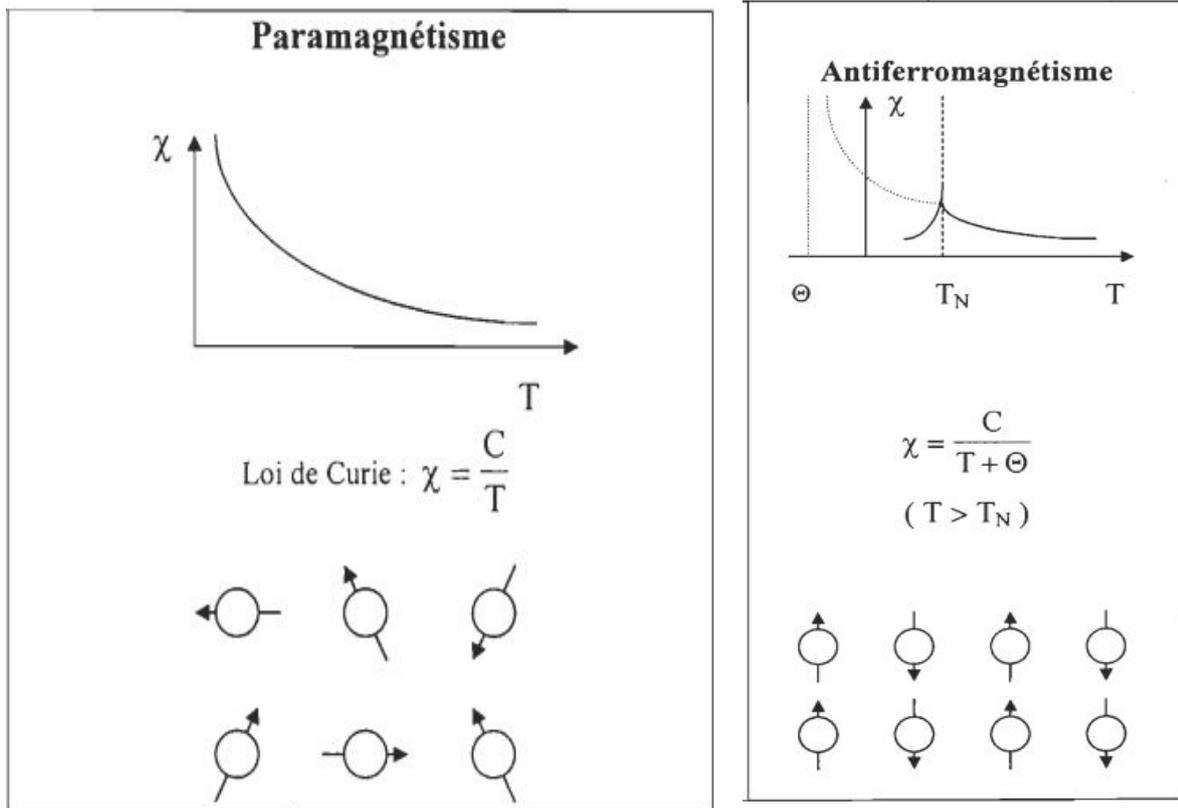
**Figure I.7** : Valeurs de gap de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sous forme de films obtenues par les intersections des extrapolations linéaires de  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe des abscisses ( $h\nu$ ).

L'extrapolation du graphe précédent, donne deux valeurs de gap. Des valeurs proches et inférieures à 1,5 eV, sont ainsi généralement associées à un transfert de charges  $\text{O}^{2-}(2p^6) \rightarrow \text{Co}^{3+}(3d^6)$  alors que des valeurs proches à 2 eV, observées pour le gap de plus haute énergie. Ces valeurs sont associées à des transferts de charges  $\text{O}^{2-}(2p^6) \rightarrow \text{Co}^{2+}(3d^7)$ . Cependant, certains auteurs ont obtenus des valeurs de gap supérieures correspondant à un décalage des fronts d'absorption vers le bleu [30-31]. 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.

#### I.1.2.4 Propriétés magnétiques

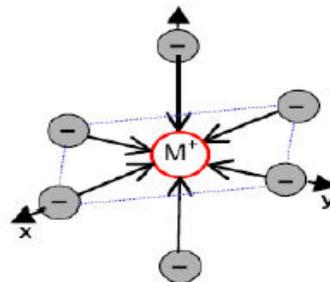
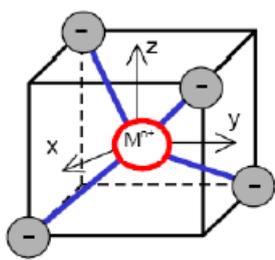
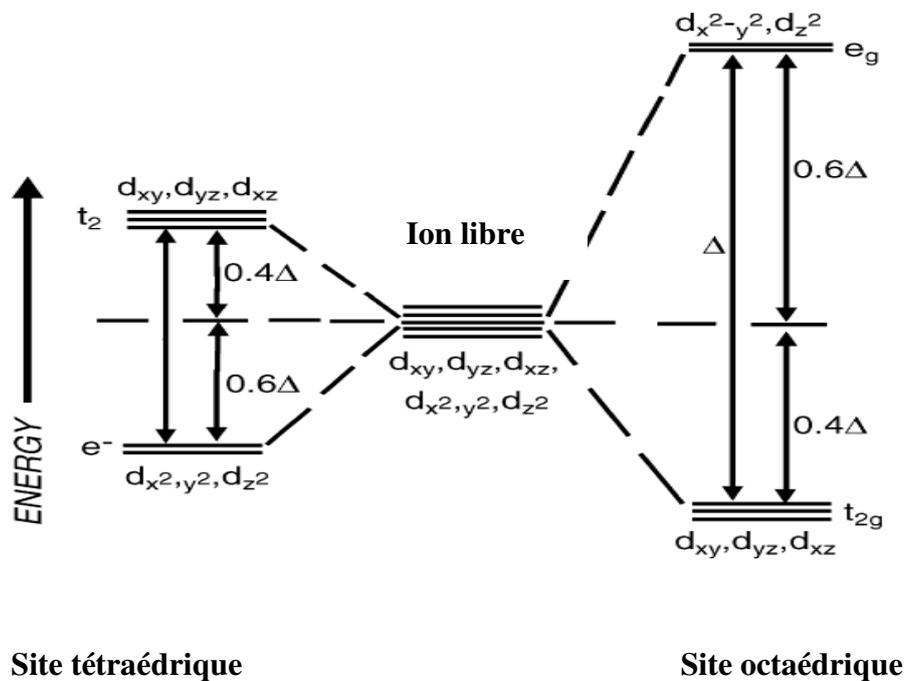
L'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est un semi-conducteur de type p, et se comporte comme un matériau antiferromagnétique (AF) avec une température de Néel  $T_N \approx 293\text{K}$  [32]. La température de Néel est la température de passage du comportement antiferromagnétique au comportement paramagnétique d'un matériau antiferromagnétique. Dans un matériau antiferromagnétique l'interaction entre les atomes voisins, conduit à un alignement antiparallèle des moments magnétiques, l'aimantation est la somme des moments magnétiques est donc nul. A une certaine température, le matériau devient paramagnétique. Cette température, est le point de passage entre l'antiferromagnétisme et le

paramagnétisme, elle s'appelle température de Néel. La Figure I.8 résume les différents états magnétiques (paramagnétique et antiferromagnétique).



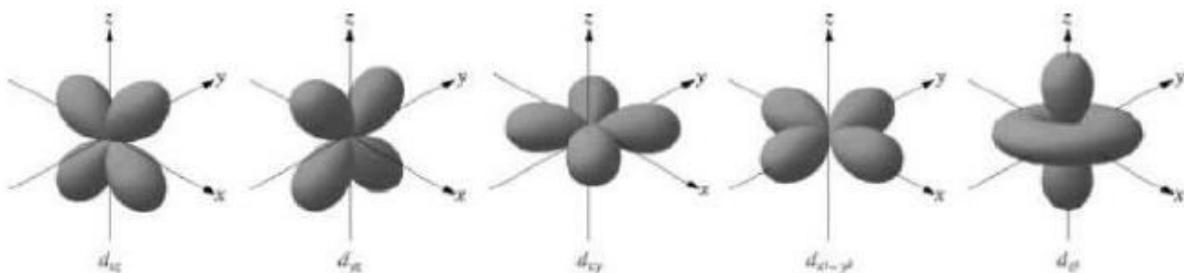
**Figure I.8 :** États paramagnétiques et antiferromagnétiques dans les solides

Dans une configuration d'un oxyde de métal de transition, les cinq orbitales  $d$  d'un cation métallique libres ont toutes la même énergie, on dit qu'elles sont dégénérées et les interactions entre le cation métallique et les anions  $O^{2-}$  induisent l'apparition d'un champ cristallin qui provoque par son rôle, une levée de dégénérescence partielle des orbitales  $d$  des cations. La phase spinelle, contient des complexes tétraédriques et octaédriques à la fois et par conséquent deux groupes d'orbitales  $d$  (I et II) sont alors formés (I : orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  et II : orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ). Dans un environnement tétraédrique, les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  (notées  $e$ ) du cation sont déstabilisées vers des plus basses énergies tandis que les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  (notées  $t_2$ ) sont déstabilisées vers des plus hautes énergies (Figure I.9). L'inverse est observé quand le cation a un environnement octaédrique, sachant que les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  sont notées  $t_{2g}$  et les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  notées  $e_g$  [16].



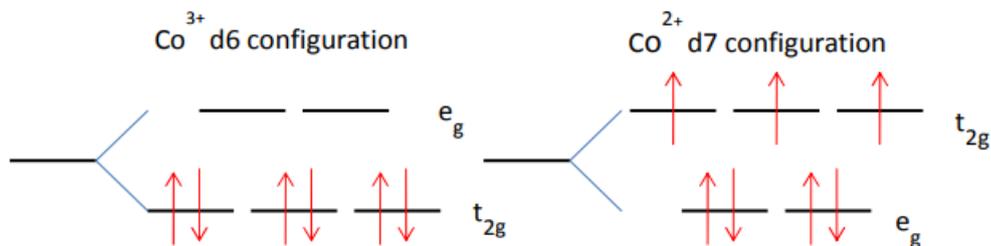
**Figure I.9:** Action du champ cristallin sur les orbitales 3d pour un site tétraédrique et un site octaédrique.

$\Delta_0$  représente la quantité d'énergie séparant les niveaux des orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$ , elle est la force du champ cristallin. Le dédoublement  $\Delta$  dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct.



**Figure I.10:** Représentation des orbitales d dans l'espace.

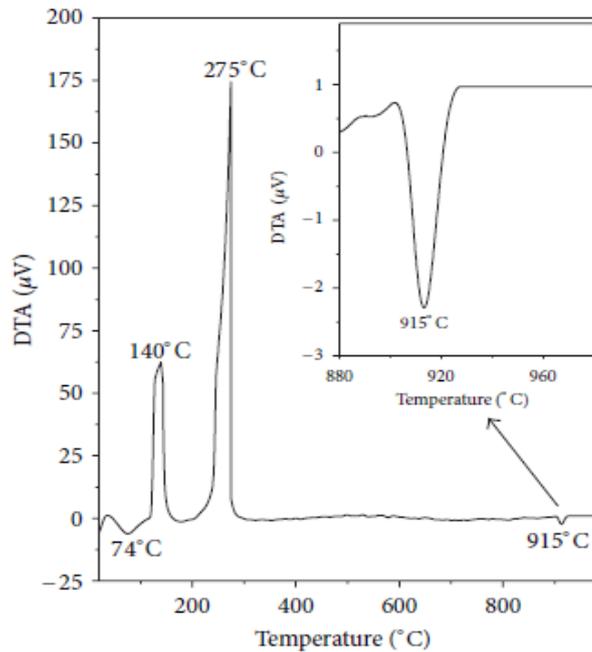
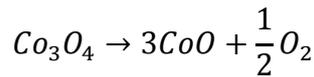
D'après Roth, la faiblesse du couplage entre les ions  $\text{Co}^{2+}$  les plus proches voisins, est la cause principale de l'antiferromagnétisme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Le moment magnétique porté par l'ion de Co dépend de l'état d'oxydation. Les propriétés magnétiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sont dues au moment magnétique des cations  $\text{Co}^{2+}$  dont la valeur est telle que  $\mu_{\text{Co}^{2+}} = 3,26 \mu_B$ . La partie décimale de moment magnétique, est attribuée au couplage spin-orbit [16]. Les cations  $\text{Co}^{2+}$  se trouvent dans une configuration haut spin ( $S=3/2$ ) en environnement tétraédrique. Le moment magnétique de  $\text{Co}^{3+}$  est nul dans le champ cristallin avec une symétrie octaédrique. Les champs cristallins des sites 8a et 16d divisent les cinq orbitales atomiques dégénérées en deux groupes d'orbitales  $d$  donnant 5 états de dégénérescence atomique (voir Figure I.11) favorisant 3 électrons  $d$  non appariés de  $\text{Co}^{2+}$  et tous les électrons  $d$  appariés de  $\text{Co}^{3+}$  [16].



**Figure I.11:** Schéma de la division du champ cristallin de l'ion  $\text{Co}^{3+}$  dans le champ octaédrique (à gauche) et de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  dans le champ tétraédrique (à droite).

### I.1.2.5 Propriétés thermodynamiques

L'oxyde de cobalt présente plusieurs phases telles que  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La phase spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est la phase la plus stable thermodynamiquement. La phase  $\text{Co}_2\text{O}_3$  est une phase difficilement atteignable. Le changement de phase peut avoir lieu avec l'augmentation de la température. Rajkumar Gupta et al [33], ont confirmé que la phase spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  transforme à la phase cubique à faces centrées  $\text{CoO}$  à environ  $850^\circ\text{C}$ . Ils ont détecté la formation d'une phase mixte de  $\text{CoO}$  et  $\text{Co}_2\text{O}_3$  à une température égale  $900^\circ\text{C}$ , les deux phases sont en petites quantités. La phase  $\text{CoO}$  se transforme probablement en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en prenant de l'oxygène de l'air. M. Th. Makhoul et al [34], ont montré le diagramme de phase avec la température (voir la Figure I.12). Ils ont mentionné que dans une gamme de température  $200\text{-}280^\circ\text{C}$ , le précurseur se décompose complètement et la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est formée. L'augmentation de la température jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ , entraîne une décomposition de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$  selon la réaction suivante :

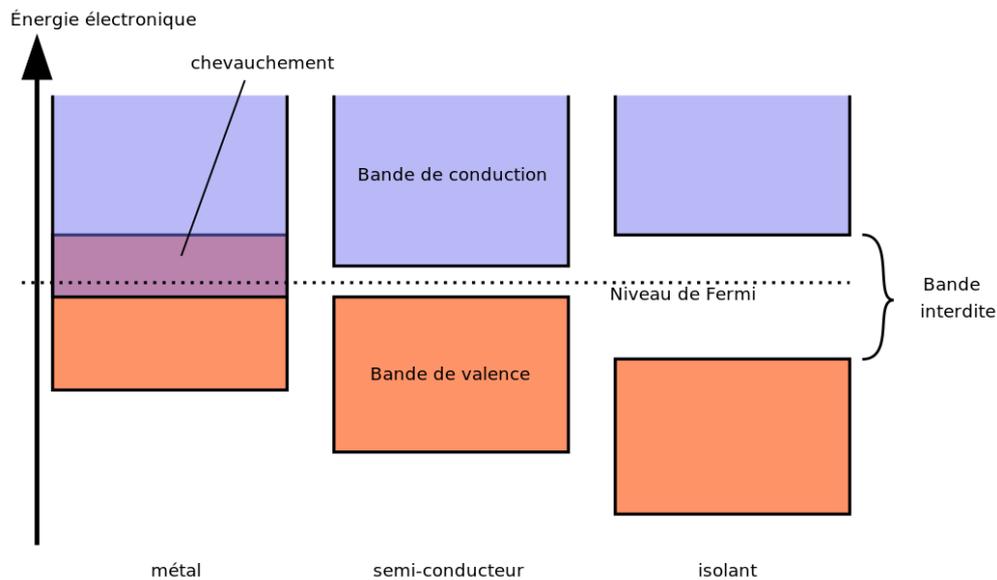


**Figure I.12 :** Thermogramme DTA de  $Co_3O_4$

L'effet de la température induit d'autres effets électroniques et parmi eux la transition du second ordre de l'état de spin : lorsque la température augmente le cobalt passe d'une configuration de bas spin  $Co^{3+}$  à une configuration de hautspin  $Co^{2+}$ . Ceci, conduit à une évolution de la distribution cationique. Le spinelle normale  $Co^{2+} [Co^{3+}]_2O_4$  à température ambiante, évolue vers une structure spinelle désordonnée  $Co_{1-x}^{2+} Co_x^{3+} [Co_x^{2+} Co_{2-2n-x}^{2+} Co_{2n}^{3+}] O_4^{2-}$  alors les ions  $Co^{2+}$  occupent aléatoirement les sites tétraédriques et octaédriques. [35]

### I.1.2.6 Propriétés semi-conductrices

L'oxyde de cobalt  $Co_3O_4$  est également reconnu pour son caractère semi-conducteur. Un semi-conducteur est un matériau qui n'est ni tout à fait un conducteur d'électricité, ni tout à fait un isolant. Il peut être soit l'un, soit l'autre selon diverses conditions. Le caractère conducteur ou isolant prend sa source dans la structure même des atomes. Les électrons d'un atome peuvent avoir plusieurs rôles au sein d'une structure d'atomes : les électrons de cœur proche du noyau et qui n'interagissent pas avec les autres atomes, les électrons de valence qui se trouvent sur les couches externes de l'atome, ils permettent de créer des liaisons interatomiques pour former les molécules, électrons de conduction : ceux-ci sont responsables de la circulation du courant électrique.



**Figure I.13 :** Structure de bande d'un métal, semi-conducteur, isolant.

Dans un semi-conducteur, l'énergie de la bande interdite "band-gap" est faible par rapport à celle des isolants. L'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , possède de multiples bandes interdites à cause des différents états d'oxydation  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ , alors pour une phase spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  les énergies de gap sont :  $E_{g1} = 1,48 \text{ eV}$  et  $E_{g2} = 2,24 \text{ eV}$  [1]. Il suffit d'apporter une quantité bien déterminée de chaleur ou bien une irradiation lumineuse, pour faire passer des électrons de la bande de valence, dues aux orbitales de l'oxygène, vers la bande de conduction, dues à celles du cobalt. L'énergie apportée par la lumière génère des paires électron-trou. La concentration de charges dans un semi-conducteur, dépend de la nature du semi-conducteur, de la température et des impuretés introduites dans le semi-conducteur. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  joue un rôle très important surtout en photocatalyse. Le mécanisme photocatalytique peut avoir lieu lorsque : Une paire électron-trou produite par irradiation lumineuse, la longueur de l'onde absorbée dépend directement par la différence entre la bande de valence et la bande de conduction, l'étape suivante c'est la migration par diffusion des porteurs de charges vers la surface du matériau et puis les charges sont piégées en surface, l'activité photocatalytique se termine par une réaction des charges piégées avec les espèces en surface du matériau.

#### I.1.2.6.1 Dopage de $\text{Co}_3\text{O}_4$

Le dopage d'un semi-conducteur, est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés.

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous, et par conséquent améliorer les propriétés du matériau. Le taux de dopage est limité, pour que le matériau conserve sa structure cristallographique initiale pour préserver ses propriétés. Le dopage d'un oxyde de type spinelle a été largement étudié par plusieurs auteurs tel que l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé Cu et Ni qui présente des propriétés électrocatalytiques particulièrement intéressante [36]. La substitution du Co par Ni, Cu et Li permet d'améliorer les performances en comparaison de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . L'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est un semi-conducteur de type p, possédant une conductivité électrique limitée ( $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ) [37-38]. La conductivité d'un semi-conducteur de type p est assurée par les vacances électroniques (porteurs de charge positive), La substitution partielle du Co par Li ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé Li) permet d'améliorer la conductivité de l'oxyde de cobalt tout en augmentant la quantité de vacances électroniques, en plus d'améliorer grandement la stabilité électrochimique du composé.[39] Marsan *et al.*[40] ont étudié l'oxyde  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  pour la première fois comme électrocatalyseur pour la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin. Rios et al [41] ont étudié l'effet de la présence du Mn dans  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  et ont démontré que l'activité électrocatalytique augmentait avec le rapport atomique Mn/Co. La substitution de Co par Ni donnant  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  a pour effet principal d'augmenter le nombre de porteurs de charge positives dans la structure spinelle, d'autres travaux fait par Fatih, consistent à substituer une partie du cuivre par du lithium [42]. Les oxydes  $\text{Li}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) synthétisés montrent une diminution du volume de la maille cristalline avec une augmentation du contenu en lithium. Le taux de dopage est un facteur très intéressant, plusieurs propriétés vont être modifiées lors de la modification du pourcentage des cations substitués, tel que la structure électronique, la taille des cristaux et le taux de recombinaison. Les cations substitués provoquent un décalage du gap et parfois l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption due à la formation d'un niveau énergétique dans le gap correspondant aux impuretés métalliques.

## I.2 Intérêt du $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopé par des métaux de transition et ses applications

Dans ce travail nous allons synthétiser des films minces d'oxyde de cobalt dopé par différents métaux de transitions et nous allons également étudier l'intérêt de ces oxydes grâce à leurs propriétés très intéressantes dans le domaine optoélectronique.

L'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  possède une structure mixte de valence  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ , il cristallise naturellement dans la structure spinelle, c'est la phase la plus stable thermodynamiquement. Le dopage de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est un processus très important pour améliorer les propriétés de ce dernier. Les atomes de dopant sont choisis de façon très spéciale. Le premier critère, est le rayon atomique qui est normalement proche de celui du cobalt pour que la structure cristallographique ne change pas. Le deuxième critère, est le nombre d'électrons dans la bande de valence qui nous à donne la nature du dopage (soit n soit p).

Les propriétés électroniques et optiques sont modifiées lors de dopage. Par exemple, l'introduction du nickel à 9% peut décaler la largeur de bande interdite et par conséquence décale le seuil d'absorption. L'oxyde de cobalt dopé Ni (0% à 9%) couvre une large gamme d'absorption du vert, vers le jaune et du proche l'infra-rouge vers l'infrarouge.

Les applications des spinelles et en particulier l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont extrêmement variées et se retrouvent, par exemple dans le domaine électronique, magnétique et d'autres domaines émergents notamment la photocatalyse à cause de leurs propriétés intéressantes. Parmi les applications de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nous citons :

### **I.2.1 Supercapacité à base de $\text{Co}_3\text{O}_4$**

V.R. Shinde et al [43] ont publié une étude qui montre les propriétés de supercapaciteur de l'oxyde de cobalt. Des résultats électriques, montrent que les films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont capables d'être utilisés comme un meilleur supercapaciteur, car ils présentent une capacité spécifique de 74 F/g et une capacité interfaciale de  $32\text{mF}/\text{cm}^2$ , ce qui encourage de proposer  $\text{Co}_3\text{O}_4$  comme un matériau supercondensateur prometteur.

### **I.2.2 Application en catalyse**

L'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est l'un des pôles les plus attrayants de catalyse dans le cadre de l'effort technologique consacré à la conversion de l'énergie. Yan et al. [44] ont travaillé sur la décomposition de  $\text{N}_2\text{O}$  par un catalyseur de type spinelle  $\text{M}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}, x = 0.0-0.99$ ). Ils ont conclu, que la substitution partielle de  $\text{Co}^{2+}$  par  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  améliore la décomposition de l'activité de décomposition de  $\text{N}_2\text{O}$ . En outre, l'activité catalytique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  n'est pas affectée seulement par le degré d'oxydation de  $\text{Co}^{2+}$  mais aussi par la nature du dopant. A cet égard, Yan et al. [45] ont démontré que l'addition de  $\text{CeO}_2$  au  $\text{Co}_3\text{O}_4$  améliore la décomposition de  $\text{N}_2\text{O}$ . D'autres travaux [46,47], démontrent que la substitution

par des métaux alcalins joue un rôle primordial dans l'amélioration de la décomposition de  $N_2O$ .

### **I.2.3 Applications en optoélectronique**

#### **I.2.3.1 Cellule photovoltaïque**

L'intérêt accru pour les applications de l'énergie solaire au cours de la dernière décennie, a conduit au développement des surfaces spectralement sélectives avec l'absorption maximale possible à travers le spectre solaire et l'émission minimale possible pour les longueurs d'onde plus longues pertinentes pour l'éradication thermique. D'autres propriétés essentielles d'un revêtement sélectif solaire pratique sont le faible coût, la facilité de production de masse, stabilité aux températures de fonctionnement et bonne résistance aux chocs thermiques, à l'oxydation, aux rayons UV, à l'humidité et à la manipulation. L'oxyde de cobalt  $Co_3O_4$  est apparu comme un bon candidat pour les absorbeurs sélectifs solaires à haute température [48]. P.N. Shelke et al ont élaboré des films minces de  $Co_3O_4$  par voie sol-gel, les films résultants ont également montré une meilleure valeur d'absorption ( $\alpha$ ) = 0,94, et de l'émission ( $\varepsilon$ ) = 0,17, la sélectivité des films résultants est trouvée à 5,529. Ces films présentent de bonnes perspectives pour des revêtements sélectifs d'absorption solaire parce que leurs propriétés optiques indiquent le décalage vers le rouge des pics d'absorption.

#### **I.2.3.2 Photodétecteur à base de $Co_3O_4$**

Récemment, en tant que semi-conducteur binaire important, les nanostructures de  $Co_3O_4$  sont devenues extrêmement attrayantes en raison de leurs propriétés uniques, comme une bande interdite directe d'environ 2,1 eV et d'excellentes propriétés photoélectriques. Les propriétés optoélectroniques et les morphologies rationnelles des nanostructures de  $Co_3O_4$  en font des matériaux prometteurs pour l'application dans les domaines de la réponse photoélectrique, tels que les photodétecteurs. Les photodétecteurs sont des appareils utilisés pour la détection de photons dans les régions visibles ou ultraviolettes, ont fait l'objet de nombreuses applications dans le domaine de la recherche environnementale et biologique, des capteurs, etc. Y. Varghese et al [49] ont élaboré un photodétecteur à base de nano-films de  $NiCo_2O_4$ , ils ont observé que lorsque le photodétecteur est éclairé par une lumière incidente d'énergie plus élevée (au-dessus du seuil d'excitation de énergie  $E_g \approx 2.10$  eV, 589 nm), le photocourant affiche une amélioration évidente. Les nano-films résultants ont également montré un taux de conversion élevé, ils ont conclu que cette amélioration est expliquée par les paires électron-trou excitées par la lumière incidente avec une énergie plus élevée que son gap et par la désorption de l'oxygène à la surface de  $NiCo_2O_4$ .

### **I.2.3.3 Autres applications**

Le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est également utilisé comme un capteur de température et de gaz, Il constitue ainsi un candidat d'électrode négative à haut potentiel, en vue de la réalisation de batterie lithium-ion. En marge de ces applications, l'oxyde de cobalt peut être utilisé comme un pigment pour les verres et les céramiques, il peut être utilisé également dans la fabrication des accumulateurs grâce à ses propriétés électriques intéressante.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents systèmes de l'oxyde de cobalt et en particulier le tétraoxyde de tricobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Nous avons mis l'accent sur ses caractéristiques tout en soulignant que les propriétés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  peuvent être améliorées par la substitution du cobalt par d'autres atomes métalliques, plusieurs systèmes à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présentent des propriétés optiques et électroniques intéressantes.

Par la suite, nous avons présenté différentes applications industrielles de l'oxyde de cobalt dans d'innombrables domaines allant du photovoltaïque, aux systèmes photocatalytiques. L'importance de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique.

Dans le chapitre II, nous avons également étudié les différentes techniques d'élaboration de l'oxyde de cobalt et les avantages et les inconvénients de chaque technique. Nous allons montrer les raisons du choix de la technique sol gel dip-coating ainsi que le protocole expérimental que nous avons suivi pour produire des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

## Bibliographie du Chapitre I

- [1] Baedeker, K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *Annalen der Physik*, 327(4), 749-766. (1907).
- [2] Holgersson, S., & Karlsson, A. Übereinigenue Kobaltite vom Spinelltypus. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 183(1), 384-394. (1929).
- [3] Pyke, D., Mallick, K. K., Reynolds, R., & Bhattacharya, A. K. Surface and bulk phases in substituted cobalt oxide spinels. *J. Mater. Chem*, 8(4), 1095-1098 (1998)
- [4] Asano, K., Ohnishi, C., Iwamoto, S., Shioya, Y., & Inoue, M. Potassium-doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalyst for direct decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, 78(3-4), 242-249 (2008)
- [5] Appandairajan, N. K., Viswanathan, B., & Gopalakrishnan, J. Lithium-substituted cobalt oxide spinels  $\text{Li}_x\text{M}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; 0 \leq x \leq 0.4$ ). *Journal of Solid State Chemistry*, 40(1), 117-121. (1981)
- [6] Rasiyah, P., & Tseung, A. C. C. A Mechanistic Study of Oxygen Evolution on Li-Doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . *Journal of the Electrochemical Society*, 130(2), 365-368. (1983)
- [7] Antolini, E. Formation of lithium-cobalt spinel oxide ( $\text{Li}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ) by solid-state reaction of a  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$  powder mixture. *Materials research bulletin*, 32(1), 9-14. (1997)
- [8] R.S. Young (Ed.), Cobalt, Its Chemistry Metallurgy and Users, Reinhold Publ. Corp., New York, 1960.
- [9] 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).
- [10] 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  colloidal dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 395, 217-224. (2012).
- [11] Gawali, S. R., Gandhi, A. C., Gaikwad, S. S., Pant, J., Chan, T. S., Cheng, C. L., ... & Wu, S. Y. Role of cobalt cations in short range antiferromagnetic  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles: a

thermal treatment approach to affecting phonon and magnetic properties. *Scientific reports*, 8(1), 249. (2018).

[12] Hill, R. J., Craig, J. R., & Gibbs, G. V. Systematics of the spinel structure type. *Physics and chemistry of minerals*, 4(4), 317-339. (1979).

[13] Gupta, R. K., Sinha, A. K., Sekhar, B. R., Srivastava, A. K., Singh, G., & Deb, S. K. Synthesis and characterization of various phases of cobalt oxide nanoparticles using inorganic precursor. *Applied Physics A*, 103(1), 13-19. (2011).

[14] O'Neill, H. S. C. Thermodynamics of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : a possible electron spin unpairing transition in  $\text{Co}^{3+}$ . *Physics and Chemistry of Minerals*, 12(3), 149-154. (1985)

[15] Cossee, P. Structure and magnetic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ . *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 75(9), 1089-1096. (1956).

[16] Roth, W. L. The magnetic structure of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25(1), 1-10. (1964).

[17] Hsu, H. S., & Yurek, G. J. Kinetics and mechanisms of the oxidation of cobalt at 600–800° C. *Oxidation of Metals*, 17(1-2), 55-76. (1982).

[18] Tortosa, M., Mollar, M., Marí, B., & Lloret, F. Optical and magnetic properties of  $\text{ZnCoO}$  thin films synthesized by electrodeposition. *Journal of Applied Physics*, 104(3), 033901. (2008).

[19] El Mir, L., Ayadi, Z. B., Rahmouni, H., El Ghoul, J., Djessas, K., & Von Bardeleben, H. J. Elaboration and characterization of Co doped, conductive  $\text{ZnO}$  thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering at room temperature. *Thin Solid Films*, 517(21), 6007-6011. (2009).

[20] Rao, K. V., & Smakula, A. Dielectric properties of cobalt oxide, nickel oxide, and their mixed crystals. *Journal of Applied Physics*, 36(6), 2031-2038. (1965).

[21] Wdowik, U. D., & Parlinski, K. Lattice dynamics of cobalt-deficient  $\text{CoO}$  from first principles. *Physical Review B*, 78(22), 224114. (2008).

[22] H. Landolt and R. Börnstein (Eds.), editors. "Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik: Neue Serie". Springer, Berlin (1961).

- [23]Natta, G., &Passerini, L. Compounds of Arsenic with Magnesium and Zinc. *Gas.Chim. Ital.*, 58, 541-550. (1928).
- [24]Aggarwal, P. S., &Goswami, A. An oxide of tervalent nickel. *The Journal of Physical Chemistry*, 65(11), 2105-2105. (1961).
- [25] Brundle, C. R., Chuang, T. J., & Rice, D. WX-ray photoemission study of the interaction of oxygen and air with clean cobalt surfaces. *Surface Science*, 60(2), 286-300. . (1976).
- [26]Pal, J., &Chauhan, P. Study of physical properties of cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanocrystals. *Materials characterization*, 61(5), 575-579. (2010).
- [27]Victoria, S. G., Raj, A. M. E., &Ravidhas, C. An insight in the structural, morphological, electrical and optical properties of spray pyrolysed Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 162, 852-859. (2015).
- [28] Pankove JI. *Optical Processes in Semiconductors*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall; 1971.
- [29]Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3(1), 37-46. (1968).
- [30]Keng, P. Y., Kim, B. Y., Shim, I. B., Sahoo, R., Veneman, P. E., Armstrong, N. R., ... & Ratcliff, E. L. Colloidal polymerization of polymer-coated ferromagnetic nanoparticles into cobalt oxide nanowires. *ACS nano*, 3(10), 3143-3157.(2009).
- [31]Meher, S. K., &Rao, G. R. Ultralayered Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for high-performance supercapacitor applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(31), 15646-15654. (2011).
- [32]Patil, P. S., Kadam, L. D., &Lokhande, C. D. Preparation and characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films. *Thin Solid Films*, 272(1), 29-32. (1996).
- [34]Gupta, R. K., Sinha, A. K., Sekhar, B. R., Srivastava, A. K., Singh, G., & Deb, S. K.. Synthesis and characterization of various phases of cobalt oxide nanoparticles using inorganic precursor. *Applied Physics A*, 103(1), 13-19. (2011)
- [35]Mansoure, T. H. Direct fabrication of cobalt oxide nanoparticles employing sucrose as a combustion fuel. *Journal of Nanoparticles*, (2013).

- [36]Gulino, A., Dapporto, P., Rossi, P., &Fragalà, I. A novel self-generating liquid MOCVD precursor for Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films. *Chemistry of materials*, 15(20), 3748-3752. (2003).
- [37]De Koninck, M., Poirier, S. C., & Marsan, B. Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> Used as Bifunctional Electro-catalyst Physicochemical properties and electrochemical characterization for the oxygen evolution reaction. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(11), A2103-A2110. (2006).
- [38]El Baydi, M., Tiwari, S. K., Singh, R. N., Rehspringer, J. L., Chartier, P., Koenig, J. F., &Poillerat, G. High specific surface area nickel mixed oxide powders LaNiO<sub>3</sub> (perovskite) and NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (spinel) via sol-gel type routes for oxygen electrocatalysis in alkaline media. *Journal of Solid State Chemistry*, 116(1), 157-169.(1995).
- [39]Nkeng, P., Koenig, J. F., Gautier, J. L., Chartier, P., &Poillerat, G. Enhancement of surface areas of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrocatalysts prepared by spray pyrolysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 402(1-2), 81-89. (1996).
- [40]Rasiyah, P., &Tseung, A. C. C. A Mechanistic Study of Oxygen Evolution on Li-Doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of the Electrochemical Society*, 130(2), 365-368. (1983).
- [41]Marsan, B., Fradette, N., &Beaudoin, G. Physicochemical and Electrochemical Properties of CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrodes Prepared by Thermal Decomposition for Oxygen Evolution. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(7), 1889-1896. (1992).
- [42]Rios, E., Gautier, J. L., Poillerat, G., &Chartier, P. Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the Mn<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> system. *Electrochimica Acta*, 44(8-9), 1491-1497. (1998).
- [43]Fatih, K., « Effet de la substitution du Cu par du Li sur les propriétés de l'oxyde spinelle Li<sub>y</sub>Cu<sub>y-x</sub>Co<sub>3-y</sub>O<sub>4</sub> étudié pour l'électrocatalyse de la réaction de dégagement de l'oxygène en milieu alcalin », thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Sherbrooke (2000).
- [44]Shinde, V. R., Mahadik, S. B., Gujar, T. P., &Lokhande, C. D. Supercapacitive cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) thin films by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, 252(20), 7487-7492. (2006).
- [45]Yan, L., Ren, T., Wang, X., Ji, D., &Suo, J. Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over M<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Ni, Mg) spinel oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 45(2), 85-90. (2003).

[46]Xue, L., Zhang, C., He, H., &Teraoka, Y. Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over CeO<sub>2</sub> promoted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75(3-4), 167-174. (2007).

[47]Pasha, N., Lingaiah, N., Reddy, P. S. S., & Prasad, P. S. Direct decomposition of N<sub>2</sub>O over cesium-doped CuO catalysts. *Catalysis letters*, 127(1-2), 101-106. (2009).

[48]Pasha, N., Lingaiah, N., Reddy, P. S. S., & Prasad, P. S. An investigation into the effect of Cs promotion on the catalytic activity of NiO in the direct decomposition of N<sub>2</sub>O. *Catalysis Letters*, 118(1-2), 64-68. (2007).

[49] Varghese, B., Mukherjee, B., Karthik, K. R. G., Jinesh, K. B., Mhaisalkar, S. G., Soon Tok, E., & Haur Sow, C. Electrical and photoresponse properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowires. *Journal of Applied Physics*, 111(10), 104306. (2012).

## **CHAPITRE –II–**

### ***Elaboration des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ par le procédé sol-gel***

---

#### **Introduction**

Rappelons que notre travail consiste en la synthèse et la caractérisation de couches minces sensibles à base d'oxyde semi-conducteur (oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Comme précisé au chapitre I, les couches minces à base de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ont fait l'objet de nombreuses recherches visant à améliorer leurs caractéristiques de fonctionnement.

Dans ce chapitre, nous citons les méthodes principales les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant différentes techniques telles que la PVD et la CVD.

Nous allons décrire également l'ensemble des dispositifs utilisés pour la synthèse des couches minces, ainsi que les conditions expérimentales suivies pour chaque méthode.

Parmi les nombreuses techniques physiques ou chimiques pouvant être utilisées pour fabriquer les couche minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , nous avons opté pour le procédé sol-gel qui, avec des moyens expérimentaux simples de mise en œuvre, présente l'avantage de pouvoir préparer en phase liquide des oxydes métalliques à propriétés contrôlées. Une des particularités de ce travail consiste à étudier l'influence de l'ajout d'un dopant sur les propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés.

Les méthodes chimiques et en particulier la méthode sol-gel est utilisée dans l'industrie, grâce à leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Dans ce chapitre nous nous intéressons à préciser les possibilités et les limites de cette technique expérimentale.

## **II. Procédé sol-gel**

### **II.1 Généralités**

L'appellation sol-gel est une abréviation des termes «solution-gélification». La technique sol-gel découverte par Ebelmann en 1846[51], est une méthode d'élaboration de matériaux permettant la synthèse des verres, des céramiques et des composés hybrides organo-minéraux, à basse température (chimiedouce) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ce procédé permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques par traitement thermique ultérieur. Les conditions de ce procédé offrent la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites. L'idée de base de ce procédé repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, c'est-à-dire la création d'un réseau tridimensionnel d'oxyde à partir d'une solution gélifiée "quasi-solide".

La technique sol-gel a été largement utilisée pour produire des matériaux cristallins et poreux aux propriétés physico-chimiques accordables pour de nombreuses applications, telles que les catalyseurs, les verres, les céramiques (composites ou non), les dépôts en couches minces, les fibres, ...etc. Le premier brevet fut déposé en 1939 pour la fabrication de rétroviseurs par la société Schott-Glaswerke.

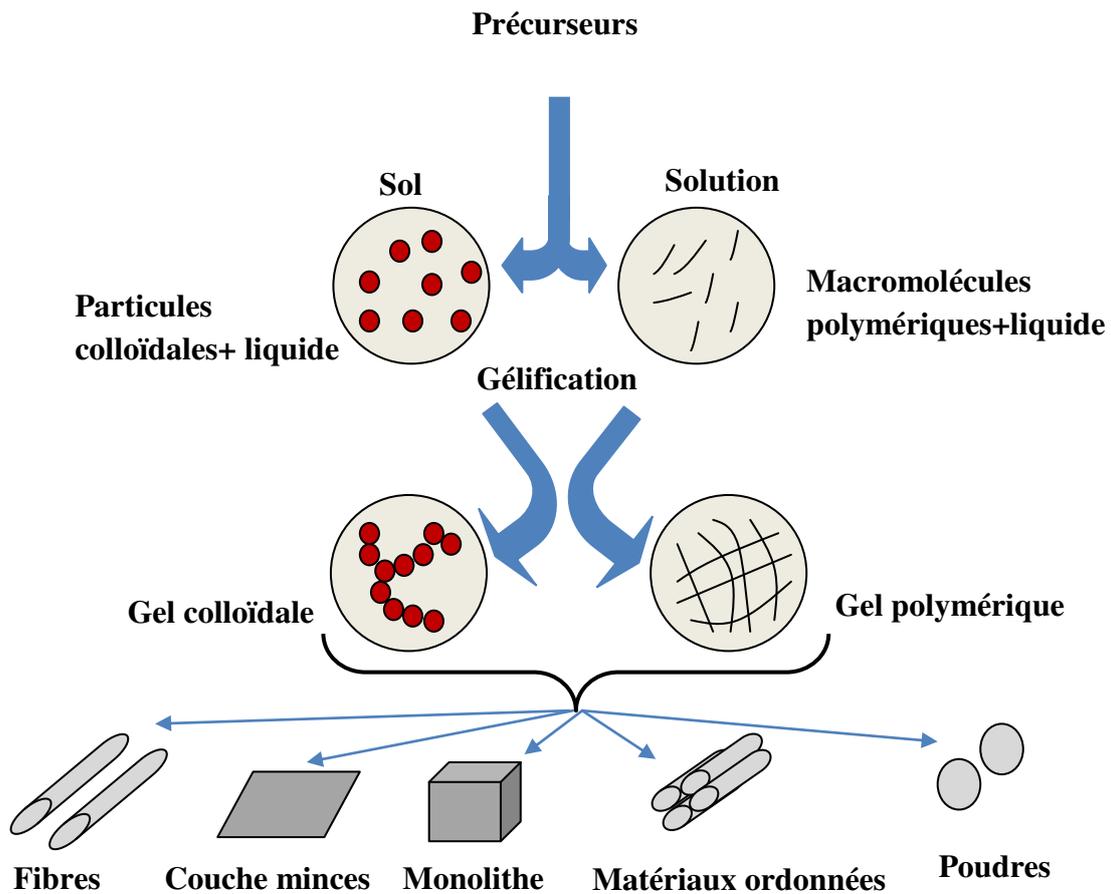
#### **II.1.1 Principe de la technique sol-gel**

La technique sol-gel permet de produire une grande variété de verres, de céramiques ou d'oxydes métalliques de grande pureté et une meilleure homogénéité sous différentes configurations que les procédés conventionnels à hautes températures. L'usage du procédé sol-gel est devenu très courant et très attractif aujourd'hui à cause de la grande diversité des formes: Ses champs d'application sont très vastes, ils vont de la fibre jusqu'au double vitrage en passant par les couches minces.

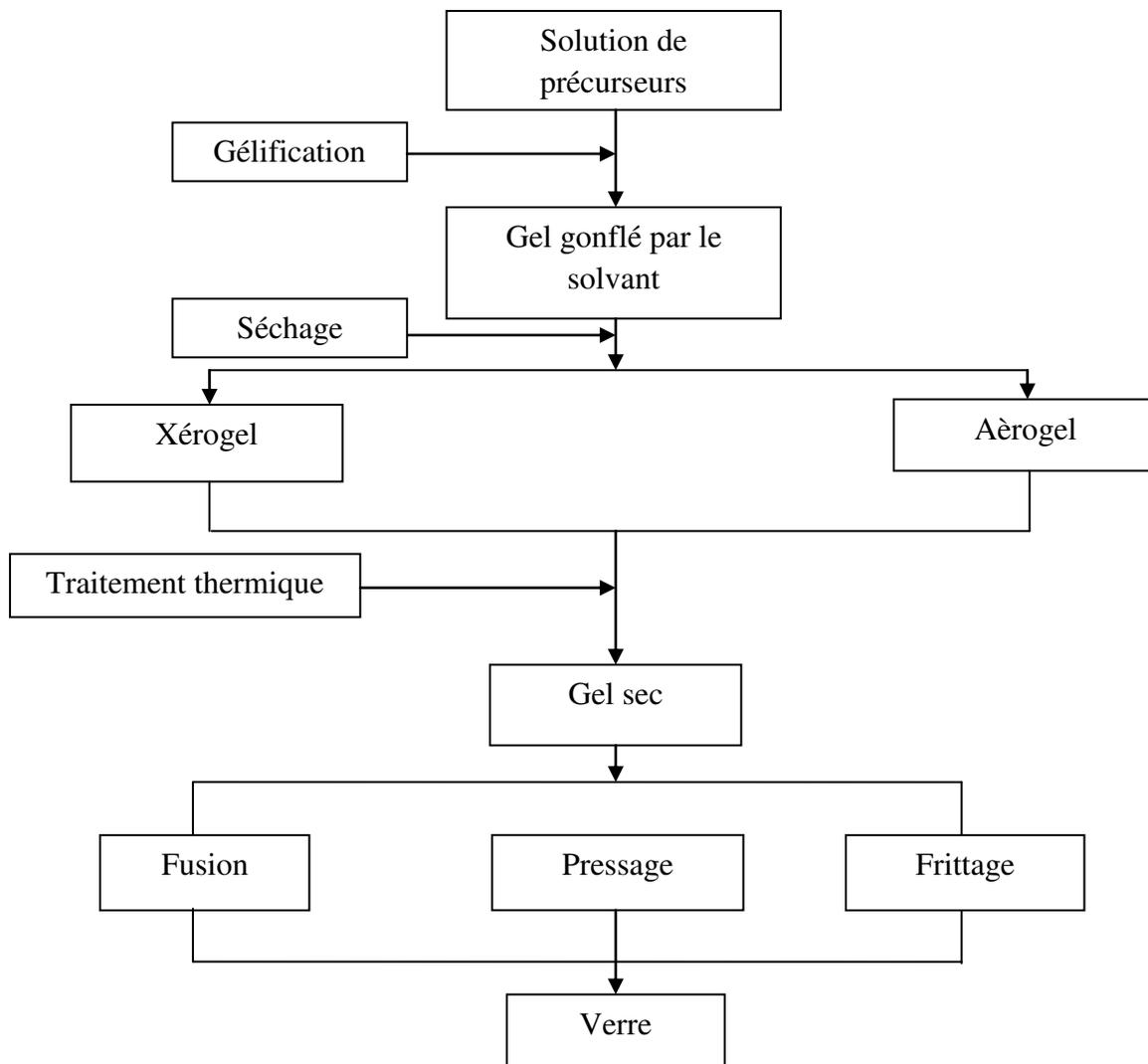
Le point de départ est donc le suivant : une solution à base de précurseurs (appelé sol) en phase liquide (suspension de particules solide dans un liquide) qui se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques.

La méthode sol-gel passe par différentes étapes. La première étape est la polymérisation, elle consiste l'obtention d'un réseau en phase solide contenue dans une phase fluide. Si le réseau atteint des dimensions macroscopiques, on peut dire que le sol se transforme en gel (transition sol-gel) après la gélification, une étape de séchage conduit à un matériau poreux et

amorphe. Le xérogel (ou aérogel suivant les conditions de recuit), que l'on peut éventuellement transformer en verre par densification. Dans la suite nous allons détailler ces différentes étapes et voir l'influence des paramètres chimiques sur les caractéristiques physiques du gel obtenu, et distinguer les processus d'élaboration propres à chaque type d'échantillon. Les Figures II.1 et II.2 schématisent[52] les étapes nécessaires à l'obtention d'un verre par voie sol-gel



**Figure II.1** :Diagramme simplifié du procédé sol gel[52].



**Figure II.2 :** Etapes suivies lors du procédé sol-gel [53].

## II.2 Les précurseurs

L'élaboration de réseaux d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires à base d'alcoxydes métalliques ou de sels minéraux. Les précurseurs sont divisés en deux classes selon la nature : La première classe, est constituée de particules colloïdales dispersées dans un liquide. La deuxième classe, est formée par des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant. Le précurseur est dissout par étape de polymérisation qui conduit à un réseau

solide tridimensionnel interconnecté et stable par la formation de liaisons M-O-M, (M : métal). Le système est alors dans l'état gel [54]. Nous allons décrire les réactions intervenant dans le cas des précurseurs les plus utilisés, les alcoxydes métalliques, de formule  $M(OR)_n$ ,  $M$  désigne l'atome métallique,  $n$  son nombre de coordination et  $R$  un radical alkyl  $C_nH_{2n+1}$  [55] L'avantage principal de ce type de précurseurs, est sa solubilité élevée.

### II.2.1 Les mécanismes réactionnels

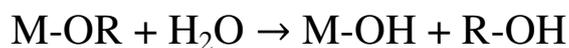
La polymérisation est constituée par deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées XOH.



Cette réaction chimique dépend du caractère électrophile de l'atome métallique, de la force du nucléophile (X-OH) et de la capacité du métal à augmenter sa coordination. La présence des groupements alcoxydes (-OR) très électronégatifs rend les précurseurs des espèces très réactives, groupements alcoxydes stabilisent le métal dans son état d'oxydation le plus élevé et le rendent très réactif aux groupements nucléophiles, c'est la raison pour laquelle les alcoxydes sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse.

### II.2.2 L'hydrolyse

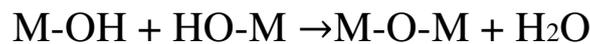
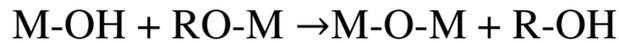
Le processus réactionnel commence par l'étape d'hydrolyse des groupements -OR dans le but de condenser les alcoxydes à température ambiante. L'étape d'hydrolyse se déroule via la réaction suivante :



On peut dire que l'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand -OH à un ligand -OR (l'hydrolyse permet la formation des groupes M-OH) qui nécessite la consommation d'eau et qui libère un alcool. La solution ainsi obtenue est appelée sol.

### II.2.3 La condensation

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy en espèces M-O-M, c'est-à-dire la création des ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal M-O-M) à partir des groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse [56]. Cette réaction se poursuit jusqu'à la disparition totale des groupements -OH ou OR au profit des pontages métal- oxygène-métal et conduit à une structure continue hydroxyles terminaux



La condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance. Lorsque les deux réactions sont achevées, on obtient un gel. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition Sol-gel.

## II.3 Les facteurs physico-chimiques influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. Les réactivités des différents précurseurs peuvent être gouvernées par plusieurs paramètres physico-chimiques présentés ci-dessous:

### II.3.1 La température

C'est un paramètre qui intervient dans toute réaction chimique. La vitesse de la réaction d'hydrolyse et de la condensation dépend directement de la température, évidemment plus la température est élevée, plus les réactions sont rapides.

### II.3.2 Le PH du sol

Le PH joue un rôle important dans l'évolution des réactions, [57] les deux types de réactions sont influencées par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ . En effet, le cation  $\text{H}_3\text{O}^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH (hydrolyse), donc un milieu acide favorise l'hydrolyse. Tandis que l'anion  $\text{OH}^-$  attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation), alors un milieu basique accélère la condensation.

### II.3.3 La nature des solvants

Les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau, il est nécessaire d'ajouter un solvant commun au mélange précurseurs et l'eau. Le choix du solvant est également dicté en fonction des exigences du processus tel que la facilité de séchage et l'intégrité du matériau final.

### II.4 La transition sol-gel

Le point de transition entre l'état sol et l'état gel est appelé gélification. La réaction de condensation conduit à une croissance des chaînes polymériques qui s'agglomèrent et forment des amas. Ces amas croissent avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie : c'est le point de transition Sol-gel.

Macroscopiquement, la transition peut être suivie par l'augmentation de la viscosité de la solution. 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. La structure formée contient des masses liquides emprisonnées. L'élimination de ces derniers, se fait par évaporation. Plusieurs facteurs influencent la transition sol-gel tel que la température ou l'humidité, ce qui peut modifier la cinétique des réactions mises en jeu.

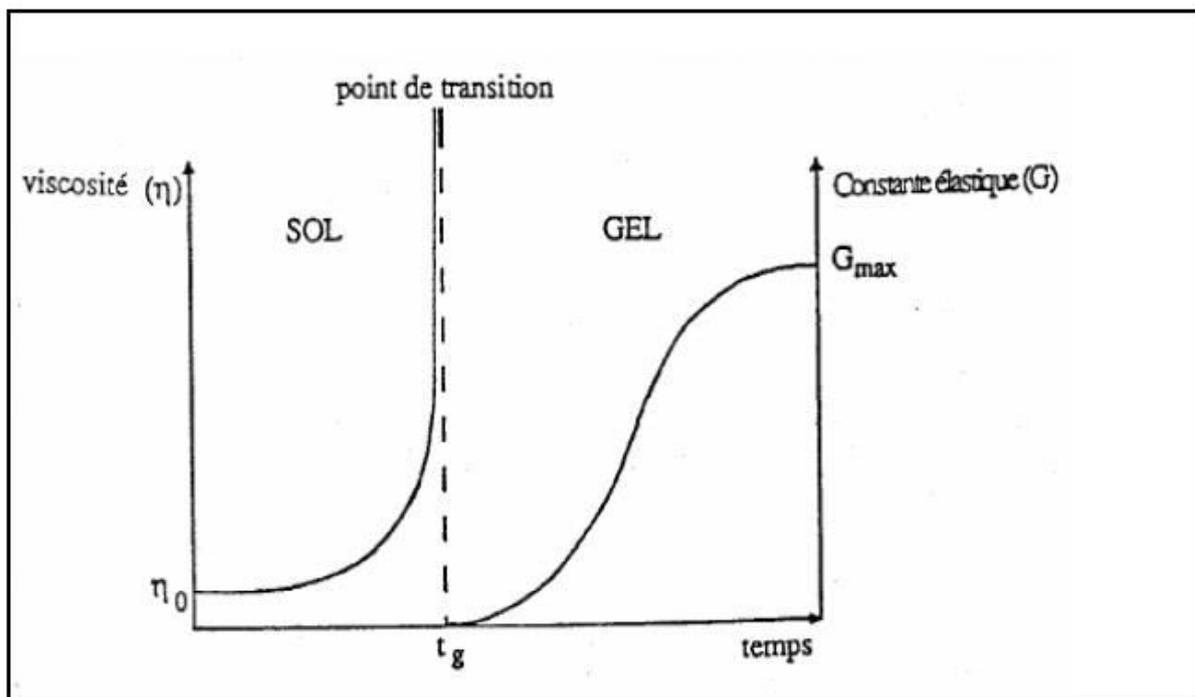


Figure II.3 : Caractérisation macroscopique de la transition sol-gel [58].

## **II.5 Dépôt de couches minces par voie sol-gel**

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau donné déposée sur un support (substrat), l'épaisseur de ces couches minces est fortement réduite. La voie sol-gel permet l'élaboration des couches minces avec une grande variété d'applications telles que les films protecteurs, les films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs), et les films antireflets. Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt des couches ayant chacune leurs caractéristiques propres. Chaque méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille.

## **II.6 Les avantages de la méthode sol-gel**

La voie sol-gel est de plus en plus utilisée dans plusieurs domaines de l'industrie grâce aux avantages qu'elle offre par rapport aux voies traditionnelles. Parmi les avantages de cette voie de synthèse nous citons :

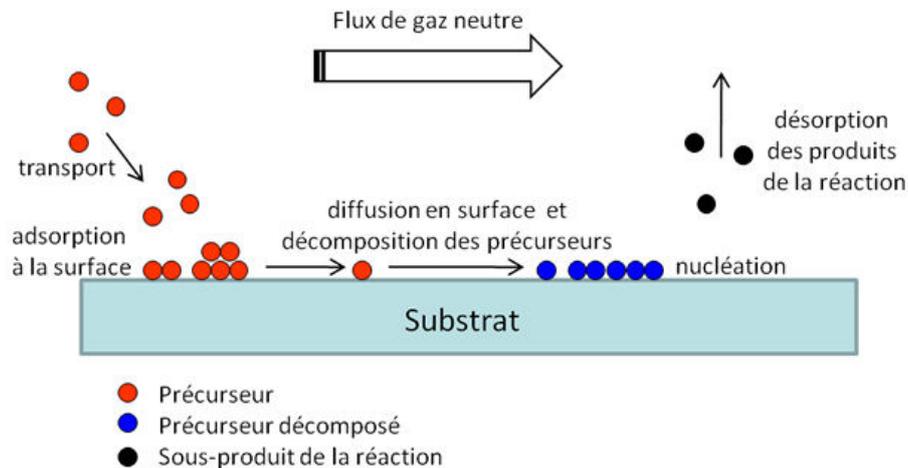
- Faible coût énergétique.
- Control des réactions de condensation permettant la modulation des propriétés du matériau en fonction des besoins d'utilisation.
- Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau.
- Viscosité élevée du gel permettant d'élaborer les différentes formes de matériaux telles que, les couches, les fibres, les poudres fines et les matériaux massifs.
- Facilité de dopage en grande quantité (de l'ordre de 10 %).
- Synthèse de matériaux se faisant à des températures relativement basses en comparaison avec d'autres méthodes, d'où une économie d'énergie thermique.

## **II.7 Autres méthodes de dépôt des couches minces**

### **II.7.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), est une voie d'élaboration des couches minces à partir des précurseurs gazeux. Cette technique consiste à transporter en phase vapeur des molécules en les faisant réagir sur la surface du substrat chauffé. La décomposition au niveau du substrat est thermiquement activée par le chauffage du substrat [59]. Lorsque la température du substrat est élevée, la réaction chimique déclenche et entraîne la diffusion dans ce substrat des atomes apportés à la surface. La diffusion assure généralement une bonne adhérence du film formé. La vitesse de dépôt de cette méthode est

très importante. Elle peut s'adapter à des surfaces assez grandes et complexes mais les précurseurs peuvent être chers, difficiles à produire et dangereux à manipuler. Les étapes élémentaires de la technique CVD, sont indiquées sur la figure II.4.



**Figure II.4:** Illustration des diverses étapes du procédé CVD.

Malgré ses avantages, la méthode CVD présente toujours des inconvénients. Parmi ces inconvénients, nous citons :

- La lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse des couches minces assez onéreuse.
- Elle ne traite que de petites surfaces de l'ordre du centimètre carré.

### II.7.2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) regroupe différentes techniques (l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes). La PVD est un procédé de revêtements de dépôts à partir d'une vapeur métallique ionisée. Cette vapeur va former une couche mince de composition déterminée sur le substrat. La température de dépôt pour les revêtements PVD est généralement comprise entre 250 et 450°C. Dans certains cas, les revêtements des couches minces par PVD peuvent être déposés à des températures allant de 70 °C jusqu'à 600 °C, selon la nature du substrat et le type d'application. Parmi les avantages de cette technique, on peut citer sa faible contamination, et la facilité de control.

### II.7.3 Méthodes générales de dépôt des couches minces

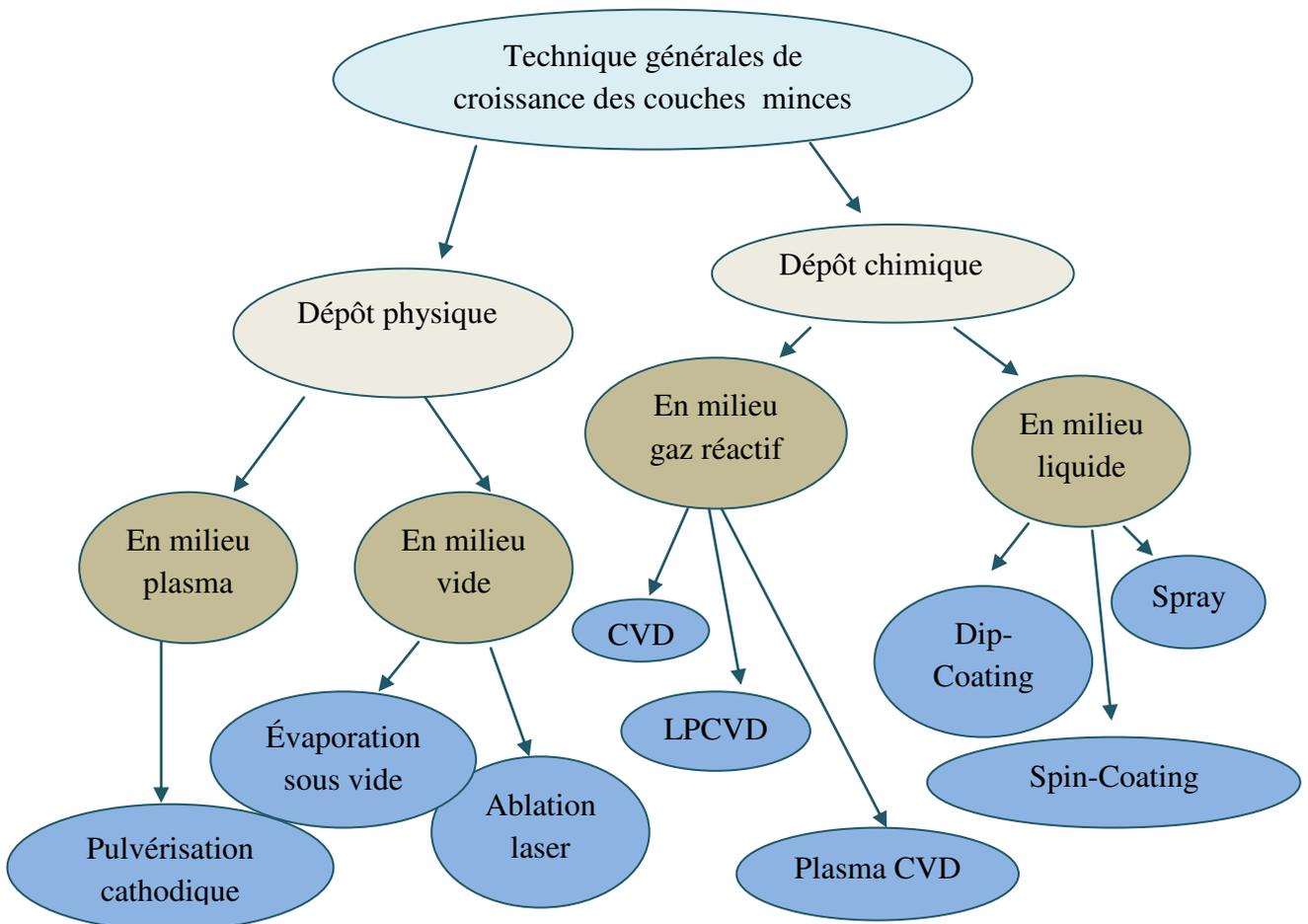
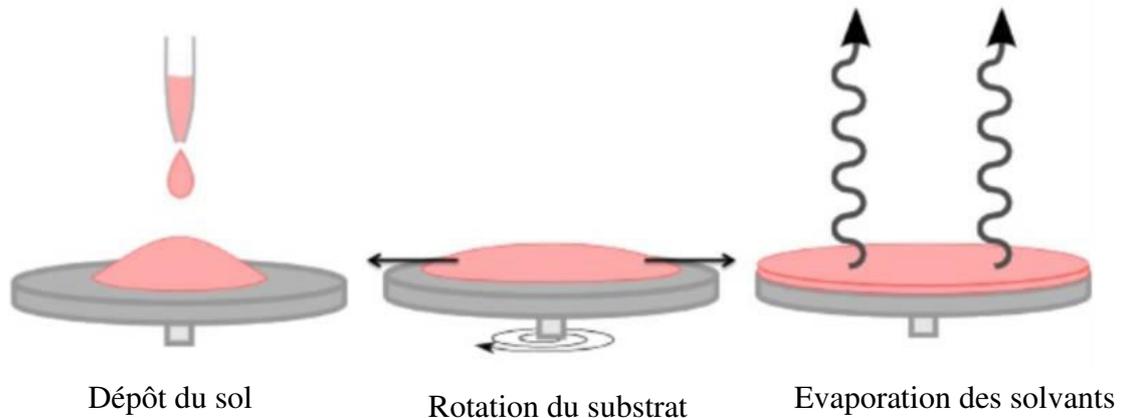


Figure II.5: Méthodes générales de dépôt des couches minces[59]

#### II.7.4 Centrifugation « spin-coating »

La méthode spin-coating, est une technique de déposition des couches minces à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La surface plane du substrat est maintenue horizontale et peut tourner autour d'un axe vertical. Les étapes principales de cette technique commencent par le dépôt de la solution sur un substrat fixe, puis le substrat tourne rapidement autour de lui-même. Cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat, elle est suivie par une rotation uniforme du substrat qui permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme. L'étape finale, est l'évaporation des solvants les plus volatils qui est dominante, ce qui diminue

l'épaisseur des couches déposées. La Figure II.6 ci-dessous présente les étapes de la technique spin-coating :



**Figure II.6:** Réalisation de couches minces par la technique spin-coating[60].

Cette technique offre la possibilité de control de l'épaisseur du film déposé à travers différents paramètres. L'épaisseur déposée dépend de différents paramètres comme le montre la relation empirique [60].

$$d = A. \left( \frac{3\mu e}{2\pi\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Avec

A : Constante.

$e$ : Vitesse d'évaporation.

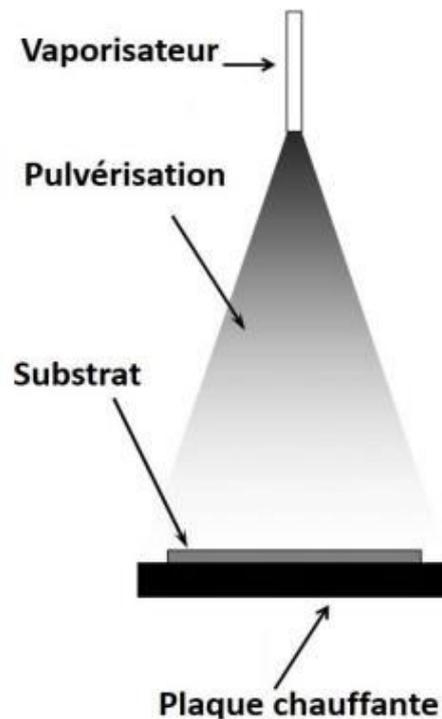
$\mu$ : Viscosité de la solution.

$\omega$  : Vitesse de rotation.

### II.7.5 Le spray pyrolyse ultrasonique

Le spray pyrolyse, est une technique de croissance non séquentielle de couches minces de haute qualité, tout en assurant une excellente couverture de la surface, qu'elle soit plane ou non. Le principe du spray pyrolyse, consiste en la pulvérisation d'une solution (sel précurseur dissout dans un solvant) sur un substrat chauffé. Parmi les avantages de cette technique, le

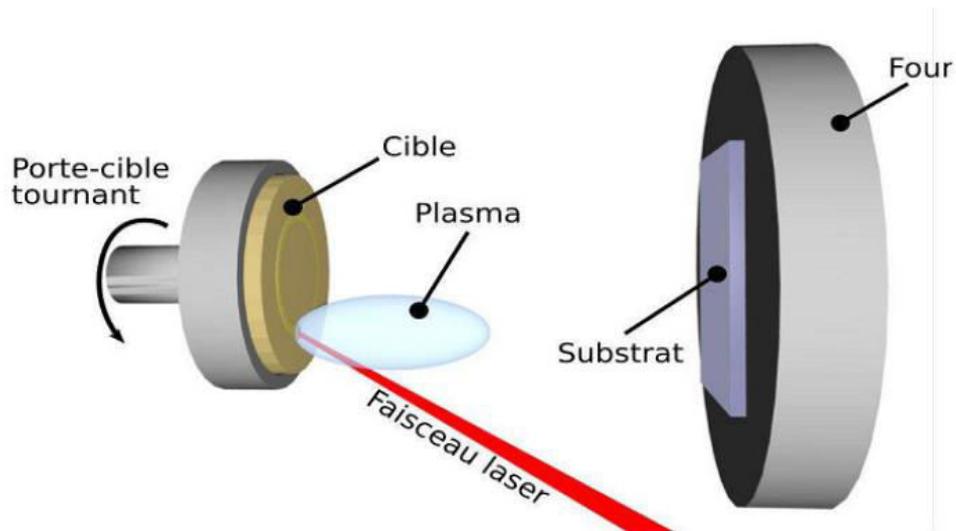
faible cout d'équipement, l'homogénéité des couches déposées quel que soit la géométrie du substrat. La figure II.7 présente le principe de la technique spray pyrolyse ultrasonique.



**Figure II.7 :** Représentation schématique du procédé spray pyrolyse ultrasonique[61].

### II.7.6 L'ablation laser pulsé (PLD)

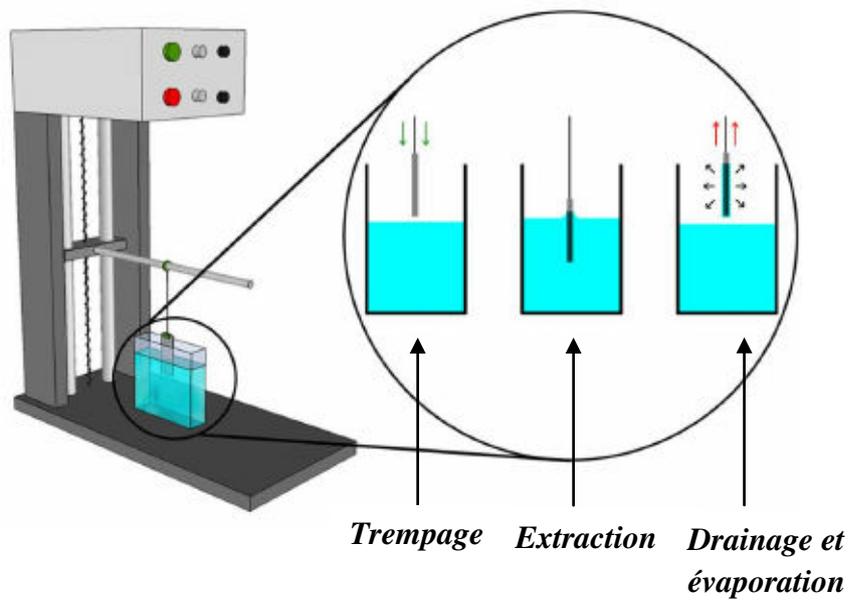
L'ablation laser pulsé, est une méthode de dépôt en couches minces utilisant un laser de très forte puissance. Le principe de cette technique baséesur l'interaction entre le matériau cible que l'on souhaite déposer et un faisceau laser impulsionnel de forte énergie. Les espèces éjectées sont condensées sur le substrat. La PLD est une méthode puissante d'élaboration de couches minces, mais son coût reste cependant encore très élevé. Le principe de la technique PLD est schématisé dans la figure II.8.



**Figure II.8:** Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.

### II.7.7 Le procédé de dépôt dit « trempage-tirage » ou « dip-coating »

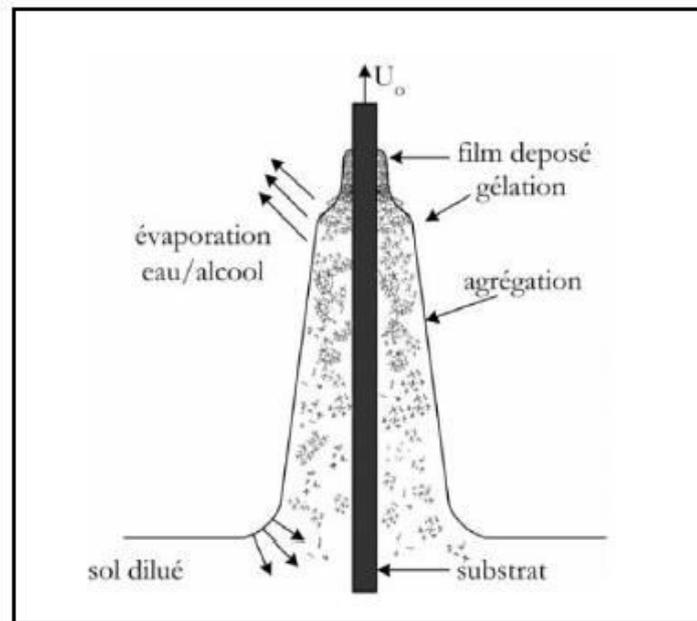
Nous présenterons dans cette partie la technique de dépôt utilisée dans ce travail. Cette méthode est convenable pour les dépôts réalisés sur des substrats présentant une symétrie de translation. Le principe de la méthode dip-coating consiste à tremper le substrat dans une solution visqueuse et à le retirer à vitesse constante dans des conditions contrôlées et stables pour obtenir un film homogène d'épaisseur régulière. La remontée du substrat, entraîne un écoulement de la solution sur les deux faces, à la fin de l'écoulement, le substrat est couvert par un film uniforme. La figure II.9 montre les différentes étapes du « dip-coating ».



**Figure II.9:** Les étapes de la technique dip-coating.

Lors de la remontée, la solution est drainée et le solvant s'évapore. Les films déposés passent par différents changements structuraux pour être uniforme. Ces changements sont le résultat de plusieurs processus, tel que le drainage de la solution, l'évaporation du solvant, la condensation et les forces capillaires. Tous ces processus sont simultanés [62]. Le dépôt des couches minces par la technique dip-coating s'effectue en trois étapes :

- La préparation des substrats (nettoyage).
- Le dépôt du film par la technique dip-coating.
- Le séchage et le traitement thermique.



**Figure II.10 :** Formation d'un film par «dip-coating » [63].

Ils y'a plusieurs paramètres influençant l'épaisseur de la couche mince, tels que la viscosité du sol, la pression, la vitesse de tirage, la force de gravitation, la tension superficielle, et le gradient de tension de surface. Il est possible en principe, d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée. L'épaisseur du film déposé, notées  $d$ , est donnée par la relation :

$$d = c \sqrt{\frac{\eta v_t}{\rho g}}$$

Où :  $\eta$  est la viscosité,  $\rho$  la densité,  $g$  la constante de gravité [64] et  $c$  est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides newtoniens et  $v_t$  la vitesse de tirage. Dans le procédé dip-coating, ou la viscosité et la vitesse de tirage du substrat sont faible, il y a un autre paramètre qui tient compte de la tension de surface  $\gamma$  [65] :

$$d = 0.94 \frac{\eta v_t^{2/3}}{\gamma^{1/6} \sqrt{\rho g}}$$

Dans notre cas, cette relation semble mieux adaptée. La relation précédente offre la possibilité de l'ajustement de l'épaisseur du film obtenue par une légère modification de la vitesse de tirage par exemple. Pour des vitesses de remontée de l'ordre du décimètre par minute, on peut élaborer des couches minces, dont les épaisseurs sont de quelques dizaines de nanomètres.

### **II.7.7.1 Dépôt des couches minces par voie sol-gel « dip-coating »**

Il ya plusieurs paramètres qui interviennent dans le dépôt des couches minces par Dip-coating, on peut le séparer en deux types :

- Les paramètres liés à la solution : la rhéologie, la viscosité, la tension de surface et la densité du sol.
- Les paramètres physiques liés à l'appareil de tirage qui consistent essentiellement en la vitesse de tirage.

Le processus dip-coating commence par le filtrage de la solution (filtre 0.20 mm) pour éliminer toutes les impuretés, la poussière éventuelle et la formation éventuelle de précipité. Cette étape est nécessaire, car l'élaboration des sols n'étant pas réalisée dans une boîte à gant ou en salle blanche. Après le filtrage, la solution est placée dans un récipient immobile afin de stabiliser le liquide perturbé par l'immersion du substrat.

La lame est immergée dans la solution et retirée par une vitesse constante (50mm/mn), puis reste immobile pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. Pour éviter les fluctuations de l'air ambiant et la contamination des couches par les poussières extérieures, les opérations de dépôt sont effectuées sous boîte à gants.

### **II.7.7.2 Choix des substrats**

Les critères de choix des substrats dépendent des propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer, pour cela il faut que :

- L'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne.
- La composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé.

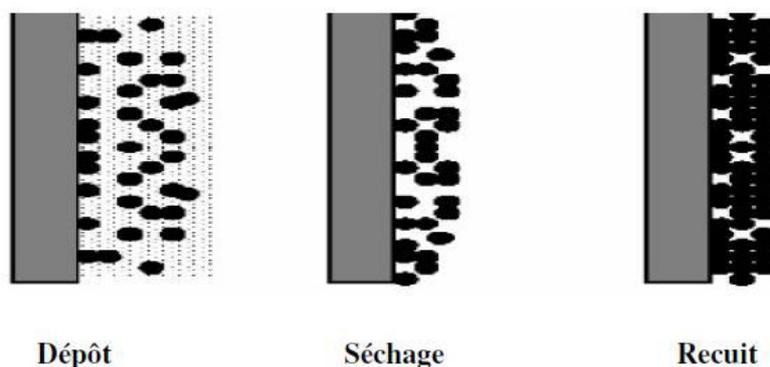
Les substrats les plus utilisés dans le dépôt de couches minces sont :

- Les lames de verre : Ces substrats sont couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût. Leur indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant, leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C.
- Les lames de pyrex : Les lames de pyrex sont les substrats transparents les plus utilisés. Le pyrex est un verre borosilicaté, et sa température de ramollissement se situe autour de 650°C. Son indice optique est plus faible que celui des lames de verre puisqu'il est de 1,472 et d'une longueur d'onde de 632.8 nm.

- Les lames de silice pure : Elles seront utilisées pour des recuits supérieurs à 650°C puisque leur température de fusion est de 1200°C. L'indice optique de ce type de substrat est légèrement plus faible que le pyrex, il est de 1.457 et d'une longueur d'onde de 632.8 nm.
- Les lames de silicium polycristallin : Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures aussi élevées que la silice pure. Ces substrats sont complètement opaques dans le domaine visible, et leur emploi complique parfois la caractérisation optique de la couche mince déposée dans ce domaine de longueur d'onde.

### II.7.7.3 Densification des couches minces

Le dépôt des films minces est suivi par un traitement thermique, ce dernier est composé de deux opérations, le séchage et le recuit. Le séchage est la première opération qui permet d'éliminer la quasi-totalité du solvant et tous les composés organiques, il s'effectue à 100°C. Le séchage est réalisé à une température fixe pour un solvant donnée. La deuxième opération c'est le recuit, il consiste à soumettre le film obtenu après le séchage à un traitement thermique pour le transformer en un film céramique dense. Pour la fixation de l'état de cristallisation, le recuit peut être réalisé sur une large gamme de températures et sur des durées variables. La figure II.11 représente l'effet du traitement thermique sur la porosité des couches minces.



**Figure II.11:** Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.

### II.7.7.4 Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante pour obtenir des films mince de haute qualité, il correspond à la suppression des solvants résiduels les plus volatils à travers

les pores. L'évaporation des solvants provoque un effondrement de la structure provenant des forces capillaires  $P$  induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores [65], Les forces capillaires sont données par la relation suivante [66] :

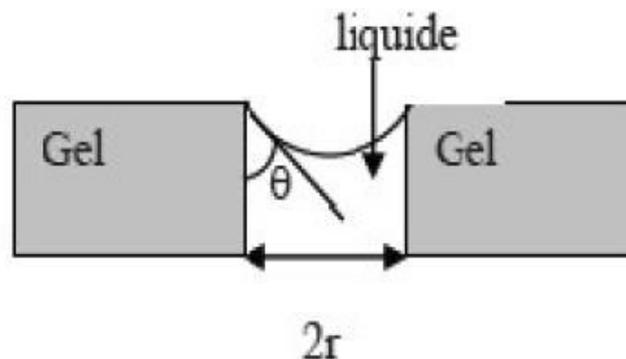
$$\sigma = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

Avec:

$\gamma$ : Tension superficielle du sol.

$\theta$  : Angle de mouillage.

$r$ : Rayon moyen des pores.



**Figure II.12:** Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

### II.7.7.5 Le recuit des couches minces

Après le séchage, les couches minces subissent à un traitement thermique (recuit). Cette étape est primordiale dans la formation du matériau, les fonctions principales de recuit sont [65]:

- La densification du matériau.
- L'évaporation des espèces organiques restantes après séchage.
- La fermeture des pores.

Le recuit peut éliminer également les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) restants après le séchage.

Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 C° et 1400 C°. Il existe un autre type de recuit appelé recuit à haute température caractérisé par la contraction du matériau, cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Le recuit induit l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé.

## Conclusion

La synthèse des couches minces nécessite des techniques expérimentales de haute qualité, nous avons cité dans ce chapitre les différentes méthodes d'élaborations des couches minces.

Après une brève description de ces techniques, nous avons présenté de manière assez détaillée la technique sol-gel dip-coating que nous avons utilisé. On a consacré une analyse de cette méthode ainsi que les étapes de formation des couches minces d'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

La technique sol-gel dip-coating nous a permis de synthétiser des couches minces d'oxyde de cobalt non dopé et dopé par du nickel et du manganèse de haute qualité et avec des propriétés optimales.

Le chapitre III, décrit les conditions expérimentales utilisées lors de ce travail pour l'élaboration des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et leur caractérisation.

## Bibliographie du Chapitre II

- [51]Ebelmen, J. J. Sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates. In *Annales des Mines* (Vol. 7, No. 3, p. 66).(1845).
- [52]Pierre, A. C. Introduction aux procédés sol-gel. *Project forceram*.(1992).
- [53]PHALIPPOU, J. Une nouvelle voie de synthèse d'oxydes. Application aux verres. *L'Industrie céramique*, (813), 131-138. (1987).
- [54]Livage, J. The gel route to transition metal oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 64(3), 322-330. (1986).
- [55]Wilson, G., & Patel, A. Recent advances in sol-gel processing for improved materials synthesis. *Materials science and technology*, 9(11), 937-944.(1993).
- [56]Roy, P., Les matériaux sol-gels pour l'électronique *Actual. Chim.*, (3), 79-82.(2002).
- [57]Xu, L., Chen, K., Zhu, J., Chen, H., Huang, H., Xu, J., & Huang, XCore-shell structure and quantum effect of CdSe/HgSe/CdSe quantum dot quantum well. *Superlattices and microstructures*, 29(1), 67-72. (2001).
- [58]Bathat, M., thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon.1. (1992).
- [59]Mathieu, H. J., Bergmann, E., & Gras, R. *Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie* (Vol. 4). PPUR presses polytechniques. (2003).
- [60]Meyerhofer, D. Characteristics of resist films produced by spinning. *Journal of Applied Physics*, 49(7), 3993-3997. (1978).
- [61]Duffy, M. T., & Kern, W. Chemical vapor deposition of aluminum oxide films from organo-aluminum compounds. *RCA Review*, 31(4), 754-770. . (1970).

[62]Fernandes, P. *Nouvelles études structurales de cristaux liquides par réflectivité et diffraction résonante des rayons X*(Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I). (2007).

[63]Scherer, G. W. Theory of drying. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1), 3-14. (1990).

[64]Brinker, C. J., & Scherer, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.(2013).

[65] Spiers, R. P., Subbaraman, C. V., & Wilkinson, W. L. Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface. *Chemical Engineering Science*, 29(2), 389-396. (1974).

[66]Pope, E. J., & Mackenzie, J. D. Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87(1-2), 185-198. (1986).

## ***CHAPITRE –III–***

### ***Synthèse de couches minces d'oxyde de cobalt $\text{Co}_3\text{O}_4$ et techniques expérimentales de caractérisation***

---

#### **Introduction**

L'élaboration d'une couche mince de bonne qualité, nécessite une succession d'étapes bien contrôlées qui conduisent à la formation du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en couches minces. Ces étapes commencent par la préparation du substrat sur lequel la couche va être déposée. L'étape suivante consiste à déposer une solution de base (précurseur) de l'oxyde de cobalt sur le substrat nettoyé. Enfin, les couches minces obtenues, subissent à un traitement thermique pour cristalliser la couche et former le film de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Le présent chapitre, décrit les conditions expérimentales utilisées lors de notre travail, pour l'élaboration des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et leurs caractérisations. Nous décrirons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à partir d'une solution par voie sol-gel. La dernière partie de ce chapitre, sera consacrée aux techniques de caractérisation utilisées au cours de la thèse, pour quantifier les différentes propriétés des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Nous avons élaboré des films minces purs de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et dopés par deux éléments : le nickel et le manganèse.

### **III. Procédure expérimentale**

Dans le présent travail, nous rechercherons les conditions optimales de préparation des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de qualité optique. Nous évaluerons dans cette partie l'influence de dopage par un métal de transition sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

#### **III.1 Réalisation des couches minces par voie sol-gel**

La réalisation de couches minces de qualité optique s'effectue en trois principales étapes :

- La préparation du substrat sur lequel la couche va être déposée.
- Le dépôt de la couche "dip-coating".
- La densification du matériau par traitement thermique.

##### **III.1.1 Choix du substrat**

Les substrats sont des lames de verre rectangulaires de 75mm x 25 mm et de 1 mm d'épaisseur [67-68-69], cette géométrie est bien adaptée au dépôt par trempage. La nature du substrat dépend de la température de recuit, de l'utilisation ultérieure du film, et parfois de la technique de caractérisation utilisée. L'indice optique et la qualité surfacique du substrat sont également à prendre en compte pour l'obtention d'une structure guidante.

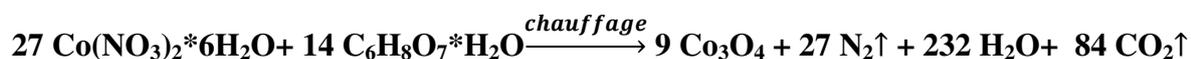
Le substrat ne doit pas contaminer le film (par migration d'ions par exemple), et doit permettre une bonne adhérence de la couche. Sa température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitement final, et son coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter les effets de contraintes lors du recuit. La structure du film étant fortement dépendante de la nature du substrat, nous choisissons d'effectuer nos dépôts sur des substrats amorphes à base de pyrex.

##### **III.1.2 Préparation des substrats**

La préparation des substrats est une étape très importante car elle conditionne la qualité du dépôt. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de rayures et d'aspérités pour assurer une mouillabilité et pour avoir une bonne adhérence du film. Cette procédure conduit à la formation d'un film avec une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de la surface. Les substrats en pyrex (75 x 25 x 1) mm<sup>3</sup> ont été nettoyés en les immergeant dans un bain à ultrasons contenant du trichloréthylène, de l'éthanol, et de l'acétone respectivement pendant 5 minutes, et enfin rincés à l'eau distillée.

### III.2 Préparation de la solution de trempage

Dans le présent travail, un dispositif de revêtement par trempage sol-gel de dip coating fonctionnant à la pression atmosphérique a été utilisé pour déposer des couches minces d'oxyde de cobalt dopé au nickel et au manganèse sur des substrats de verre. Pour préparer une solution 0,1 M de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur, du nitrate hexahydraté de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a été dissous dans une solution aqueuse d'acide citrique (le volume total de la solution de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  était de 30 ml). (L'acide citrique peut aussi agir comme chélateur efficace pour produire de fines particules), la solution résultante a été agitée et chauffée à  $80^\circ\text{C}$  pendant 2 heures afin d'obtenir la solution homogène bourgeoise qui est ensuite transformée en gel épais. La réaction d'équilibre stœchiométrique entre le nitrate de cobalt et l'acide citrique utilisé dans cette étude peut être décrite comme suit:



Pour réaliser le dopage au Ni ou au Mn, du nitrate de nickel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ou du nitrate de manganèse ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) est ajouté à la solution des précurseurs avec différentes concentrations (3%, 5%, 7% et 9%) pour les échantillons dopés. Ce mélange (précurseur+dopant) a été également agité et chauffé à  $80^\circ\text{C}$  pendant 2 heures pour obtenir une solution visqueuse. Le gel visqueux obtenu a été calciné dans un four à moufle à  $400^\circ\text{C}$  pendant 3 heures dans une atmosphère d'air statique pour obtenir des poudres de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ :Ni et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ :Mn.

#### III.2.1 Détermination des quantités de nickel et de manganèse

Pour une concentration de 0.1 mol/l, une solution non dopée a été préparée :

$$n = \frac{m}{M} = C \cdot V \leftrightarrow m = C \cdot V \cdot M = 0.1 \cdot 0.3 \cdot 291.03$$

$$m = 8.73 \text{ g} = 8730 \text{ ppm}$$

$$291.03 \text{ g} \rightarrow 58.9 \text{ g}(\text{Co})$$

$$8.73 \text{ g}(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \rightarrow x(\text{Co})$$

$$\text{D'où } x(\text{Co}) = \frac{8.73 \cdot 58.9}{291.03} \leftrightarrow x(\text{Co}) = 1.767 \text{ g} = 1767 \text{ ppm}$$

a. Exemple de calcul pour le dopage en Ni (3 %) :

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : Ni (3 %)

$$\text{Dopage \%} = \frac{x(\text{Ni})}{x(\text{Co})+x(\text{Ni})} \Rightarrow 0.03 = \frac{x(\text{Ni})}{1.767+x(\text{Ni})} \Rightarrow x(\text{Ni}) =$$

$$0.0546g = 54.6 \text{ ppm}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 290.79g (\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 58.7g (\text{Ni}) \\ m(\text{Ni: 3\%}) \rightarrow 0.0546 \end{array} \right.$$

$$m(\text{Ni: 3\%}) = \frac{0.0546 * 290.79}{58.7} \rightarrow m(\text{Ni: 3\%}) =$$

$$0.2704g = 270.4 \text{ ppm}$$

Dopage (%)	Quantité de (Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O) (g)	Quantité de (Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O) (g)
Non dopé	8.73	0
3	8.73	0.2704
5	8.73	0.4607
7	8.73	0.6588
9	8.73	0.8656

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

b- Exemple de calcul pour le dopage en Mn (3%) :

$$\text{Dopage \%} = \frac{x(\text{Mn})}{x(\text{Co}) + x(\text{Mn})} \Rightarrow 0.03 = \frac{x(\text{Mn})}{1.767 + x(\text{Mn})} \Rightarrow x(\text{Mn}) =$$

$$0.0546g = 54.6 \text{ ppm}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 287.04g (\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 54.9g (\text{Mn}) \\ m(\text{Mn: 3\%}) \rightarrow 0.0546 \end{array} \right.$$

$$m(\text{Mn: 3\%}) = \frac{0.0546 * 287.04}{54.9} \rightarrow m(\text{Mn: 3\%}) =$$

$$0.2854(g) = 285.4 \text{ ppm}$$

<b>Dopage (%)</b>	<b>Quantité de (Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> * 6H<sub>2</sub>O) (g)</b>	<b>Quantité de (Mn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*6H<sub>2</sub>O) (g)</b>
Non dopé	8.73	0
3	8.73	0.2854
5	8.73	0.4862
7	8.73	0.6953
9	8.73	0.9137

**Tableaux III.2** : Calcul des quantités de manganèse pour différents dopages.

### III.2.1.1 Protocole 01

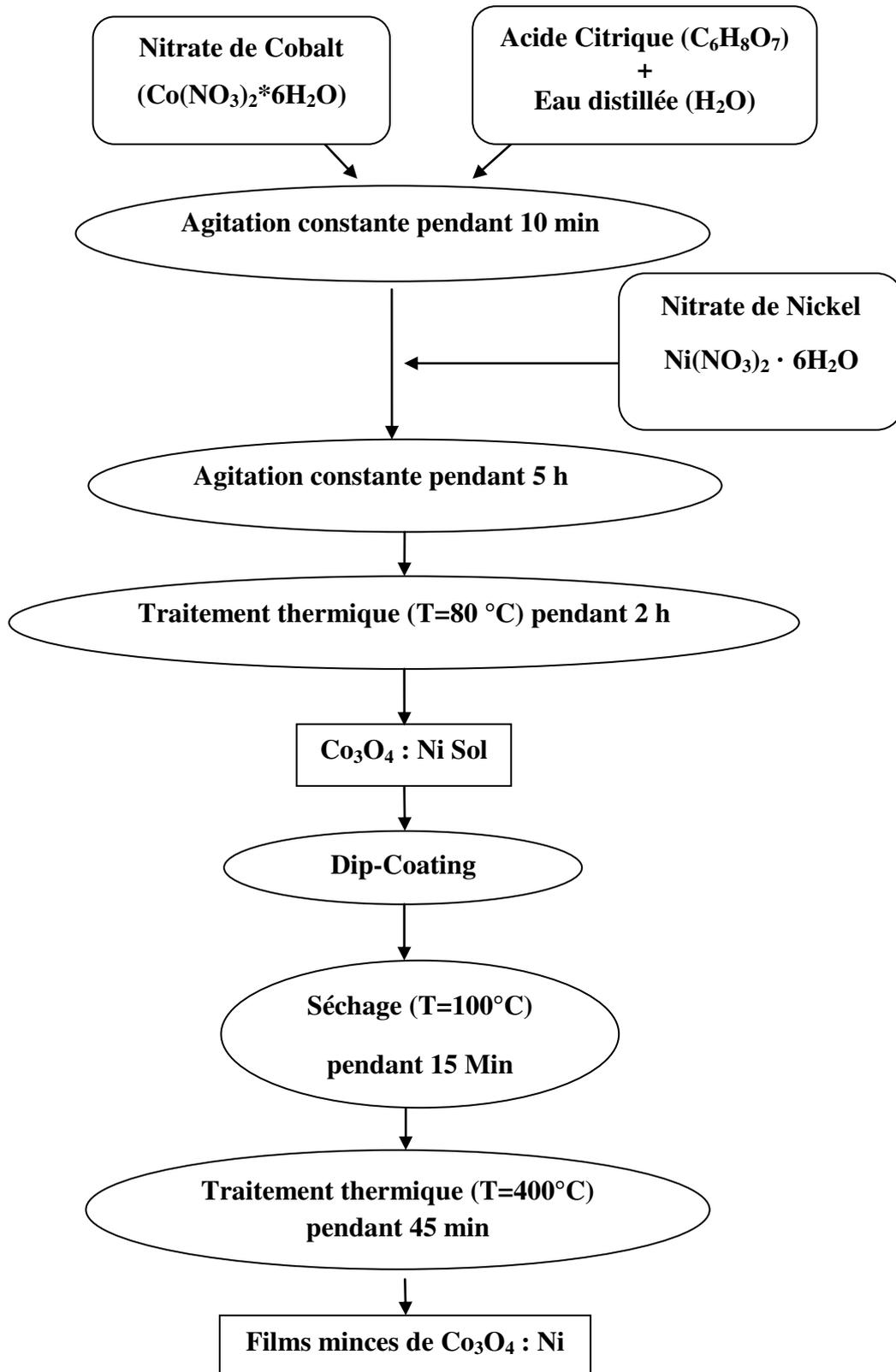
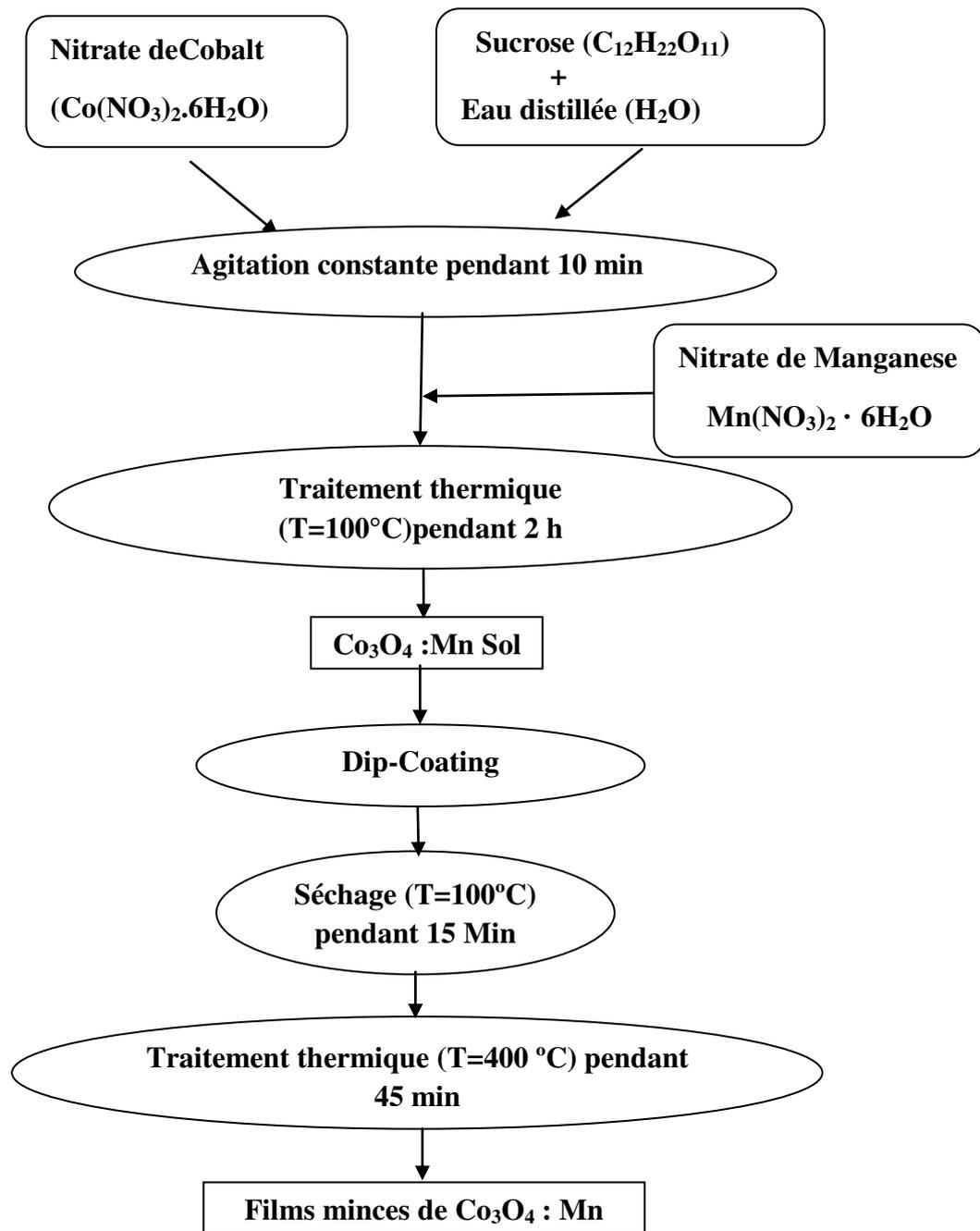


Figure III.1: Processus de réalisation de couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé au nickel.

### III.2.1.2 Protocole 02



**Figure III.2:** Processus de réalisation de couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé au manganèse.

### III.2.2 Dispositif expérimental de (dip-coating)

Le dépôt des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à été effectué à l'aide du dispositif trempage - retrait représenté sur la figure III.3.



**Figure III.3:** Dispositif expérimental de trempage-tirage (dip-coating).

Le processus de tirage est un facteur très important dictant les caractéristiques de la couche. Le control de l'environnement entourant l'échantillon doit être nécessaire pour éviter les échanges qui se produisent entre la phase liquide et l'atmosphère. Le travail a été effectué dans une salle propre, et les paramètres environnants étaient fixés, à l'exception du taux d'humidité relatif qui joue un rôle important dans la réaction d'hydrolyse. Pour concrétiser ces conditions, on a installé une chambre hermétique en plexiglas pour contrôler l'atmosphère et pour empêcher n'importe quel effet indésirable de convection d'air autour du film pendant la phase de retrait de l'échantillon de la solution, Le pourcentage d'humidité a été mesuré dans la chambre avec un hygromètre qui varie entre 0 et 100% selon le climat.

L'opération « dip-coating » est effectuée sur des plaques en pyrex avec un taux d'humidité relative de 40%. Les conditions optimales de dépôt sont listées dans le tableau III.3

<b>Paramètres du dip-coating</b>	<b>Valeurs optimisées</b>
Concentration du précurseur	0.1M
Volume de précurseur	30 ml
Solvant	Acide citrique ou sucrose
Humidité relative	40%
Vitesse de tirage	50mm/min

**Tableau III.3** : Les conditions optimales de dépôt

Les plaques de pyrex sont plongées puis retirées une seule fois de la solution préparée afin d'obtenir un dépôt mono-couche, Les différentes étapes de la formation d'une couche mince sont ordonnées de la manière suivante :

- Le substrat est maintenu au-dessus du récipient contenant la solution.
- Le substrat est ensuite immergé lentement dans la solution.
- Le substrat est maintenu pendant 2 minutes pour la stabilisation de la solution. A l'aide du dispositif, on le fait remonter à une vitesse constante de 50 mm/min. Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître un film uniforme et poreux. Les films de gel d'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sont ensuite séchés à  $100^\circ\text{C}$  pendant 15 min. pour évaporer les solvants les plus volatils puis soumis à un recuit à  $400^\circ\text{C}$  pendant 45 min. pour éliminer les résidus organiques et pour la densification.

### **III.3 Techniques de caractérisation physique**

Les échantillons obtenus ont été soumis à une analyse microstructurale, optique et électrique. Dans cette partie nous présenterons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisée pour la caractérisation des films minces et la poudre de l'oxyde de cobalt.

#### **III.3.1 Diffraction des rayons X**

##### **III.3.1.1 Principes de base de la mesure - Méthode des poudres**

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases présentes dans nos échantillons par comparaison aux cartes internationales de diffraction JCPDS, de déterminer

les paramètres de maille d'un réseau cristallin et les positions atomiques ainsi que de calculer la taille moyenne des cristallites en appliquant la méthode de Scherrer. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de rayons X monochromatique produit par une anticathode de cuivre de longueur d'onde  $1.5418 \text{ \AA}$ , et à enregistrer l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace, L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite, diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Le principe sur lequel repose la diffraction des rayons X est la loi de Bragg [70]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

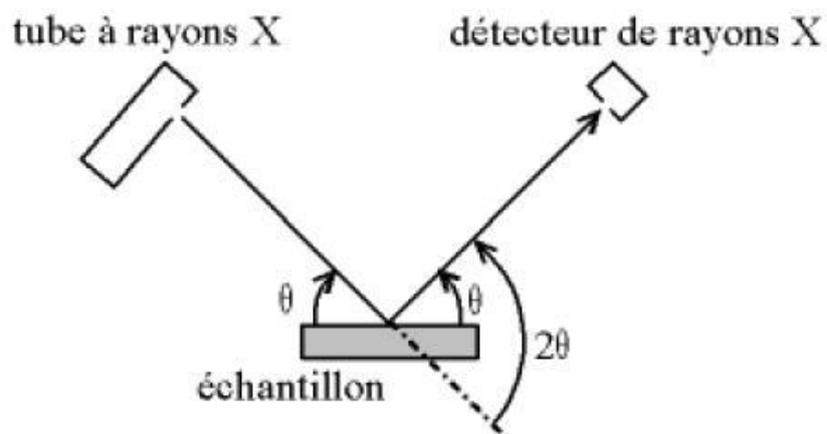
Où :

$d$  : Distance inter-réticulaire séparant deux plans de la même famille (hkl).

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement diffracté.

$n$  : Nombre entier.

Les directions des faisceaux diffractés dépendent directement des dimensions du réseau cristallin. Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique, car les positions des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée par son "empreinte" caractéristique. L'identification des phases est relativement simple dans le cas d'une seule phase. L'échantillon est une poudre homogène isotrope, ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux, on parle en fait de «méthode des poudres». Il est préférable pour l'obtention d'un diagramme significatif d'utiliser la méthode à focalisation de Bragg Brentano. Cette méthode consiste à présenter l'échantillon comme une plaquette, cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan. Dans la configuration dite « $\theta$ - $\theta$ » ("thêta-thêta"), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur.



**Figure III.4 :** Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

On peut améliorer la continuité des raies en faisant tourner les échantillons, de façon à présenter successivement en position de réflexion les divers cristaux composant la poudre [71]. Le diffractomètre utilisé est de type Rigaku miniflex 600 X-ray du laboratoire de synthèse et catalyse à l'Université de Tiaret. Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- La source de rayons X est produite par une anticathode de cuivre.
- La radiation  $\text{CuK}\alpha$  est séparée au moyen d'un monochromateur de germanium ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).
- Les diffractogrammes des échantillons, sont enregistrés sur un domaine angulaire allant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  avec un pas de  $0.008^\circ$  à  $0.02^\circ$ .
- L'identification des phases existantes (dépouillement des diffractogrammes) est effectuée en comparant les pics de diffraction à ceux de JCPDS.



**Figure III.5:** Diffractomètre Rigaku miniflex 600 X-ray.

### **III.3.2 Spectroscopie UV-Visible**

La spectroscopie UV -Visible démontre la qualité optique des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopées et non dopées ainsi que leurs épaisseurs, elle est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. Le principe de fonctionnement de spectroscopie UV -Visible repose sur la quantification des rayonnements électromagnétiques de la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm). Dans cette gamme spectral, la matière absorbe les rayonnements lumineux et il résulte une transition électronique depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Le changement de couleur de la lumière transmise et réfléchié est causé par les transitions électroniques. La lumière transmise et réfléchié sera modulé en intensité par le phénomène d'interférence et qui lié aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air.

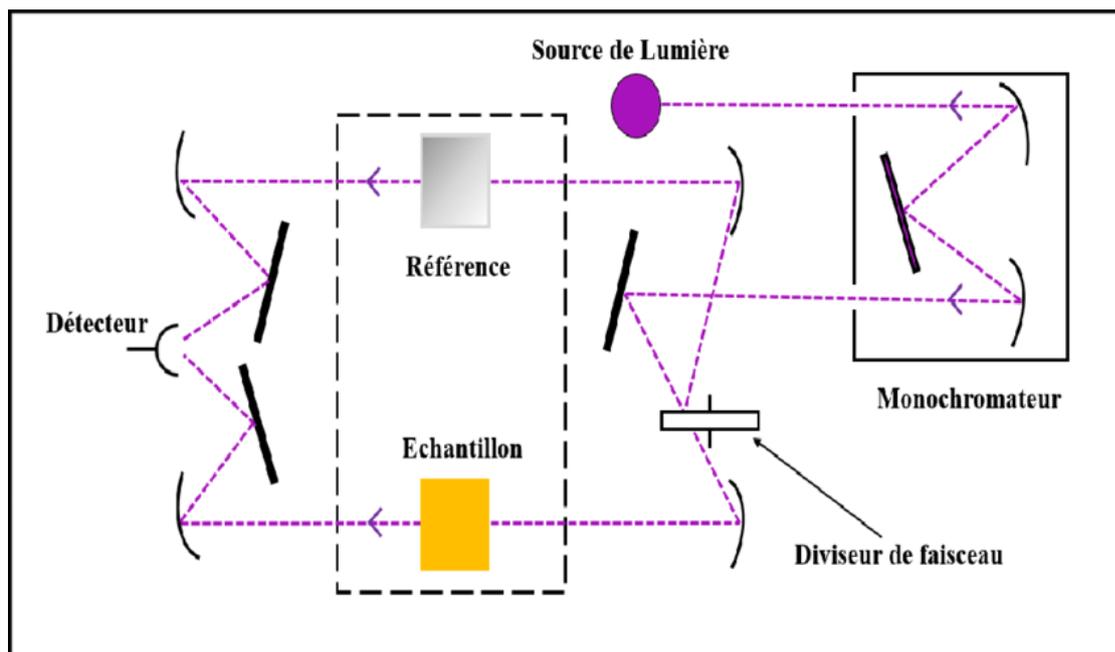
L'amplitude et la position des franges d'interférences résultantes étant caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces analysées. La courbe de transmission permet la détermination de plusieurs grandeurs optiques tels que le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'indice de réfraction, la porosité ainsi que l'épaisseur de la couche.

Dans le présent travail, les spectres UV-Visible de nos échantillons sont obtenue à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC) au sein du Laboratoire de Génie physique, présenté sur le schéma de la figure III-6 dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure III-7.



**Figure III.6** : Spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU(UV 1650 PC).

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance  $T(\%)$ , est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [72].



**Figure III.7** : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

### III.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour caractériser chimiquement les liaisons moléculaires présentes dans nos échantillons, est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Cette absorption est liée directement aux forces de liaison entre les noyaux atomiques. Les ondes électromagnétiques du domaine infrarouge que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans l'échantillon. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors, de remonter à la structure des molécules.

En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau.

Dans le présent travail, les spectres FTIR de nos échantillons ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre infrarouge Alpha Bruker appartenant au laboratoire de Génie Physique à l'université Ibn khaldoun de Tiaret, dont la gamme spectrale est située entre  $[4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}]$ .

### III.3.4 Spectroscopie d'impédance complexe

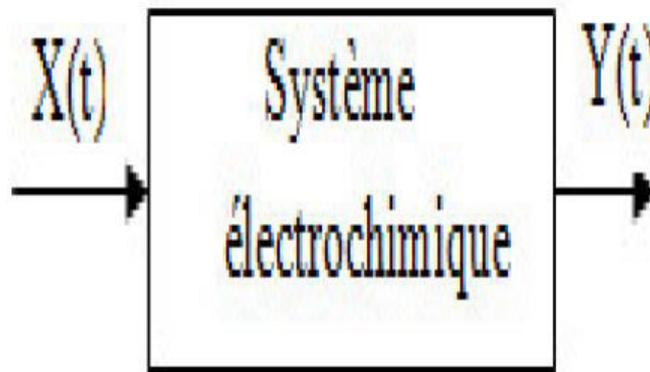
La mesure des propriétés électriques des matériaux nécessite une technique puissante pour exploiter le comportement électrique de tous les systèmes électrochimiques, à cet effet, nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance (SI). Cette technique permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global (résistance de transfert de charge, capacité de double couche)[73].

Les spectres de la spectroscopie d'impédance complexe de nos films, ont été obtenus grâce à l'utilisation d'un appareil de type Agilent 4285A LCRMETER présenté sur la figure III.8.



**Figure III.8 :** Impédance-mètre AGILENT 4285A.

La spectroscopie d'impédance complexe, est basée sur la mesure d'une fonction de transfert produite par une perturbation extérieure du système électrochimique étudié [74]. On peut considérer que notre système électrochimique, est une boîte noire qui réagit en émettant un signal  $Y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $X(t)$ . Le signal d'entrée et le signal de sortie sont alors reliés par une fonction de transfert  $H(\omega)$ .



**Figure III.9:**Schéma d'une fonction de transfert.

Cette technique consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension appliquée, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les différents types de réponses permettent de séparer les processus élémentaires, le signal appliqué est donc de la forme  $X(t) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système  $Y(t) = B \sin(\omega t + \phi)$  avec une fréquence  $f$  et une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage  $\phi$ . L'impédance électrochimique est définie comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport  $Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$ .

$\Delta E(\omega)$  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:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{-i\phi\omega}$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) = |Z|\cos\phi + j|Z|\sin\phi$$

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

$\phi$  : Déphasage.

$Z_r$  : Partie réelle.

$Z_j$  : Partie imaginaire.

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

$$|Z| = \sqrt{(Z_r^2 + Z_j^2)}$$

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

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r}$$

Il est possible de définir une autre grandeur  $Y$  appelée l'admittance ou :  $Y = \frac{1}{Z}$

Il existe deux représentations qui permettent de décrire la variation de la fonction de transfert en fonction de la fréquence imposée [75-76].

#### III.3.4.1 Représentation de Nyquist :

Elle consiste à porter sur un repère orthonormé, la partie imaginaire de l'impédance  $Z''(\omega)$  en fonction de la partie réelle de l'impédance  $Z'(\omega)$ . Cette représentation offre la possibilité de déduire :

1. La résistance de l'électrolyte  $R_e$  ou chute ohmique (domaine haute fréquence).
2. La résistance de transfert de charge  $R_t$  (domaines basse fréquence).
3. La capacité  $C = \frac{1}{2} \pi f_{max} R_t$

#### III.3.4.2 Représentation de Bode

Dans le plan de Bode, on peut observer deux graphiques où les variations du logarithme décimal du module de  $Z$  et le déphasage sont tracées en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes, mais restent complémentaires [76]. La représentation de Bode est utilisée 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 électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les étapes essentielles et les protocoles expérimentaux qui nous ont permis la synthèse des couches minces de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopé au nickel et au manganèse par voie sol gel.

Nous avons également passé en revue, les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail pour analyser les propriétés structurales, optiques, vibrationnels et électriques nos échantillons.

Le chapitre IV présente les résultats obtenus dans ce travail, ils seront discuté et comparé à ceux existant dans la littérature.

### **Bibliographie du Chapitre III**

[67] Abdelmalek, K. *Développement de surfaces à base de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) par spray pyrolyse pour une application aux cellules solaires* (Doctoral dissertation, Université Ibn Khaldoun de Tiaret).(2016).

[68] Tsunashima, A., Yoshimizu, H., Kodaira, K., Shimada, S., & Matsushita, T. Preparation and properties of antimony-doped SnO<sub>2</sub> films by thermal decomposition of tin 2-ethylhexanoate. *Journal of materials science*, 21(8), 2731-2734. (1986).

[69] Guanghai, F., Jiafeng, D. U., Donghui, P. A. N., & Ouli, H. E. The migration of alkali ions from glass substrates coated with sol-gel barrier films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 112(1-3), 454-457. (1989).

[70] Scherer, G. W. Theory of drying. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1), 3-14.(1990).

[71] Gravereau, P. *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres* (Doctoral dissertation, Sciences Chimiques).(2011).

[72] Zoltowski, P. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443(1), 149-154. (1998).

[73] Zalouk, D. *Elaboration et caractérisation électronique et électrochimique des oxydes formés thermiquement sur quelques matériaux passivables (Titane, Aluminium, Acier inoxydable et Cuivre)* (Doctoral dissertation). (2010).

[74] Sadli, I. Modélisation par Impédance d'une Pile à Combustible PEM pour Utilisation en Electronique de Puissance'. *National Polytechnic Institute of Lorraine (INPL)*. (2006).

[75] Zoli, M. T. Meyer-Arendt JR Introduction to Classical and Modern Optics(1973)..

[76] Broll, N. (1996). *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Ed. Techniques Ingénieur.

## ***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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé Ni et Mn, la méthode sol-gel a été choisie. Dans ce chapitre, les objectifs sont d'analyser les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de cobalt et voir l'effet de dopage par le nickel et le manganèse sur les propriétés structurales, optiques et électriques du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Dans ce dernier chapitre, nous procédons à une étude d'optimisation de nos films minces à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopées au nickel et au manganèse. 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 électriques.

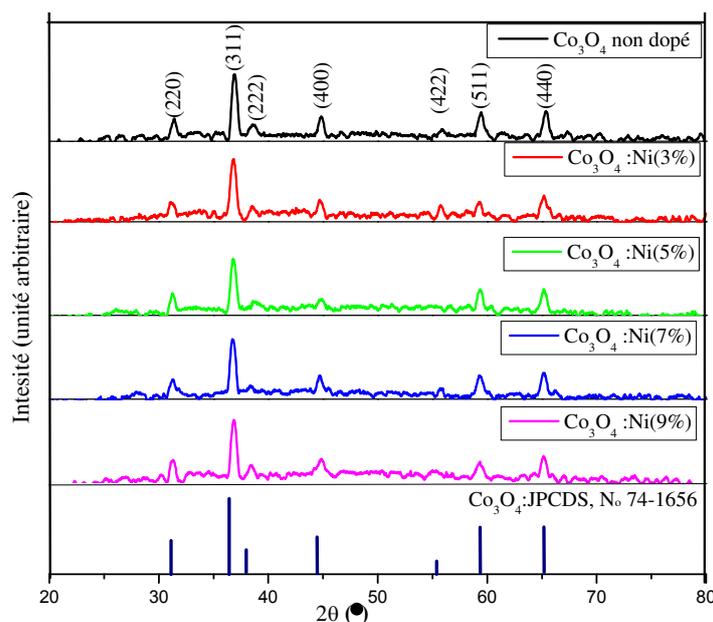
L'objectif de notre travail de thèse de c'est d'analyser les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de cobalt dopé par des métaux de transition

## IV.1. $\text{Co}_3\text{O}_4$ : Ni

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

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

Les analyses de diffraction des rayons (X) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Rigakuminiflex 600 au sein du Laboratoire de synthèse et catalyse à l'Université Ibn Khaldoune Tiaret. Le balayage a été fait pas à pas entre  $20^\circ$  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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés au nickel recuites à  $400^\circ\text{C}$ .

La figure IV. 1 montre les diffractogrammes des poudres de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopée et dopées nickel après calcination dans un four à moufle à  $400^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. Toutes les poudres obtenues montrent que de multiples pics de diffraction coïncident bien avec la structure de type spinelle cubique (groupe spatial  $\text{Fd}3\text{m}$ ). La présence de pics de réflexion associés aux plans (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440) à  $2\theta = 31,27^\circ$ ,  $36,88^\circ$ ,

38,62 ° 44,81 °, 55,75°, 59,45° et 65,38° respectivement, sachant que (311) comme orientation préférentielle. Aucune phase parasite des amas de nickel, oxydes de nickel NiO, NiCo ou NiCoO<sub>3</sub> des phases d'oxyde n'a été observée dans la limite de détection de l'appareil, ce qui indique une grande pureté des échantillons. Ces résultats ont déjà été confirmés par plusieurs auteurs[77-78]. La phase cristalline de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopé Ni est identique à la phase de spinelle Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Lorsque les atomes Ni sont introduits dans la matrice, ils peuvent occuper soit des sites substitutionnels, soit des sites interstitiels du le réseau.

#### IV.1.1.1. Calcul de la taille des grains

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherrer [79] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

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.

- **Calcul de la taille des grains pour Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non dopé :**

$$2\theta = 36.88^\circ \Rightarrow \theta = 18.44^\circ$$

La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de l'échantillon Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non dopé est

$$\beta = 0.30^\circ = 5.23 * 10^{-3} \text{ rd}$$

Application numérique :

$$D = \frac{0.9 * 1.5406}{(5.23 * 10^{-3}) \cos 18.44}$$

On trouve :  $D = 279 \text{ \AA}$

Le tableau IV.1 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 Ni. On a trouvé que la taille des cristallites des échantillons était

de l'ordre de 214 - 279 Å, et que le paramètre de maille spinelle varie dans un intervalle compris entre 8.075 et 8.095 Å.

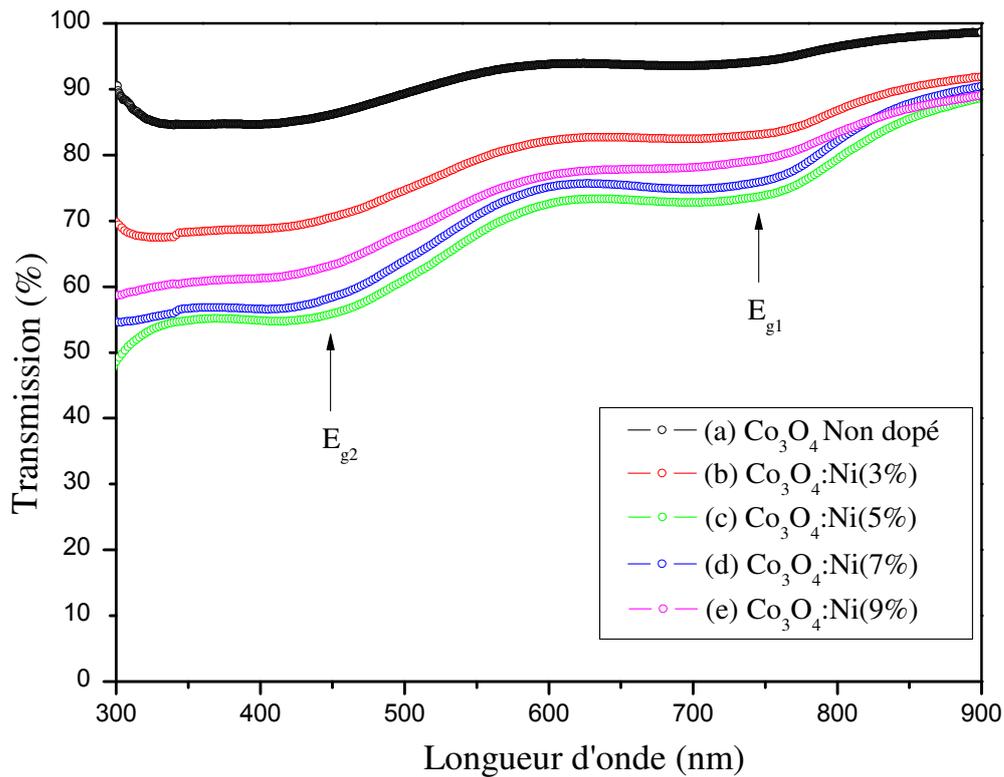
Echantillon	(hkl)	2θ	Groupe d'Espace	Distance entre plans réticulaires d (Å)	Paramètre de maille a (Å)	Largeur à mi-hauteur (°)	Taille des grains D (Å)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> non dopé	(311)	36.88	Fd3m	2.435	8.075	0.30	279
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :Ni (3%)	(311)	36.80	Fd3m	2.440	8.095	0.34	260
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :Ni (5%)	(311)	36.84	Fd3m	2.437	8.082	0.40	220
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :Ni (7%)	(311)	36.78	Fd3m	2.441	8.095	0.40	222
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :Ni (9%)	(311)	36.83	Fd3m	2.438	8.085	0.41	214

**Tableau IV.1:** Propriétés structurales de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur et dopés Ni.

#### IV.1.2. Propriétés optiques

L'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non dopé et dopés au Ni ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 900 nm. La figure IV. 2 montre les spectres de transmission optique des couches minces de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non dopée et dopées au nickel.

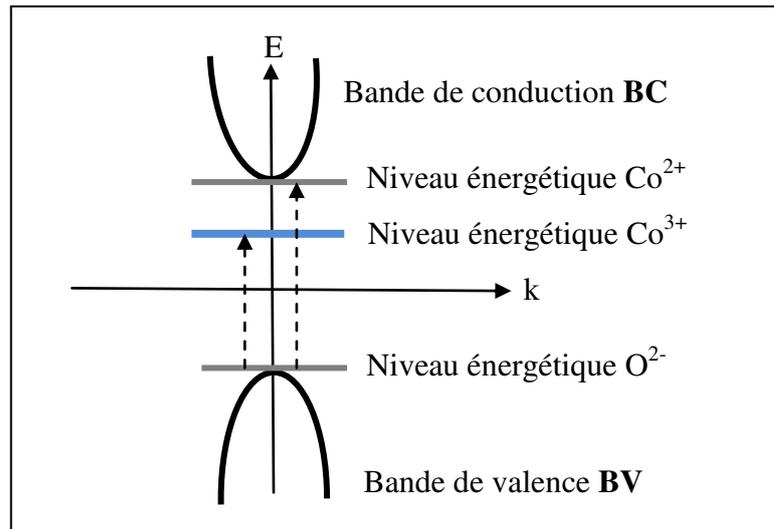


**Figure IV.2:** Spectres de transmittance des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés Ni.

L'allure générale des spectres est la même, tous les spectres obtenus manifestent la présence de deux bords d'absorption nets dans la région visible qui sont attribués à l'existence de transfert de charge ligand-métal(LMCT) à savoir  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ceci indique la présence de deux énergies de bande interdite, en accord avec la littérature[80].

La figure IV.2, montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible ( $T \sim 85\%$  pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et entre  $60\%$  et  $75\%$  pour tous les échantillons dopés), attribuée à une meilleure homogénéité structurale. Il est bien connu que l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}^{2+}[\text{Co}^{3+}]_2\text{O}_4$ ) a une structure cristalline spinelle normale, sachant que les ions  $\text{Co}^{2+}$  occupent les sites tétraédriques, tandis que les ions  $\text{Co}^{3+}$  occupent les sites octaédriques[81]. Puisque les états p des ions  $\text{O}^{2-}$  sont proches des d états des ions  $\text{Co}^{3+}$ , les électrons peuvent facilement subir une transition. Aux basses températures, le pic donne un doublet correspondant à  $p(\text{O}^{2-}) \rightarrow (\text{Co}^{3+})$  et  $p(\text{O}^{2-}) \rightarrow t_2(\text{Co}^{2+})$  par exemple. L'énergie double de la bande interdite des films minces  $\text{Co}_3\text{O}_4$  peut être due à la dégénérescence de la bande de valence, car à basse température l'orbitale d se sépare et donne un doublet correspondant à  $p(\text{O}^{2-}) \rightarrow (\text{Co}^{3+})$  et  $p(\text{O}^{2-}) \rightarrow t_2(\text{Co}^{2+})$ . La bande interdite supérieure doit être associée au transfert de charge

$O^{2-} \rightarrow Co^{2+}$  (excitation de la bande de conduction) et la bande interdite inférieure au transfert de charge  $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$  (avec le niveau de  $Co^{3+}$  situé sous la bande de conduction) [82-83]. Jacques Pankove [84], suggèrent que l'énergie double de la bande interdite pour les couches minces de  $Co_3O_4$  pourrait être due à la dégénérescence de la bande de valence. Une représentation schématique de la structure de bande de  $Co_3O_4$  est représentée sur la figure IV.3.



**Figure IV.3:** Représentation schématique de la structure de bande de  $Co_3O_4$ .

#### IV.1.2.1. Détermination du gap optique des films de $Co_3O_4 :Ni$

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.

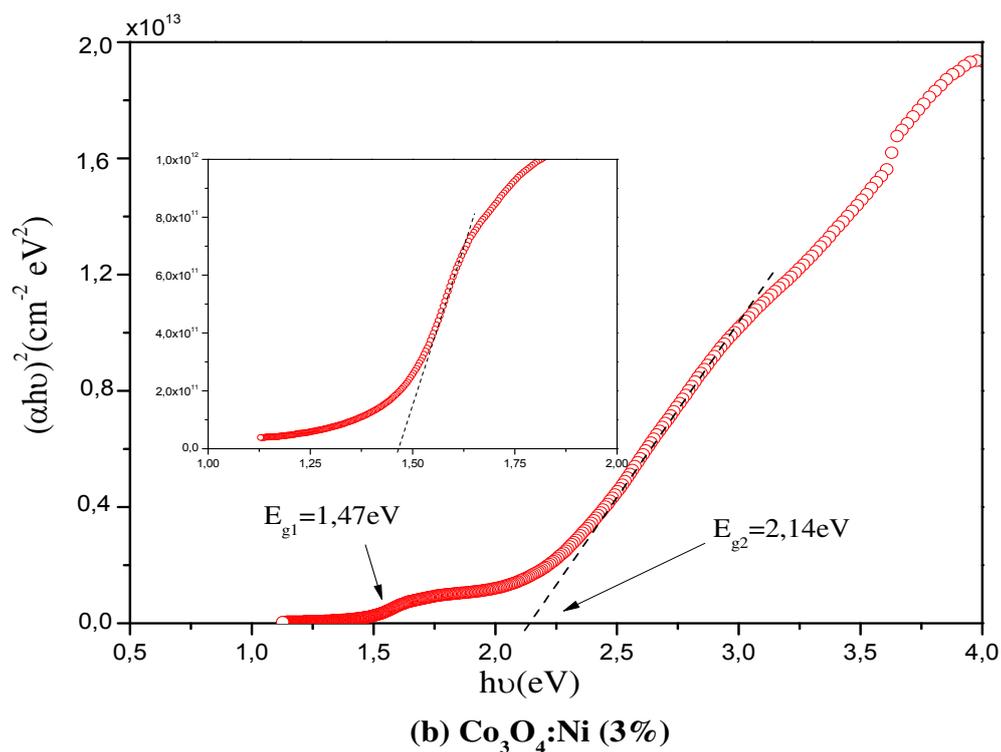
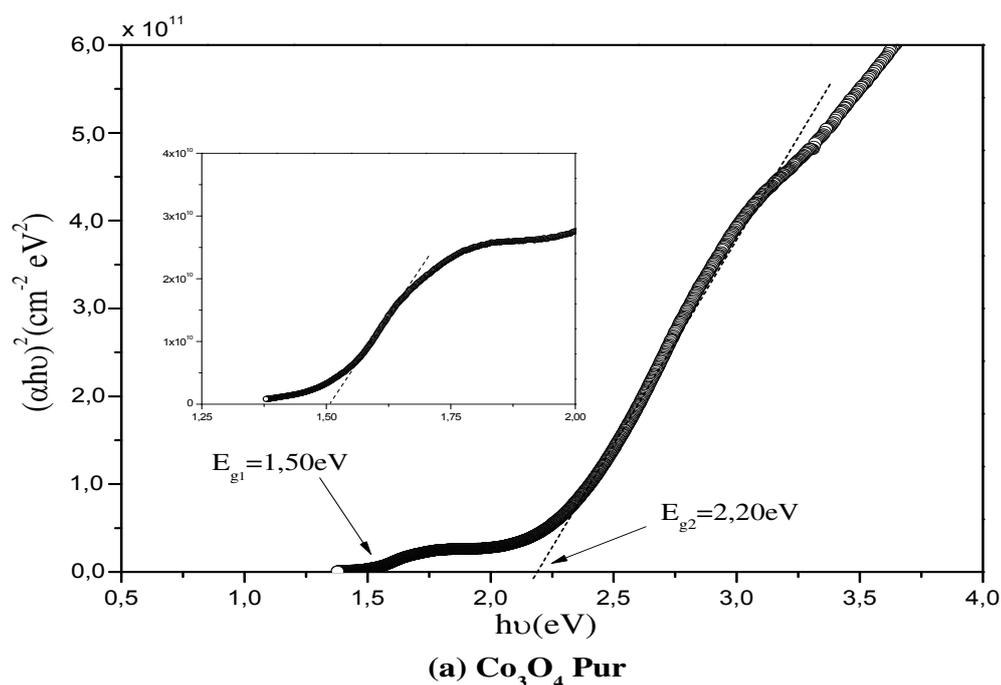
La transition d'un électron excité de la bande de valence vers la bande de conduction est due à l'absorption d'un photon de longueur d'onde correspondant à l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur.

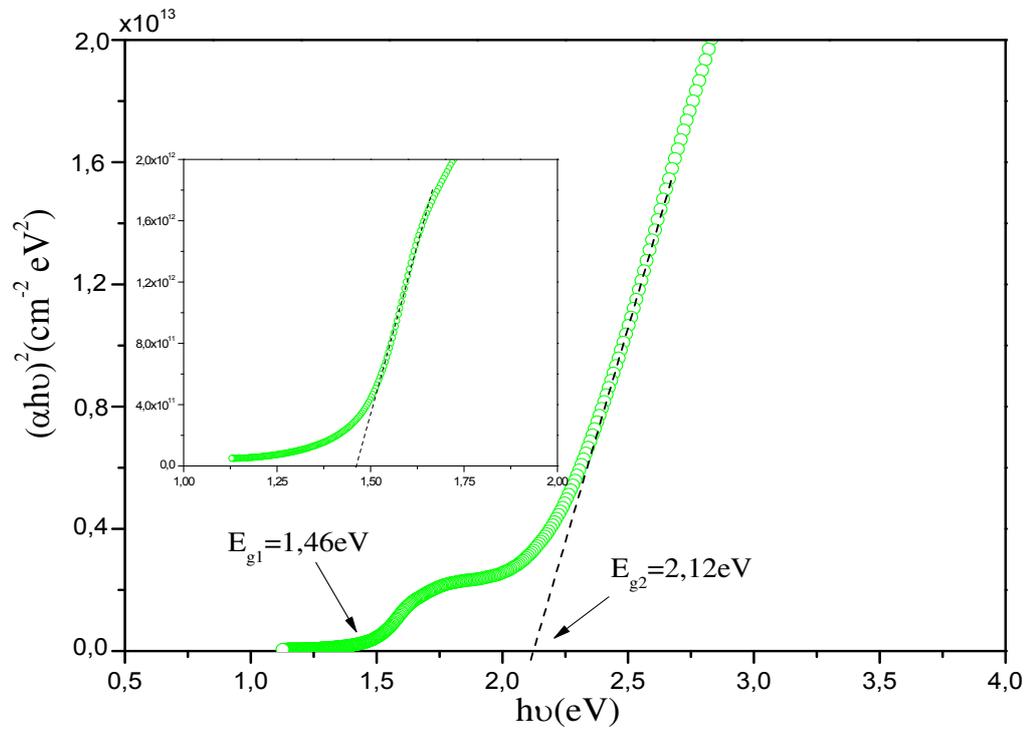
Pour des matériaux cristallins, la variation du coefficient d'absorption par rapport à l'énergie des photons  $h\nu$  pour la transition bande-à-bande directe [85] a la forme de :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

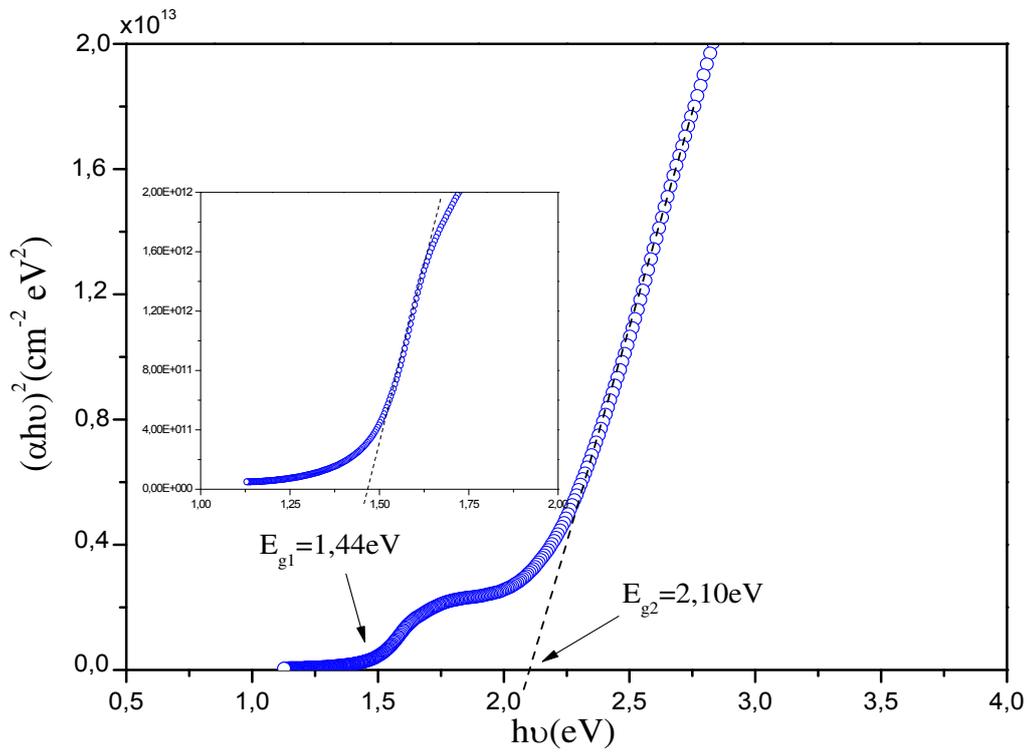
Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{1}{T} \right\}$ ,  $A$  est une constante dépendant du matériau considéré.

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  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  [86 -87].

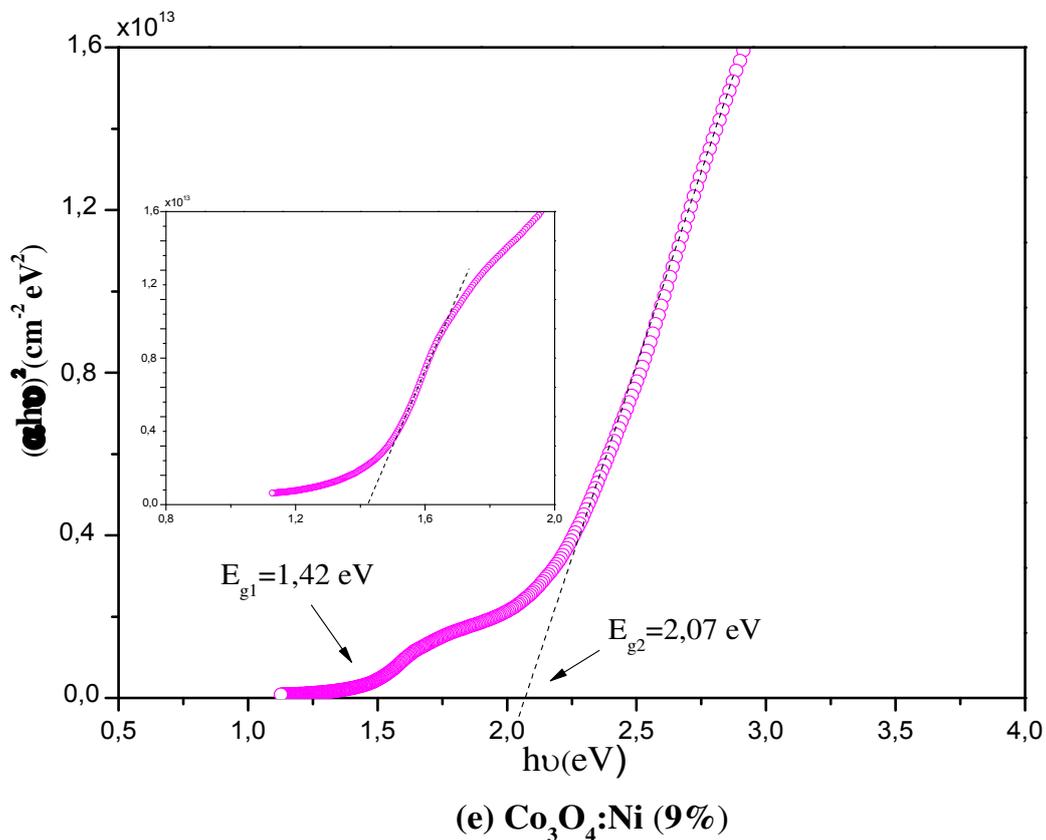




(c)  $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Ni}$  (5%)

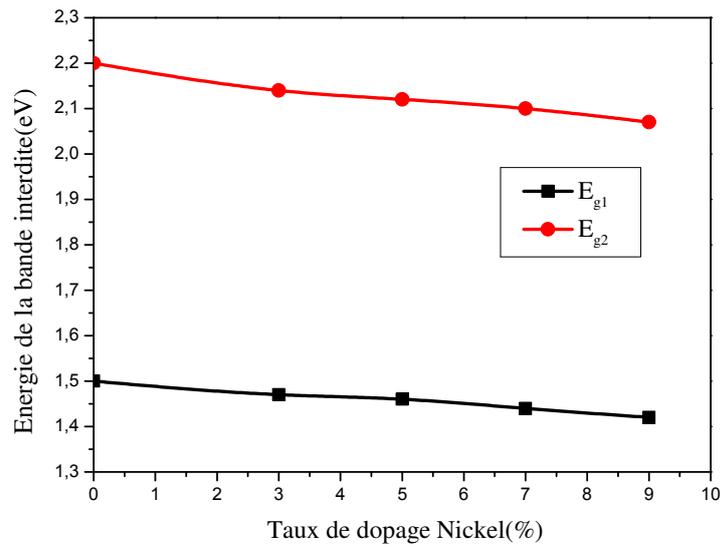


(d)  $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Ni}$  (7%)



**Figure IV.4 :** Courbes de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction à  $h\nu$  des films Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur et dopés Ni pour différents taux de dopage.

L'oxyde de cobalt dopé au Ni à différents taux montre une légère diminution de la bande interdite comparée au Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur avec l'augmentation des taux de dopage. L'énergie de la bande interdite inférieure est passée de 1.50 eV pour le Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur à 1.42 eV pour le Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopé au Ni à 9% et l'énergie de la bande interdite la plus élevée est passée de 2.20 eV pour le Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur et 2.07 eV pour le Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopé au Ni à 9%. Ce comportement peut être dû aux distorsions du réseau causées par l'introduction d'ions de nickel dans la matrice de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et à la formation de niveaux d'énergie d'impureté (niveaux d'accepteurs) dans la bande interdite. D'autre part le nickel contribue à la création de trous et augmente par son rôle le nombre de porteurs de charge (trous) qui contribuent à la conductivité, sachant que le Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est un semi-conducteur de type p. Sur la Figure IV.5, nous montrons les variations des énergies de la bande interdite en fonction du niveau de dopage.



**Figure IV.5 :** Variation de l'énergie du gap des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés Ni pour différents taux de dopage.

L'indice de réfraction est calculé par la relation de Ravindra[88]:

$$n = 4.084 - 0.68(E_g)$$

L'épaisseur du film  $d$  a été calculée à partir des données des spectres UV-visible en utilisant l'équation suivante[89]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)}$$

Où  $n$ , est l'indice de réfraction à deux maxima ou minima adjacents aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . Les résultats obtenus pour l'énergie de la bande interdite directe, l'épaisseur des films et l'indice de réfraction de nos films à différents taux de dopage sont donnés dans le tableau IV.2.

Echantillon	E <sub>g1</sub> (eV)	E <sub>g2</sub> (eV)	Epaisseur (nm)	Indice de réfraction
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Non dopé	1.50	2.20	256.01	2.588
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Ni (3%)	1.47	2.14	301.90	2.628
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Ni (5%)	1.46	2.12	313.28	2.642
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Ni (7%)	1.44	2.10	244.93	2.656
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Ni (9%)	1.42	2.07	251.48	2.676

**TableauIV.2 :**Énergies de bande interdite, épaisseurs et indices de réfraction des films de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur et dopés nickel.

L'indice de réfraction augmente de 2.588 (pur) à 2.676 (9% Ni). Cela s'explique par la cristallisation et la densification du matériau. J.A.K. Tareen et al.[89], suggèrent que les atomes de nickel 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 [90-91].

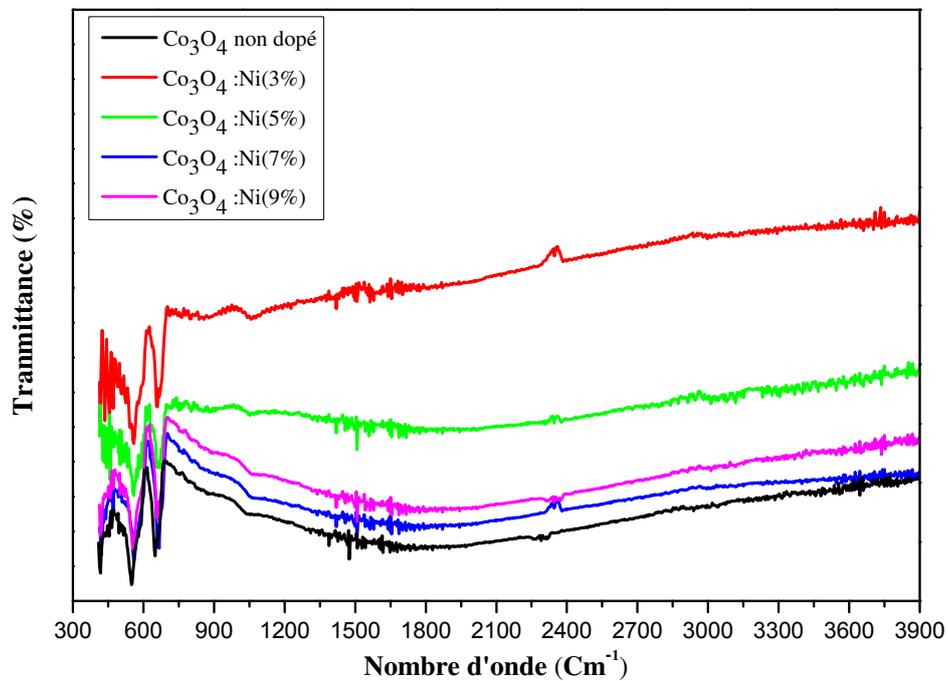
#### IV.1.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de fonctionnement consiste à irradier une molécule par une onde électromagnétique dans le domaine IR. Il y aura absorption de l'énergie incidente, cette absorption est un phénomène d'interaction lumière-matière. L'absorption d'une onde de fréquence  $\nu$  fait passer la molécule d'un état d'énergie  $E_1$  à un état d'énergie supérieure  $E_2$  telle que la condition de Bohr soit satisfaite :

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

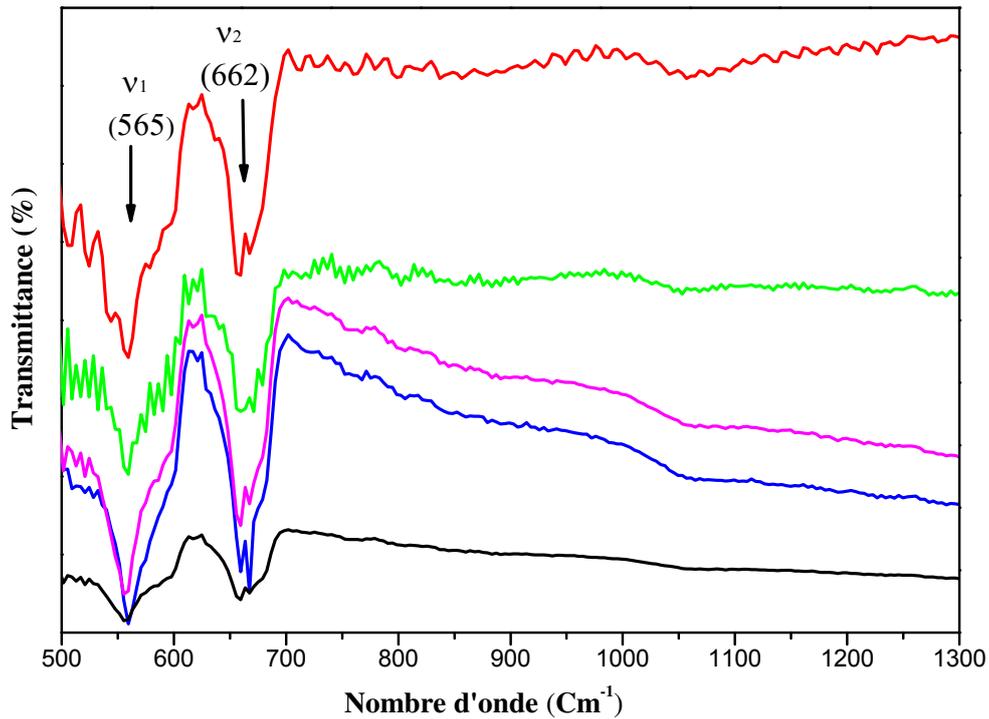
Les différents états d'énergie d'une molécule sont électroniques, vibrationnels et rotationnels. L'absorption infrarouge correspond à des changements énergétiques affectant les états de vibration ou de rotation des liaisons entre atomes. Chaque bande du spectre correspond alors à un mode de vibration de la molécule.

La Figure IV.6 montre les spectres de transmission FTIR des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés au Ni à différents taux de dopage (3%, 5%, 7% et 9%), déposés par dip-coating sur des substrats de silicium et calcinés à  $400^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.6 :** Spectres infrarouges de films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés au nickel pour différents taux de dopage.

La figure IV.7 représente un zoom des spectres infrarouge des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés nickel pour différents taux de dopage.



**Figure IV.7:** Zoom des spectres FTIR de films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés au Ni pour différents taux de dopage.

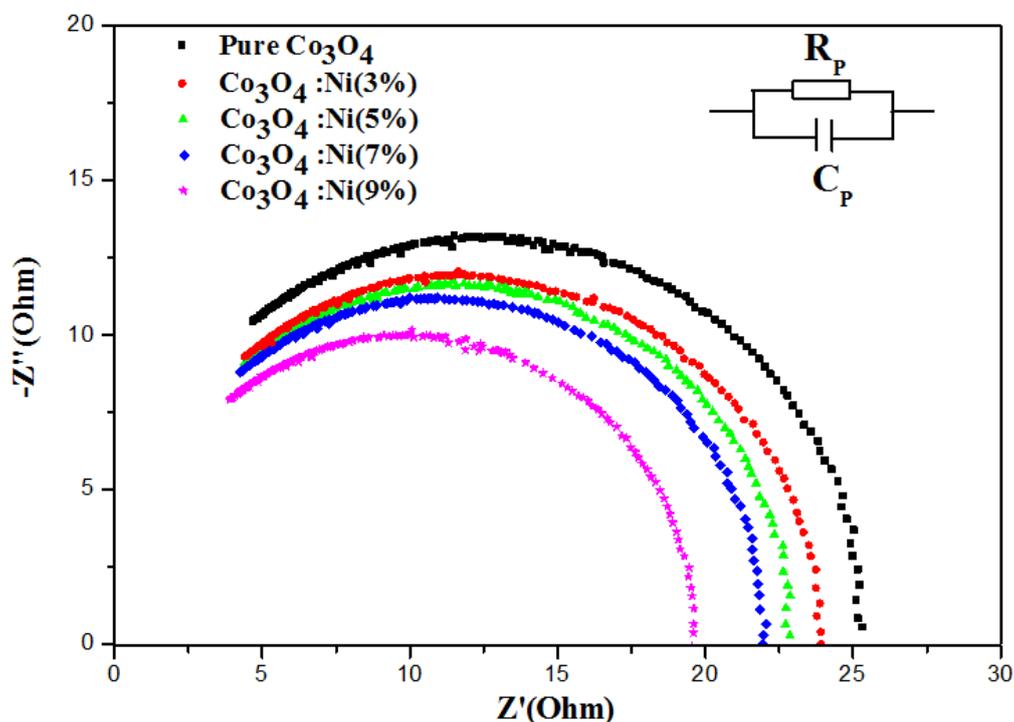
Dans la région étudiée  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , tous les spectres obtenus ont deux bandes d'absorption  $\nu_1$ ,  $\nu_2$   $565\text{ cm}^{-1}$  et  $662\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées à la vibration d'étirement de la liaison métal-oxygène (Co-O ou Ni-O) dans l'oxyde de spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec (groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$ ). La deuxième bande  $\nu_2$  ( $662\text{ cm}^{-1}$ ) correspond à la vibration  $\text{ABO}_3$ , où A désigne les ions  $\text{Co}^{2+}$  dans le site tétraédrique. Le pic  $\nu_4$  à ( $2350\text{ cm}^{-1}$ ), est dû au substrat du silicium. Les valeurs expérimentales des bandes d'absorption ont été collectées à partir de différentes sources [92-93-94-95]. Ces observations sont en bon accord avec les résultats de la diffraction des rayons X.

#### IV.1.4. Propriétés électriques

##### IV.1.4.1. 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 [96]. 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)[97-98-99]. 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 ( $\nu_{el} \ll \nu_{gb} \ll \nu_b$ ) [100]. 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.8 est la représentation de Nyquist des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés nickel, dont la fréquence varie de 75 kHz à 20 MHz à température ambiante.



**Figure IV.8:** Tracés de Nyquist des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés nickel pour différents taux de dopage.

Les processus qui se produisent dans l'électrode sont modélisés par un circuit électrique équivalent. La logique physique du système indique que les processus électriques sont connectés en parallèle. La capacité  $C_p$  des couches minces a été calculée en utilisant l'équation suivante:

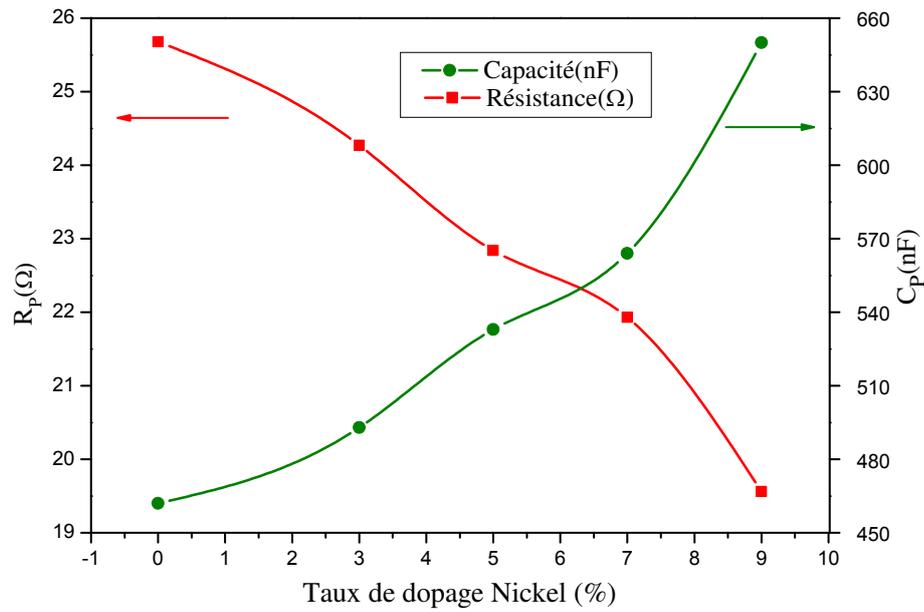
$$C_p = \frac{1}{2\pi f_{max} R_p}$$

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 en nickel est indiquée dans le tableau IV.3 et illustrée sur la Figure IV.9.

Echantillon	$f_{max}$ (MHz)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_p$ (nF)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> non dopé	13.40	25.68	462
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Ni (3%)	13.29	24.27	493
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Ni (5%)	13.07	22.84	533
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Ni (7%)	12.85	21.93	564
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Ni (9%)	12.51	19.56	650

**Tableau IV.3:** Variation de la résistance et de la capacité des couches minces Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction de taux de dopage en nickel.



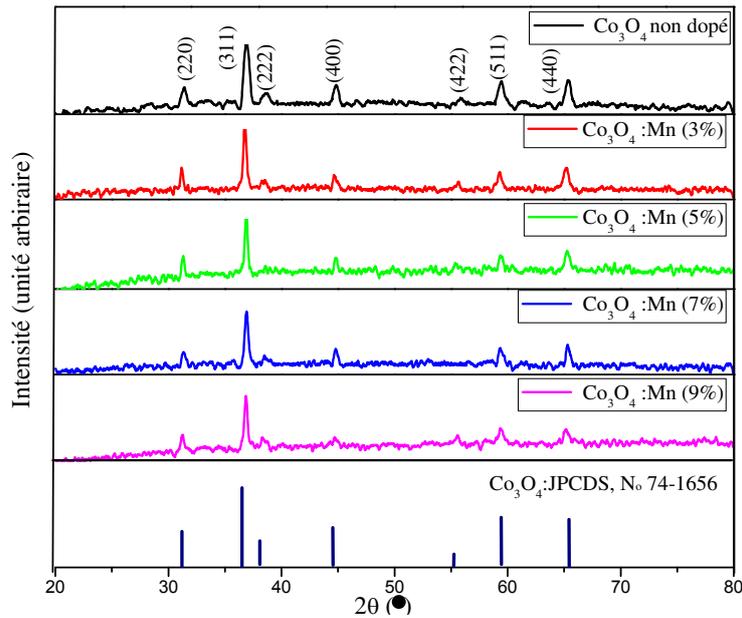
**Figure IV.9:** Variation de la capacité et de la résistance du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction du taux de dopage en Ni.

Il est clair que la résistance de l'oxyde de cobalt diminue et que la capacité augmente avec l'augmentation du niveau de dopage. Ce décalage est également dû à l'introduction d'ions nickel dans le réseau  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , qui induit une variation de la taille des particules et introduit par conséquent davantage de 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.

## IV.2. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : Mn

### IV.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La figure IV.10 montre les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non dopé et dopé manganèse. Nos échantillons ont été calcinés à 400 °C pendant 3 h.



**Figure IV.10:** Diffractogrammes des poudres de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non dopé et dopé Mn et recuites à 400°C.

En général, seule la phase spinelle cubique (groupe spatial Fd3m) est détectée, impliquant la solubilité complète des ions Mn dans le cristal cubique Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Le pic principal est (311) et le paramètre de réseau de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non dopé est  $a = 8.069 \text{ \AA}$ . Aucune autre phase parasite de manganèse n'est détectée dans tous les échantillons dopés, ce qui indique une pureté élevée des échantillons. Il est clair que l'intensité du pic de diffraction diminue avec l'augmentation des niveaux de dopage. Par conséquent, le dopage au Mn diminue la cristallinité du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les différents paramètres structuraux, tels que la taille des grains et le paramètre de réseau du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopé au Mn sont calculés à partir de l'analyse DRX. Le paramètre de maille des échantillons a été calculé à partir de la formule du système cubique de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

La Figure IV.11, montre les variations du paramètre de réseau et de la taille des grains en fonction des taux de dopage. L'augmentation du paramètre de réseau avec l'augmentation de la teneur en manganèse, correspond à la substitution d'ions  $\text{Co}^{2+}$  plus petits (0,72 Å) par de plus grands ions  $\text{Mn}^{2+}$  (0,80 Å) dans le système. La taille des grains des poudres de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopées au manganèse ont été calculées en utilisant la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic (311) de la formule de Scherrer [79], sachant que la largeur augmente lorsque la taille des particules diminue:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

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.

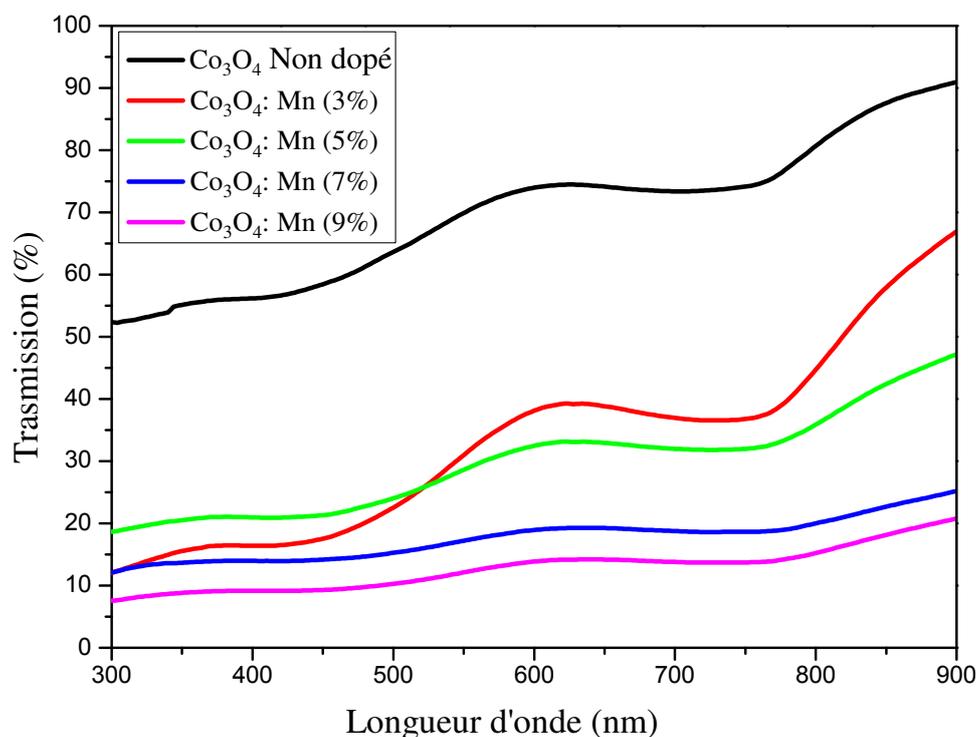
Les valeurs obtenues sont comprises dans l'intervalle 243-365Å. La variation de la taille des cristallites peut être due à la substitution des ions  $\text{Co}^{2+}$  par les ions  $\text{Mn}^{2+}$  et à la formation de polycristallins nanostructurés de  $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Mn}$ . Le tableau suivant montre les paramètres structuraux de  $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Mn}$

Echantillon	(hkl)	2 $\theta$	Groupe d'Espace	Distance entre plans réticulaires d (Å)	Paramètres de maille a (Å)	Largeur à mi-hauteur (°)	Taille de grains D (Å)
$\text{Co}_3\text{O}_4$ non dopé	(311)	36.90	Fd3m	2.433	8.069	0.60	243
$\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Mn}$ 3%	(311)	36.87	Fd3m	2.438	8.089	0.45	325
$\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Mn}$ 5%	(311)	36.80	Fd3m	2.442	8.099	0.45	311
$\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Mn}$ 7%	(311)	36.79	Fd3m	2.443	8.102	0.45	324
$\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Mn}$ 9%	(311)	36.76	Fd3m	2.444	8.109	0.40	365

**Tableau IV.4 :** Propriétés structurales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés Mn.

## IV.2.2. Propriétés optiques

Dans cette partie, les spectres UV-Visible des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopés Mn ont été enregistrés dans la gamme de longueur d'onde allant de 300 à 900 nm. La figure IV.11 montre les spectres de transmission optique de  $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Mn}$ .

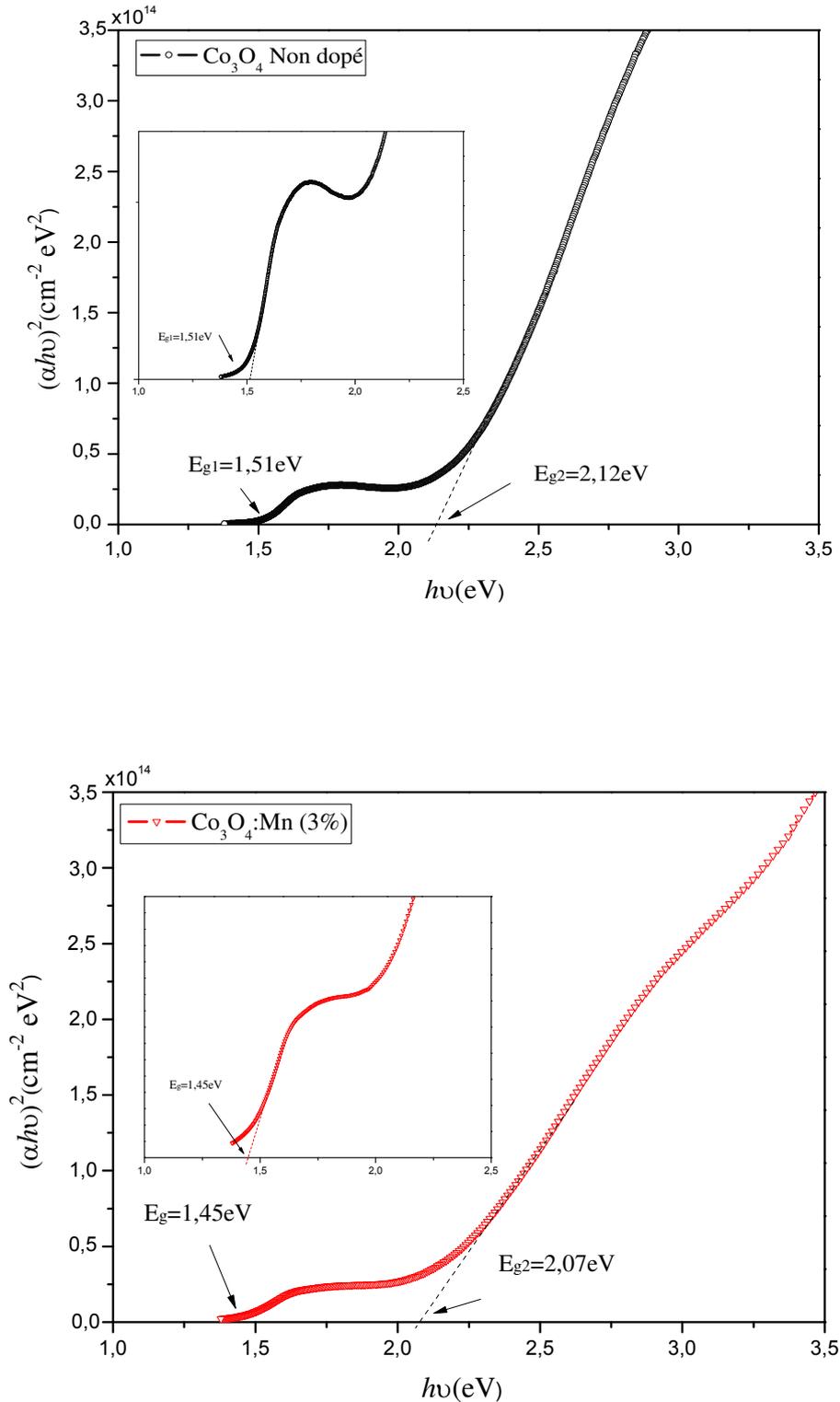


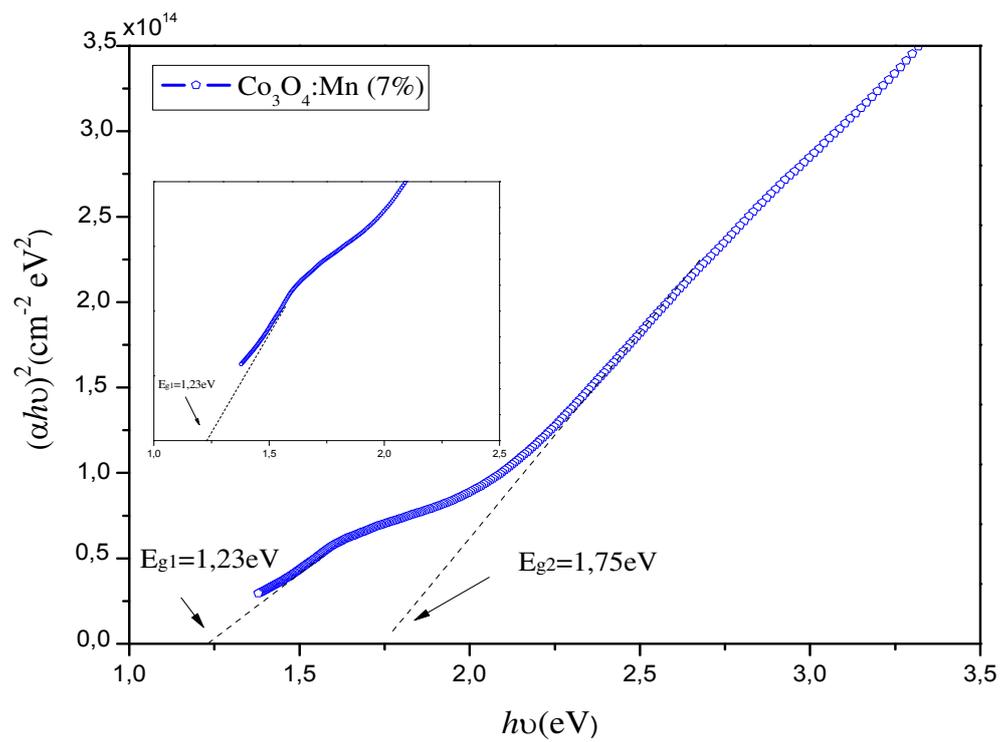
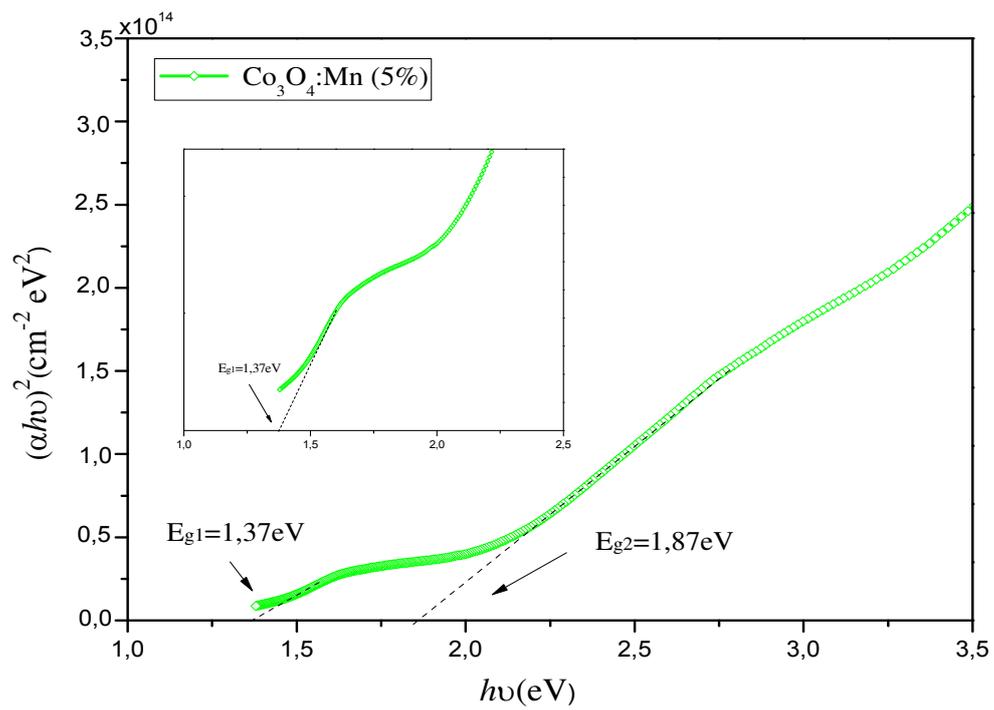
**Figure IV.11** : Spectres de transmission des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés manganèse.

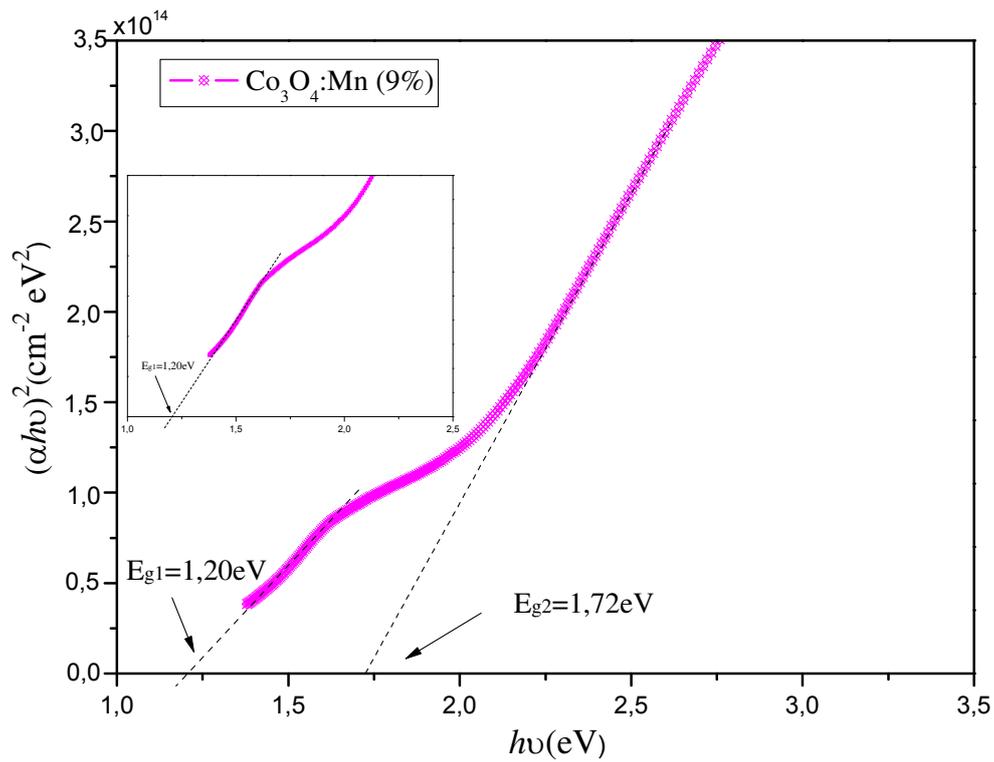
Tous les spectres obtenus manifestent la présence de deux fronts d'absorption prononcés dans la région visible. Le premier, tel que rapporté dans de nombreuses recherches, est associé au processus de transfert de charge  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{Co}^{2+}$ , tandis que l'autre est observée à une gamme de longueurs d'onde de 500 à 600 nm, qui est due au transfert de charge  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{Co}^{3+}$ . Cela indique la présence de deux énergies de bande interdite. Il est évident que la transmittance diminue progressivement tout en augmentant la teneur en Mn.

#### IV.2.2.1. Détermination du gap optique des films $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Mn}$

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.12) et en extrapolant la courbe jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$

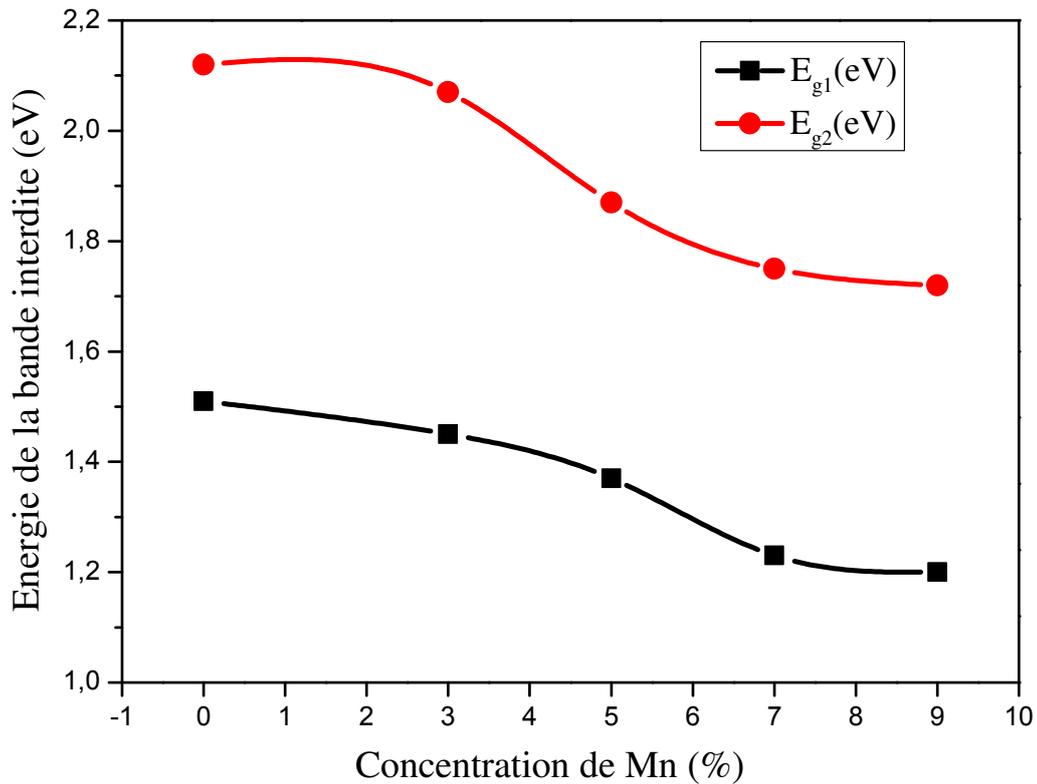






**Figure IV.12 :** Courbes de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés Mn pour différents taux de dopage.

Il apparaît que l'énergie de la bande interdite diminue avec l'augmentation de la concentration en Mn, comme le montre la figure IV.13. À partir de ces résultats, on peut estimer que le décalage des énergies de la bande interdite de nos échantillons est probablement dû à des effets individuels ou combinés, tels que le confinement quantique, la taille des cristallites, les impuretés chargées aux joints de grains et le désordre structural.



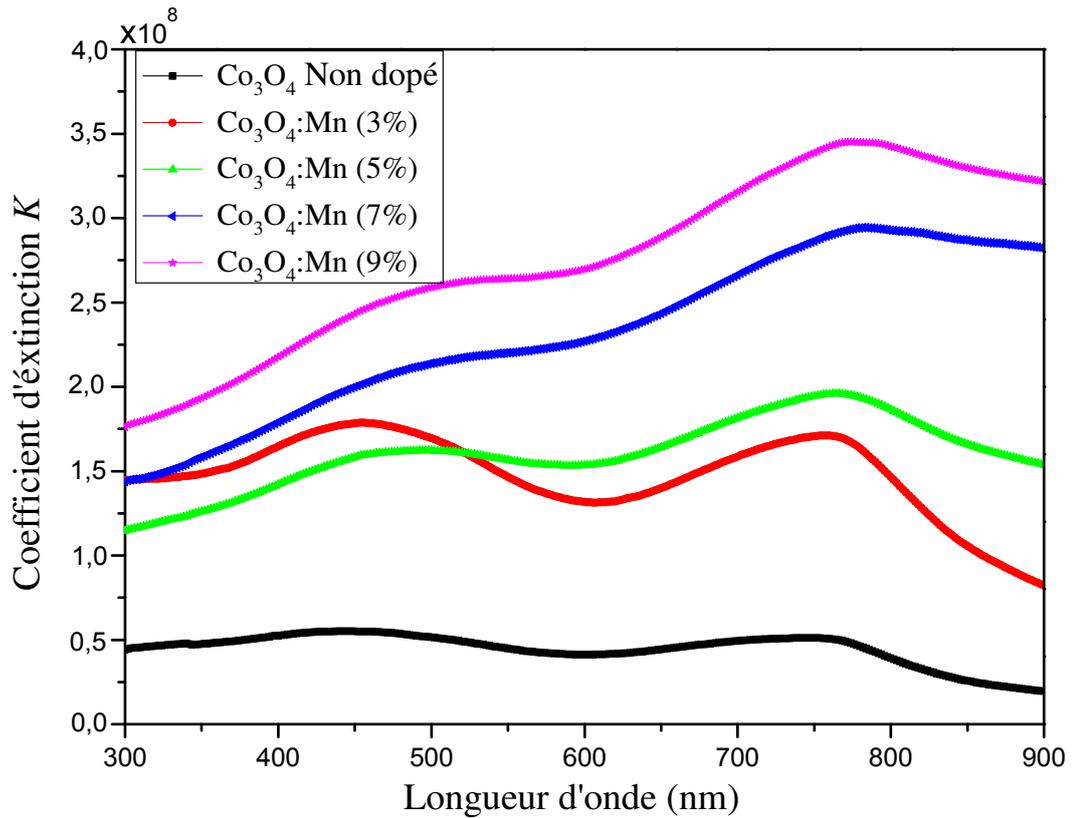
**Figure IV.13 :** Energie de la bande interdite en fonction de la concentration en Mn des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Le coefficient d'extinction ( $k$ ) du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé manganèse a été calculé selon la relation suivante [101] :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption.

Les spectres de coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde incidente ( $\lambda$ ) sont présentés sur la Figure IV.14. L'augmentation de  $k$  dans deux régions de longueur d'onde [300-450 nm] et [600-770 nm] est attribuée à l'absorption qui correspond aux transitions  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  respectivement.



**Figure IV.14:** Courbes du coefficient d'extinction des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopée et dopées manganèse.

L'indice de réfraction est calculé par la relation de Ravindra[88]:

$$n = 4.084 - 0.68(E_g)$$

L'épaisseur du film  $d$  a été calculée à partir des données UV-Visible en utilisant l'équation suivante[89]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)}$$

Où :

$n$  est l'indice de réfraction à deux maxima ou minima adjacents aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . Les résultats obtenus, tels que les énergies de bande interdite, l'épaisseur des films et l'indice de réfraction à différents taux du dopage sont indiqués dans le Tableau IV.5.

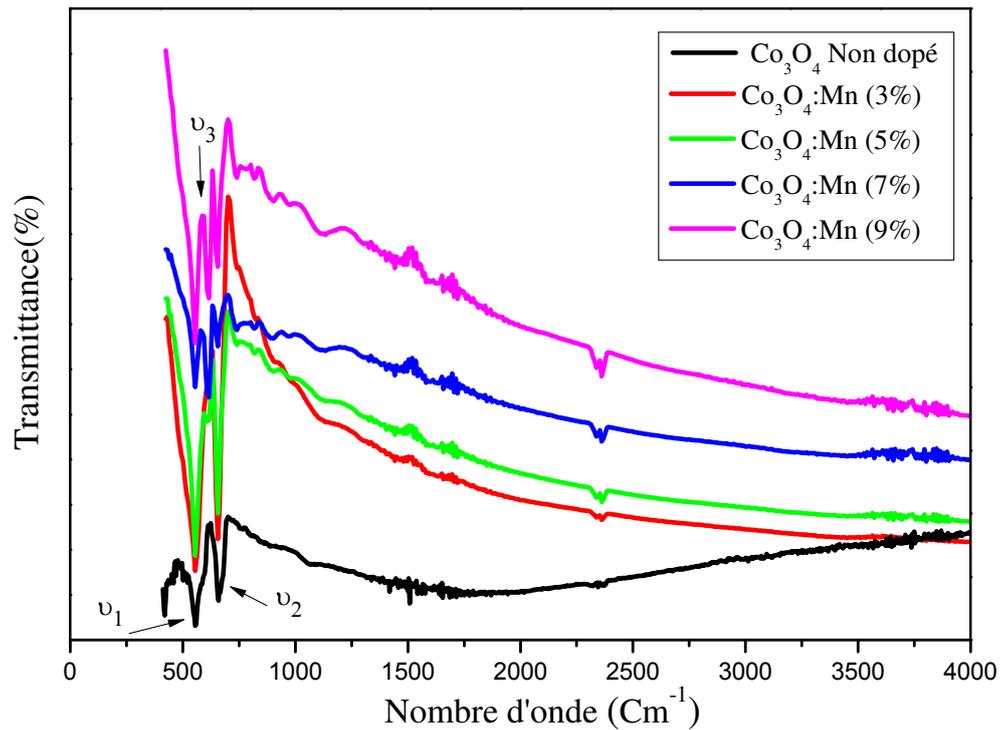
Echantillon	$E_{g1}(eV)$	$E_{g2}(eV)$	Indice de Réfraction	Epaisseur(nm)
$Co_3O_4$ non dopé	1.51	2.12	2.642	215.91
$Co_3O_4 :Mn$ (3%)	1.45	2.07	2.676	230.77
$Co_3O_4 :Mn$ (5%)	1.37	1.87	2.812	233.01
$Co_3O_4 :Mn$ (7%)	1.23	1.75	2.894	216.05
$Co_3O_4 :Mn$ (9%)	1.20	1.72	2.914	222.15

**Tableau IV.5 :** Énergies des bandes interdites, indices de réfraction et épaisseurs des films de  $Co_3O_4$  non dopé et dopé manganèse.

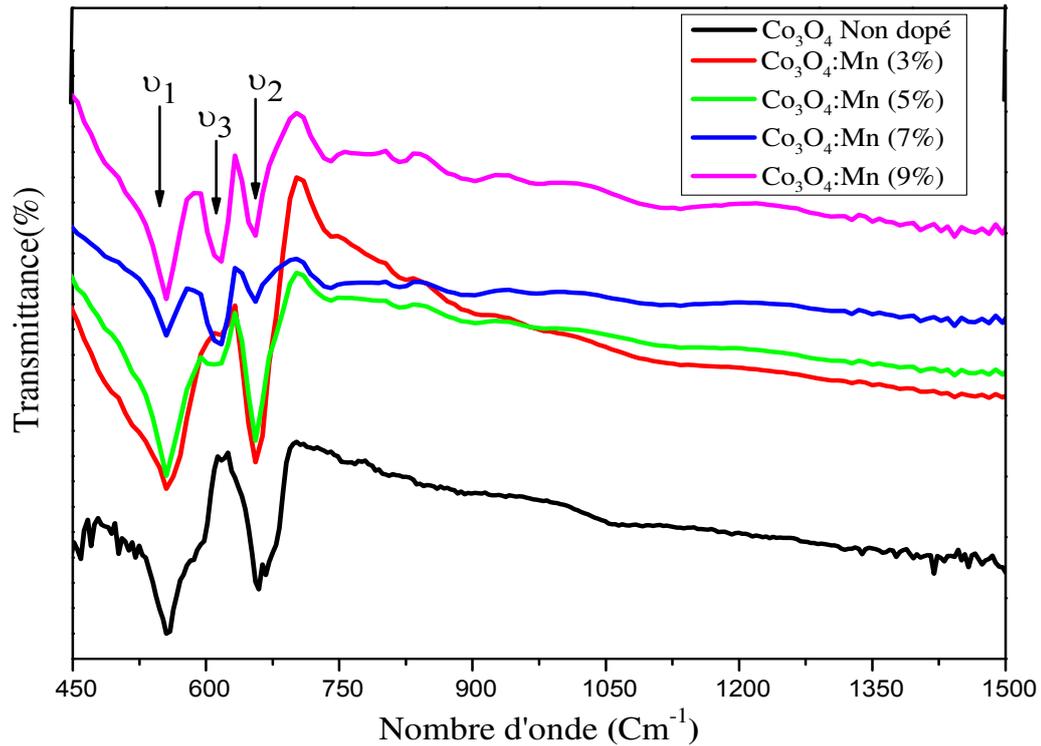
La valeur de l'indice de réfraction du film  $Co_3O_4$  non dopé est de 2,642, il est en accord avec plusieurs auteurs [102-103]. On peut observer que l'indice de réfraction augmente progressivement à mesure que la concentration en manganèse augmente. Ceci s'explique par la substitution des ions  $Co^{2+}$  par les ions  $Mn^{2+}$  ce qui induit une densification du matériau. 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 [90].

### IV.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Afin d'étudier l'influence du dopage au manganèse sur les propriétés vibratoires de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , des caractérisations utilisant un spectromètre Alpha Bruker FTIR ont été réalisées. La Figure IV.15 montre les spectres de transmission FTIR des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés manganèse.



**Figure IV.15 :** Spectres FTIR des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés manganèse pour différents taux de dopage.

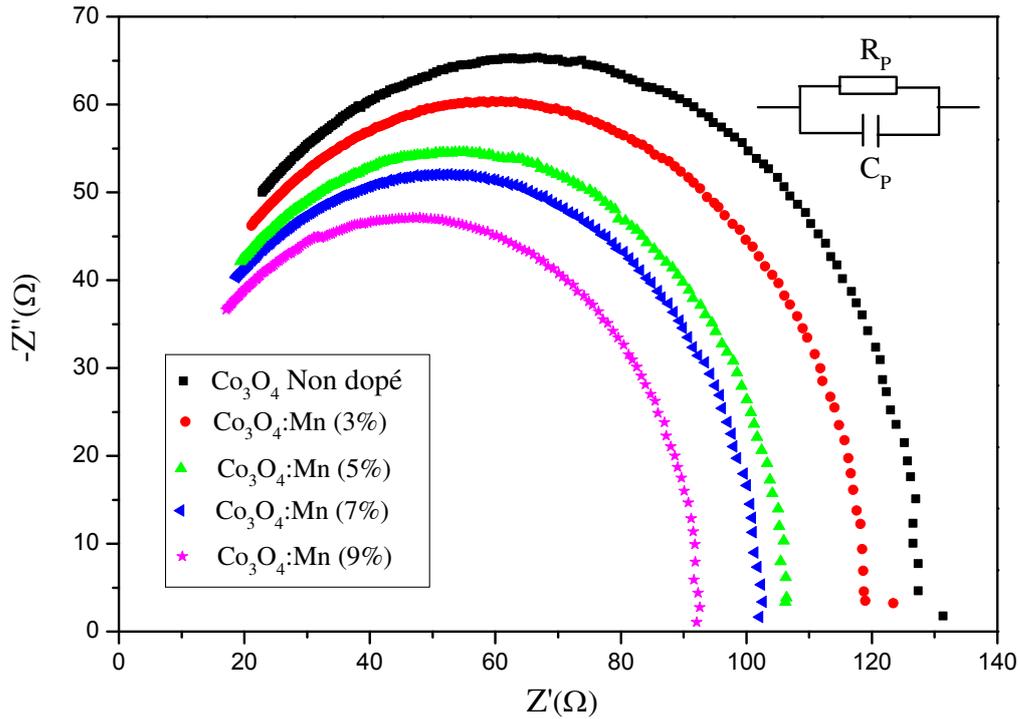


**Figure IV.16:** Zoom des spectres FTIR des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés Mn pour différents taux de dopage.

Dans la région étudiée ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ), tous les spectres obtenus présentent deux bandes d'absorption aux fréquences  $\nu_1$  ( $555 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu_2$  ( $664 \text{ cm}^{-1}$ ) attribuées à la vibration d'étirement de la liaison métal-oxygène dans l'oxyde spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [104-105]. La bande à environ  $555 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations des liaisons formées par l'ion  $\text{Co}^{3+}$  présents dans les trous octaédriques du réseau cristallin. L'autre bande à environ  $664 \text{ cm}^{-1}$  est associée aux vibrations des liaisons formées par l'ion  $\text{Co}^{2+}$  présents dans les trous tétraédriques du réseau cristallin [95]. Dans les spectres  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé au manganèse, la bande d'absorption  $\nu_3$  dans la région  $600-630 \text{ cm}^{-1}$  confirme la fréquence vibratoire du complexe Mn-O [106]. Les résultats obtenus concordent bien avec les résultats de la diffraction des rayons X.

#### IV.2.4. Spectroscopie d'impédance complexe

La Figure IV.17 est la représentation de Nyquist des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés Mn, 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  $R_p C_p$ . La logique physique du système indique que les processus simultanés sont branchés en parallèle.



**Figure IV.17 :**Diagramme de Nyquist des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés Mn pour différents taux de dopage.

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

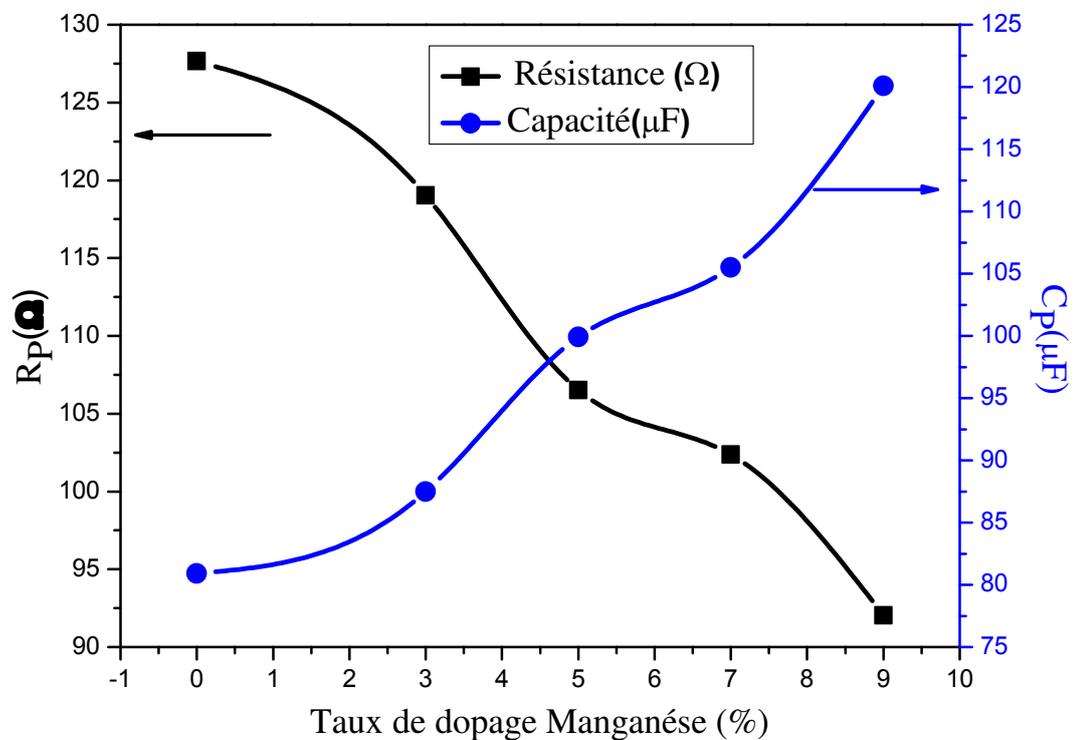
$$C_p = \frac{1}{2\pi f_{max} R_p}$$

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.6 et illustrée sur la Figure IV.18.

<i>Echantillon</i>	$f_{max}$ (MHz)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_p$ ( $\mu$ F)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Non dopé	15.40	127.66	80.9
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Mn (3%)	15.29	119.02	87.5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Mn (5%)	14.96	106.52	99.9
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Mn (7%)	14.74	102.37	105.5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Mn (9%)	14.40	92.04	120.1

**Tableau IV.6 :** Variation de la résistance et de la capacité des couches minces Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du taux de dopage en manganèse.



**Figure IV.18 :** Variation de la résistance et la capacité des couches minces Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du taux de dopage en manganèse.

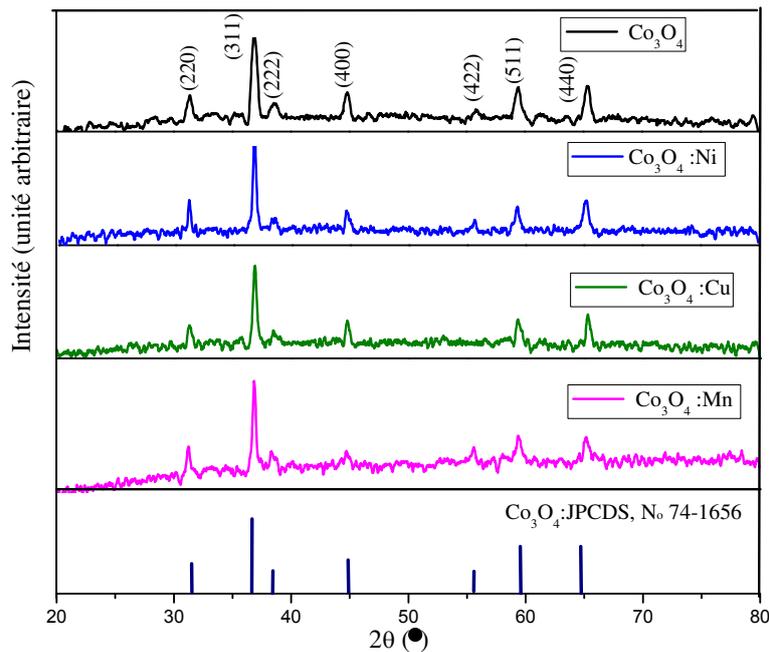
Il apparaît que la résistance de l'oxyde de cobalt diminue et que sa capacité augmente avec l'augmentation du taux de dopage. Ce comportement est également dû à l'introduction d'ions manganèse dans le réseau  $\text{Co}_3\text{O}_4$  qui induit une variation de la taille des particules et par conséquent, introduit plus de joints de grains dans les échantillons.

### IV.3. Etude comparative

Ce travail de thèse de doctorat aborde maintenant une étude comparative des différents échantillons préparés dans le but d'améliorer leurs propriétés physiques. Dans cette partie, nous avons élaboré des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopées par des métaux de transition (Ni, Mn, Cu) avec un niveau de dopage de 9% dans le but de tirer un avantage de l'amélioration de leurs propriétés optiques et électriques. Nous avons choisi un taux de dopage de 9%, car un taux de dopage supérieur modifie la structure du matériau et par conséquent les propriétés optoélectriques. Signalant ici que le fait de changer la nature du dopant, joue un rôle important dans la modification des propriétés physiques du matériau.

#### IV.3.1 Propriétés structurales

La figure IV.19 montre le diagramme de diffraction des rayons X (XRD) des échantillons de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés Ni, Mn et Cu.



**Figure IV.19 :** Spectres de diffraction de rayons X de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopé (Ni, Cu et Mn).

Les diagrammes XRD obtenus sont assez similaires, ce qui indique clairement que le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ne change pas de phase cristalline avec tous les dopants. Aucune autre phase n'a été détectée, ce qui signifie que le niveau de dopage de 9% est insuffisant pour permettre l'émergence de nouvelles phases et révèle que (Ni, Mn et Cu) ont été incorporés avec succès dans le réseau cristallin de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par la technique sol-gel. Tous les échantillons obtenus montrent que les

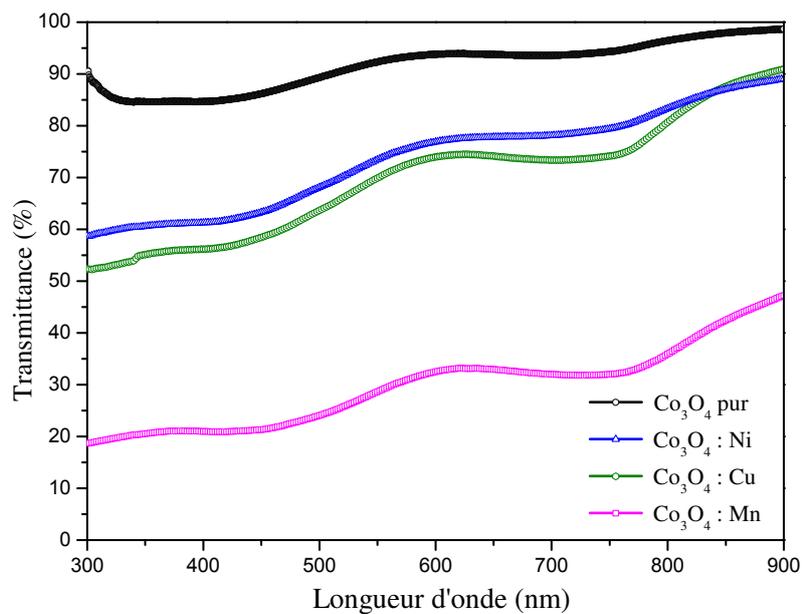
pics de diffraction multiples coïncidaient bien avec la structure de type spinelle cubique (groupe d'espace Fd3m), le pic principal étant de 311. Le paramètre de réseau cubique des échantillons a été calculé à partir de la formule du système cubique de Bragg présenté dans le tableau IV.7:

Echantillon	(hkl)	2 $\theta$	Groupe d'Espace	Distance entre plan réticulaire d (Å)	Paramètre de maille (Å)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> pur	(311)	36.90	Fd3m	2.433	8.069
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopé Ni	(311)	36.78	Fd3m	2.441	8.095
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopé Cu	(311)	36.87	Fd3m	2.435	8.075
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopé Mn	(311)	36.76	Fd3m	2.442	8.099

**Tableau IV.7:** Paramètres structuraux de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopé Ni, Mn et Cu.

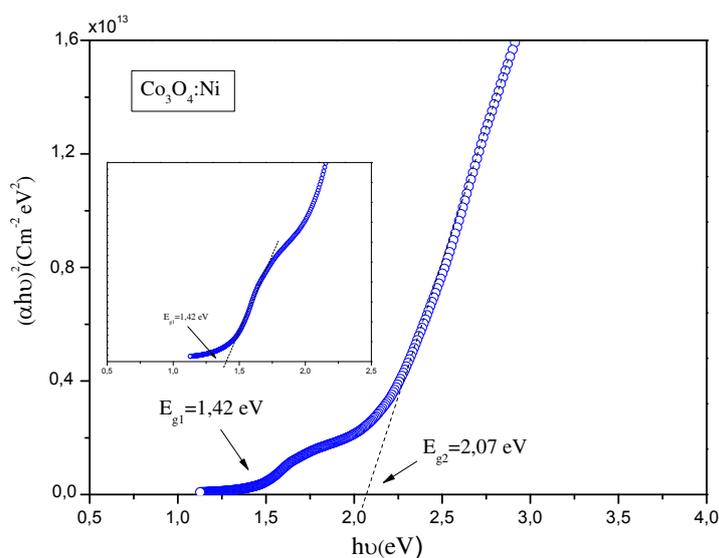
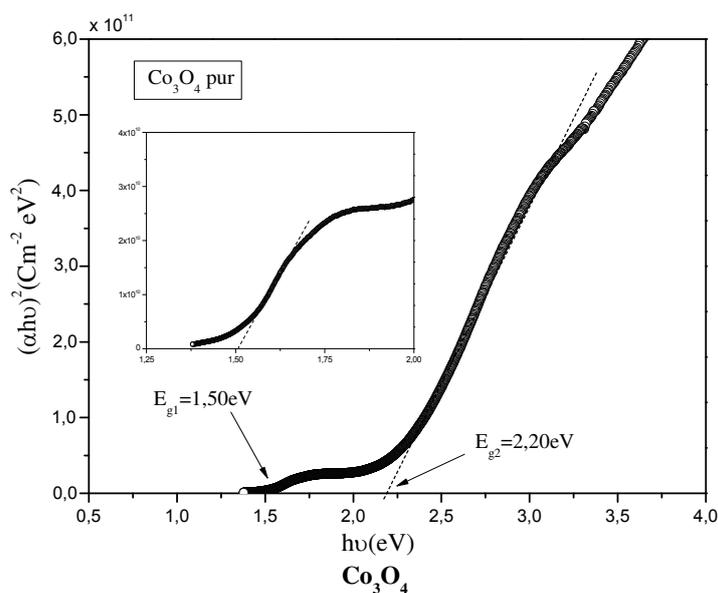
### IV.3.2. Propriétés optiques

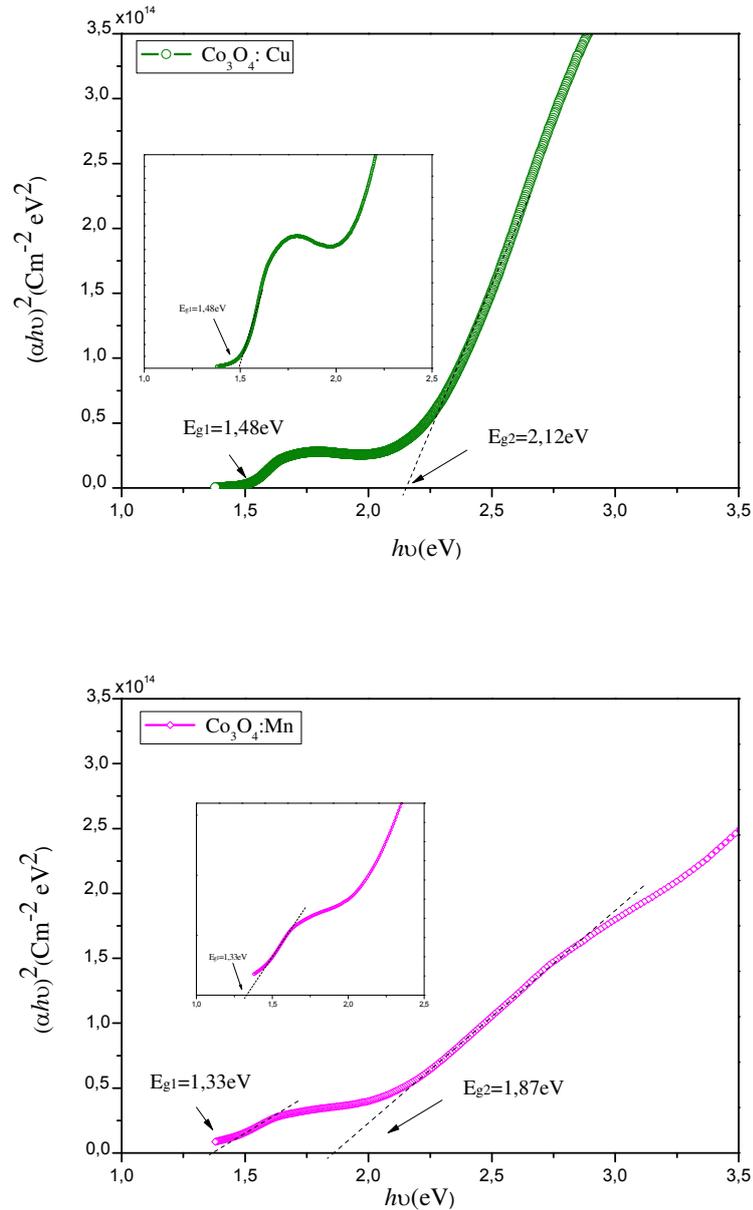
Dans cette partie, les spectres UV-Visible des films de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur et dopés nickel, manganèse et cuivre ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 900 nm. La figure IV.20, montre les spectres de transmission optique de tous les échantillons.



**Figure IV.20 :** Spectres UV-Visible des films de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur et dopés avec un métal de transition (Ni, Cu, Mn).

Les films d'oxyde de cobaltdopés Mn, Ni et Cu présentent une transmittance optique supérieure à 80% suggérant une meilleure homogénéité structurale. L'introduction de dopants dans le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  entraîne une diminution de la transmittance optique. Cette diminution étant attribuée à une augmentation des effets de diffusion. La figure IV.21 montre les variations de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)^2$  d'oxydes de cobalt non dopé et dopés nickel, cuivre et manganèse.





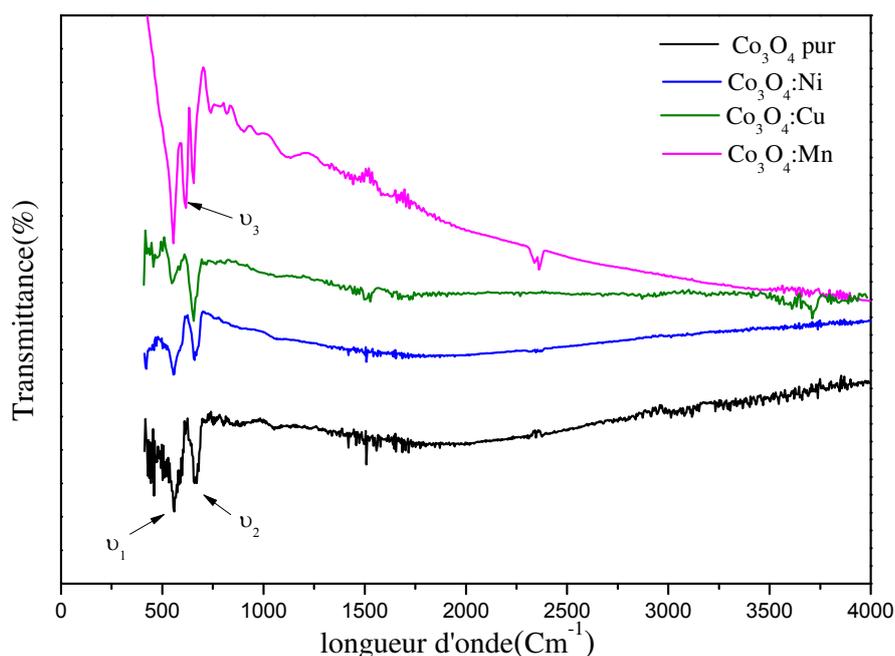
**Figure IV.21:** Courbes de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés Ni, Cu et Mn.

L'extrapolation de la courbe par une section droite à l'axe d'énergie en  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  nous donne deux valeurs de bande interdite  $E_{g1}$  correspondant à la transition  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  et  $E_{g2}$  correspondant à la transition  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ . On constate que les bandes interdites diminuent avec le dopage. La diminution du gap optique  $E_g$  est compatible avec l'introduction d'états électroniques dans la bande interdite liée aux ions de dopants et aux défauts d'oxygène.

En général, l'incorporation de l'ion d'un métal de transition varie la bande interdite de l'oxyde de cobalt. La densité d'états de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  change et forme un continuum d'états comme dans les bandes d'énergie et par conséquent la bande interdite diminue.

### IV.3.3.Spectroscopie FT-IR

Les fréquences de vibration dans l'infrarouge sont nécessaires pour la détermination des structures cristallines. Afin d'étudier l'influence du dopage des différents métaux de transition sur les propriétés vibrationnels, des mesures avec un spectromètre Alpha Bruker FTIR ont été réalisées. La figure IV.22 montre les spectres de transmission FTIR des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés nickel, manganèse et cuivre.

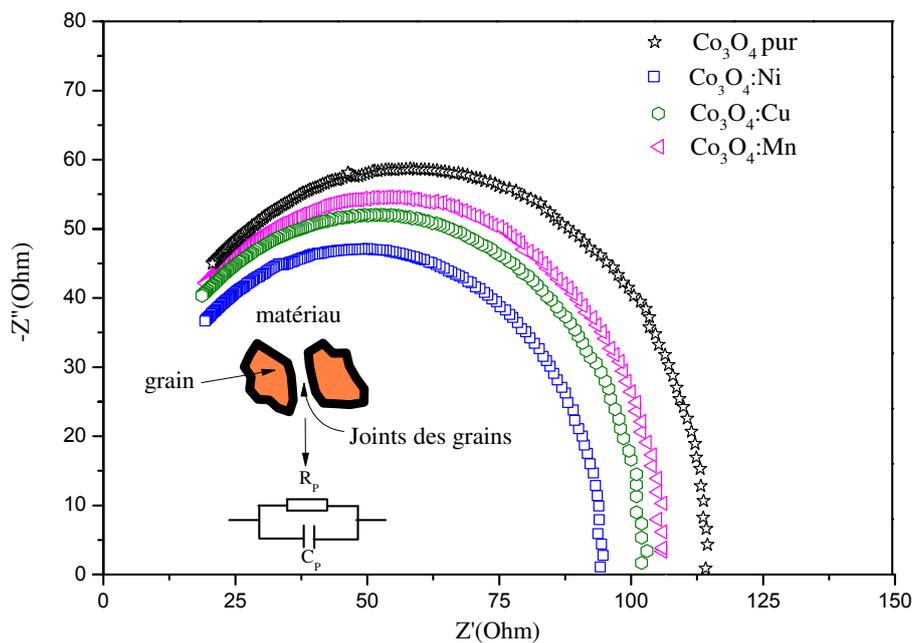


**Figure IV.22 :** Spectres FTIR des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés Ni, Cu et Mn.

Dans la région étudiée ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ), tous les spectres obtenus ont deux bandes d'absorption  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  à  $560\text{ cm}^{-1}$  et  $660\text{ cm}^{-1}$  respectivement attribuées à l'étirement des vibrations de la liaison métal – oxygène dans l'oxyde de spinelle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Le spectre FTIR de l'échantillon dopé Mn est assez différent de celui des autres échantillons car il présente une vibration due à la liaison Mn-O hors de la structure du spinelle. La bande d'absorption  $\nu_3$  dans la région  $600\text{--}630\text{ cm}^{-1}$  confirme la fréquence vibratoire du complexe Mn-O.

#### IV.3.4.Spectroscopie d'impédance

Les tracés d'impédance complexes (diagrammes de Nyquist) des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés pour différents métaux de transition sont illustrés dans la figure IV.23. Les spectres ont été enregistrés à la température ambiante dans la gamme de 75 kHz à 20 MHz. Dans les films polycristallins, les porteurs de charge se déplacent à travers les grains et les interfaces des grains, ce qui apparaît dans le graphe de Nyquist sous forme de demi-cercle à hautes fréquences correspondant à la résistance  $R_p$ , des limites des grains et à la capacité  $C_p$  en raison de l'accumulation de charge à leurs interfaces.

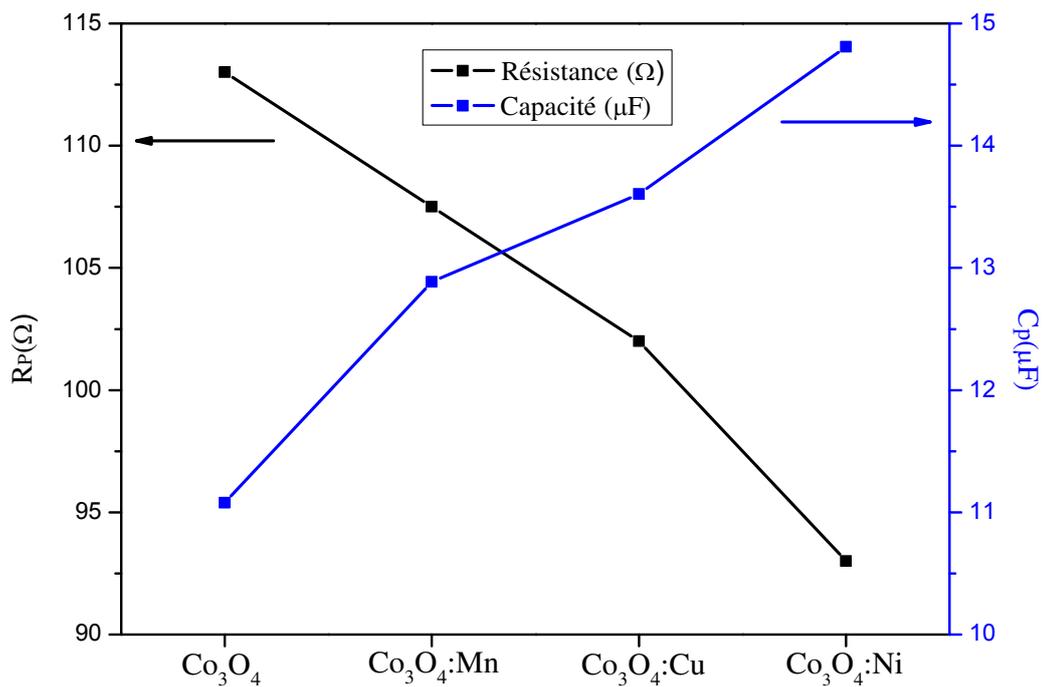


**Figure IV.23:** Représentation de Nyquist des données d'impédance de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopé (Ni, Cu et Mn).

Nos résultats montrent que le circuit équivalent n'est pas affecté par le dopage. La figure IV.24 montre les évolutions de  $R_p$  et  $C_p$  de nos échantillons. La résistance diminue avec le dopage par différents métaux de transition. Ceci est dû à la réduction de la taille des grains sous l'effet du dopage, ce qui conduit à introduire plus de joints de grains dans les échantillons.

<i>Echantillon</i>	$f_{max}$ (MHz)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_p$ ( $\mu$ F)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> non dopé	12.57	113.05	11.20
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Mn	11.50	107.40	12.89
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Cu	11.47	101.98	13.61
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Ni	11.55	93.08	14.80

**Tableau IV.8:** Variation de la résistance et de la capacité des couches minces Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du taux de dopage en manganèse.



**Figure IV.24:** Evolution de la résistance et de la capacité des films de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur et dopés Ni, Mn et Cu.

Il est clair que la résistance de l'oxyde de cobalt diminue et que sa capacité augmente avec le dopage. La valeur mesurée  $R_p$  aux hautes fréquences correspond à la conduction sur la barrière de coulomb formée aux interfaces des grains et à la capacité  $C_p$  aux charges piégées aux interfaces des grains dans le film. Les résultats montrent que lorsque la capacité augmente, la hauteur de la barrière de coulomb est réduite, ce qui suggère une meilleure conduction avec le dopage par les métaux de transition Ni, Mn et Cu.

#### IV.3.5. Applications de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopé métaux de transition :

Notre travail de thèse confirme que le dopage par Ni, Mn et Cu n'affecte pas la structure cristallographique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et améliore les propriétés optiques et électriques, nous proposons ici quelques applications telles que :

##### IV.3.5.1 Les cellules solaires :

La  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est étudiée en tant qu'absorbeur de lumière pour les cellules photovoltaïques en raison de la bande interdite optique presque idéale d'environ 1,5 eV et 2.20 eV. L'oxyde de cobalt peut être utilisé comme un absorbeur des photons électromagnétiques car de petites quantités de Ni, Mn, Cu < 9% ajoutées à  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont suffisantes pour induire une très forte réduction du gap, et assure la couverture d'une large gamme du spectre électromagnétique, Ceci promet la réalisation des composants optoélectroniques pour des énergies bien au-dessous du gap de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , les cellules solaires d'hétérojonctions à base d'une couche compacte de  $\text{TiO}_2$  suivi par une autre couche de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La lumière pénètre dans la cellule à partir du substrat de verre, à travers les et de  $\text{TiO}_2$ , et les photons sont absorbés par la couche d'absorption de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Un contact arrière en métal est placé en haut et un circuit peut être établi entre ce contact et le substrat, ceci augmente le photocourant généré par la cellule.

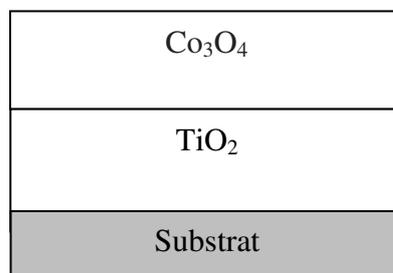
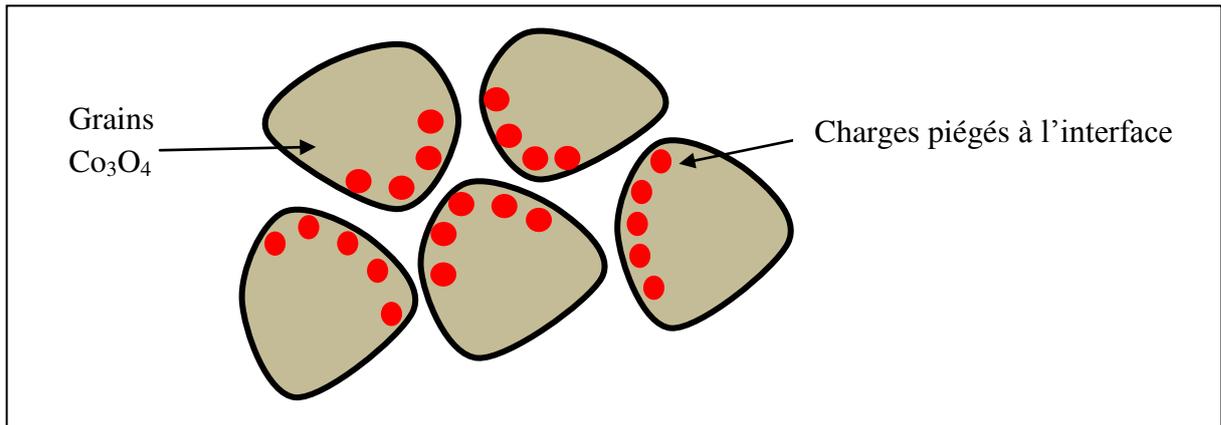


Figure IV.25: Hétérojonction  $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$

#### IV.3.5.2 Les supercapaciteurs:

On outre les mesures d'impédance complexe montrent que le dopage de l'oxyde de cobalt par différents métaux de transition induit une augmentation de la capacité électrique, ce qui promet que l'oxyde de cobalt est un bon candidat pour la fabrication des supercapaciteurs, Les performances améliorées des supercondensateurs sont dues à l'augmentation de charges piégées à l'interface des gains de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec l'augmentation de dopage.



**Figure IV.26:**Processus d'accumulation des charges a l'interface des grains de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons discuté et interprété nos résultats tout en utilisant les différents types de caractérisations. Nous avons synthétisé avec succès les couches minces d'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) non dopé et dopées nickel, manganèse en utilisant la technique sol-gel afin d'étudier leurs propriétés structurales, optiques et électriques.

Les composés  $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Ni}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Mn}$  présentent deux fronts d'absorption, ce qui confirme que ces derniers ont de multiples énergies de bande interdite avec des transitions directes. Les deux gaps directs associés à ces fronts d'absorption diminuent quand la teneur en nickel ou en manganèse augmente dans les composés.

Les spectres FTIR des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés nickel et manganèse, ont révélé deux bandes distinctes qui résultent des vibrations d'étirement des liaisons oxygène-métal.

La spectroscopie d'impédance complexe indique que la résistance et la capacité du processus physique simultané du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopés nickel et manganèse sont branchées en parallèle.

## Bibliographie du Chapitre IV

- [77] 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)
- [78] 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  colloidal dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 395, 217-224. (2012).
- [79] Aegelter, M. A., Menning, M., Muller P., et Schmid H., Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-Gel, functionalcoating obtained on glass by Sol-Gel process, *Rev. Verre*, vol. 6, 2000.
- [80] Kandalkar, S. G., Gunjekar, J. L., Lokhande, C. D., & Joo, O. S. Synthesis of cobalt oxide interconnected flacks and nano-worms structures using low temperature chemical bath deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1-2), 594-598. (2009).
- [81] Thota, S., Kumar, A., & Kumar, J. Optical, electrical and magnetic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol-gel derived oxalates. *Materials Science and Engineering: B*, 164(1), 30-37. (2009).
- [82] Pal, J., & Chauhan, P. Study of physical properties of cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) nanocrystals. *Materials characterization*, 61(5), 575-579. (2010).
- [83] Shelef, M., Wheeler, M. A. Z., & Yao, H. C. Ion scattering spectra from spinel surfaces. *Surface Science*, 47, 697-703. (1975).
- [84] Pankove JI. *Optical Processes in Semiconductors*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall; 1971.
- [85] 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).

[86] 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).

[87] 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).

[88] Ravindra, N. M. Energy gap-refractive index relation—some observations. *Infrared Physics*, 21(5), 283-285. (1981).

[89] Tareen, J. A. K., Małecki, A., Doumerc, J. P., Launay, J. C., Dordor, P., Pouchard, M., & Hagenmuller, P. Growth and electrical properties of pure and Ni-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> single crystals. *Materials research bulletin*, 19(8), 989-997. (1984).

[90] 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).

[91] 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).

[92] TANNENBAUM, Rina, ZUBRIS, Melissa, DAVID, Kasi, *etal.* FTIR characterization of the reactive interface of cobalt oxide nanoparticles embedded in polymeric matrices. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no 5, p. 2227-2232. , (2006)

[93] Švegl, F., Orel, B., Grabec-Švegl, I., & Kaučič, V. Characterization of spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Li-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin film electrocatalysts prepared by the sol-gel route. *Electrochimica Acta*, 45(25-26), 4359-4371. (2000).

- [94]Kandalkar, S. G., Gunjekar, J. L., Lokhande, C. D., &Joo, O. S. Synthesis of cobalt oxide interconnected flacks and nano-worms structures using low temperature chemical bath deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1-2), 594-598. (2009).
- [95]Mansoure, T. H. Direct fabrication of cobalt oxide nanoparticles employing sucrose as a combustion fuel. *Journal of Nanoparticles*, 2013. (2013).
- [96]Barsoukov, E., Macdonald, JR., eds. *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications*. 2nd ed. New York: JohnWiley& Sons; (2005).
- [97]Kharoubi, A., Bouaza, A., Benrabah, B., Ammari, A., &Khiali, A. Characterization of Ni-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by dip-coating technique. *The European Physical Journal Applied Physics*, 72(3), 30301. (2015).
- [98]Benrabah, B., Bouaza, A., Kadari, A., &Maaref, M. A. Impedance studies of Sb doped SnO<sub>2</sub> thin film prepared by sol gel process. *Superlattices and Microstructures*, 50(6), 591-600. (2011).
- [99]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).
- [100]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).
- [101]Alshahrie, A. Structure, morphology and optical behavior of Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O thin films prepared by a modified sol-gel method. *Superlattices and Microstructures*, 96, 75-81.(2016).
- [102]Gulino, A., Fiorito, G., &Fragalà, I. Deposition of thin films of cobalt oxides by MOCVD. *Journal of Materials Chemistry*, 13(4), 861-865. (2003).

**[103]** Drasovean, R., Monteiro, R., Fortunato, E., & Musat, V. Optical properties of cobalt oxide films by a dipping sol-gel process. *Journal of non-crystalline solids*, 352(9-20), 1479-1485. (2006).

**[104]** Shinde, V. R., Mahadik, S. B., Gujar, T. P., & Lokhande, C. D. Supercapacitive cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) thin films by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, 252(20), 7487-7492. (2006).

**[105]** Gholamrezaei, S., Salavati-Niasari, M., Hadadzadeh, H., & Behnamfar, M. T. Preparation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures via a Hydrothermal-Assisted Thermal Treatment Method by Using of New Precursors. *High Temperature Materials and Processes*, 36(2), 107-112. (2017).

**[106]** Kadari, A., Mahi, K., Mostefa, R., Badaoui, M., Mameche, A., & Kadri, D. Optical and structural properties of Mn doped CaSO<sub>4</sub> powders synthesized by sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 32-36. (2016).

## Conclusion générale

---

Le procédé sol-gel couplé à la technique de dépôt par « dip-coating » que nous avons utilisée, a été développé durant la dernière décennie pour déposer plusieurs composés. Cette méthode présente - par rapport aux autres méthodes - des avantages dont on peut citer la possibilité d'utiliser des précurseurs de très haute pureté, la bonne homogénéité des surfaces et du dopage obtenus, la facilité de dépôts sur des substrats de différentes formes, le contrôle de l'épaisseur des couches et le faible coût de fabrication.

Le présent travail a permis tout d'abord d'ajuster les paramètres du processus sol-gel de l'oxyde de cobalt dopé afin d'obtenir des couches de  $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Mn}$  et de  $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Ni}$  de bonne qualité. Le taux d'humidité relative dans l'enceinte de trempage et de tirage des substrats est apparu comme un paramètre très important pour l'état final des films. Il a été fixé dans nos expériences à 40%.

Nous avons synthétisé avec succès des couches minces optimisées d'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) dopées au nickel (Ni) et au manganèse (Mn) sur des substrats en verre (pyrex) et en silicium en utilisant la technique sol-gel afin d'étudier leurs propriétés structurales, optiques, vibrationnelles et électriques.

Nos échantillons d'oxyde de cobalt non dopé et dopés à 3%, 5%, 7% et 9% en nickel et en manganèse ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie UV-Visible, par spectroscopie infrarouge (FTIR) et par la spectroscopie d'impédance complexe. Pour l'oxyde de cobalt dopé nickel, les diagrammes de diffraction des rayons X ont révélé que les échantillons de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé nickel étaient cristallisés dans une structure cubique spinelle, sachant que la taille des cristallites se situait entre 214 et 279 Å. Les films synthétisés présentent une transmission élevée ~ 60-85% dans la région visible. D'après les études effectuées sur la partie optique, on constate que l'oxyde de cobalt possède de multiples énergies de bande interdite avec des transitions directes de 2,20 eV ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ ) et de 1,50 eV ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ). Les deux gaps optiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé nickel varient de 1,50 eV à 1,42 eV pour  $E_{g1}$  et de 2,20 eV à 2,07 eV pour  $E_{g2}$ . Il a été constaté que les valeurs des bandes interdites diminuaient au fur et à mesure que la concentration en dopant augmentait, cela pourrait être dû à la formation de niveaux accepteurs dans la bande interdite. Les spectres FTIR des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés nickel ont révélés deux bandes distinctes qui résultent des vibrations d'étirement des liaisons métalliques Co-O dans la région étudiée. Les spectres

FTIR étaient typiques d'une structure cubique de type spinelle avec le groupe d'espace  $Fd-3m$  et ont clairement démontré la présence de  $Co_3O_4$  cubique en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X. La spectroscopie d'impédance complexe indique que les processus physiques simultanés du  $Co_3O_4$  dopé nickel sont connectés en parallèle (RC).

Pour l'oxyde de cobalt dopé manganèse, les diagrammes XRD ont révélé que des échantillons de d'oxyde de cobalt dopés manganèse étaient cristallisés dans une structure cubique de type spinelle, sachant que la taille des cristallites se situait entre 243 et 365 Å. La transmission de tous les échantillons diminue avec l'augmentation des niveaux de dopage en manganèse. Les spectres FTIR du  $Co_3O_4$  dopé manganèse ont révélé quatre bandes distinctes dues aux vibrations d'étirement de Co-O, Mn-O pour tous les échantillons dopés et O-H (l'origine de cette liaison est due au solvant impliqué dans la synthèse des films). La spectroscopie d'impédance complexe indique que les processus physiques simultanés du  $Co_3O_4$  dopé Mn sont connectés en parallèle (RC).

Notre travail de thèse de Doctorat est finalisé par une étude comparative de l'oxyde de cobalt lorsqu'il est dopé par des métaux de transition tels que Ni, Mn et Cu, ce qui améliore les propriétés optiques et électriques. Ce dopage n'affecte pas la structure originale de l'oxyde de cobalt. De plus, il a été établi que de petites quantités de nickel, de manganèse et de cuivre < 9% ajoutées à l'oxyde de cobalt sont suffisantes pour induire une très forte réduction du gap optique. Ceci promet la réalisation des composants optoélectroniques pour des énergies bien au dessous du gap de l'oxyde de cobalt.

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de SEM, de XPS, de la DSC, de la mesure de l'indice de réfraction, de la spectroscopie Raman et de la technique Mössbauer sont envisagées dans un prochain travail dans le cadre de la recherche au niveau de notre laboratoire.

## Résumé :

Dans ce mémoire de Thèse, Nous présentons une étude expérimentale d'optimisation des propriétés optoélectronique de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Nous utilisons une combinaison d'études de matériaux et de techniques classiques de dépôt en couches minces (Dip-coating) et de caractérisation, pour développer des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé par différentes métaux de transition répondant aux exigences optoélectroniques. De plus, il a été établi que de petites quantités de Ni, Mn, Cu <9% ajoutées à  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont suffisantes pour induire une très forte réduction du gap optique. Ceci promet la réalisation des composants optoélectronique pour des énergies bien au dessous du gap de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les mesures d'impédance complexe montrent que le dopage de l'oxyde de cobalt par différentes métaux de transition induit une augmentation de la capacité électrique, ce qui promet que l'oxyde de cobalt est un bon candidat pour la fabrication des supercondensateurs

**Mots clés :** TCO, Oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Sol-gel, Couches minces, Dopage, Métaux de transition.

## Abstract:

In this Thesis dissertation, We present an experimental study of optimization of the optoelectronic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cobalt oxide. We use a combination of material studies and conventional thin film deposition (Dip-coating) techniques and characterization to develop  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films doped with different transition metals to meet optoelectronic requirements. In addition, it has been established that small amounts of Ni, Mn, Cu <9% added to  $\text{Co}_3\text{O}_4$  are sufficient to induce a very strong reduction in the optical gap. This promises the realization of optoelectronic components for energies well below the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gap. The complex impedance measurements show that the doping of cobalt oxide by different transition metals induces an increase in electrical capacitance, which promises that cobalt oxide is a good candidate for the fabrication of supercapacitors.

## Keywords :

TCO, Cobalt Oxide, Sol-gel, Thin Films, Doping, Transition Metals.

## ملخص:

في هذه الأطروحة، نقدم دراسة تجريبية للاستفادة المثلى من الخصائص البصرية الإلكترونية لأكسيد الكوبالت. نحن نستخدم مزيجاً من الدراسات المادية وتقنيات ترسيب الغشاء الرقيق والتوصيف لتطوير أفلام أكسيد الكوبالت المخدرة بمعادن انتقالية مختلفة لتلبية المتطلبات البصرية الإلكترونية. بالإضافة إلى ذلك، ثبت أن كميات صغيرة من النيكل، المنغنيز، النحاس >9% المضافة إلى أكسيد الكوبالت كافية للحث على انخفاض قوي جداً في الفجوة البصرية. هذا يعد بتحقيق مركبات بصرية إلكترونية للطاقات أقل بكثير من فجوة أكسيد الكوبالت. تُظهر قياسات المعاوقة المعقدة أن تخدير أكسيد الكوبالت بواسطة معادن انتقالية مختلفة يزيد في السعة الكهربائية، مما يعد بأن أكسيد الكوبالت مرشح جيد لتصنيع المكثفات الفائقة.

## الكلمات المفتاحية :

أكسيد موصل شفاف، أكسيد الكوبالت، سول-جيل، أفلام رقيقة، منشطات، معادن انتقالية.