



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université d'Ibn Khaldoun – Tiaret –

Faculté des Sciences de la Matière

كلية علوم المادة

Projet de fin d'étude :

Pour l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Présentée par : SELLAMI SAMIRA

Sujet :

Synthèse et caractérisation des films minces d'oxyde de structure spinelle ZnCo_2O_4 dopés Sn par le Procédé Sol-gel (Dip-coating)

Soutenue le : 25 /06/2025, Devant le jury :

Mr BENRABAH Bedhief	Président	Prof	UNIV. Tiaret
Mr AMMARI Abdelkader	Examineur	MCA	UNIV. Tiaret
Mr KHARROUBI Abdelmalek	Encadrant	MCA	UNIV. Tiaret

Année universitaire 2024-2025

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.

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Génie Physique, Faculté des Sciences de la Matière - Université Ibn Khaldoun -Tiaret.

Je souhaiterais tout d'abord remercier et exprimer toute ma gratitude à mon encadrant Docteur KHARROUBI ABDELMALEK.

Je remercie ;

Le Professeur BENRABAH Bedhiaf, Président et Directeur du Laboratoire de Génie Physique pour son soutien moral et pour d'avoir accepté la présidence du jury de ce travail.

Je remercie, également ;

Le Docteur AMMARI ABDELKADER d'examiner ce mémoire de Master .

Je remercie ;

Le Professeur BELARBI.H Directeur du Laboratoire de Synthèse et Catalyse de m'avoir autorisé à faire des mesures de DRX et d'Impédance complexe au sein de son Laboratoire.

Je remercie

Docteur Trari , Chef de Département de Physique.

J'exprime mes profonds remerciements à mes parents.

J'adresse mes remerciements

A tous les enseignant de Faculté ses sciences de la matière l'Université Ibn Khaldoun.

A tous les ingénieurs de l'Université Ibn Khaldoun –Tiaret (F.SM et SA).

A tout le groupe pédagogique du Département de Physique.

A tout le groupe pédagogique de la Faculté des Sciences de la Matière

Dédicaces :

Je dédie ce travail :

A ma petite famille

je dédie se modeste travail à celle qui m'a donné la vie, ma chère mère

A mon cher père qui m'a encouragé et ma donnée de l'aide.

À mon cher et précieux oncle Saad et à mon frère Abdel Kader.

A tous mes amies proches surtout : Rabab, Soltana, Sara.

A tous ceux qui m'ont aidé et encouragé pendant ce travail.

Table des matières :

Remerciements.....	I
Dédicaces	II
Table des matières	III
Liste des figures.....	IV
Liste des tableaux.....	V
Liste d'abréviation.....	VI
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Propriétés physiques chimique d'oxyde spinelle(ZnCo_2O_4)	
I Introduction :.....	4
I.1 Description générale :.....	4
I.2 Propriétés de structure de spinelle :.....	6
I.3 Trois types de spinelles :.....	7
I.3.1 Spinelles directs :.....	7
I.3.2 Spinelles inverses :.....	7
I.3.3 Spinelles mixtes :.....	7
I.4 Structure spinelle de ZnCo_2O_4 :	8
I.5 Propriétés de cobaltite de zinc :.....	10
I.5.1 Propriétés optiques :.....	10
I.5.2 Propriétés électroniques :.....	10
I.5.3 Propriétés magnétiques :.....	11
I.6 Applications de ZnCo_2O_4 :.....	13
I.6.1 Dans les nouvelles sources d'énergie :.....	13
I.6.2 Énergie solaire :.....	13
I.6.3 Cellules de photo électro synthèse sensibilisées aux colorants et cellules solaires sensibilisées aux colorants :.....	14
I.6.4 Capteurs de gaz des nanoparticules de ZnCo_2O_4 :.....	16
I.7 Etain (Sn) :.....	17
I.7.1 Définition :.....	17
I.7.2 Caractéristique de l'étain :.....	17
Chapitre II : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnCo_2O_4	
II Introduction :.....	20
II.1 Principe de la méthode sol gel :.....	20
II.2 Réactions chimiques dans le procédé sol-gel :.....	21
II.3 Les différents systèmes :.....	22

II.3.1 Gélification :	22
II.3.2 Séchage du gel :	23
II.4 Choix et préparation du substrat :	24
II.4.1 Choix du substrat :	24
II.4.2 Préparation des substrats :	25
II.4.3 Procédure du lavage des substrats :	25
II.5 Préparation de la solution de trempage :	25
II.6 Dépôt des couches minces par la méthode « Dip-coating » :	28
II.7 Dépôt des couches minces :	29
II.8 Méthodes d'analyse des couches minces élaborées :	30
II.8.1 Diffraction des rayons X :	30
II.8.2 Spectroscopie UV–Visible :	32
II.8.3 Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier :	33
II.8.4 Spectroscopie d'impédance complexe :	34
Chapitres III : Résultats et Discussions	
III Introduction :	39
III.1 Analyse par diffraction des rayons X des films ZnCo_2O_4 dopé étain:	39
III.2 Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR :	43
III.3 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :	46
III.4 Détermination du gap optique et l'indice de réfraction des films ZnCo_2O_4 :	47
III.5 Propriétés électriques :	50
Conclusion générale	55
Références bibliographiques	57

Liste des figures :

Figure I.1: Cristaux de spinelle dans leur emballage de calcite blanche[9].	4
Figure I.2: Maille primitive de la structure spinelle (A: site tétraédrique, B: site octaédrique, O: atomes oxygène[11].	5
Figure I.3: Maille primitive d'arête a divisée en huit cubes[11].	5
Figure I.4: Structures représentatives de (a) un spinelle normal ($MgAl_2O_4$), (b) un spinelle inverse ($NiFe_2O_4$) et (c) un spinelle mixte ou complexe ($CuAl_2O_4$). Les polyèdres verts et violets correspondent respectivement aux sites d'occupation des métaux octaédriques et tétraédriques [16].	8
Figure I.5: Structure cristalline du spinelle cubique $ZnCo_2O_4$.	9
Figure I.6: (a) La densité totale (la ligne noire avec l'ombre grise) et la densité projetée d'états des atomes de Zn, Co et O. (b) Structure de bande, avec une couleur rouge indiquant les contributions de l'atome de Co. Les lignes bleues horizontales indiquent les positions énergétiques du MBV et du MBC.	11
Figure I.7: Modèle atomique de la cellule unitaire de $ZnCo_2O_4$ dans la structure cristalline de spinelle inverse[28].	12
Figure I.8: Représentation schématisée de l'ordre magnétique de l'ensemble de ZCO de spinelle inversé dans une cellule unitaire[29].	13
Figure I.9: Schéma du système d'exploitation de A) DSPEC et B) p-DSSC[33].	14
Figure I.10: Configuration expérimentale pour les mesures de sensibilité aux gaz des nanoparticules de $ZnCo_2O_4$ [39].	16
Figure I.11: Etain.	17
Figure II.1 : Le procédé sol-gel[42].	21
Figure II.2: Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme[46].	24
Figure II.3: le bain à ultrason utilisé.	25
Figure II.4: Protocole d'élaboration de la couche mince de $ZnCo_2O_4$ dopée Sn.	26
Figure II.5: Solutions de $ZnCo_2O_4$ non dopée et dopées Sn 1% ,3% 5% et 7%.	28
Figure II.6: Dispositif expérimental utilisé pour la technique Dip-Coating.	28
Figure II.7: Les différentes étapes de la formation d'une couche mince de $ZnCo_2O_4$, par la méthode de trempage- tirage.	29
Figure II.8: Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MINIFLEX 600.	31
Figure II.9: Représentation schématisée du spectrophotomètre UV-Visible.	32
Figure II.10: Schéma de photomètre à double faisceaux de type SHIMADZU.	33
Figure II.11: Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400.	33
Figure II.12: Spectroscopie d'impédance complexe AGILENT 4285A LCRMETER.	34
Figure II.13: Schéma d'une fonction de transfert.	35
Figure II.14: Représentation de Nyquist.	36
Figure III.1: Diffractogrammes (DRX) de poudre de $ZnCo_2O_4$ non dopé et dopé Sn (1%,3% ,5%,7%).	40
Figure III.2: La taille moyenne des cristallites (nm).	43
Figure III.3: Spectre IR de $ZnCo_2O_4$ non dopé et dopé Sn (1%,3%,5%,7%).	45
Figure III.4: Spectres de transmission des films de $ZnCo_2O_4$ pour différents taux de dopage en Sn. ..	46
Figure III.5 : Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des films de $ZnCo_2O_4$ dopé Sn (0%,1%,3%,5%).	48
Figure III.6: illustre l'évolution des énergies de bande interdite et indice de réfraction en fonction du taux de dopage en Sn.	50
Figure III.7: Spectres d'impédance complexe des films de $ZnCo_2O_4$ non dopé et dopé.	51

Figure III.8: Variation de la résistance et la capacité des couches minces de ZnCo_2O_4 en fonction de taux de dopage.	52
--	----

List des tableaux :

Tableau I.1: représente différentes propriétés de structure de spinelle[14], [15].....	6
Tableau II.1: Calcul des quantités d'étain pour différents dopages.	27
Tableau III.1: La taille moyenne des cristallites.....	42
Tableau III.2: Valeurs des gaps optiques et indice de réfraction en fonction du taux de dopage en étain.....	49
Tableau III.3: Variation de la résistance et de la capacité des couches minces de ZnCo_2O_4 non dopé et dopées Sn.....	52

Liste des abréviations et nomenclature :

θ	Angle de diffraction
α	Coefficient d'absorption
K	Constant
n	Exposant dépendant du type de transition
δ	Degré d'inversion cationique
d	Distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l).
λ	La longueur d'onde du rayonnement diffracté
n	Nombre entier
Z	Le module de l'impédance
φ	Déphasage
Zr	Partie réelle
Zj	Partie imaginaire
I	Courant qui passe entre les pointes
R	Résistance de la couche
L	Hauteur de l'électrode (cm)
d	L'épaisseur du film à caractériser (cm)
W	Distance entre deux électrodes
S	Section du conducteur
D	Taille des grains
λ	Longueur d'onde
θ	Angle de Bragg
B	Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction

m	Masse effective
h	Constante de Planck
E_g	Energie de Gap
$f_{\max}$	Fréquence maximale
ρ	Résistivité
C_p	Capacité
σ	Conductivité
A	Constante

Introduction générale

Introduction générale :

L'expérience a toujours permis de distinguer les matériaux en deux grandes catégories: les conducteurs et les isolants. Toutefois, il existe une troisième catégorie de matériaux, occupant une position intermédiaire, que l'on peut considérer comme étant à la fois de mauvais isolants et de médiocres conducteurs : ce sont les semi-conducteurs[1].

La classification de ces matériaux repose généralement sur leur résistivité. Les composés à structure spinelle, dérivés des éléments de transition, possèdent des propriétés semi-conductrices qui ont déjà fait l'objet de nombreuses études, tant fondamentales qu'appliquées. Néanmoins, ils continuent d'attirer une attention particulière dans des domaines en plein essor tels que la catalyse et la photocatalyse[2].

Divers oxydes ternaires à base de métaux de transition, tels que NiFe_2O_4 , CuCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , ZnFe_2O_4 , entre autres, ont été synthétisés avec succès et présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes [3]. Parmi eux, les nanoparticules de ZnCo_2O_4 se distinguent comme des matériaux particulièrement prometteurs pour de nombreuses applications technologiques et environnementales. Le ZnCo_2O_4 possède une structure spinelle similaire à celle du Co_3O_4 , dans laquelle les ions Co^{2+} occupant les sites tétraédriques (Td) sont substitués par des ions Zn^{2+} , tandis que les ions Co^{3+} situés dans les sites octaédriques (Oh) demeurent inchangé[4],[5].

Le procédé sol-gel s'est imposé comme une méthode privilégiée pour la synthèse des céramiques. Depuis une dizaine d'années, cette technique connaît un essor considérable. Il s'agit d'une méthode de synthèse chimique dite "douce", se distinguant des procédés classiques par sa mise en œuvre à basse température, en phase liquide, ce qui favorise une homogénéité optimale et la production de matériaux de haute pureté[6]

Elle repose sur l'utilisation de précurseurs moléculaires, tels que les sels métalliques. Ce procédé permet également de contrôler la porosité des matrices et de les élaborer sous forme de couches mince[6].

Au fil des années, la technique sol-gel a trouvé de nombreuses applications, notamment dans la fabrication de capteurs à fibres optiques, où elle a démontré une grande efficacité[7].

Le dépôt de couches d'oxydes à structure spinelle peut être réalisé par diverses techniques. Toutefois, il convient de noter que certaines propriétés souhaitées telles que l'homogénéité du revêtement, sa bonne adhérence au substrat, ou encore la vitesse élevée de dépôt ne sont pas toujours garanties selon la méthode utilisée.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes principalement consacrés à l'élaboration de couches minces d'oxyde spinelle ZnCo_2O_4 dopé au Sn, en recourant à la technique du trempage-tirage (dip-coating). Les couches minces obtenues ont été caractérisées par Diffraction de Rayon X (DRX), Spectrophotomètre UV-Visible, Spectrophotomètre Infra-rouge FTIR et Spectroscopie Impédance complexe .

Le manuscrit est structuré en trois chapitres principaux, encadrés par une introduction générale et une conclusion récapitulative.

Le premier chapitre nous présentons un aperçu général des différentes propriétés physico-chimiques d'oxyde de spinelle ZnCo_2O_4 .

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les méthodes d'élaboration et caractérisation des couches minces de cobaltite de zinc.

Le dernier chapitre sera consacré à une discussion portant sur les résultats obtenus lors de cette étude.

Chapitre I :

Propriétés physico-chimiques d'oxyde spinelle (ZnCo_2O_4)

I.Introduction :

Le spinelle est un minéral courant qui cristallise dans le système cubique et se forme généralement à haute température. On le retrouve principalement dans des roches magmatiques basiques telles que les gabbros, les basaltes ou les péridotites, ainsi que dans certaines roches métamorphiques pauvres en silice, notamment celles appartenant au faciès granulite. Les principaux pays producteurs de spinelle incluent le Myanmar, le Sri Lanka, l'Afghanistan, le Brésil et la Tanzanie. Historiquement, les premiers spinelles contenant du cobalt identifié provenaient en grande majorité du Sri Lanka[8].

I.1 Description générale :

La structure cristalline du type spinelle a été identifiée pour la première fois en 1915 par Bragg et Nishikawa. Depuis, de nombreux chercheurs ont proposé des descriptions plus approfondies et détaillées de cette structure, mettant en évidence ses caractéristiques géométriques et ses modes d'occupation cationique dans le réseau.



Figure I.1: Cristaux de spinelle dans leur emballage de calcite blanche[9].

Les composés de type spinelle se caractérisent par une formule chimique générale de la forme AB_2O_4 , où les symboles A et B désignent des cations occupant différents sites cristallographiques, tandis que O représente les anions oxygène formant le réseau[10].

Dans les oxydes présentant une structure de type spinelle, les anions, généralement des ions oxygène de rayon ionique relativement élevé (environ 0,14 nm ou 1,4 Å), s'organisent selon un empilement cubique à faces centrées. Cette configuration cristalline génère deux types distincts de sites interstitiels destinés à l'occupation cationique :

- Les sites tétraédriques (A), où chaque cation est coordonné à quatre ions oxygène formant un tétraèdre.
- Les sites octaédriques (B), où le cation est entouré de six ions oxygène, décrivant une géométrie octaédrique[11].

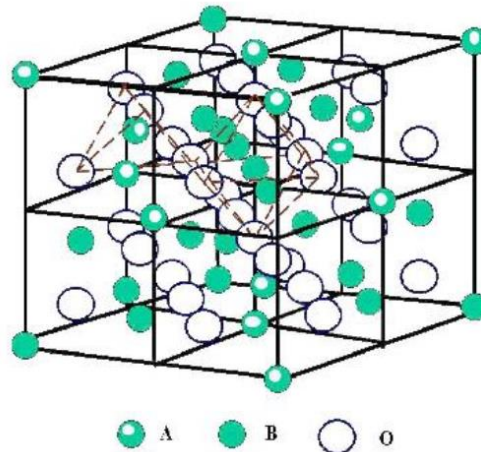


Figure I.2: Maille primitive de la structure spinelle (A: site tétraédrique, B: site octaédrique, O: atomes oxygène[11].

La maille élémentaire de la structure spinelle peut être subdivisée en huit sous-unités cubiques de dimension $a/2$. Lorsque deux de ces cubes partagent une face ou un sommet, leurs arrangements ioniques diffèrent ; en revanche, ils présentent une organisation identique s'ils ne sont connectés que par une arête. Il suffit donc d'examiner deux cubes adjacents pour décrire l'ensemble de la structure cristalline. Cette configuration donne naissance à 64 sites tétraédriques, parmi lesquels seuls 8 sont effectivement occupés par les cations de type A, ainsi qu'à 32 sites octaédriques, dont 24 sont occupés par les cations de type B[12].

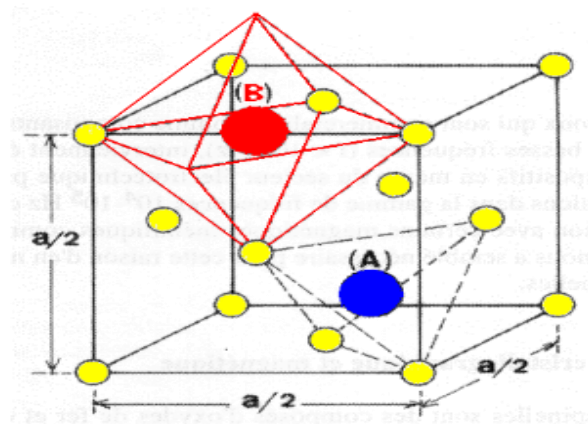


Figure I.3: Maille primitive d'arête a divisée en huit cubes[11].

Dans la structure spinelle, l'unité structurale fondamentale peut être envisagée comme un assemblage formé d'un cation A, de trois cations B et d'ions oxygène les entourant. Chaque cation A est coordonné à quatre ions oxygène, tandis que chaque cation B est entouré de six ions oxygène, correspondant respectivement à des environnements tétraédrique et octaédrique. La liaison O–A s'oriente le long d'une diagonale du cube élémentaire, alors que la liaison O–B est alignée avec les arêtes de ce dernier. Les constantes de maille des spinelles, déterminées expérimentalement, varient généralement entre 8,00 et 8,11 Å[13].

I.2 Propriétés de structure de spinelle :

Tableau I.1: représente différentes propriétés de structure de spinelle[14], [15].

Propriétés optiques	Fluorescence	Luminescent, fluorescent
	Ultraviolet	(rouge)
	Transparence	translucide, transparent à opaque
Propriétés physiques	Radioactivité	aucune
	Système cristallin	cubique
	Stabilité mécanique	Bonne résistance aux chocs
Propriétés chimiques	Densité	3,58 g/cm ³
	Température de fusion	2135 °C
	Formule chimique	AB_2O_4
Propriétés électroniques	Conductivité	Isolant pour MgAl_2O_4 , semi-conducteur pour certains spinelles ferrites
	États électroniques	Dépend de la présence d'ions de transition (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+})
Propriétés magnétiques	Magnétisme faible	Certains spinelles contiennent Fe^{2+} et Fe^{3+} donnant un comportement faiblement magnétique
	Ferrimagnétisme	Présent dans les ferrites de spinelle
	Couplage magnétique	Interaction antiferromagnétique entre sites octaédriques et tétraédriques

I.3 Trois types de spinelles :

Il existe trois types de structures spinelles :

→ Spinelles directs.

→ Spinelles inverses.

→ Spinelles mixtes ou intermédiaires.

Il est important de souligner que l'arrangement cristallographique dans la structure spinelle a une influence significative sur les propriétés physiques du matériau, en particulier sur ses comportements magnétiques, optiques et électroniques. Par exemple, dans le cas d'une structure spinelle dite "inverse", la présence de cations divalents dans les sites octaédriques peut renforcer les interactions magnétiques, conduisant à des propriétés magnétiques plus prononcées que dans une configuration spinelle normale[16], [17].

I.3.1 Spinelles directs :

La répartition des cations dans la structure spinelle est généralement exprimée sous la forme $[A]_T[B_2]_O O_4$, où les cations divalents (A^{2+}) occupent les sites tétraédriques (T) et les cations trivalents (B^{3+}) se placent dans les sites octaédriques (O). Cette configuration est désignée comme une distribution normale, et le matériau est alors qualifié de spinelle "normal" ou "direct". Parmi les spinelles normaux les plus couramment étudiés, on peut citer la ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$) et la ferrite de cuivre ($CuFe_2O_4$)[18].

I.3.2 Spinelles inverses :

La seconde configuration extrême de distribution cationique dans la structure spinelle est représentée par la formule $[B]_T[AB]_O O_4$. Dans ce cas, les sites tétraédriques (T) sont occupés par la moitié des cations trivalents, tandis que les sites octaédriques (O) accueillent à la fois les cations trivalents restants et les cations divalents. Ce type d'arrangement correspond à une structure de spinelle dite « inverse »[19].

I.3.3 Spinelles mixtes :

Dans certaines structures spinelles, la distribution cationique peut adopter une configuration intermédiaire, décrite par la formule générale $[A_{1-\delta}B_\delta]_T [A_\delta B_{2-\delta}]_O O_4$, où δ représente le degré d'inversion cationique. Ce paramètre, dont la valeur varie entre 0 pour une structure spinelle normale (ou directe) et 1 pour une structure totalement inverse, est fortement influencé par les conditions de synthèse du matériau. Cette configuration particulière, dite « spinelle mixte » ou « intermédiaire », se caractérise par la possibilité pour les cations divalents et trivalents d'occuper à la fois les sites tétraédriques (T) et octaédriques (O) de la maille cristalline[20].

Cette flexibilité dans la répartition des cations permet une plus grande diversité de compositions chimiques, ce qui confère aux spinelles mixtes des propriétés physiques, électroniques, optiques et magnétiques modulables. Par exemple, les variations dans l'occupation des sites cationiques peuvent significativement influencer la conductivité électrique, la réponse magnétique, la couleur ainsi que d'autres propriétés fonctionnelles du matériau. Contrairement aux structures strictement normales ou inverses, les spinelles mixtes n'imposent pas de ségrégation rigide des cations entre les différents sites cristallographiques.

La figure I.4 illustre cette diversité structurale à travers trois exemples typiques : un spinelle normal (MgAl_2O_4), un spinelle inverse (NiFe_2O_4) et un spinelle mixte ou complexe (CuAl_2O_4).

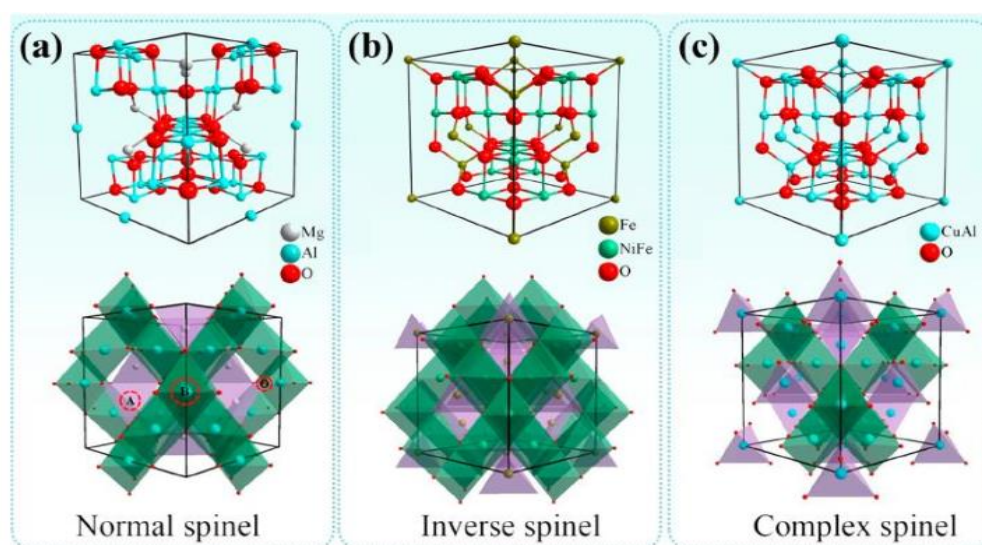


Figure I.4: Structures représentatives de (a) un spinelle normal (MgAl_2O_4), (b) un spinelle inverse (NiFe_2O_4) et (c) un spinelle mixte ou complexe (CuAl_2O_4). Les polyèdres verts et violets correspondent respectivement aux sites d'occupation des métaux octaédriques et tétraédriques [16].

I.4 Structure spinelle de ZnCo_2O_4 :

La structure spinelle a été identifiée pour la première fois par W. L. Bragg [21] dans le cadre de l'étude du composé ZnCo_2O_4 . Cette structure cristalline peut être décrite comme un réseau cubique à faces centrées constitué d'anions O^{2-} . Elle appartient au groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. D'un point de vue structural, la maille élémentaire comprend 32 ions oxygène, lesquels forment un réseau tridimensionnel délimitant 64 sites tétraédriques (désignés par A) et 32 sites octaédriques (désignés par B). Ces sites sont partiellement occupés par les cations métalliques : les sites A à raison d'un huitième, et les sites B à hauteur de la moitié.

Cette configuration correspond à une composition de 8 unités formulaires de type AB_2O_4 par maille cristalline (voir Figure I.5).

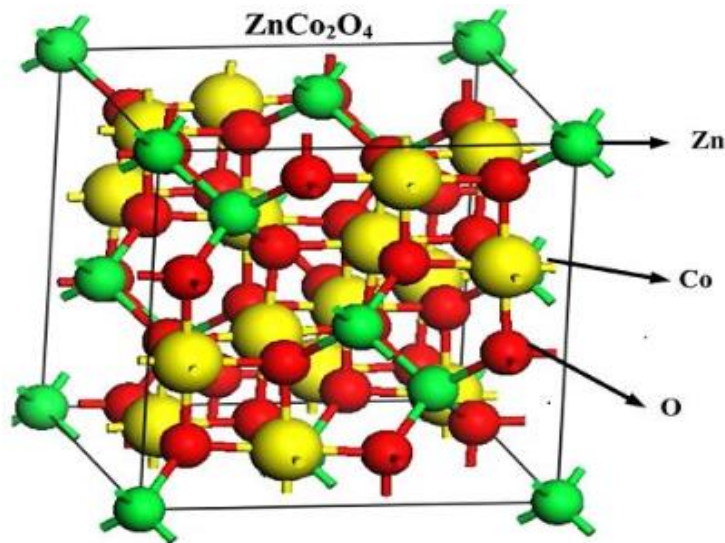


Figure I.5: Structure cristalline du spinelle cubique ZnCo_2O_4 .

En réalité, la distribution des cations dans les structures de type spinelle s'avère plus complexe que ne le suggère le modèle structurel idéal. En fonction des conditions de synthèse et de la nature chimique des constituants, les cations peuvent se répartir de manière variable entre les sites cristallographiques tétraédriques et octaédriques. Cette variabilité est généralement quantifiée par le degré d'inversion, noté λ , dont la valeur s'étend de 0 (structure entièrement normale) à 0,5 (structure partiellement inversée).



Par convention, les cations localisés sur les sites octaédriques sont notés entre crochets. On distingue généralement trois types de structures spinelles selon la valeur du degré d'inversion λ :

- Les spinelles dits normaux ou directs ($\lambda = 0$), dans lesquels les cations A occupent exclusivement les sites tétraédriques.
- Les spinelles inverses ($\lambda = 0,5$), caractérisés par une occupation des sites tétraédriques par la moitié des cations B, tandis que les cations A et l'autre moitié des cations B se positionnent sur les sites octaédriques.
- Les spinelles désordonnés de manière statistique ($\lambda \approx 0,33$), où les cations A et B sont répartis aléatoirement sur les deux types de sites cristallographiques, avec une occupation moyenne de l'ordre de 33 %.

Le choix préférentiel d'un cation pour un site donné est influencé par des considérations stériques, telles que le rayon ionique, ainsi que par des facteurs énergétiques, notamment l'énergie de stabilisation dans le champ cristallin (selon la théorie du champ cristallin), l'énergie électrostatique du réseau (énergie de Madelung) et l'énergie de polarisation des anions O^{2-} (selon la théorie du champ des ligands).

Sur la base de calculs d'énergie électrostatique, O'Neill et Navrotsky[22] ont montré que la taille ionique est un facteur prédominant : dans les spinelles contenant à la fois des cations divalents et trivalents, le cation ayant le rayon le plus grand tend à occuper préférentiellement les sites tétraédriques. Il est également important de noter que cette répartition cationique peut varier avec la température.

I.5 Propriétés de cobaltite de zinc :

I.5.1 Propriétés optiques :

Les nanoparticules de ZnCo_2O_4 , appartenant à la structure spinelle, présentent une capacité d'absorption lumineuse notable dans la gamme spectrale allant de 200 nm à 600 nm. [23].

I.5.2 Propriétés électroniques :

L'analyse de la densité d'états (DOS) totale et projetée présentée dans la Figure I.6(a) révèle une faible hybridation entre les orbitales O-2p et les états électroniques Co-3d situés juste en dessous du niveau de Fermi. Le sommet de la bande de valence (VBM) du ZnCo_2O_4 (ZCO) est essentiellement constitué d'une combinaison des états O-2p et Co-3d, tandis que le bas de la bande de conduction (CBM) est principalement formé par les états Co-3d. Les contributions de l'atome de zinc apparaissent relativement faibles aux extrémités de la bande interdite, mais celui-ci joue un rôle indirect en facilitant les interactions entre les états Co-3d des sites tétraédriques.

Ces observations sont corroborées par la structure de bande illustrée dans la Figure I.6(b), où les contributions électroniques du cobalt sont mises en évidence en rouge. On constate que le spinelle ZCO présente une bande interdite directe, le maximum de la bande de valence étant localisé à proximité du point X le long de la direction X-W, et le minimum de la bande de conduction se trouvant également au point X[24].

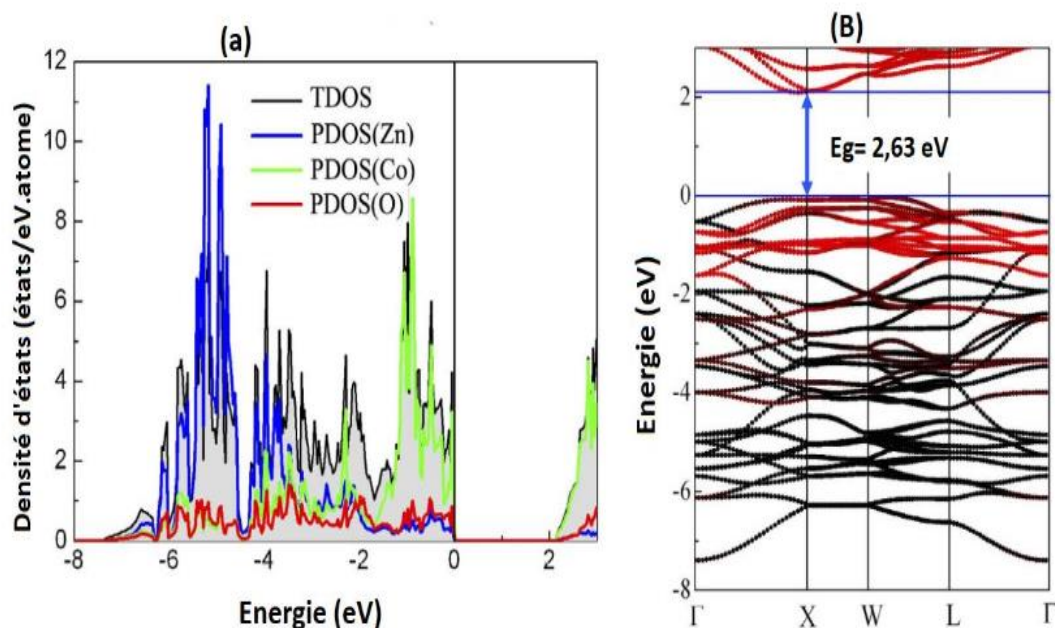


Figure I.6:(a) La densité totale (la ligne noire avec l'ombre grise) et la densité projetée d'états des atomes de Zn, Co et O. (b) Structure de bande, avec une couleur rouge indiquant les contributions de l'atome de Co. Les lignes bleues horizontales indiquent les positions énergétiques du MBV et du MBC.

I.5.3 Propriétés magnétiques :

Les propriétés magnétiques du ZnCo_2O_4 présentent une grande diversité, allant du comportement ferromagnétique au paramagnétique, avec des manifestations antiferromagnétiques également signalées. À ce jour, ces caractéristiques restent relativement peu explorées, et les études disponibles dans la littérature sont encore limitées. La majorité des travaux de recherche se sont principalement focalisés sur les propriétés semi-conductrices de ce matériau. Dans sa forme stœchiométrique, les ions Co^{3+} adoptent généralement un état de spin bas ($S = 0$). Toutefois, cette configuration peut être altérée en présence de désordre cationique ou de déviations à la stœchiométrie idéale, influençant ainsi significativement le comportement magnétique global du composé[25], [26].

Ce désordre structural peut être interprété de la manière suivante : les sites tétraédriques (Td) sont majoritairement occupés par des ions cobalt (Co), tandis que les sites octaédriques (Oh) sont partagés entre les ions zinc (Zn) et cobalt (Co). Dans le modèle cristallographique, seuls les environnements locaux de deux sites octaédriques sont représentés sous forme de polyèdres ombrés, illustrant leur configuration spatiale, alors que tous les environnements tétraédriques sont visualisés pour offrir une vue complète de leur répartition. Sur le schéma de

droite, les configurations électroniques des ions Zn et Co sur leurs sites respectifs (O_h pour Zn et Co, T_d pour Co) sont détaillées. Une flèche incurvée symbolise le processus de saut électronique entre cations voisins les plus proches, ce qui met en évidence la dynamique des porteurs de charge dans le réseau cristallin[27].

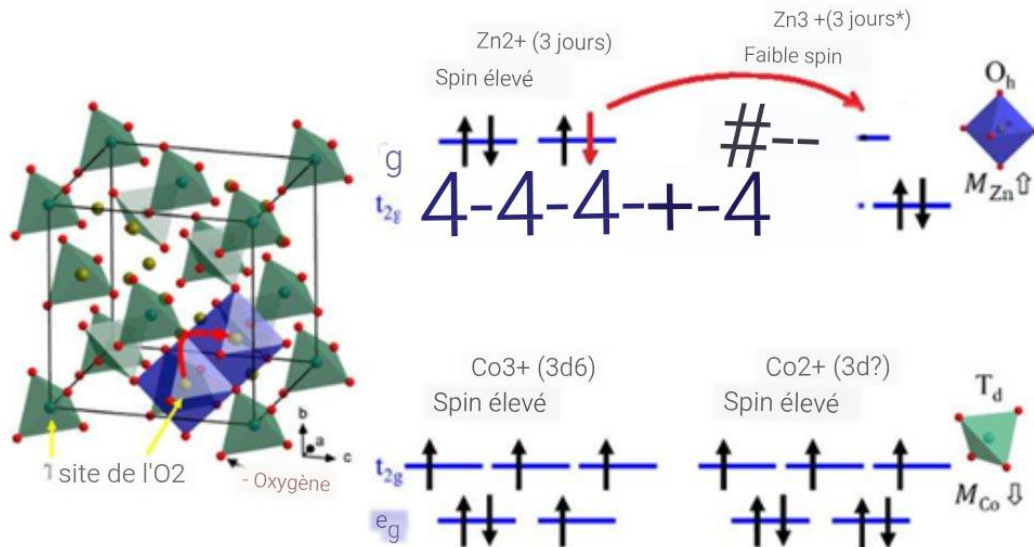


Figure I.7: Modèle atomique de la cellule unitaire de ZnCo_2O_4 dans la structure cristalline de spinelle inverse[28].

Les moments magnétiques des ferrites résultent de la contribution cumulée des moments associés aux sous-réseaux magnétiques individuels. Dans la structure spinelle typique des ferrites, les cations occupent deux types de sites cristallographiques distincts : les sites tétraédriques (sous-réseau A) et les sites octaédriques (sous-réseau B). L'interaction magnétique prédominante est de type antiferromagnétique entre les sous-réseaux A et B, et elle s'avère être la plus intense. En comparaison, l'interaction ferromagnétique entre cations du sous-réseau A (A-A) est environ dix fois plus faible, tandis que celle entre cations du sous-réseau B (B-B) est encore moins significative[29].

Sur la représentation schématique, l'orientation et l'intensité des moments magnétiques sont illustrées par des flèches bleu clair. Les cations sont symbolisés par de petites sphères : de couleur saumon pour ceux situés aux sites tétraédriques, et bleu royal pour ceux occupant les sites octaédriques.

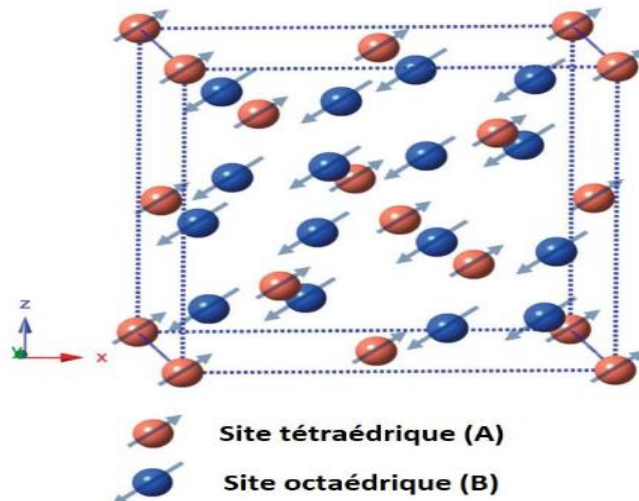


Figure I.8: Représentation schématique de l'ordre magnétique de l'ensemble de ZCO de spinelle inversé dans une cellule unitaire[29].

I.6 Applications de ZnCo_2O_4 :

I.6.1 Dans les nouvelles sources d'énergie :

L'exploitation intensive et illimitée des combustibles fossiles non renouvelables, ainsi que les conséquences environnementales liées à leur usage excessif, figurent parmi les défis majeurs auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui. Aux États-Unis, les centrales électriques fonctionnant au charbon et au gaz naturel assurent respectivement environ 25 % et 6 % de la production énergétique totale.

Contrairement à ces systèmes conventionnels, les technologies basées sur les énergies renouvelables génèrent peu d'émissions polluantes [30]. Par ailleurs, les sources renouvelables présentent l'avantage d'être inépuisables, contrairement aux réserves de charbon, de pétrole et de gaz naturel, qui sont en déclin en raison de leur nature limitée [31]. Dans cette optique, pour assurer une croissance industrielle durable, tout en limitant la pollution et en prévenant l'épuisement énergétique, il est impératif d'explorer et de développer des alternatives énergétiques propres et renouvelables capables de remplacer les sources traditionnelles.

I.6.2 Énergie solaire :

Parmi les différentes sources d'énergie renouvelable, l'énergie solaire constitue une ressource abondante et prometteuse pour la production d'une électricité propre et durable. En comparaison avec les sources fossiles, l'empreinte carbone de l'énergie solaire est considérablement réduite. En effet, le gaz naturel émet entre 0,6 et 2 livres de dioxyde de

carbone équivalent (CO_2E) par kilowattheure (kWh), tandis que le charbon en produit entre 1,4 et 3,6 livres de CO_2E/kWh . En revanche, l'énergie solaire ne génère que 0,02 à 0,04 livre de CO_2E/kWh , ce qui en fait l'une des technologies les moins polluantes en matière d'émissions de gaz à effet de serre[32].

I.6.3 Cellules de photo électro synthèse sensibilisées aux colorants et cellules solaires sensibilisées aux colorants :

La cellule de photoélectrosynthèse tandem sensibilisée par colorant (DSPEC, pour Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cell) représente une technologie émergente prometteuse pour la production de combustibles solaires. En tant que source potentielle d'énergie renouvelable, elle est considérée comme l'un des candidats les plus innovants pour répondre aux besoins énergétiques futurs de manière durable.

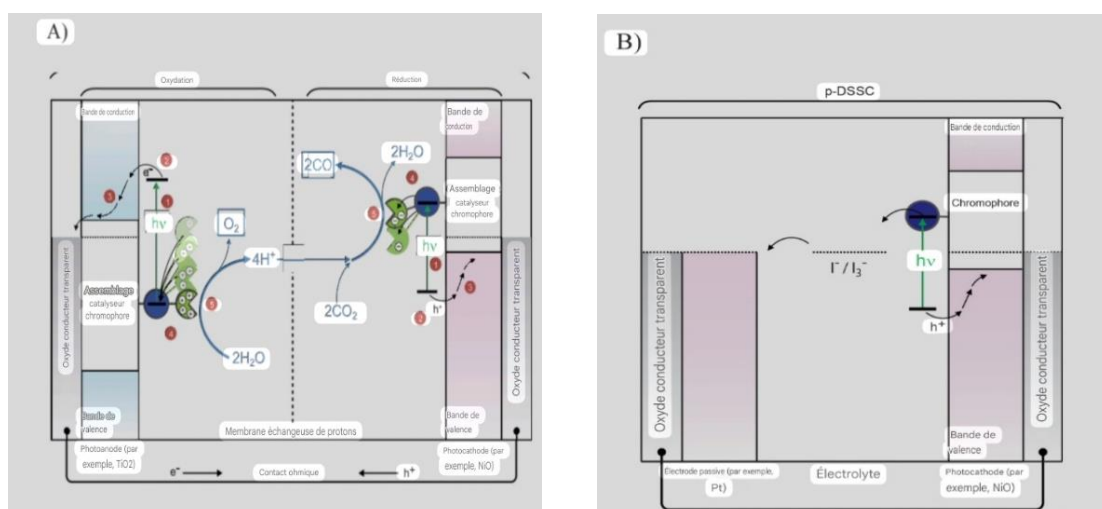


Figure I.9: Schéma du système d'exploitation de A) DSPEC et B) p-DSSC[33].

Selon la figure I.9.A, dans la photoanode d'une cellule DSPEC (Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cell), la lumière solaire est absorbée par un assemblage chromophore-catalyseur. Cette absorption induit une excitation électronique du chromophore, transférant les électrons de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) vers la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO). Les électrons excités sont ensuite injectés dans la bande de conduction du dioxyde de titane (TiO_2), un matériau semi-conducteur de type n utilisé comme photoanode.

Les électrons sont recueillis par un substrat transparent conducteur, généralement constitué de verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). Après l'injection, le complexe chromophore-catalyseur oxydé peut alors participer à l'oxydation de l'eau, produisant de l'oxygène moléculaire (O_2) et des protons (H^+).

Du côté de la photocathode, un autre assemblage chromophore-catalyseur absorbe également la lumière solaire, provoquant une excitation électronique et générant des trous dans l'HOMO. Le chromophore est ensuite réduit par injection de ces trous dans un matériau semi-conducteur de type p. Les trous sont collectés via l'électrode FTO côté cathode.

Le complexe chromophore-catalyseur réduit intervient dans la réduction du dioxyde de carbone (CO_2). En présence des protons générés à l'anode, deux molécules de CO_2 sont transformées en deux molécules de monoxyde de carbone (CO) et d'eau .

Le monoxyde de carbone et l'oxygène produits peuvent être utilisés comme combustibles solaires. Leur combustion libère de l'énergie, avec le dioxyde de carbone et l'eau comme sous-produits. Ces derniers peuvent ensuite être recyclés par la DSPEC, permettant un fonctionnement cyclique et durable. Ce processus rend la DSPEC capable de produire de l'énergie propre et renouvelable à partir de la lumière solaire, sans génération de déchets nocifs.

Selon la figure I.9.B, la configuration d'une cellule solaire sensibilisée par colorant (DSSC, Dye-Sensitized Solar Cell) est similaire à celle de la cellule DSPEC, à la différence que l'ensemble chromophore-catalyseur est remplacé par un simple chromophore (colorant)[34] . Dans une DSSC de type p, le chromophore moléculaire est excité sous l'effet de la lumière, puis rapidement réduit par injection de trous dans le matériau semi-conducteur de type p. Le chromophore réduit est ensuite régénéré par un électrolyte liquide, permettant ainsi de compléter la séparation des charges[35]. Contrairement à la conception DSPEC, qui génère des combustibles solaires comme le monoxyde de carbone (CO), la DSSC convertit directement l'énergie solaire en énergie électrique. Grâce à sa configuration plus simple, la DSSC constitue une plateforme expérimentale pratique pour l'étude des propriétés des matériaux en couches minces. Elle est donc fréquemment utilisée comme modèle de référence pour évaluer les performances et optimiser les composants des cellules DSPEC.

I.6.4 Capteurs de gaz des nanoparticules de ZnCo_2O_4 :

Les mesures de détection de gaz ont été réalisées sur des pastilles de ZnCo_2O_4 d'une épaisseur de 0,5 mm et d'un diamètre de 12 mm. Ces pastilles sont obtenues à partir de 0,350 g de poudre de ZnCo_2O_4 , compactées à l'aide d'une presse manuelle (Simple Ital. Equipe) sous une pression de 20 tonnes pendant 120 minutes. La concentration en gaz ainsi que la pression partielle sont contrôlées à l'aide d'un détecteur TM20 (Leybold).

La réponse du capteur est évaluée par la mesure de la résistance électrique à l'aide d'un multimètre numérique (Keithley). Les pastilles sont exposées à différentes concentrations de monoxyde de carbone (CO) et de propane (C_3H_8), variant de 1 à 300 ppm (1, 5, 50, 100, 200 et 300 ppm).

La figure I.10 présente un schéma du système expérimental utilisé pour les mesures de détection. La sensibilité du capteur est exprimée par le rapport $S=R_a/R_g$, où R_a correspond à la résistance en présence d'air, et R_g à celle mesurée en présence du gaz cible (réducteur) [36], [37], [38].

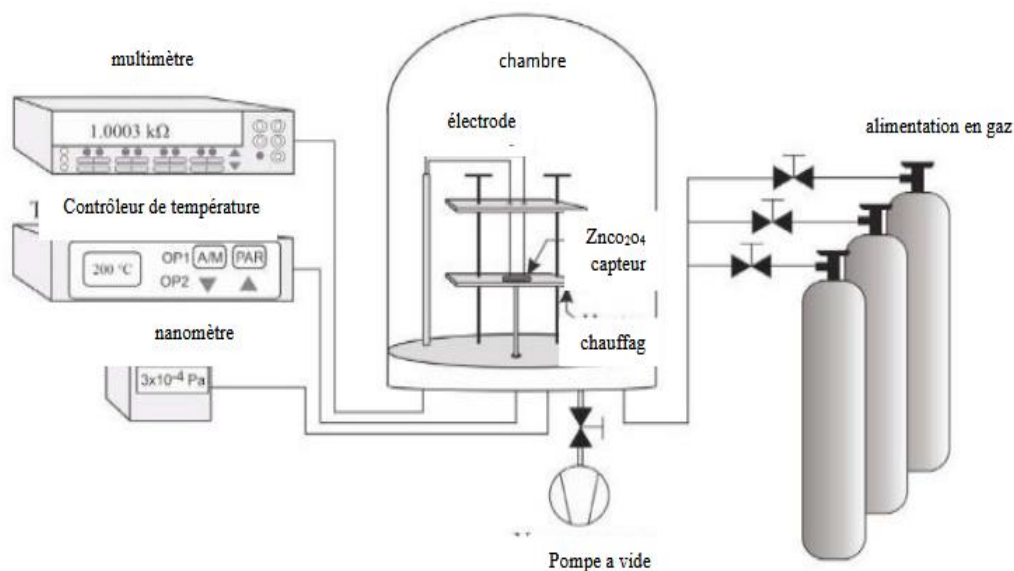


Figure I.10: Configuration expérimentale pour les mesures de sensibilité aux gaz des nanoparticules de ZnCo_2O_4 [39].

I.7 Etain (Sn) :

I.7.1 Définition :

L'étain, de symbole chimique Sn (issu du latin stannum), est un élément appartenant au groupe 14 du tableau périodique et possède le numéro atomique 50. Il s'agit d'un métal post-transitionnel. Parmi ses isotopes stables, les plus abondants sont ceux ayant des masses atomiques de 120, 118 et 116, ces derniers constituant la majeure partie de l'étain nature.



Figure I.11:Etain.

I.7.2 Caractéristique de l'étain :

L'étain est un métal de couleur gris argenté, reconnu pour sa malléabilité et sa ductilité modérée à température ambiante. Il présente une structure cristalline bien définie, et lorsqu'il est déformé mécaniquement, comme sous forme de lame, il émet un craquement caractéristique connu sous le nom de « cri de l'étain », phénomène attribué au maclage.

Sur le plan chimique, l'étain montre une bonne résistance à la corrosion, que ce soit en eau douce ou en eau de mer. Toutefois, cette résistance est essentiellement d'origine cinétique, car d'un point de vue thermodynamique, l'étain est susceptible d'être oxydé par l'eau ou l'oxygène. En effet, le potentiel standard du couple redox Sn^{2+}/Sn est de -0,136 V, ce qui indique une tendance à l'oxydation en présence d'agents oxydants puissants, comme les acides forts[40].

Utilisation d'étain :

L'étain est un métal compatible avec un usage alimentaire, ce qui permet son emploi dans divers contenants ou ustensiles en contact avec des denrées. Il peut être utilisé pur ou en alliage dans la fabrication de nombreux produits, notamment :

- Feuilles d'étain : historiquement, elles ont été employées pour l'emballage et la conservation de certains aliments comme la viande et le fromage (notamment le roquefort).
- Tubes souples : les premiers emballages pour produits pâteux, comme les peintures à l'huile dès 1841, étaient fabriqués en étain. Ce matériau a ensuite été utilisé pour des cosmétiques, du dentifrice ou encore des aliments au début du XXe siècle, avant d'être progressivement remplacé par l'aluminium, plus économique, puis par des polymères plastiques.
- Boîtes de conserve : l'étain joue un rôle de revêtement protecteur à l'intérieur des boîtes en acier, évitant ainsi la corrosion et la contamination des aliments.
- Objets de vaisselle et décoratifs : souvent confectionnés dans un alliage appelé « métal anglais », dont la composition varie, contenant de l'étain comme élément principal.
- Industrie du verre : l'étain intervient aussi comme auxiliaire technologique, notamment dans la fabrication du verre plat. Le procédé de flottage sur un bain d'étain fondu (verre float) permet d'obtenir une surface parfaitement lisse.

Conclusion :

Les propriétés physiques de la cobaltite de zinc ont été revues dans ce chapitre. Plusieurs de ces paramètres sont d'une importance cruciale dans le développement du prochain chapitre sur le procédé sol-gel

Chapitre II :
Elaboration des couches minces de
 ZnCo_2O_4

II.Introduction :

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des couches minces de cobaltite de zinc. Nous essayons de trouver les conditions optimales de préparation des couches minces de ZnCo_2O_4 de bonne qualité. Aussi, afin d'obtenir des couches minces de ZnCo_2O_4 reproductibles et ayant une bonne adhérence, nous évaluons l'influence de certains paramètres expérimentaux telle que la température de recuit, le taux d'humidité relative convenable et l'épaisseur du film.

II.1 Principe de la méthode sol gel :

Le principe du procédé sol-gel consiste à utiliser une série de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de la température ambiante pour préparer un réseau d'oxydes, qui peut ensuite être traité thermiquement. Le terme « sol-gel » est une abréviation du terme « solution-gélation ». Avant d'atteindre l'état de gel, le système est à l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide est appelée « sol ». Le gel est constitué d'un réseau d'oxydes gonflé par un solvant, dont les liaisons chimiques assurent la cohésion mécanique du matériau, lui conférant un caractère rigide et indéformable[41].

La période fondamentale au "sol" pendant laquelle se change en "gel" est nécessaire période de gélification (ou susceptible de gel). Il existe deux voies d'application sol-gel, qui sont[41]:

- Voie minérale ou colloïdale : posséder à bestialité des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette application est peu délicate et grave à contrôler, c'est pendant lequel ceci qu'elle est plus naturellement peu utilisée. Toutefois c'est l'application favorite pendant laquelle on prépare des matériaux céramiques.
- Voie métallo-végétative ou polymérique : posséder à bestialité des alcoxydes métalliques pendant lesquels des solutions organiques. Cette application est comparativement coûteuse, elle permet un planning familial excessivement aisé de la granulométrie. Dans les ménages cas, le feedback est initié par hydrolyse (suffixe d'eau pendant lequel l'application alcoxy et branle-bas de pH pendant lequel on ajuste des hydroxydes pendant lequel l'application minérale) permettant l'harmoniser de centres M-OH en conséquence intervient la charge permettant l'harmoniser de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure II.1.

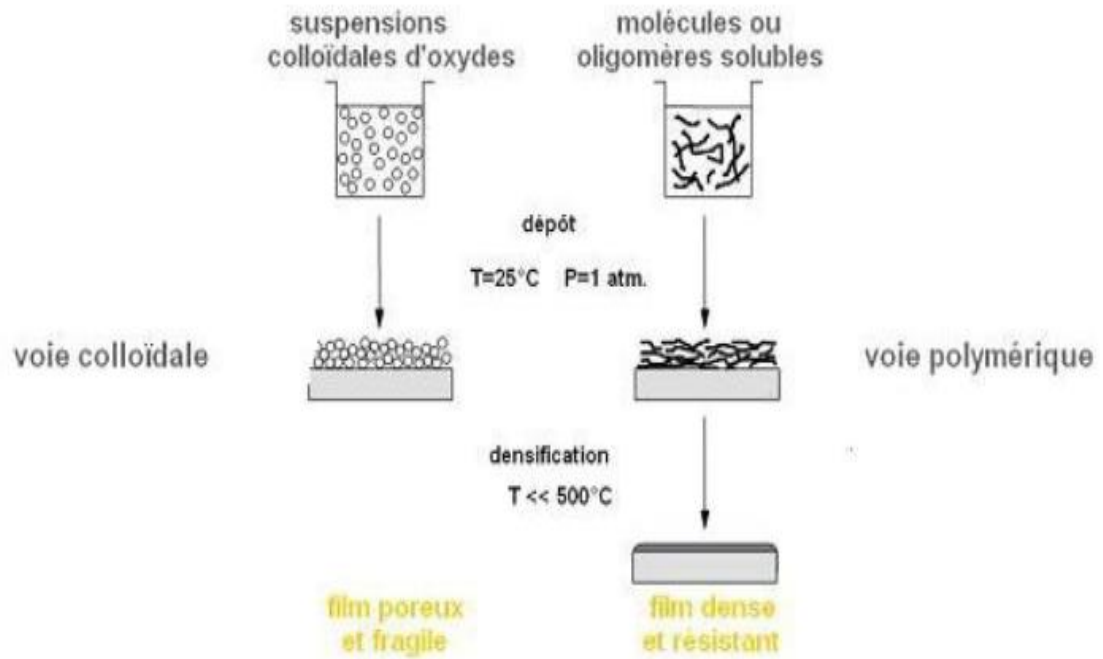


Figure II.1 :Le procédé sol-gel[42].

II.2 Réactions chimiques dans le procédé sol-gel :

L'acte de réseaux d'oxydes par tradition sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en résultat à directement des précurseurs moléculaires, facilement des alcoxydes métalliques : M(OR)_n où M est un impecable d'échelle d'carburation n et OR est une centralisation alcoxyde veilleur à un casse-pattes déprotonné [41].

Les alcoxydes métalliques doivent concerner d'une prolixie pucelage et présentent une dissolubilité montée pour une prolixie particularité de solvants. Cette assaillie de prolixie dissolubilité ne peut facilement concerner réalisée que pour des solvants organiques[43]. La polymérisation se déroule en paire étapes : l'hydrolyse et la tension. L'hydrolyse et la tension d'alcoxydes métalliques sont analogues à une commutation nucléophile des ligands alcoxy par des somme hydrolysées XOH.



*L'hydrolyse: cas où $\text{X}=\text{H}$ et $n=1$

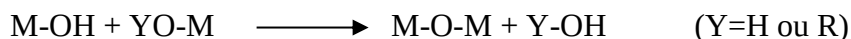


Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH. Il s'agit de la conversion de

fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol.

*La condensation : (cas où $X=M$)

Elle consiste en le méandre des services hydroxy en émanation M-O-M. Cela correspond au trio du lacis macromoléculaire fonctionnel qui peut ultérieurement se forger via des réactions de polycondensation (trio des vacances oxo par réactions d'oxalation) pour proscription d'eau ou d'alcool :



Il s'agit d'une oxalation. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-).

II.3 Les différents systèmes :

On peut distinguer les gels temporaires des gels permanents. Les premiers proviennent de l'enchevêtrement topologique de polymères à concentration élevée, et peuvent être gonflés à l'aide de solvant. Pour ceux-ci, une structure de type solide n'est définie qu'aux échelles de temps inférieures à la durée de vie moyenne d'un enchevêtrement. A l'inverse, de véritables liaisons sont à l'origine des gels permanents, lesquels sont classés selon la force de cette liaison. On qualifie de gels physiques ceux qui sont réversibles du fait d'une énergie de liaison proche de l'énergie thermique (dipôle-dipôle, Van der Waals ou liaison H) et de gels chimiques ceux que des liaisons covalentes rendent irréversibles. Il est à noter que les liaisons des gels physiques s'organisent souvent en zones (barreaux, hélices, domaines microcristallins, ...) alors que les jonctions des gels chimiques sont en général réalisées de façon décarrelée[44].

II.3.1 Gélification :

La gélification est une fable spectaculaire, supposé qu'une conclusion perd sur-le-champ sa fluidité et prend l'contenance d'un fixe élastique. L'œil est trompé, cependant, par ce qui semble participer un processus " de gélification ". La partie de gel représente le règne où l'excessif règne est habitué Milieu alcalin Milieu fiel pendant lequel la nœud des liaisons qui constitue le blaireau en rotation (spinner). Le lacis initiation l'déversement du giclant des pores, et l'renouvellement synthétique de la procession est potentiellement inchangée[45].

II.3.2 Séchage du gel :

Une fois gélifié, le matériau subit au séchage, ce dernier entraîne un rétrécissement du volume.

Le procédé de séchage permet l'obtention du matériau élaboré en voie sol-gel par évaporation de l'eau ou de l'alcool puisse en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

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

- Xérogel : séchage classique entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.

L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent des propriétés recherchées et des fortement du type de matériau. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

- Aérogel : séchage en conditions critiques n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films divers supports par trempage ou vaporisation.

Les xérogels plus denses que les aérogels. A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux massifs ou dense (monolithes de céramiques ou de verres), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films (figure II.4).

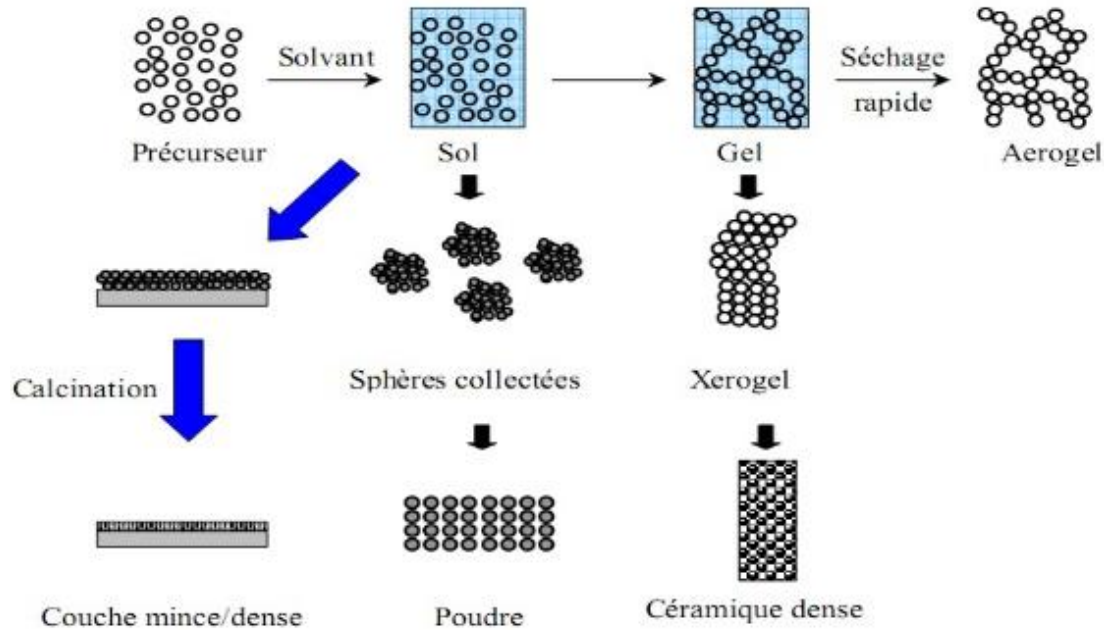


Figure II.2: Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme[46].

II.4 Choix et préparation du substrat :

II.4.1 Choix du substrat :

Les substrats utilisés sont des lames rectangulaires d'environ 70 mm sur 25 mm, avec une épaisseur de 1 mm. Ce format est particulièrement adapté aux procédés de dépôt par trempage. Le choix du matériau constitutif du substrat dépend de plusieurs facteurs: la température de recuit prévue, l'application finale du film déposé, ainsi que les techniques de caractérisation envisagées.

Plusieurs critères doivent être pris en compte pour garantir la qualité du dépôt. D'abord, l'indice de réfraction et la qualité de la surface du substrat sont essentiels, notamment pour la formation de structures guidantes. De plus, le substrat ne doit pas interagir chimiquement avec le film, par exemple via une migration ionique, et il doit assurer une bonne adhérence de la couche mince.

Il est également crucial que la température de ramollissement du substrat soit supérieure à la température maximale des traitements thermiques, et que son coefficient de dilatation thermique soit compatible avec celui du matériau déposé afin d'éviter l'apparition de contraintes internes pendant le recuit. Étant donné que la nature du substrat influence fortement la microstructure du film, nous avons opté pour des substrats amorphes en pyrex, reconnus pour leur stabilité et leur inertie chimique.

II.4.2 Préparation des substrats :

L'état de surface est primordial car elle conditionne la qualité du dépôt. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayure et d'aspérité pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leur surface. Le nettoyage des supports est de plus nécessaire pour avoir une bonne adhérence du film.

II.4.3 Procédure du lavage des substrats :

- Bain ultrason avec l'acétone pendant 20 minutes.
- Bain ultrason avec eau distillé pendant 20 minutes.
- Bain ultrason avec l'éthanol pendant 20 minutes.
- Bain ultrason avec eau distillé pendant 20 minutes.
- Séchage à l'abri de la poussière.



Figure II.3: le bain à ultrason utilisé.

II.5 Préparation de la solution de trempage :

Les solutions de ZnCo_2O_4 sont obtenues par le mélange de deux types de Préparations. La première préparation est obtenue par la dissolution de 2,2 g d'une poudre d'acétate de zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 30ml d'éthanol. L'agitation magnétique pendant 2heur conduit à la formation d'une solution incolore. La deuxième est une solution éthanolique d'acétate de cobalt Tetra hydrate obtenue par dissolution de 4,98 g d'acétate de cobalt tetra hydrate ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{HO}$) dans 60ml d'éthanol , cette solution est caractérisée par une couleur violette foncé. Après mélange des deux préparations ,on procède à l'ajout d'une solution d'éthanolamine mono goutte à goutte avec un agitation magnétique pendant 24 heures .

Pour obtenir les solutions de ZnCo_2O_4 dopées étain (Sn) les solutions précédentes (ZnCo_2O_4) sont mélangées avec des solutions de Sn préparées selon le protocole suivant :

Protocole de synthèse des couches minces de ZnCo_2O_4 :

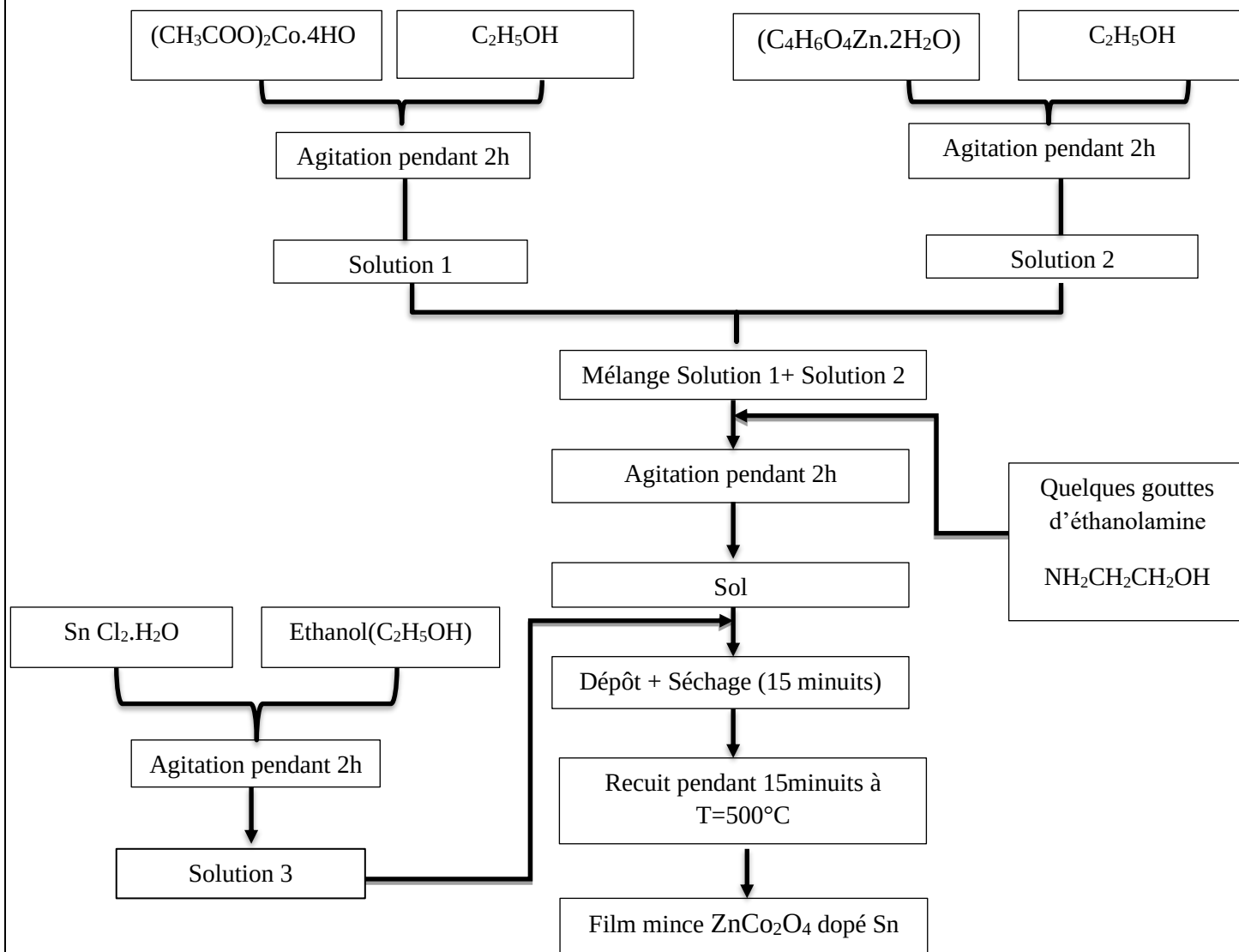


Figure II.4: Protocole d'élaboration de la couche mince de ZnCo_2O_4 dopée Sn (1%, 3%, 5%, 7%).

Détermination de la quantité Sn :

Masse molaire d'acétate cobalt $M_{\text{Co}}=249.08\text{g/mole}$

Masse molaire d'acétate de zinc $M_{\text{Zn}}=219.5\text{g/mol}$

Masse molaire de ZnCo_2O_4 : 247g/mol

$$219.5 \text{ g} \longrightarrow 65\text{g}(\text{Zn}) \quad x = \frac{65 \cdot 2.2}{219.5} = 0.65\text{g}$$

$$2.2\text{g} \longrightarrow x$$

$$m_{\text{Zn}}=0.65\text{g}$$

$$249.08\text{g} \longrightarrow 56\text{g}$$

$$4.98\text{g} \longrightarrow y \quad x = \frac{56 \cdot 4.98}{249.08} = 1.2\text{g}$$

$$m_{\text{Co}}=1.2\text{g}$$

$$n_1 = \frac{0.65}{219.5} = 0.003\text{mole}$$

$$n_2 = \frac{1.12}{249.08} = 0.004\text{mole}$$

$$n = n_1 + n_2$$

(II-1)

$$n = 0.007 \text{ mole}$$

Masse molaire de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 225.63\text{g/moles}$

$$m_{\text{Sn}} = n \cdot M_{\text{Sn}}$$

Tableau II.1: Calcul des quantités d'étain pour différents dopages.

Dopages (%)	Quantité de Zn ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (g)	Quantité de $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
ZnCo_2O_4 non dopé	2.2	0
ZnCo_2O_4 Dopé Sn 1%	2.2	0.16
ZnCo_2O_4 Dopé Sn 3%	2.2	0.047
ZnCo_2O_4 dopé Sn 5%	2.2	0.079
ZnCo_2O_4 Dopé Sn 7%	2.2	0.11



Figure II.5: Solutions de ZnCo_2O_4 non dopée et dopées Sn 1% ,3% 5% et 7%.

II.6 Dépôt des couches minces par la méthode « Dip-coating » :

La technique de « Dip-coating » ou trempage-retrait permet d'élaborer des couches minces homogènes de très faibles épaisseurs. Elle consiste à tremper à vitesse constante un substrat dans un sol.



Figure II.6: Dispositif expérimental utilisé pour la technique Dip-Coating.

De nombreux paramètres conditionnent la qualité et l'épaisseur du dépôt réalisé. Dans cette partie, nous présentons la technique permettant l'élaboration des couches minces, ainsi les

différentes méthodes de caractérisation de leurs propriétés. Le dépôt des couches minces de ZnCo_2O_4 sur un substrat en verre, par voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage conçu et réalisé par l'équipe d'Opto-céramique du laboratoire de céramiques (Figure.II.6).

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pince et descendu à une vitesse constante ; une fois le substrat immergé dans la solution, on laisse quelques minutes pour stabiliser et homogénéiser la solution. Et puis nous le remontons à une vitesse constante. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation des traces sur notre échantillon, immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.



(a) : Déposition de la couche mince pendant $t = 2 \text{ min}$



(b) : Trempage - retrait pendant $t = 5 \text{ min}$

Figure II.7: Les différentes étapes de la formation d'une couche mince de ZnCo_2O_4 , par la méthode de trempage- tirage.

Le substrat est situé au-dessus du récipient contenant la solution, puis il est immergé dans le liquide. Après avoir attendu quelques minutes la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat. Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux. Ce film est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils.

II.7 Dépôt des couches minces :

Lorsqu'un substrat (lame de verre) soigneusement lavé et séché est trempé dans la solution de dépôt aux conditions de la salle de préparation (à la température ambiante). Après 15 minutes de maintien dans la solution, nous retirons de celle-ci à une vitesse contrôlée. La couche

mince se forme sur le substrat (Les différentes étapes du procédé de dépôt sont illustrées sur la figure II.7). Après chaque trempage, les échantillons sont séchés à la température 100°C pendant 15 minutes. Nous étudions l'influence des traitements thermiques sur les propriétés structurales, et optiques de ZnCo_2O_4 . Le recuit sur les substrats en verre à 500°C pendant 15min.

II.8 Méthodes d'analyse des couches minces élaborées :

Nous allons présenter les différentes techniques d'analyse employées pour caractériser les couches minces de ZnCo_2O_4 , qu'elles soient non dopées ou dopées au Sn. L'accent sera mis plus particulièrement sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces échantillons.

II.8.1 Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) figure parmi les méthodes principales utilisées pour ces investigations[47].

$$\lambda n = 2d \sin \theta \quad (\text{II-2})$$

Où :

d : est la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l).

λ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté.

n : nombre entier

Les directions des faisceaux diffractés sont déterminées par les paramètres du réseau cristallin. Les intensités des pics observés sur les diagrammes de diffraction reflètent la structure atomique interne du matériau. Chaque phase cristalline possède ainsi un diffractogramme propre, véritable "empreinte digitale" caractéristique de sa structure. En règle générale, deux phases distinctes présentent des diffractogrammes différents. L'identification d'une phase est relativement aisée lorsqu'elle est seule présente. Cependant, l'analyse devient plus complexe en cas de multiphasage, notamment lorsque des raies se superposent partiellement ou totalement[47].

Puisque les échantillons ont un volume suffisant, il est préférable pour l'obtention d'un diagramme significatif d'utiliser la méthode à focalisation de Bragg Brentano. Cette méthode en faisant intervenir un monochromateur avant l'échantillon et une plus grande surface de

grains, produit plus facilement des raies de diffraction fines et continues. La surface plane d'un échantillon pulvérulent étant généralement obtenue par pressage, il existe toujours un risque d'orientation privilégiée des grains. 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[48].

Le diffractomètre utilisé est de type Philips PW1830 X-ray du laboratoire de synthèse et catalyse à l'Université Ibn Khaldoun Tiaret.

Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

*La source de rayons X est produite par une anticathode de cuivre et alimentée par un générateur fonctionnant sous 40 KV et 20 mA. Le faisceau à la sortie du tube diverge sous un angle de 6° .

*La radiation $\text{CuK}\alpha$ est séparée au moyen d'un monochromateur de germanium

($\lambda = 1.541874\text{\AA}$)

Les spectres de diffractions des échantillons sont enregistrés sur un domaine angulaire de 15° à 65° avec un pas de 0.008° à 0.02° pendant un temps de comptage de 0.03 à 1 seconde. L'identification des phases existantes (dépouillement des spectres) est effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à ceux de la banque de donnée ICDD (International Center for Diffraction Data).



Figure II.8: Diffractomètre de rayons X de marque Rigaku MINIFLEX 600.

II.8.2 Spectroscopie UV-Visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.9, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV visible et proche de l'infrarouge (300-1100nm). En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique, le désordre et l'indice de réfraction[49].

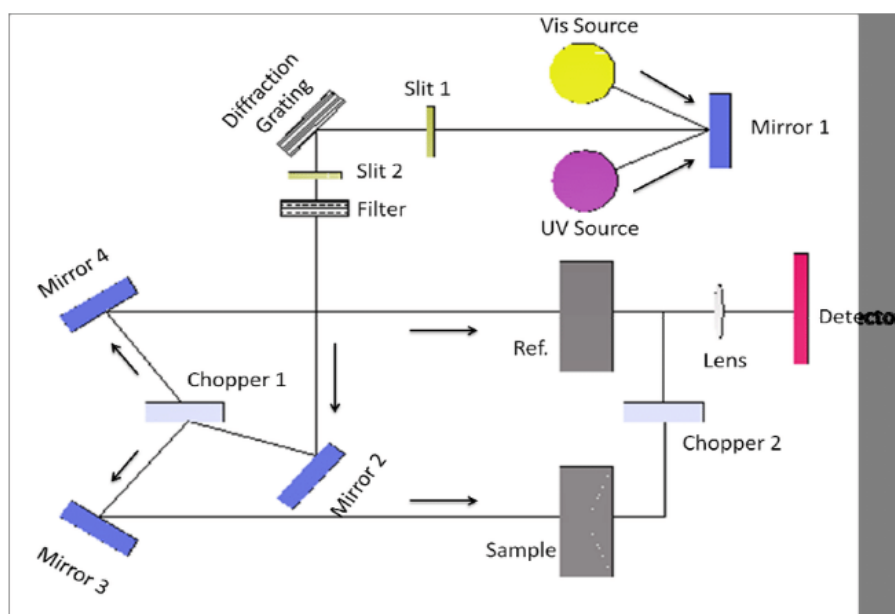


Figure II.9: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

La spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, l'identification des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon[50].



Figure II.10: Schéma de photomètre à double faisceaux de type SHIMADZU

II.8.3 Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier :

La FTIR s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé dans le domaine infrarouge entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . Pour qu'une molécule soit activée de manière significative en infrarouge, elle doit présenter un moment dipolaire permanent non nul et les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée. L'absorption d'un photon IR est alors associée à la variation du moment dipolaire de la molécule. Cette variation peut être interprétée en terme de changement d'énergie vibrationnelle sur un mode donné, il en résulte que seuls les modes de vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule sont observés en infrarouge. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge FTIR8400, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}]$.



Figure II.11: Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400.

II.8.4 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[51]).

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 LCR METER présenté sur la figure II.11.



Figure II.12:: Spectroscopie d'impédance complexe AGILENT 4285A LCRMETER.

La spectroscopie d'impédance repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié [52].

Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure II.12). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega) * X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

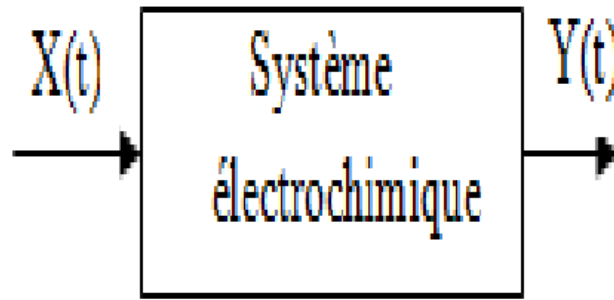


Figure II.13: Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \theta)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage (θ). L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II-3})$$

$\Delta E(\omega)$ 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 écrits sous deux formes équivalentes :

$$z(\omega) = |z(\omega)| e^{-i\varphi\omega} \quad (\text{II-3})$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) = |Z| \cos \varphi + j|Z| \sin \varphi \quad (\text{II-5})$$

Avec :

$$*j = \sqrt{-1}$$

* $|Z|$ étant le module de l'impédance.

* φ le déphasage.

* Z_r la partie réelle.

* Z_j la partie imaginaire.

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

$$|Z| = \sqrt{z_r^2 + z_j^2} \quad (\text{II-4})$$

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

$$\varphi = \tan^{-1} Z_j/Z_r \quad (\text{II-7})$$

Représentation graphique de l'impédance Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique [53] :

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

♣ La résistance de l'électrolyte R_e ou chute ohmique (domaine haute fréquence).

♣ La résistance de transfert de charge R_t (domaines bas fréquence).

♣ La capacité $C = 1/2\pi f \max R_t$.

2. La représentation de Bode comprend deux graphiques où le module de l'impédance $|Z|$ et la phase (θ) sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires [53]. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

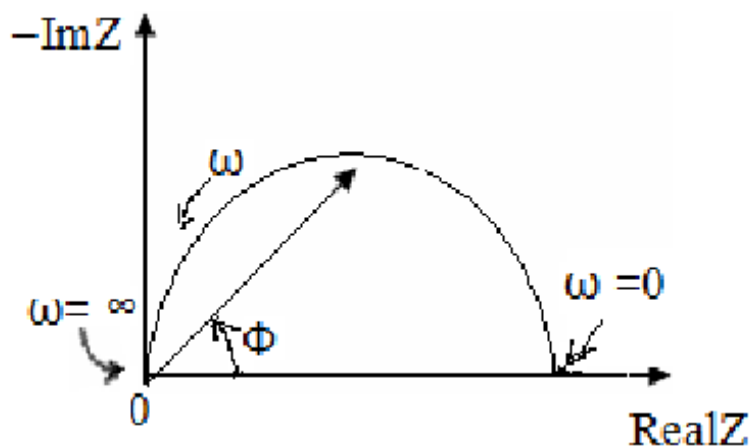


Figure II.14: Représentation de Nyquist.

Conclusion :

L'élaboration de nos échantillons de ZnCo_2O_4 pur et dopés en étain (Sn) a été faite par la méthode sol-gel (dip-coating) sur des substrats en verre (pyrex). Nous avons présenté les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos échantillons.

Chapitres III :

Résultats et Discussions

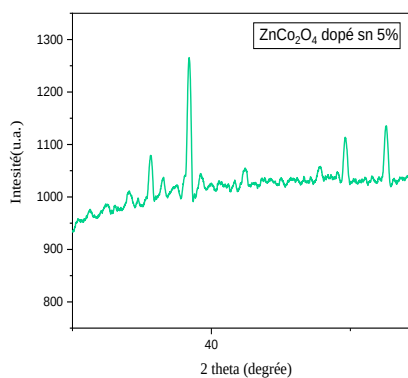
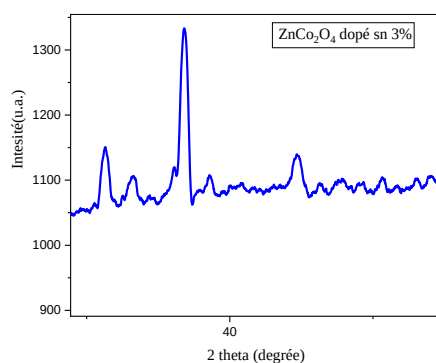
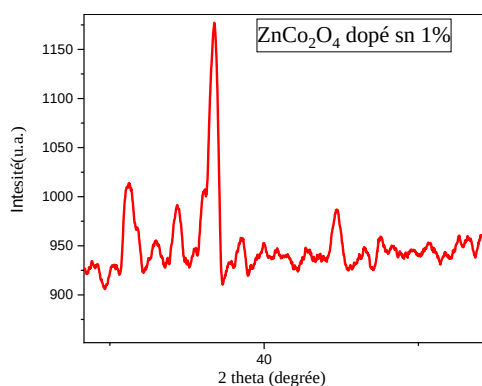
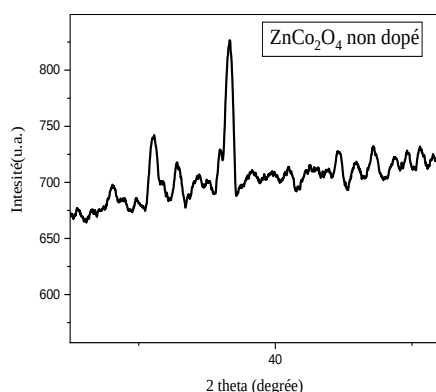
III. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses technique expérimentale mises en œuvre dans le cadre de ce mémoire. Nous essayons donc déterminer certaines propriétés de ces couches minces ZnCo_2O_4 élaborées par la vois sol-gel en utilisant technique trempage tirage dite Dip coating

III.1 Analyse par diffraction des rayons X des films ZnCo_2O_4 dopé étain:

Les mesure de diffraction des rayons (X) ont été effectuées au cours de ces travaux de thèse ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre de marque Philips PW1830 X-ray au sein du Laboratoire de synthèse et catalyse à l'université de ibn Khaldoun –Tiaret, équipé des radiations Cu $K\alpha$ de longueur $\lambda = 1.541874\text{\AA}$.

Les données sont collectées sur une fenêtre 2θ allant de 10° à 70° (avec un pas de 0.02° toutes les deux secondes).



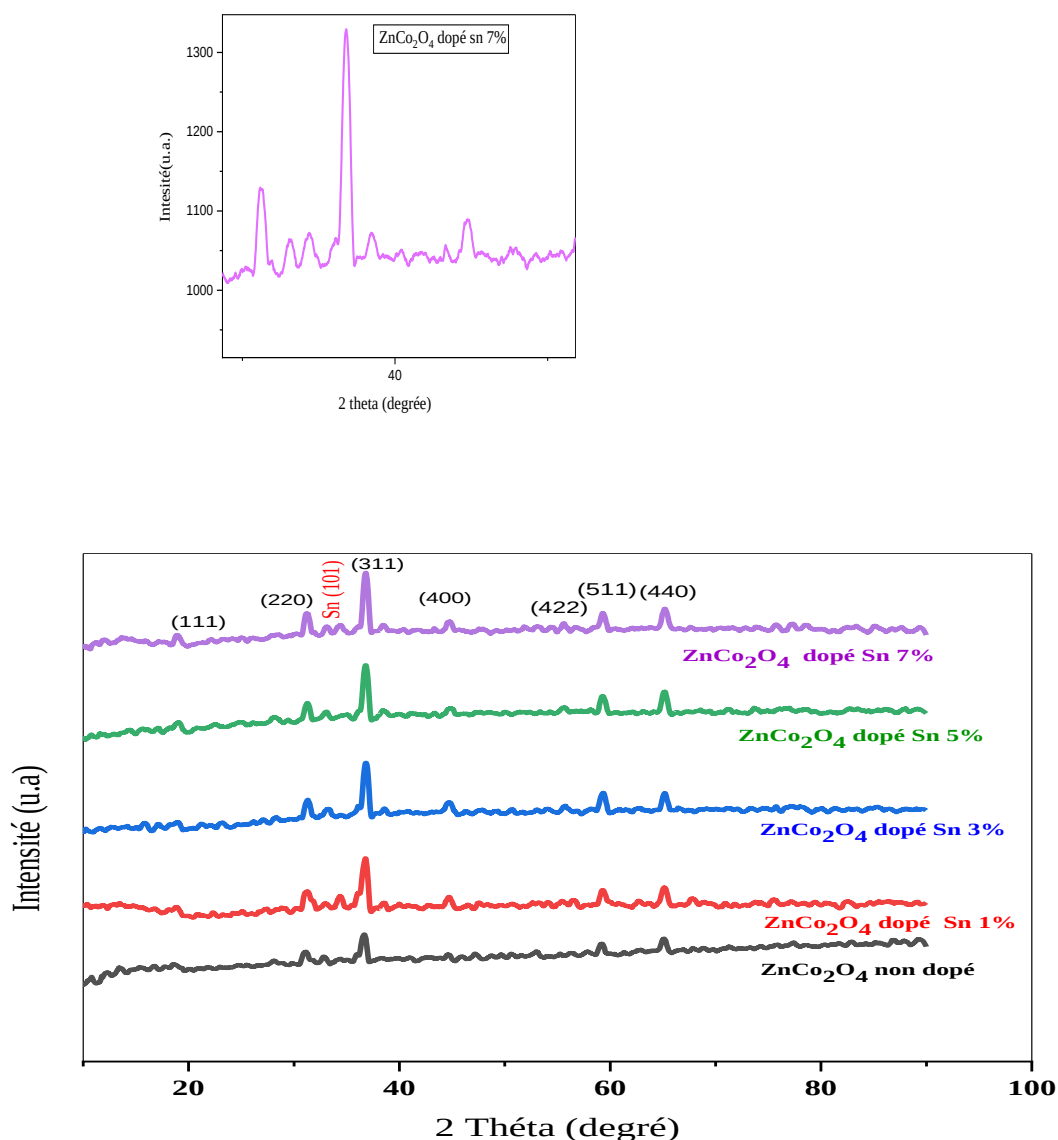


Figure III.1: Diffractogrammes (DRX) de poudre de ZnCo₂O₄ non dopé et dopé Sn (1%, 3%, 5%, 7%).

La figure (III.1) montre les diffractogrammes des poudres de ZnCo₂O₄ et ZrO₂/ZnCo₂O₄ (à 0%, 1%, 3%, 5% et 7%) calcinées à 600°C pendant 4 heures par diffraction des rayons X (DRX). Ils confirment toutes les caractéristiques structurales de ZnCo₂O₄.

La phase représentée sur les diffractogrammes montre les angles de diffraction caractéristiques à 18.91°; 31.19°; 36.75°; ; 44.69°; 55.50°; 59.19°; 65.05° correspondent aux plans (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440). Toutes les réflexions peuvent être indexées sur le cubique à faces centrées ZnCo₂O₄ (JCPDS n° 23-1390) à structure spinelle de ZnCo₂O₄ avec une orientation préférentielle selon (311)[54]. Les plans

hkl sont bien indexés en une phase cubique avec un paramètre de maille : groupe d'espace $Fd3m$ et $a = 8.104 \text{ \AA}$

Un pic de déviation supplémentaire correspondant à la structure tétragonale du Sn (carte JCPDS n° 33.92) JCPDS card no. correspondant au plan cristallin (101) [55].

L'introduction de Sn dans la matrice de ZnCo_2O_4 perturbe probablement la cristallisation et ralentit la croissance des cristaux, comme observé lors d'études antérieures avec l'ajout de dopants. Cela a révélé qu'une ségrégation de phase s'est produite dans les échantillons. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature pour des matériaux similaires dopés au Sn.

La taille cristallite D peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM – Full Width at Half Maximum) du pic de diffraction le plus intense, en appliquant la formule de Scherrer[56].

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

Où :

D : Taille des grains

λ : Longueur d'onde ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54187 \text{ \AA}$)

θ : Angle de Bragg

B : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction FWHM

a/ Calcul de la taille des grains :

La taille des grains a été déterminée à l'aide de la formule de Scherrer. À titre d'exemple, le calcul a été effectué pour l'échantillon de ZnCo_2O_4 non dopé, tandis que les tailles des autres échantillons ont été estimées selon la même méthode.

❖ ZnCo_2O_4 non dopé :

$$2\theta = 36.64^\circ \Leftrightarrow \theta = 18.32^\circ$$

$$\left[\begin{array}{cc} 70^\circ \longrightarrow & 11.7 \text{ cm} \\ \beta \longrightarrow & 0.1 \text{ cm} \end{array} \right] \quad \beta = 0.59^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \longrightarrow 3.14 \\ 0.59^\circ \longrightarrow \beta(\text{rd}) \end{array} \right\} \quad \beta = 0.01 \text{ rd}$$

$$\tau = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \Leftrightarrow \tau = \frac{0.9 \times 1.5458}{0.01 \cos(18.32)} = 139.88 \text{ nm}$$

Tableau III.1: La taille moyenne des cristallites.

Echantillons	2 θ (°)	FWHM (Å)	d	Largeur à mi-hauteur (β)	τ (nm)
ZnCo ₂ O ₄ non dopé	36.64	0.1	2.4515	0.0104	139.88
ZnCo ₂ O ₄ dopé Sn 1%	36.53	0.095	2.609	0.0112	129.59
ZnCo ₂ O ₄ dopé Sn 3%	36.78	0.09	2.4384	0.0105	138.21
ZnCo ₂ O ₄ dopé Sn 5%	36.74	0.09	2.4389	0.0114	127.57
ZnCo ₂ O ₄ dopé Sn 7%	36.76	0.08	2.4375	0.0090	161.46

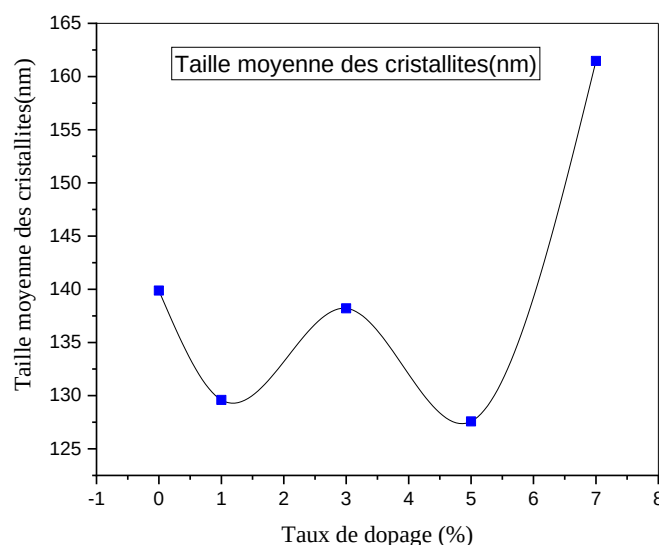


Figure III.2: La taille moyenne des cristallites (nm).

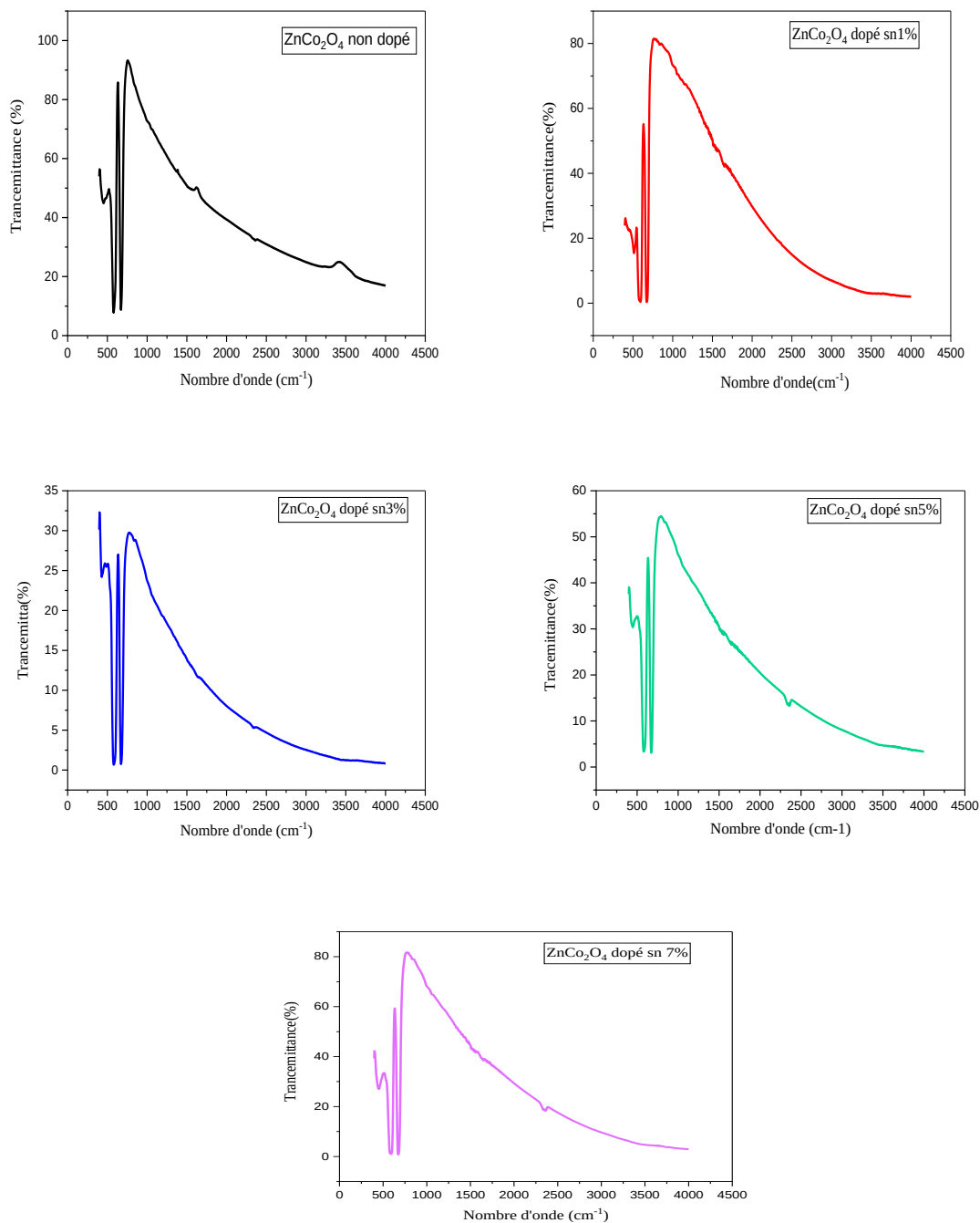
La taille des cristallites moyenne est de 139.3 Å lorsque la quantité de Sn (de 0 à 7% en poids), comme l'observe la figure II.2, ce qui correspond à une diminution de la hauteur des pics avec le pourcentage de charge.

L'introduction de Sn dans la matrice de ZnCo_2O_4 perturbe probablement la cristallisation et ralentit la croissance des cristaux, comme observé lors d'études antérieures avec l'ajout de dopants. Comme prévu, l'intensité des pics de Sn augmente avec la quantité de Sn. Néanmoins, les cristaux de Sn sont plus petits que ceux de ZnCo_2O_4 .

III.2 Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR :

La majorité des fréquences de vibration des liaisons chimiques se situent dans la région de l'infrarouge (IR) du spectre électromagnétique. Lorsqu'une molécule est exposée à un rayonnement électromagnétique dans cette gamme, elle peut absorber de l'énergie si la fréquence de l'onde coïncide avec celle de l'une de ses vibrations moléculaires. Pour obtenir les spectres IR, un balayage est effectué généralement dans la plage de nombres d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Chaque absorption observée correspond alors à une vibration spécifique d'une liaison donnée.

Les spectres infrarouges présentés dans les figures III.3, illustrent les courbes de transmission des échantillons de cobaltite de zinc après calcination, qu'ils soient non dopés ou dopés à différents taux (1 %, 3 %, 5 % et 7 %) en étain.



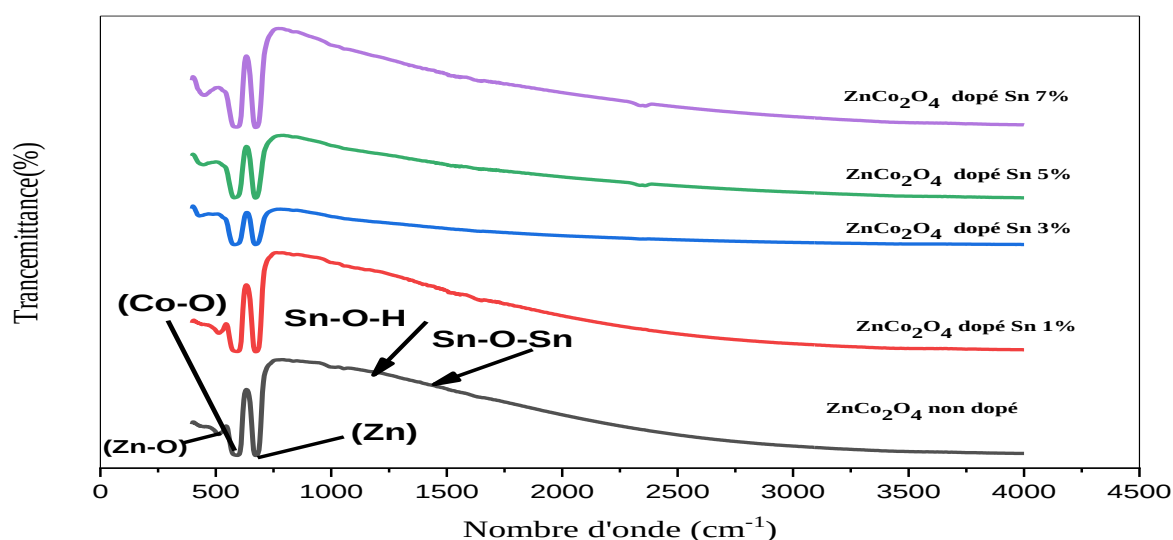


Figure III.3: Spectre IR de ZnCo_2O_4 non dopé et dopé Sn (1%, 3%, 5%, 7%).

D'après Les spectres infrarouges présentés dans la figure III.3 on illustre les courbes de transmission des échantillons de cobaltite de zinc, qu'ils soient non dopés ou dopés à différents taux (1 %, 3 %, 5 % et 7 %) en étain.

Les bandes entre 400 cm^{-1} et 800 cm^{-1} sont attribuées aux oxydes mixtes squelettiques de vibration M-O. En particulier, la bande de 483 cm^{-1} est le pic caractéristique du ZnO et 680 cm^{-1} (ν_1), 582 cm^{-1} (ν_2) sont dérivées des modes de vibration d'étirement M-O pour la coordination tétraédrique des ions Zn et Co-O pour le Co octaédrique, respectivement, ce qui confirme la formation des pics caractéristiques de la structure spinelle de la phase ZnCo_2O_4 [57]. Deux larges bandes à 3434 cm^{-1} et 1634 cm^{-1} sont apparues en raison des fréquences d'étirement et de flexion O-H, respectivement, principalement dues à la présence de molécules d'eau dans les échantillons [57]. Le pic à 2343 cm^{-1} est attribué à la vibration du CO_2 absorbé de l'air ambiant[58]. L'introduction de Sn semble perturber la matrice spinelle. Les bandes faibles dans les régions 1450 et 1200 peuvent être référées aux bandes harmoniques des unités structurales Sn-O-Sn et Sn-O-H dans la structure polycristalline[57].

III.3 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

Les mesures de transmission en fonction de la longueur d'onde ont été réalisées au sein du Laboratoire de Recherche en Génie Physique de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret. Pour cette étude, un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau, modèle SHIMADZU 1650 PC, a été utilisé. Les analyses ont été menées dans la plage spectrale allant de 300 à 900 nm. La figure III.4 illustre les spectres de transmission UV-Visible des échantillons de ZnCo_2O_4 , présentant différents taux de dopage en étain : échantillon non dopé, puis dopés à 1 %, 3 %, 5% et 7 %.

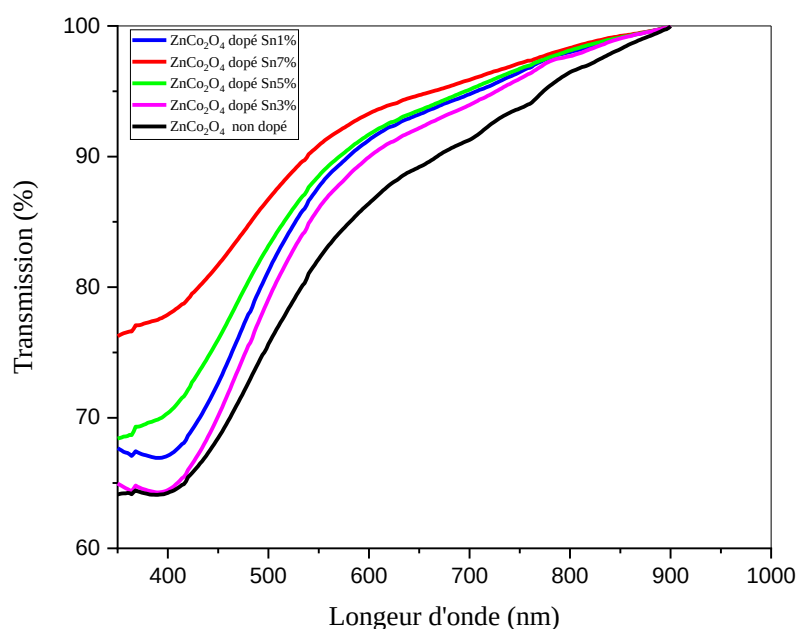


Figure III.4: Spectres de transmission des films de ZnCo_2O_4 pour différents taux de dopage en Sn.

L'examen des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde révèle une forte transmittance dans la région du spectre correspondant à la lumière visible.

III.4 Détermination du gap optique et l'indice de réfraction des films ZnCo_2O_4 :

Le gap optique représente la différence d'énergie entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Il peut être déterminé à partir du spectre de transmission en utilisant la relation de Tauc.

La transition d'un électron de la bande de valence vers celle de conduction se produit lorsqu'il absorbe un photon dont l'énergie est équivalente à celle de la bande interdite du matériau semi-conducteur.

Dans le cas de matériaux cristallins, la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour une transition directe entre bandes suit la loi caractéristique de Tauc a la forme de[59]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.2})$$

Où :

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

A est une constante dépendant du matériau considéré.

Lorsque l'on trace la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$, on observe généralement un segment linéaire dans la zone d'absorption. L'intersection de ce segment avec l'axe des abscisses ($h\nu$) permet d'estimer la largeur de la bande interdite (gap optique) du matériau semi-conducteur. Ainsi, pour chaque échantillon étudié, la valeur du gap optique est obtenue par extrapolation linéaire de cette courbe jusqu'au point où $(\alpha h\nu)^2$ devient nul [60], [61].

L'indice de réfraction est calculé par la relation de Ravindra[62] :

$$n = 4.084 - 0.68(E_g) \quad (\text{III.3})$$

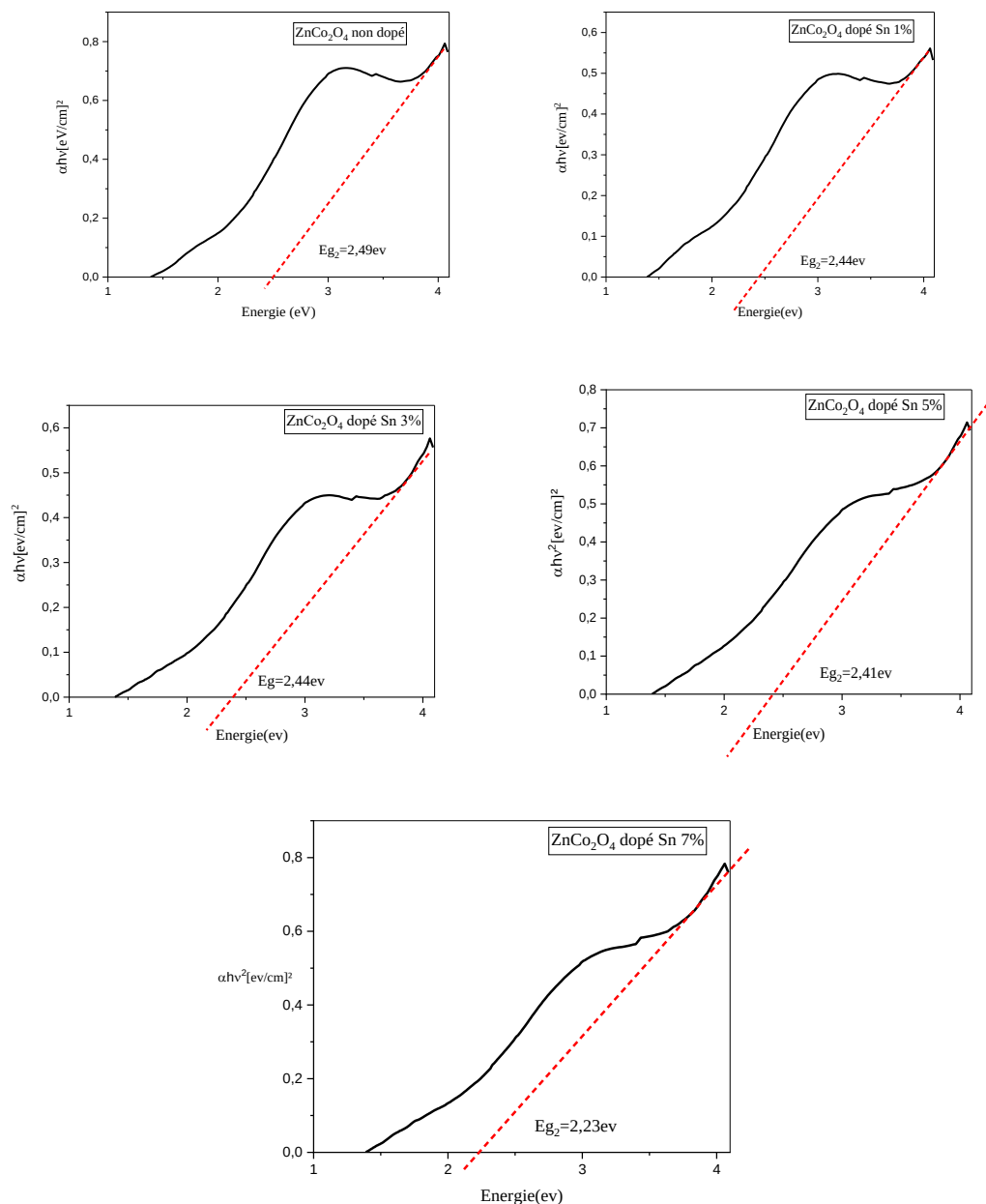


Figure III.5 :Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des films de ZnCo_2O_4 dopé Sn (0%,1%,3%,5%).

Le tableau ci-après présente les valeurs des gaps optiques et l'indice de réfraction obtenues en fonction des différents taux de dopage en étain (Sn).

Tableau III.2: Valeurs des gaps optiques et indice de réfraction en fonction du taux de dopage en étain

Taux de dopage (%)	$E_g(\text{eV})$	Indice de réfraction
ZnCo ₂ O ₄ non dopé	2.49	2.3908
ZnCo ₂ O ₄ Dopé Sn 1%	2.44	2.4248
ZnCo ₂ O ₄ Dopé Sn 3%	2.42	2.4384
ZnCo ₂ O ₄ dopé Sn 5%	2.41	2.4452
ZnCo ₂ O ₄ Dopé sn 7%	2.23	2.5676

L'étude des échantillons de ZnCo₂O₄ dopés à différents taux en étain (Sn) révèle une légère diminution de la largeur de la bande interdite. En effet, l'énergie maximale de la bande interdite passe de 2.49eV (ZnCo₂O₄ pur) à 2.23eV pour l'échantillon dopé à 7 % en Sn.

Cette évolution peut s'expliquer par des distorsions du réseau cristallin induites par l'introduction d'impureté et à l'augmentation de la concentration des électrons libres et ceci est, éventuellement L'introduction d'ions Sn⁴⁺ à la place de Zn²⁺ ou Co³⁺, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant Sn, car ces derniers représentent les principaux donneurs natifs dans les films, ainsi que par la formation de niveaux d'impureté (niveaux donneurs) au sein de la bande interdite. C'est à dire La présence de ces niveaux intermédiaires facilite les transitions électroniques à plus faible énergie, ce qui se traduit par une diminution apparente de la largeur du gap optique. Ces défauts introduisent des états électroniques localisés à l'intérieur de la bande interdite

Ainsi Le dopage en étain (Sn) peut favoriser la formation de lacunes d'oxygène (manque d'ions O²⁻) dans la structure du ZnCo₂O₄.

Par ailleurs, la présence de l'étain favorise la génération de trous, ce qui augmente la concentration de porteurs de charge majoritaires dans ce matériau semi-conducteur de type p, contribuant ainsi à améliorer sa conductivité.

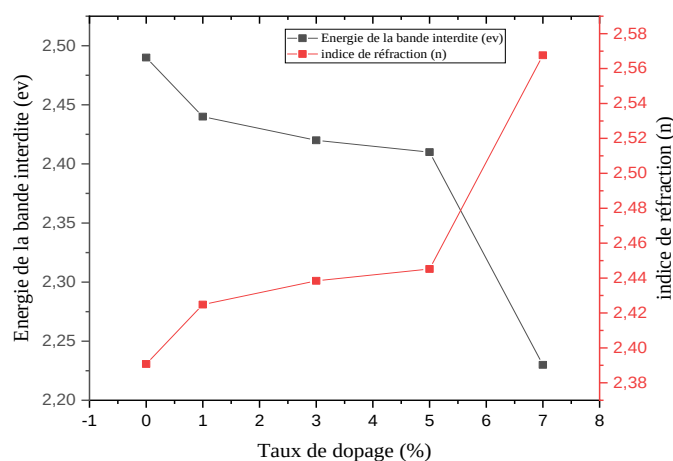


Figure III.6: illustre l'évolution des énergies de bande interdite et indice de réfraction en fonction du taux de dopage en Sn.

D'après la figure III.6, l'indice de réfraction et l'énergie maximale de la bande interdite augmentent de la valeur 2.39 pour le ZnCo_2O_4 non dopé jusqu'à 2.56 pour ZnCo_2O_4 dopé Sn 7%, ceci est probablement lié à la cristallisation du matériau, l'élimination des pores et la densification du film associé ainsi que l'élimination des composés organiques [63]. Selon certaines études, les atomes d'étain se substituent préférentiellement aux cations présents dans les sites octaédriques de la structure spinelle [64].

III.5 Propriétés électriques :

La figure III.7 présente les diagrammes de Nyquist obtenus pour les films minces de ZnCo_2O_4 , qu'ils soient purs ou dopés à l'étain, après un recuit à 500 °C pendant 15 minutes. Les mesures d'impédance ont été effectuées à température ambiante dans une plage de fréquences allant de 75 kHz à 20 MHz.

Les phénomènes électrochimiques ayant lieu à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte peuvent être modélisés par un circuit équivalent de type $R_p C_p$, traduisant un comportement parallèle des processus physiques simultanés. Dans les matériaux polycristallins, la conduction électrique est assurée par les porteurs de charge qui traversent à la fois les grains et les joints de grains. Cela se manifeste sur le diagramme de Nyquist par l'apparition d'un arc de cercle à hautes fréquences, représentant la résistance R_p associée aux joints de grains, ainsi que la capacité C_p liée à l'accumulation de charges à ces interfaces [65].

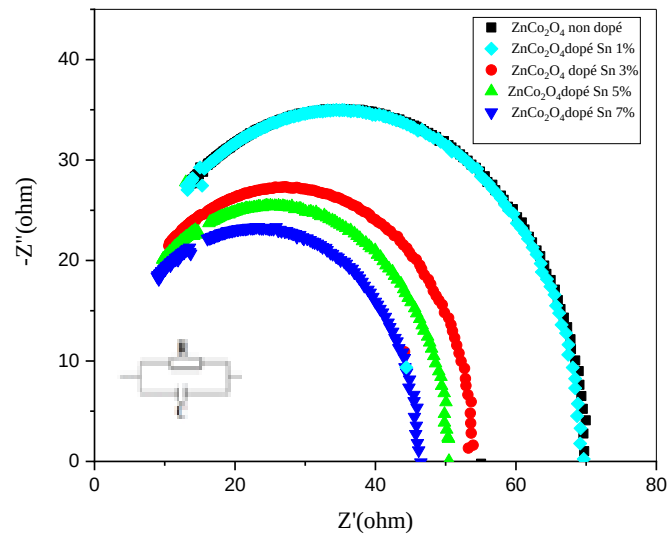


Figure III.7: Spectres d'impédance complexe des films de ZnCo_2O_4 non dopé et dopé.

L'équation ci-dessous nous permet de déduire la valeur de la capacité de la couche du ZnCo_2O_4 pour différents dopages en Sn.

$$C_p = \frac{1}{2\pi f_{\max} R_p} \quad (\text{III.4})$$

Avec :

$f_{\max}$: Fréquence maximale (Hz).

R_p : Résistance parallèle (Ω).

Exemple de calcul de la capacité C_p .

Pour le ZnCo_2O_4 non dopé :

$$R_p = 35.06 ; f_{\max} = 510000 \text{ Hz}$$

$$C_p = \frac{1}{2\pi f_{\max} R_p} = \frac{1}{2 \times 3.14 \times 35.06 \times 510000} = 8.9 \times 10^{-9} F$$

$$C_p = 8.9 \text{ nF}$$

Tableau III.3: Variation de la résistance et de la capacité des couches minces de ZnCo_2O_4 non dopé et dopées Sn.

Echantillon	$R_p(\Omega)$	C_p (nF)
ZnCo_2O_4 non dopé	35.06	8.9
ZnCo_2O_4 Dopé Sn 1%	36.03	9.01
ZnCo_2O_4 Dopé Sn 3%	30.55	8.57
ZnCo_2O_4 dopé Sn 5%	27.03	12.53
ZnCo_2O_4 Dopé Sn 7%	22.64	13.79

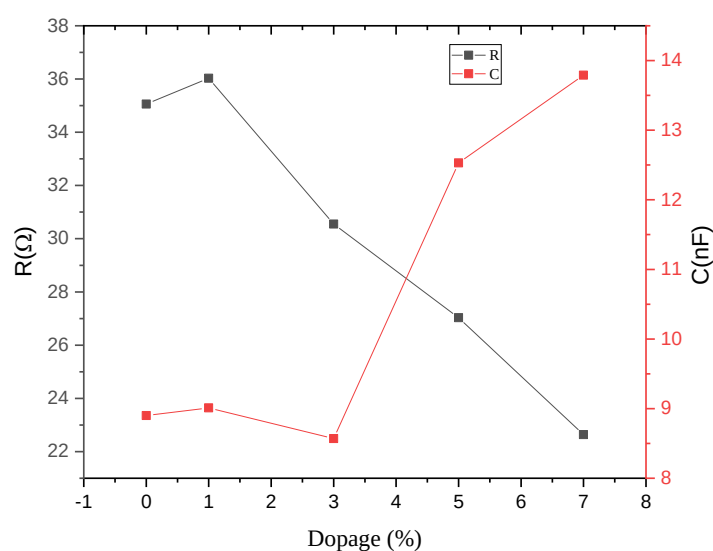


Figure III.8: Variation de la résistance et la capacité des couches minces de ZnCo_2O_4 en fonction de taux de dopage.

À partir des données présentées dans le tableau III.3 et la figure III.8, il est observé que la résistance R_p décroît progressivement avec l'augmentation du taux de dopage en étain (Sn), atteignant une valeur minimale de 22.64 Ω pour un taux de dopage de 7 %. En parallèle, la capacité C_p augmente, passant de 8.9 nF à 13.79 nF pour ce même taux. Cette évolution capacitive peut être attribuée à la génération de lacunes d'oxygène, résultant de la substitution partielle des ions Zn^{2+} par des ions Sn^{3+} ou Sn^{4+} au niveau de la surface des

grains. Ces défauts structurels favorisent l'accumulation de charges et influencent ainsi les propriétés diélectriques du matériau[66].

Conclusion :

Dans ce chapitre on a discuté et interpréter les résultats trouvés expérimentalement sur le ZnCo_2O_4 non dopé et dopés étain , tout en utilisant les différents types de caractérisations tels que : Optiques, structurales et électriques sur nos couches.

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Ce travail a tout d'abord permis d'optimiser les paramètres du procédé sol-gel pour la synthèse de ZnCo_2O_4 , à la fois non dopé et dopé au Sn, en vue d'obtenir des couches minces de haute qualité. Parmi les paramètres influents, l'humidité relative dans la chambre de trempage et de retrait des substrats s'est révélée déterminante pour les propriétés finales des films. Dans le cadre de nos expériences, ce taux a été maintenu à 30 %.

Des couches minces optimisées de ZnCo_2O_4 , non dopées et dopées au Sn, ont été synthétisées avec succès sur des substrats en verre de type Pyrex en utilisant la méthode sol-gel. Cette élaboration visait à étudier les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films.

Les échantillons de ZnCo_2O_4 , non dopés et dopés au Sn à des concentrations de 1 %, 3 %, 5 % et 7 %, ont été caractérisés à l'aide de plusieurs techniques : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), ainsi que par spectroscopie d'impédance complexe .

Notre étude a permis de mettre en évidence les résultats suivants : l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) révèle la présence de pics de diffraction bien définis et de forte intensité, des couches minces obtenues.

Les spectres de transmission infrarouge obtenus pour différents dopages en étain présentent des pics d'absorption de 674 cm^{-1} et 580 cm^{-1} correspondent à la vibration d'étirement de Zn-O indiquant la formation de ZnCo_2O_4 .

L'étude des échantillons de ZnCo_2O_4 dopés à différents taux en étain (Sn) révèle une légère diminution de la largeur de la bande interdite. En effet, l'énergie minimale du gap optique diminue progressivement de 1,87 eV pour l'échantillon non dopé à 1.71 eV lorsque la teneur en Sn atteint 7 %. Parallèlement, l'énergie maximale de la bande interdite passe de 2.59 eV (ZnCo_2O_4 pur) à 2.23 eV pour l'échantillon dopé à 7 % en Sn.

Les mesures de spectroscopie d'impédance complexe montrent que les joints de grains jouent un rôle prépondérant dans le mécanisme de conduction. Par ailleurs, l'analyse des films de ZnCo_2O_4 , qu'ils soient non dopés ou dopés à l'étain, révèle un comportement électrique correspondant à un circuit équivalent de type RC monté en parallèle.

Ce travail constitue une étape préliminaire et reste ouvert à des investigations complémentaires. Plusieurs caractérisations supplémentaires sont envisagées, telles que la

spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) ainsi que la profilométrie pour la mesure de l'épaisseur des films minces.

- [1] « polycopié physique des semi-conducteurs.pdf ». Consulté le: 8 juin 2025.
- [2] S. BOUZEBBOUCHA, « SYNTHÈSE D'OXYDES DE TITANE PAR LE PROCÉDÉ SOLGEL. LEUR APPLICATION EN MASSIF ET EN COUCHE MINCE », PhD Thesis, 2010. Consulté le: 14 juin 2025.
- [3] J. Li *et al.*, « Simple synthesis of yolk-shelled ZnCo₂O₄ microspheres towards enhancing the electrochemical performance of lithium-ion batteries in conjunction with a sodium carboxymethyl cellulose binder », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, n° 48, p. 15292-15299, 2013.
- [4] Y. Qiu, S. Yang, H. Deng, L. Jin, et W. Li, « A novel nanostructured spinel ZnCo₂O₄ electrode material: morphology conserved transformation from a hexagonal shaped nanodisk precursor and application in lithium ion batteries », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, n° 21, p. 4439-4444, 2010.
- [5] T. W. Kim, M. A. Woo, M. Regis, et K.-S. Choi, « Electrochemical Synthesis of Spinel Type ZnCo₂O₄ Electrodes for Use as Oxygen Evolution Reaction Catalysts », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, n° 13, p. 2370-2374, juill. 2014.
- [6] M. ADADA et N. BOUCHENAK KHELLADI, « Synthèse et étude des propriétés optiques de Couches d'Oxydes métalliques et Applications photovoltaïques », PhD Thesis, 2023. Consulté le: 14 juin 2025.
- [7] N.-E. Demagh, S. Chettouh, et A. Guessoum, « ETUDE ET CARACTERISATION DES DEPÔTS DE COUCHES MINCES PAR SOL-GEL SUR LE CŒUR DES FIBRES OPTIQUES », vol. 2.
- [8] D. L. Perry, *Handbook of inorganic compounds*. CRC press, 2016. Consulté le: 14 juin 2025.
- [9] P. Van Long, G. Giuliani, A. E. Fallick, A. J. Boyce, et V. Pardieu, « Tất cả bài viết về Spinel (Spinel) », Consulté le: 14 juin 2025.
- [10] T. J. Daou, « Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques », PhD Thesis, Université Louis Pasteur (Strasbourg)(1971-2008), 2007. Consulté le: 14 juin 2025.
- [11] O. Ould Fellah, « Propriétés structurelles et magnétiques de nanoparticules et nanostructures de ferrites de ZINC: Zn Fe₂O₄ », PhD Thesis, Université Mouloud Mammeri, 2013. Consulté le: 14 juin 2025. [En ligne].
- [12] T. Ishiguro, N. Ishizawa, N. Mizutani, et M. Kato, « High temperature structural investigation of the delafossite type compound CuAlO₂ », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 41, n° 2, p. 132-137, 1982.
- [13] S. Hallynck, « Elaboration et caractérisations de composites chargés en ferrite spinelle à morphologie contrôlée pour utilisations micro-ondes », PhD Thesis, Université Louis Pasteur (Strasbourg)(1971-2008), 2005. Consulté le: 14 juin 2025.
- [14] F. Zerarga, « Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques, électroniques et optiques des spinelles ZnX₂O₄ (X= Al, Ga et In) », PhD Thesis, 2018. Consulté le: 14 juin 2025.

- [15] D. Sahnoune, « Synthèse et propriétés physicochimiques d'oxydes de structure Spinnelle », PhD Thesis, Université de mohamed kheider biskra, 2022. Consulté le: 14 juin 2025.
- [16] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, et J. Chen, « Spinnels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond », *Chem. Rev.*, vol. 117, n° 15, p. 10121-10211, août 2017.
- [17] M. Seehra, *Magnetic Spinnels: Synthesis, Properties and Applications*. BoD–Books on Demand, 2017.
- [18] A. Quentin, « Modifications structurales de spinnelles sous irradiation », PhD Thesis, Université de Caen, 2010.
- [19] N. NEGOUDI, « ETUDE STRUCTURALE DES DEUX COMPOSES SPINELLE Cu₁. 05Cr₁. 05Zr₀. 95Se₄ET Cu₁. 15Cr₁. 15Zr₀. 85Se₄ », PhD Thesis, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARagla, 2015.
- [20] B. RABI, « synthese et caracterisation des ferrites spinnelles nickel-zinc, ni₁-xzn_xfe₂o₄, pour des applications en magnetocalorie et en hyperthermie », 2021.
- [21] W. H. Bragg, « XXX. The structure of the spinnel group of crystals », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 30, n° 176, p. 305-315, août 1915.
- [22] H. S. C. O'Neill et A. Navrotsky, « Simple spinnels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution », *American Mineralogist*, vol. 68, n° 1-2, p. 181-194, 1983.
- [23] C. R. Mariappan, R. Kumar, et G. V. Prakash, « Functional properties of ZnCo₂O₄ nanoparticles obtained by thermal decomposition of a solution of binary metal nitrates », *RSC Advances*, vol. 5, n° 34, p. 26843-26849, 2015.
- [24] W.-W. Liu, M. T. Jin, W. M. Shi, J. G. Deng, W.-M. Lau, et Y. N. Zhang, « First-principles studies on the structural stability of spinnel ZnCo₂O₄ as an electrode material for lithium-ion batteries », *Scientific Reports*, vol. 6, n° 1, p. 36717, 2016.
- [25] H. J. Kim *et al.*, « Electrical and magnetic properties of spinnel-type magnetic semiconductor ZnCo₂O₄ grown by reactive magnetron sputtering », *Journal of applied physics*, vol. 95, n° 11, p. 7387-7389, 2004.
- [26] M. N. Amini, H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoen, et B. Partoens, « The origin of p-type conductivity in ZnM₂O₄ (M= Co, Rh, Ir) spinnels », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, n° 6, p. 2588-2596, 2014.
- [27] D. S. Mathew et R.-S. Juang, « An overview of the structure and magnetism of spinnel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions », *Chemical engineering journal*, vol. 129, n° 1-3, p. 51-65, 2007.
- [28] C. Zhen *et al.*, « Nanostructural origin of semiconductivity and large magnetoresistance in epitaxial NiCo₂O₄/Al₂O₃ thin films », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, n° 14, p. 145308, 2018.
- [29] X. Zeng *et al.*, « Direct observation of cation distributions of ideal inverse spinnel CoFe₂O₄ nanofibres and correlated magnetic properties », *Nanoscale*, vol. 9, n° 22, p. 7493-7500, 2017.

- [30] R. E. H. Sims, « Renewable Energy and Climate Change Mitigation: An Overview of the IPCC Special Report », in *Weather Matters for Energy*, A. Troccoli, L. Dubus, et S. E. Haupt, Éd., New York, NY: Springer New York, 2014, p. 91-110. doi: 10.1007/978-1-4614-9221-4_4.
- [31] A. Valero et A. Valero, « Physical geonomics: Combining the exergy and Hubbert peak analysis for predicting mineral resources depletion », *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 54, n° 12, p. 1074-1083, 2010.
- [32] Y. Krozer, « Cost and benefit of renewable energy in the European Union », *Renewable energy*, vol. 50, p. 68-73, 2013.
- [33] S. McCullough, « AN EXPLORATION OF P-TYPE METAL OXIDE SEMICONDUCTORS FOR USE AS A HOLE TRANSPORT LAYER IN SOLAR ENERGY CONVERSION DEVICES », 2018.
- [34] X. Wu, D. Ding, B. Han, et D. Mao, « Microstructure and mechanical properties of lead-free PV ribbon », in *2012 13th International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging*, IEEE, 2012, p. 1072-1075.
- [35] A. Yella *et al.*, « Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency », *Science*, vol. 334, n° 6056, p. 629-634, nov. 2011.
- [36] F. Qu, H. Jiang, et M. Yang, « Designed formation through a metal organic framework route of ZnO/ZnCo₂O₄ hollow core-shell nanocages with enhanced gas sensing properties », *Nanoscale*, vol. 8, n° 36, p. 16349-16356, 2016.
- [37] X. Zhou *et al.*, « Porous ZnO/ZnCo₂O₄ hollow spheres: synthesis, characterization, and applications in gas sensing », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, n° 41, p. 17683-17690, 2014.
- [38] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, et R. Gao, « Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors », *sensors*, vol. 10, n° 3, p. 2088-2106, 2010.
- [39] S. Sitole, M. P. Bilibana, et N. Ross, « Electrochemical Performance of ZnCo₂O₄: Versatility in Applications », *Journal of Composites Science*, vol. 9, n° 3, p. 105, 2025.
- [40] « Étain - Définition et Explications », Techno-Science.net.
- [41] M. A. Roumili, A. Chelouche, Promoteur, et S. Feltane, « Elaboration et caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc déposées par voies chimique et physique. », Thesis, Université de Bejaia, 2016.
- [42] M. BERKANE, « Synthèse de nouveaux matériaux par le procédé sol gel et leur application en ultrafiltration », 2018.
- [43] M. Attallah et R. Bensaha, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium obtenues par voie sol gel », 2010.
- [44] « Sol-Gel Science - Google Books ».
- [45] C. J. Brinker et G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.

- [46] R. K. Iler, « The chemistry of silica, Solubility, Polymerization », *Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, vol. 866, 1979.
- [47] P. Ågren et J. B. Rosenholm, « Phase behavior and structural changes in tetraethylorthosilicate-derived gels in the presence of polyethylene glycol, studied by rheological techniques and visual observations », *Journal of colloid and interface science*, vol. 204, n° 1, p. 45-52, 1998.
- [48] F. Paille, « Xérogels de silice dopés par des nanocristaux de CdS: élaboration, caractérisation structurale et propriétés optiques », PhD Thesis, Lyon 1, 1997.
- [49] M. N. Ghazzal, « Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂ », phdthesis, Université Paul Verlaine - Metz, 2008.
- [50] G. W. Scherer, « Theory of Drying », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, n° 1, p. 3-14, janv. 1990, doi: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb05082.x.
- [51] L. Abdelhak, « Synthèse et Caractérisation des TCO par Voie Sol-gel et leurs Applications dans le Domaine Optoélectronique », PhD Thesis, Université Ibn Khaldoun-Tiaret-, 2019.
- [52] K. Abdelmalek, « Développement de Surfaces à Base de Dioxyde de Titane (TiO₂) par Dip-coating pour une Application aux Cellules Solaires », PhD Thesis, Université Ibn Khaldoun-Tiaret-, 2016.
- [53] M. MAAMERI, « Etude des Propriétés Physico-chimiques des couches de TiO₂ dopé Cobalt (Co) préparées par la technique Dip-coating », PhD Thesis, université ibn khaldoun-tiaret, 2015.
- [54] A. J. J. Amalraj, U. N. Murthy, et W. Sea-Fue, « Ultrasensitive electrochemical detection of an antibiotic drug furaltadone in fish tissue with a ZnO-ZnCo₂O₄ self-assembled nano-heterostructure as an electrode material », *Microchemical Journal*, vol. 169, p. 106566, 2021.
- [55] P. Gurunathan, P. M. Ette, et K. Ramesha, « Synthesis of hierarchically porous SnO₂ microspheres and performance evaluation as Li-ion battery anode by using different binders », *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, n° 19, p. 16556-16564, 2014.
- [56] A. Kharroubi *et al.*, « Synthesis and Properties of (Bi, Cd)-doped CuMn₂O₄ thin films by sol-gel dip-coating method », *Physics and Chemistry of Solid State*, vol. 22, n° 4, p. 734-741, 2021.
- [57] T. Petrov, I. Markova-Deneva, O. Chauvet, R. Nikolov, et I. Denev, « SEM AND FT-IR SPECTROSCOPY STUDY OF Cu, Sn AND Cu-Sn NANOPARTICLES », 2012.
- [58] J. Jouhannaud, J. Rossignol, et D. Stuerga, « Rapid synthesis of tin (IV) oxide nanoparticles by microwave induced thermohydrolysis », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, n° 6, p. 1439-1444, 2008.
- [59] B. E. Yoldas et D. P. Partlow, « Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications », *Thin solid films*, vol. 129, n° 1-2, p. 1-14, 1985.
- [60] N. M. Ravindra, « Energy gap-refractive index relation—some observations », *Infrared physics*, vol. 21, n° 5, p. 283-285, 1981.

- [61] B. Benrabah, A. Bouaza, A. Kadari, et M. A. Maaref, « Impedance studies of Sb doped SnO₂ thin film prepared by sol gel process », *Superlattices and Microstructures*, vol. 50, n° 6, p. 591-600, 2011.
- [62] B. Thangaraju, « Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor », *Thin solid films*, vol. 402, n° 1-2, p. 71-78, 2002.
- [63] J. A. K. Tareen *et al.*, « Growth and electrical properties of pure and Ni-doped Co₃O₄ single crystals », *Materials research bulletin*, vol. 19, n° 8, p. 989-997, 1984.
- [64] A. Goktas, F. Aslan, A. Tumbul, et S. H. Gunduz, « 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*, vol. 43, n° 1, p. 704-713, 2017.
- [65] A. Kharroubi, A. Kharroubi, A. Khiali, H. Benhebal, et S. Hamdi, « Synthesis and ch composite ZrO », 2020.
- [66] G.-S. Jang, S. Ameen, M. S. Akhtar, et H.-S. Shin, « Cobalt oxide nanocubes as electrode material for the performance evaluation of electrochemical supercapacitor », *Ceramics International*, vol. 44, n° 1, p. 588-595, 2018.

Résumé :

Dans le cadre de cette étude, des couches minces de ZnCo_2O_4 , à la fois non dopées et dopées, ont été élaborées sur des substrats en verre de type Pyrex en utilisant une méthode combinée Sol-Gel et Dip-Coating. Les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films ont été examinées à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation, notamment la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie d'impédance complexe. Les résultats de la diffraction des rayons X révèlent une structure cristalline avec une orientation préférentielle suivant le plan (220). L'analyse des spectres UV-Visible a permis de déterminer que le ZnCo_2O_4 possède un comportement semi-conducteur avec une bande interdite optique diminue progressivement en augmentant le taux de dopage. Les spectres infrarouges montrent des bandes d'absorption localisées autour de 674 cm^{-1} et 580 cm^{-1} , attribuées respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons Zn-O et Co-O. Par ailleurs, les mesures d'impédance complexe indiquent que le transport électrique est principalement influencé par les joints de grains, et que le comportement global peut être modélisé par un circuit équivalent de type RC en parallèle.

Mots clés : couches minces, ZnCo_2O_4 ; Dip-Coating, Dopage, Sn

Abstract :

In this study, undoped and doped ZnCo_2O_4 thin films were grown on Pyrex glass substrates using a combined sol-gel and dip-coating method. The structural, optical, and electrical properties of these films were examined using several characterization techniques, including X-ray diffraction, UV-Visible spectroscopy, infrared spectroscopy, complex impedance spectroscopy.

X-ray diffraction results revealed a crystalline structure with a preferential orientation along the (220) plane. Analysis of UV-Visible spectra determined that ZnCo_2O_4 exhibits semiconducting behavior with an optical band gap that gradually decreases with increasing doping rate. Infrared spectra show absorption bands located around 674 cm^{-1} and 580 cm^{-1} , attributed to the stretching vibrations of the Zn-O and Co-O bonds, respectively. Furthermore, complex impedance measurements indicate that the electrical transport is mainly influenced by grain boundaries, and that the overall behavior can be modeled by a parallel RC equivalent circuit.

Keywords : Thin Films, ZnCo_2O_4 ; Dip-Coating, Doping, Sn

ملخص:

في هذه الدراسة، تم تنمية أغشية رقيقة من ZnCo_2O_4 ، مشبعة وغير مشبعة، على ركائز زجاجية من بيركس باستخدام طريقة Sol-Gel و Dip-Coating مجتمعة. فُحصت الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية لهذه الأغشية باستخدام عدة تقنيات توصيف، بما في ذلك حيود الأشعة السينية، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، والتحليل الطيفي للمعاوقة المعقدة. كشفت نتائج حيود الأشعة السينية عن بنية بلورية ذات اتجاه تفضيلي على طول المستوى (220). حدد تحليل أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية أن ZnCo_2O_4 يُظهر سلوكًا شبه موصل مع فجوة طاق بصري تتناقص تدريجيًا مع زيادة معدل التطعيم. تُظهر أطياف الأشعة تحت الحمراء نطاقات امتصاص تقع حول 674 cm^{-1} و 580 cm^{-1} ، تُعزى إلى اهتزازات تمدد روابط Zn-O و Co-O، على التوالي. علاوة على ذلك، تشير قياسات المقاومة المعقدة إلى أن النقل الكهربائي يتأثر بشكل أساسي بحدود الحبوب، ويمكن نمذجة السلوك العام بواسطة دائرة RC موازية مكافئة.

كلمات مفتاحية: أغشية رقيقة، كوباليت الزنك المطعم بالقصدير، Dip-Coating