

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



Faculté des Sciences de la Matière  
Département de Physique

*Mémoire*

Présenté par

**AHMED Asma**

Pour obtenir le diplôme de  
Master

*Filière : Physique*

*Spécialité : Nano physique*

*Thème :*

**Elaboration et Caractérisation de Couches  
Minces  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ , non Dopées et Dopées Zn  
par Voie Sol-gel**

Soutenu le :

Devant le jury :

Pr. YANALLAH Khlifa

Pr. KADARI Ahmed

Pr. BENRABAH Bedhiaf

Pr. BENHEBALHadj

Président

Examineur

Encadrant

Co-encadrant

**PROMOTION : 2022/2023**

## *Remerciements*

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

*Je souhaiterais tout d'abord remercier et exprimer toute ma gratitude à mon encadrant **BENRABAH Bedhiaf**, Professeur et Directeur du Laboratoire de Génie Physique à la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour son soutien moral, et je remercie le Co-encadrant Monsieur **BENHEBAL Hadj**, Professeur à la Faculté des Sciences de la Matière - Tiaret, de m'avoir aidé et de me donner des conseils pour finaliser ce travail de mémoire.*

*Je tiens à exprimer mon profond respect à Monsieur **YANALLAH Khelifa**, Professeur à la Faculté des Sciences de la Matière - Tiaret, d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance, et Monsieur **KADARI Ahmed**, Professeur à la Faculté des Sciences de la Matière - Tiaret, d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.*

*Je ne saurais aussi occulter mes sincères remerciements à Monsieur **BELARBI El-Habib** Professeur et Directeur de laboratoire Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn Khaldoun- Tiaret qui nous a facilité la tâche pour effectuer des mesures au sein de son laboratoire et je remercie Monsieur **KHAROUBI Abdelmalek**, Docteur à l'annexe de Sougueur pour son aide et ses conseils concernant la partie synthèse.*

*Je tiens également à remercier l'Ingénieur du Laboratoire de Génie physique M<sup>me</sup> **TENAH Khaldia** pour ces conseils et sa grande gentillesse.*

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

**AHMED Asma**





# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :  
Mes chers parents. Pour leur  
soutien, leurs sacrifices et tous ses  
efforts qu'ils ont fait pour mon éducation.  
Mes sœurs. Tous mes amis.  
Tous ceux qui m'ont aidé pour  
accomplir ce mémoire.  
Tous les professeurs qui doivent voir dans  
ce travail la fierté d'un savoir bien acquis,  
donc un grand merci pour vous.*

*Asma*



## Sommaire

Remerciement.....	I
<b>Dédicace.....</b>	<b>II</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>III</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>IV</b>
<b>Introduction Générale.....</b>	<b>01</b>

### Chapitre I : Généralités sur les spinelles

I.Introduction.....	04
I.1.Historique : .....	04
I.2. Généralités sur les spinelle.....	04
I.2.1.La structure spinelle.....	05
I.3. Propriétés magnétiques des spinelles.....	08
I.3.1.Les catégories de spinelles : .....	09
I.3.2. Structure cristalline des spinelles .....	10
I.4. Effet de la dilution magnétique .....	12
I.4.1.1es différentes catégories de ferrites.....	12
1.4.2 Les spinelles ferrimagnétiques .....	12

### CHPITRE II : Procédé sol-gel

I. Introduction.....	17
II.1. Historique de la méthode Sol-gel.....	17
II.2- La Méthode Sol-gel .....	18
II.3. Principe de la méthode sol gel .....	20
II.3.1.Gélification et structure du gel .....	23
II.3.2. Vieillissement du gel .....	23
II.3.3. Séchage du gel .....	23
II.4. Les avantages et les inconvénients du procédé Sol-gel.....	25
II.4.1 Les avantages du procédé Sol-gel .....	25
II.4.2. Les limites du procédé sol gel.....	25

II.4.3. Chimie du procédé Sol Gel.....	25
II.4.4. Etape Physico-chimique.....	27
II.5. Principes physico-chimiques.....	27
II.5.1. Gel physique.....	28
II.5.2. Gel chimique.....	29
II.5.3. Les précurseurs .....	29
.II.6. Dépôt de couches minces par voie Sol-gel .....	30
II.6.1. La transition Sol-gel .....	31
II.6.2. Influence du séchage.....	32
II.7. Généralités.....	33
II.7.1. Généralités sur les couches minces .....	33
II.7.2. Synthèses classiques des couches minces .....	34
II.8. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par Sol-gel .....	34
II.8.1. trempage tirage ou dip-coating.....	35
II.8.2. Centrifugation ou Spin-coating .....	36
II.9. Réactions chimiques dans le procédé Sol-gel.....	37
II.10. Le séchage des couches minces.....	37
II.11. Le traitement thermique des couches minces.....	38
II.12. L'influence de différents paramètres sur les couches minces.....	39
II.13.2 .Elaboration et analyse des couches minces Sol-gel.....	39

### **Chapitre III : Elaboration des couches minces de SrCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopée et dopée Zn et les techniques de caractérisation**

III.1. Introduction .....	42
III.2. Elaboration des couches minces.....	42
III.2.1. Préparation de la solution de trempage .....	42
III.2.1.1 Protocole 1 .....	43
III.2.2. Nettoyage des substrats .....	44
III.2.3. Dépôt des couches minces par la méthode « Dip-coating » .....	44
III.3. Dépôt des couches minces.....	46



III.4. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées .....	47
III.4.1. Diffractomètre des rayons X.....	47
III.4.2. Spectroscopie UV Visible.....	48
III.4.3. Principe de l'absorption optique UV-Visible.....	49
III.4.4. Principe du spectrophotomètre UV-Visible.....	50
III.5. Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier.....	50

## **Chapitre IV : Résultats et discussions**

IV.1 .Protocole 1.....	52
IV.1.1. Préparation des solutions de SrCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	53
IV.1.2. Protocole 2 .....	54
IV.1.2.1.Les quantités utilisées du protocole 2 .....	55
IV.3.Caractérisation des films minces de SrCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	56
IV.3.1. Spectres DRX.....	56
IV.3.2. Préparation des échantillons.....	56
IV.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	62
IV.4 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	64
IV.5.Détermination du gap optique des films(SrCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).....	65
IV.5.1-Détermination de l'indice de réfraction.....	67
IV.6. Spectroscopie d'impédance complexe.....	68
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>73</b>

# Liste des figures

## Chapitre I

### « Généralités sur les spinelles »

**Fig. I.1:** La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

**Fig. I.2 :** Environnement de l'atome d'oxygène.

**Fig. I.3 :** Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.

**Fig. I.4 :** Maille élémentaire de la Structure e spinelle montrant un cation tétraédrique, Tétraédrique avec ses douze proches-voisins de tétraédrique Cations tétraédriques.

**Fig. I.5:** Proches voisins de : (a) site tétraédrique, (b) site tétraédrique (c) un site d'anion.

**Fig. I.6:** Définition du paramètre de déformation  $u$ .  $1/2$  plan (-110) est montré, les atomes O sont déplacés le long de la direction [111] due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé,  $u = 0.375$ .

**Fig. I.7 :** La structure spinelle  $AB_2O_4$ .

**Fig. I. 8 :** Représentation de deux cubes adjacents d'arête  $a/2$ .

## Chapitre II

### « Le procédé sol-gel »

**Fig. II.1 :** Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol – gel.

**Fig. II 2:** Schéma de principe de sol-gel, (a) Spin-coating (b) Dip-coating.

**Fig. II. 3** Procédé sol-gel.

**Fig. II.4:** Principe de « Sol-Gel ».

**Fig. II. 5 :** Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme.

**Fig. II.6:** Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Westin.

**Fig. II.7:** Schéma de procédé sol-gel

**Fig. II. 8 :** Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ;  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.

**Fig. II.9 :** Cette figure montre les différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.

**Fig. II.10 :** Types de séchages.

**Fig. II. 11** Dépôt de couches minces par trempage tirage.

**Fig. II. 12.** Schéma illustratif du dépôt par spin coating.

# Liste des figures

**Fig. II. 13.** Les quatre étapes du dépôt par centrifugation.

**Fig. II.16:** Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

## Chapitre.III

### Elaboration des couches minces de $\text{SrCO}_2\text{O}_4$ non dopée et dopée Zn et les techniques de caractérisation

**Fig. III.1 :** Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de  $\text{SrCO}_2\text{O}_4$ .

**Fig. III.2 :** le bain à ultrason utilisé.

**Fig.III.3 :** Dispositif expérimental utilisé pour la technique de dépôt par « dip-coating » De nombreux paramètres conditionnent la qualité et l'épaisseur du dépôt réalisé.

**Fig.III.4 :** les différentes étapes de la formation d'une couche mince de  $\text{SrCO}_2\text{O}_4$ , Par la méthode de trempage- tirage.

**Fig.III .5 :** Schéma de principe du diffractomètre.

**Fig. III.6 :** Diffractomètre Rigaku Miniflex 600.

**Fig.III.7 :** Schéma de photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UVI1650PC).

**Fig. III.8:** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

**Fig.III.9.** Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier(FTIR).

**Fig. III.10 :** (a) : Schéma électrique du système (b): Les dimensions de la couche.

## Chapitre IV

### Résultats et discussions

**Figure. IV.1 :** protocole d'élaboration de la couche mince de  $\text{SrCO}_2\text{O}_4$  non dopée Zn.

**Fig. IV.2.** Préparation de solution de  $\text{SrCO}_2\text{O}_4$ , non dopé.

**Figure. IV.3.**Protocole d'élaboration des couches minces de  $\text{SrCO}_2\text{O}_4$  dopé Zn.

**Fig. IV.4.** D'élaboration des couches minces de  $\text{SrCO}_2\text{O}_4$  dopé Zn, 1% ; 3% ; 5%.

**Figure .IV.5 :** Diffractogramme (DRX) du  $\text{SrCO}_2\text{O}_4$ . non dopé Zn. Calcinées à 600°C.

**Figure .IV.6 :** Diffractogramme (DRX) du  $\text{SrCO}_2\text{O}_4$ . Dopé 1% Calcinées à 600°C.

**Figure .IV.7 :** Diffractogramme (DRX) du  $\text{SrCO}_2\text{O}_4$ .3%. Dopé Zn. Calcinées à 600°C.

**Fig.IV8 :** Diffractogramme (DRX) du  $\text{SrCO}_2\text{O}_4$ .5%. Dopé Zn. Calcinées à 600°C

**Figure. IV.9 :** Spectre infrarouge de  $\text{SrCO}_2\text{O}_4$ , non dopé.

**Figure. IV.10 :** Spectre infrarouge de  $\text{SrCO}_2\text{O}_4$ , 1% dopé Zn.

**Figure. IV.11 :** Spectre infrarouge de  $\text{SrCO}_2\text{O}_4$ , 3% dopé Zn.



## Liste des figures

**Fig. IV.12 :** Spectre infrarouge de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ , 5% dopé Zn.

**Fig. IV13 :** Spectres de transmission des films de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  pour différents taux de dopage en Zn.

**Fig. IV14 :** Evolution de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  des films de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  dopé Zn. (0%,1%,3%,5%).

**Figure. IV.16:** Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  non dopé et dopés (1% ,3%, et 5%) en Zn.

**Figure. IV.17:** Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de zinc en fonction de taux de dopage en Zn

# Liste des tableaux

## Chapitre I

### « Généralités sur les spinelles »

**Tableau 1.1 :** Distances interatomiques dans le spinelle  $AB_2O_4$  en fonction de paramètre de maille  $a$  et de paramètre  $u$  ( $u$  est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site A ;  $R_0$  est le rayon de l'ion oxyde).

**Tableau I.2 :** Coordonnées possible avec les structures spinelles

## CHPITRE IV

### Résultats et discussions

**Tableau IV.1 :** Les Quantités des solutions

**Tableau IV.2 :** Taille des cristallites ( $A^\circ$ ) en fonction du taux de dopage Zn.

**Tableau IV.3:** Les valeurs du gap optique du  $SrCo_2O_4$  pour différents taux de dopages en Zn.

**Le tableau IV.4 :** Les paramètres optiques des films de  $SrCo_2O_4$  pour différents dopages en Zn.

**Le tableau. IV.5.** Variation de la résistance et de la capacité des couches minces  $SrCo_2O_4$  en fonction de taux de dopage en zinc

*Introduction*  
*générale*

## Introduction générale

---

La physique des microcavités trouve son origine en 1946 lorsque Purcell démontre, dans le domaine des ondes radio, la possibilité de modifier les propriétés d'émission spontanée d'un émetteur, si celui-ci est couplé avec un système électrique résonant [1]. Dans le domaine de l'optique, ces systèmes résonants sont basés sur un confinement spatial du rayonnement émis, dès lors ils seront caractérisés par une ou plusieurs dimensions du même ordre de grandeur que les longueurs d'ondes émises : si le confinement spatial du champ électromagnétique est réalisé sur une dimension, on parlera de microcavités planaires [2], un confinement à deux dimensions pourra donner lieu à un cristal photonique [3]; plusieurs géométries peuvent générer un confinement suivant les trois directions de l'espace ; pour exemple, on pourra citer les micro piliers et les micro disques [4], de même, très récemment, des structures tridimensionnelles optiquement gravées dans une matrice polymère

(« polymérique Woodville structure ») ont été élaborées [5]. Ces différents systèmes optiques sont actuellement l'objet de nombreuses études ; en effet, en modifiant les propriétés d'émission spontanée d'entités luminescentes, la création de nouveaux composants est envisagée. Ces dispositifs sont également prometteurs pour la cryptographie quantique comme sources de photon unique [6]. La fabrication de tels dispositifs et notamment les microcavités, nécessite une excellente maîtrise des procédés d'élaboration des couches minces.

Dans ce travail, nous présentons quelques propriétés magnétiques générales des systèmes spinelles, où nous décrivons les couplages magnétiques de super échange, à l'origine de l'ordre ferrimagnétique des oxydes spinelles, puis nous décrivons plus particulièrement les semi-conducteurs magnétiques dilués et les semi-conducteurs ferromagnétiques. Nous donnons ici des notions fondamentales concernant les systèmes frustrés sans désordre dans lesquels la frustration, à la différence des verres de spin, provient non pas du désordre mais de la topologie particulière du réseau.

Le procédé sol-gel est une technique de chimie par voie humide largement utilisée dans les domaines de la science des matériaux et de la céramique est apparu comme peut-être le plus rentable procédé de production de poudres et de couches minces d'oxydes nano poreux ordonnés ayant une bonne cristallinité avec un contrôle précis de la taille des cristallites et des pores dans diverses architectures géométriques [7].

L'introduction des métaux de transition (TM) autant que dopants dans la structure cristallographique des oxydes semi-conducteurs est devenue un moyen très intéressant et



## Introduction générale

---

essentiel afin de modifier la configuration de leur bande électronique et, par conséquent, d'améliorer certaines de leurs propriétés physiques (conductivité électrique, .....etc) [8-10].

Nous avons réparti notre manuscrit en quatre chapitres :

- \* Dans le premier chapitre, nous présentons la partie bibliographie du matériau utilisé.
- \* Dans le second chapitre, nous exposons les rappels sur procédé sol-gel, puis nous décrivons les techniques utilisées pour leurs synthèses.
- \* Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration des couches minces de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  non dopée et dopée Zn et les différentes techniques de caractérisation utilisées.
- \* Enfin le quatrième chapitre sera consacré aux résultats obtenus et leurs discussions.

### Bibliographie

- [1] E.M Purcell, Phys. Rev. 69, 681 (1946)
- [2] D. Heizen, J. Childs, J. Thomas, M. Feld, Phys. Rev. Lett. 58, 1320 (1987)
- [3] «Confined Photon System» H. Benisty, J. M. Gérard, R. Houdré, J. Rarity, C. Weisbuch, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1998)
- [4] J.M. Gerard, E. Moreau, I. Robert, I. Abram, B. Gayral, CR Physique 3, 29 (2002)
- [5] S. Yokoyama, T. Nakahama, H.Miki, S. Mashiko, Thin Solid Films 438-439, 452 (2003)
- [6] A. Wojcik, T.J. Ochalski, J. Muszalski, E. Kowalczyk, K. Goszczynski, M. Bugajski, Thin Solid Films 412, 114 (2002)
- [7] Don Okpala V. Uch, Sol-gel technique: A veritable tool for crystal growth, Advances in Applied Science Research, 2013, 4(1):506-510
- [8] C. Yuan, H. B. Wu, Y. Xie and X. W. Lou, Mixed transition-metal oxides: design, synthesis, and energy-related applications, Angew. Chem., Int. Ed., 2014, 53, 1488–1504.
- [9] J. Hong Pan, X. S. Zhao and W. I. Lee, Block copolymer-templated synthesis of highly organized mesoporous TiO<sub>2</sub>-based films and their photoelectrochemical applications, Chem.Eng.J.,2011, 170, 363–380.
- [10] T. Dietl, A ten-year perspective on dilute magnetic semi-conductors and oxides, Nat. Mater., 2010, 9, 965–974.

# *Chapitre I*

## I. Introduction :

Les spinelles possédant des ions de métal de transition sur les emplacements octaédriques A et tétraédriques B ont souvent des propriétés magnétiques intéressantes, qui peuvent refléter la présence de frustration pour certains types d'interactions magnétiques.

On sait que, si un élément porteur de moment n'occupe pas tous les sites octaédriques d'une structure spinelle, la géométrie particulière du sous réseau B de ces sites peut entraîner une frustration au niveau des interactions lorsque celles-ci sont négatives. Des considérations cette fois-ci théoriques, menées au sujet d'un nouveau type d'arrangement magnétique observé dans certains alliages, ont donné un regain d'intérêt aux composés présentant cette structure. Dans ce domaine d'investigation où la théorie précède actuellement l'expérience, il paraît intéressant de fournir des composés dont les caractéristiques seraient proches des modèles idéaux.

### I.1. Historique :

Son nom vient du latin « SPINA » signifiant épine, en allusion à ses cristaux pointus à arêtes très nettes, Les premiers spinelles provenaient principalement du Sri Lanka, Certains rares spinelles du Sri Lanka peuvent avoir un changement de couleur allant du bleu violace au pourpre.

Le spinelle a été reconnu comme une gemme à part entière en 1581.

### I.2. Généralités sur les spinelles :

Le travail de cette thèse porte sur l'étude des propriétés structurales et magnétiques du système spinelle  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  (chapitres 3 et 4). Afin de comprendre ses propriétés magnétiques, une connaissance des propriétés structurales du système spinelle est utile. C'est pourquoi nous décrivons dans ce chapitre la structure spinelle en détail, nous précisons la répartition des cations dans les sites tétraédriques (notés A) et octaédriques (notés B) de cette structure pour quelques oxydes spinelles. Nous montrons que la théorie du champ cristallin (stabilité d'un ion de configuration électronique donnée dans un site cristallographique donné) ainsi que les couplages magnétiques entre cations induits par la présence d'électrons célibataires gouvernent le type de phase spinelle formé.

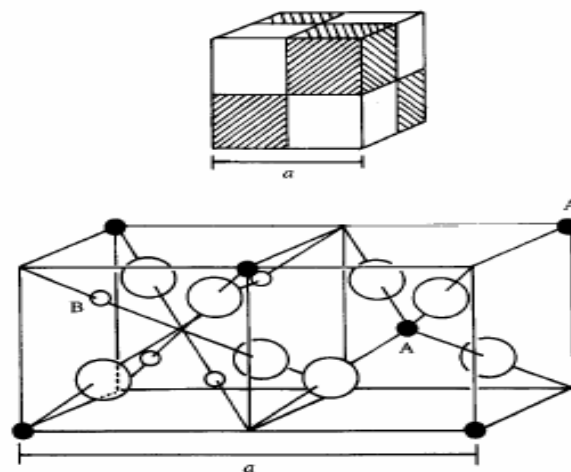


### I.2.1. La structure spinelle :

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [1, 2, 3]; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [4, 5, 6]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques.

Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$ .

On note  $a$  le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre  $a$  en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes  $a/2$ . La **figure. I.1** montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ . Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées traduits l'un par rapport à l'autre de  $a/4$  le long de la direction [111]. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ .



**Figure.I** : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes ; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions [111], tandis que les liaisons B-O sont dirigées dans les directions [001]. Selon la direction [001], des plans ne contenant que des sites A alternent avec des plans ne contenant que des sites B. Le réseau formé par les atomes d'oxygène n'est cubique à faces centrées qu'en première approximation. Les sites A étant généralement trop petits par rapport au rayon ionique des cations des éléments de transition, il y a en général un déplacement des atomes d'oxygène le long des directions [111] des tétraèdres vers les cubes contenant des sites B occupés. La **figure. I.2** ci-dessous montre ce déplacement en l'absence de  $u=3/8$ . De divers arrangements de la structure spinelle sont illustrés dans la **figure. I.3** jusqu'à la **figure. I.5**.

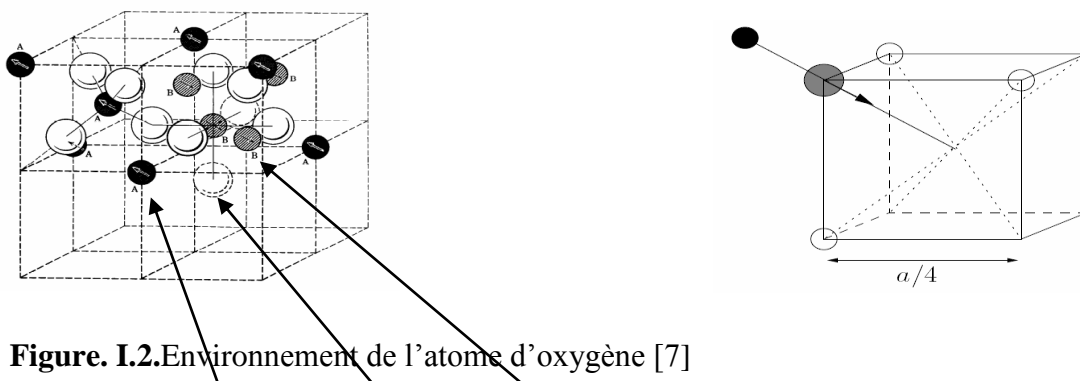


Figure. I.2. Environnement de l'atome d'oxygène [7]

*Cation en site tétraédrique Oxygène Cation en site octaédrique*



Cation en site octaédrique Cation en site tétraédrique

Figure. I.3. Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.

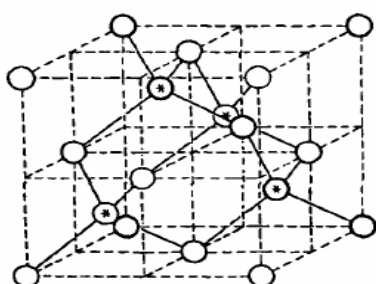
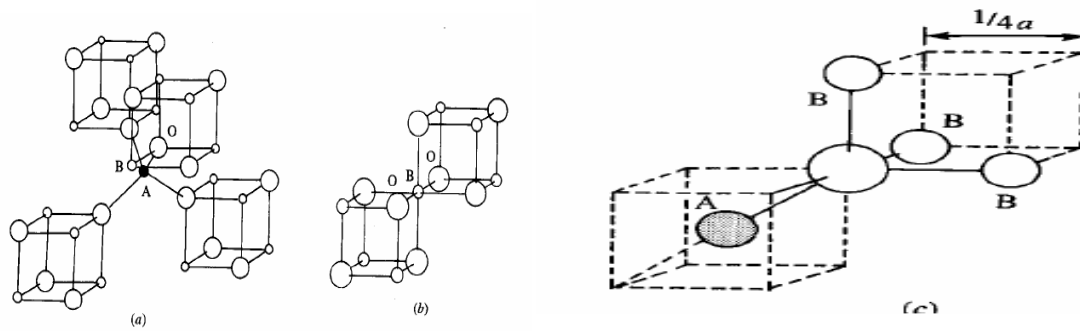


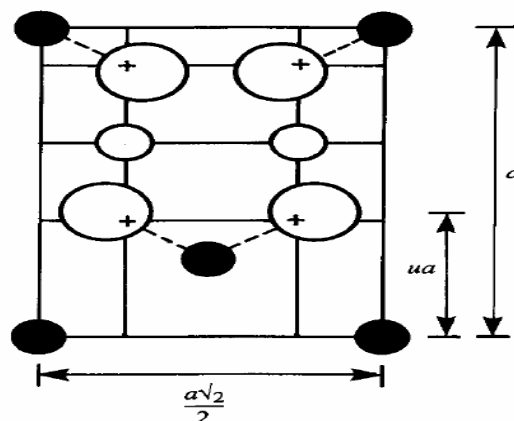
Figure. I.4 : Maille élémentaire de la Structure e spinelle montrant un cation Tétraédrique avec ses douze proches-voisins de Cations tétraédriques.



**Figure. I.5.** Proche voisins de  
 (a) site tétraédrique,  
 (b) site Cations tétraédriques.  
 (c) un site d'anion.

Généralement les atomes d'oxygènes (les anions) ne sont pas situés en position exacte du sous-réseau CFC. Leurs positions détaillées sont déterminées par un paramètre  $u$ , qui reflète des ajustements de la structure pour adapter les différences dans le rapport de rayon des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques.

Le paramètre  $u$  est défini dans la **figure. I.6**, et a une valeur de 0.375 pour un arrangement idéal d'un empilement cubique compact d'atomes d'oxygènes, en considérant comme maille élémentaire celle représentée dans la **figure. I.2**. Une définition alternative de ce paramètre peut être donnée en employant le centre de symétrie, situé à (0.125, 0.125, 0.125) [8], comme origine de la maille élémentaire. Dans ce cas, la valeur idéale de  $u$  est 0.25.



**Figure.I.6.** Définition du paramètre de déformation  $u$ . 1/2 plan (-110) est montré, les atomes O sont déplacés le long de la direction [111] due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé,  $u = 0.375$ .

**Tableau 1.1 :** Distances interatomiques dans le spinelle  $AB_2O_4$  en fonction de paramètre de maille  $a$  et de paramètre  $u$  ( $u$  est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site A ;  $R_0$  est le rayon de l'ion oxyde) [8].

<b>Tétra-tétra distance A-A</b>	$a \frac{\sqrt{3}}{4}$
<b>Tétra-octa distance A-B</b>	$a \frac{\sqrt{11}}{8}$
<b>Octa-octa distance B-B</b>	$a \frac{\sqrt{2}}{4}$
<b>Tétra-O distance A-O</b>	$a \sqrt{3} (u - 0.25)$
<b>Octa-O distance B-O</b>	$a [3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64}]^{1/2} \sim a ( \frac{5}{8} - u )$
<b>O-O arête du tétraèdre O-O</b>	$a \sqrt{2} (2u - 0.5)$
<b>O-O arête octaédrique partagée O-O</b>	$a \sqrt{2} (1 - 2u)$
<b>O-O arête octaédrique non partagée O-O</b>	$a [4u^2 - 3u + \frac{11}{16}]^{1/2}$
<b>Rayon tétraédrique</b>	$a \sqrt{3} (u - 0.25) - R_0$
<b>Rayon octaédrique</b>	$a [3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64}]^{1/2} - R_0 \sim a (u - \frac{5}{8}) - R_0$

### I.3. Propriétés magnétiques des spinelles :

Les céramiques ferrimagnétiques, qui à l'origine ont été conçues spécialement pour éviter les pertes qui se produisent aux fréquences élevées dans les matériaux ferromagnétiques usuels, sont des spinelles mixtes de fer et de différents autres oxydes métalliques [9,10]. Les ferrites spinelles ont des propriétés tout à fait analogues à celles des ferromagnétiques : l'un d'eux d'ailleurs, la magnétite, a été le premier ferromagnétique connu et a donné son nom au phénomène du magnétisme. Plusieurs oxydes magnétiques d'importance commerciale ont la structure spinelle [11,12]. Des systèmes avec la structure spinelle s'avèrent plus intéressants parce qu'ils apportent la possibilité de présenter une grande variété de désordre magnétique et de frustration dans le système [13, 14, 15, 16, 17,18].

Les propriétés magnétiques des spinelles ont fait l'objet de nombreuses controverses dans la littérature [19,20]. Plusieurs études, ont montrés que les composés inorganiques avec la structure spinelle  $AB_2X_4$  ont fascinés des physiciens pendant beaucoup d'années [21, 22], parce que la topologie de leur réseau de site B (site tétraédrique) frustre la tendance de charge et l'ordre de spin. Les halogénures à structure spinelle  $AB_2X_4$  (X est O, Sr, Sn, ou Cl) ont été



intensivement étudiés pour leurs diverses propriétés physiques dans les dernières décennies, ils montrent une grande variété d'états fondamentaux intéressants, y compris la supraconductivité, antiferromagnétisme coopératif, fermion lourd et l'ordre de charge [23, 24, 25, 26]. La panoplie de différentes propriétés présentée par des spinelles résulte de l'effet des interactions de coulomb, des effets de magnétisation frustrée, et de l'interaction électron réseau.

Le réseau tétraédrique des emplacements B dans la structure spinelle peut adopter à un grand nombre de modèle d'ordre de charge [27]. Le réseau tétraédrique dans la structure spinelle provoque la frustration géométrique quand les ions occupant les sites B sont magnétiques. Les états électroniques et magnétiques réalisés dans un environnement si complexe sont souvent multi dégénérés et fortement fluctuer [28, 29].

A cause de ces complexités, un certain nombre de propriétés des spinelles demeurent mal compris. Les spinelles sont donc, les sujets importants de la recherche dans la physique des matériaux fortement corrélés [30,31]. Certains composés, comme le manganèse de lithium, possédant la structure spinelle utilisés dans des cathodes de batterie et dans des applications de micro-onde, sont d'importance technologique substantielle [32, 33,34,35].

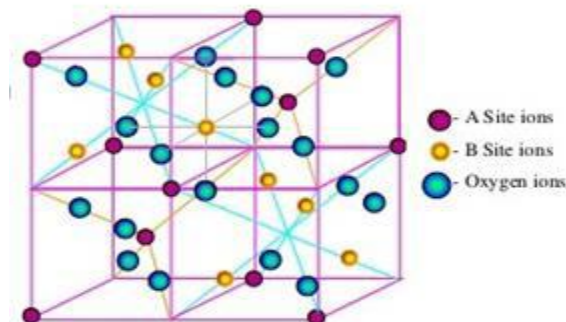


Figure. I.7 : La structure spinelle  $AB_2O_4$  [36].

### I.3.1. Les catégories de spinelles :

Les spinelles de formule générale  $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{4-}$  ou A désigne un cation divalent et B un cation trivalent, tirent leur nom du minéral ( $SrCo_2O_4$ ). Il existe à ce jour une centaine de composés synthétiques ayant une structure spinelle  $AB_2X_4$ , la plupart étant des oxydes ( $X=O$ ), mais il y a d'autres familles de spinelles telles que les sulfures ou les sélénures ( $X=Sr, Co$ ).

$A^{2+}$  : cation divalent comme, Co, Zn.

$B^{3+}$  : cation trivalent comme, Sr, Co.

X : O

### I.3.2. Structure cristalline des spinelles :

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs, désigne au départ la structure cristalline du minéral de formule brute  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  et par analogie les composés de formule générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$  [37].

Dans les oxydes de structure spinelle les anions  $\text{O}^{2-}$  de rayon relativement élevés par rapport à celui des cations entrant dans la composition du spinelle, forment un réseau cubique à face centrées, définissant deux types de sites interstitiels, des sites tétraédriques et des sites octaédriques. Les sites tétraédriques sont généralement désignés par la notation (A), et les sites octaédriques par la notation (B). Dans le site (A), le cation est entouré par quatre ions d'oxygène, tandis que dans le site (B) le cation est entouré par six ions oxygène.

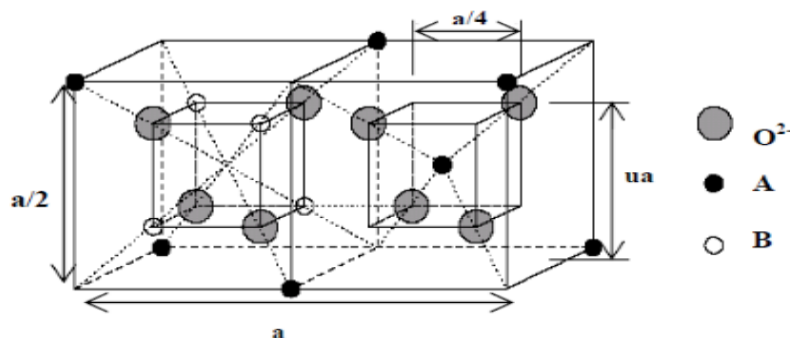
La maille primitive du réseau contient huit cubes d'arrêt  $\mathbf{a}^2$  et possède ainsi 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés et 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés.

Pour bien illustrer la structure, on divise la maille de paramètre  $\mathbf{a}$  en 8 cubes, d'arêtes  $\mathbf{a}/2$ , appelés octants (**figure I.8**). La figure 8 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents.

Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants, ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $\mathbf{a}/4$ .

Les sites (A) occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Ainsi les sites tétraédriques forment dans la maille cubique deux sous réseaux cubiques à face centrées d'arête  $\mathbf{a}$  translattés l'un par rapport à l'autre de  $\mathbf{a}\sqrt{3}/4$  le long de la direction [111].

Les sites (B) occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant du quart des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $\mathbf{a}/4$ .



**Figure. I. 8 :** Représentation de deux cubes adjacents d'arête  $\mathbf{a}/2$ [38].

L'emplacement détaillé des positions octaédriques et tétraédriques occupées ainsi que les positions de l'oxygène dans la cellule unitaire sont indiqués dans le tableau :

**Tableau I.2 :** Coordonnées possible avec les structures spinelles.

Groupe d'espace Fd3m (N° 227)	Système de coordonnées: origine au centre (3m)	Sites tétraédriques occupés, 8 positions	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}.$
		Sites octaédriques occupés, 16 positions	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2},$
		Site anionique, 32 positions d'oxygènes	$u, u, u; \bar{u}, \bar{u}, \bar{u};$ $u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, u, \frac{1}{4} - u;$ $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, u;$ $\bar{u}, \frac{3}{4} + u, \frac{3}{4} + u;$ $\frac{3}{4} + u, \bar{u}, \frac{3}{4} + u; \frac{3}{4} + u, \frac{3}{4} + u, \bar{u}.$
	Système de coordonnées: origine au centre (43m)	Sites tetraedriques occupés, 8 positions	$0, 0, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
		Sites octaédriques occupés, 16 positions	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8};$ $\frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}.$
		Sites anionique, 32 positions d'oxygènes	$u, u, u; u, \bar{u}, \bar{u}; \bar{u}, u, \bar{u}; \bar{u}, \bar{u}, u;$ $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u;$ $\frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u;$ $\frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u;$ $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u.$

Certains composés, comme le manganèse de lithium possédant la structure spinelle, utilisés dans des cathodes de batterie et dans des applications de micro-onde, sont d'une importance technologique substantielle. Des sujets concernant les oxydes de métaux de transition de type spinelle s'inscrivent dans une double thématique :

- 1/Le stockage d'énergie sous forme électrochimique via les batteries au lithium,
- 2/La frustration magnétique dans les spinelles est un remarquable exemple.

Le système Sr-Co-O : des études récentes ont porté sur :

- L'influence de substitutions et de la présence des lacunes sur l'intercalation et le magnétisme.
- La présence d'ordre de cations ou de substructures pour des taux d'intercalation particuliers (cas de SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

- Les relations structure-propriétés électrochimiques.

Ainsi, les ferrites spinelles sont des oxydes magnétiques très importants du point de vue technologique en raison de leurs propriétés magnétiques, électriques (résistivité élevée, bas courant de Foucault et perte diélectrique). Des ferrites sont intensivement employées dans les dispositifs à micro-ondes, les ordinateurs, les médias d'enregistrement magnétiques etc. La connaissance de la distribution des cations et de l'alignement de spin est essentielle pour comprendre les propriétés magnétiques des ferrites spinelles. Les propriétés physiques et chimiques intéressantes des Ferro-spinelles résultent de leur capacité de distribuer les cations parmi les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) disponibles.

#### I.4. Effet de la dilution magnétique :

L'ordre magnétique est plus complexe lorsqu'un sous-réseau est entièrement occupé par un ion diamagnétique. Pour le ferrite de zinc  $(Zn^{2+})_A[Co^{+3}]_B O_4$ , l'interaction antiferromagnétique A-B dominante est absente, car l'ion  $Zn^{2+}$  est diamagnétique. Le couplage B-B est également antiferromagnétique. Mais l'ordre observé est un ordre antiferromagnétique non colinéaire complexe, avec une température de Néel de 10K. La température de Néel est la température au dessus de laquelle l'ordre antiferromagnétique disparaît. De plus, l'ordre magnétique est très dépendant de la nature de l'ion diamagnétique occupant l'un des deux sous-réseaux. Il est probable qu'il existe des interactions à longue portée, impliquant l'ion diamagnétique : A-O-B-O-A ou B-O-A-O-B selon que l'ion diamagnétique occupe le sous-réseau B ou A [40]. Dans le cas d'un sous-réseau diamagnétique A, s'il existe une petite inversion de l'ion diamagnétique, le couplage antiferromagnétique A-B perturbe l'arrangement antiferromagnétique du réseau de sites B. Il apparaît un ordre local au voisinage de quelques cations paramagnétiques présent sur le sous-réseau A. Localement, les cations du réseau présentent un ordre ferromagnétique entre eux. Cela se produit pour  $[Zn^{2+}]_A[Co^{+3}]_B O_4$ , spinelle pour lequel l'inversion dépend du mode de synthèse du matériau [41].

##### I.4.1.les différentes catégories de ferrites :

Les matériaux ferrites peuvent être partagés en trois grandes classes : les spinelles ou ferrites cubiques, les grenats ou ferrites des terres rares et les ferrites hexagonaux [42].

##### 1.4.2 Les spinelles ferrimagnétiques :

Les spinelles ont pour formule chimique générale [44]  $M^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$ , M étant un cation bivalent ( $Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Li^{2+}, Zn^{2+}$ ), ménagé entre 4 ions oxygène voisins (site



tétraédrique) et Y un cation trivalent ( $\text{Co}^{3+}$ , etc.) ménagé entre 6 ions oxygène voisins (site octaédrique).

Les ferrites du Mg, Mn sont les plus anciennes des spinelles qui sont peu utilisées actuellement. Les ferrites de Nickel sont encore employées, du fait de leurs fortes aimantations à saturation [43]. Les ferrites à structure cristalline spinelle sont principalement employés entre 5 GHz et 10 GHz [44].

**Bibliographie :**

- [1] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, **Materials Science and Technology**-vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [2] H. D. Megaw-**Crystal Structures: A Working Approach**—Ed. Saunders Company (1973).
- [3] C.A. Jouenne-**Traité de céramiques et Matériaux**-Ed. Septima, Paris (1990)
- [4] D. W. Richerson—**Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design**-2<sup>nd</sup> Ed. The University of Utah (1992).
- [5] W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann—**Introduction to Ceramics**- 2<sup>nd</sup> Ed Cambridge, Massachusetts (1975).
- [6] G. Aliprandi—**Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques**—Ed. Septima, Paris (1996).
- [7] S. Brice-Profeta, **Thèse de doctorat**, Université Pierre et Marie Curie (2004)
- [8] R. Valenzuela—**Magnetic Ceramics**—Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, (1993).
- [9] C.A. Jouenne —**Traité de Céramiques Et Matériaux Minéraux**—Ed. Septima, Paris (1990).
- [10] S.M. Yunus, H.-S. Shim, C.-H. Lee, M.A. Asgar, F.U. Ahmed & A.K.M. Zakaria, **J. M. M. M** 40–50 (2002)
- [11] J. Dorman et al, **J. Phys. Condens. Matter.** 2, 1223 (1990).
- [12] D. Fiorani et al. **Phys. Rev. B** 30, 1776 (1984).
- [13] J. K. Srivastava et al. **Phys. Lett. A** 121, 322 (1987).
- [14] P. Barahona & O. Penaa, **Physica B** 384, 74–77(2006)
- [15] G.M. Kalvius, O. Hartmann, D.R. Noakes, F.E. Wagner, R. Wappling, U. Zimmermann, Ch. Baines, A. Krimmel, V. Tsurkan & A. Loidl, **Physica B** 592–593—(2006)
- [16] V. Eyert, K.H. Hock, S. Horn, A. Loid & P. S. Riseborough, **Euro. Phys. Lett.** 46 762 767(1999)
- [17] A. Krimmel, A. Loidl, M. Klemm, S. Horn, D.V. Sheptyakov & P. Fischer, **Physica B** 350 e297–e299 (2004)
- [18] H. Bakrima, K. Bouslykhane, M. Hamedoun, A. Hourmatallah & N. Benzakour, **J. M. M. M.** 327–334 (2005)
- [19] H. Ishibashi, T. Y. Koo, Y. s. Hor, A. Borissov, Y. Horibe, P. G. Radaelli, S-W. Cheong, & V. Kiryukhin, **Phys. Rev. B** 66, 144424 (2002)

- [20] Z. Szotek, W.M. Temmerman, A. Svane, L. Petit, P. Strange, G. M. Stocks, D. Kodderitzsch, W. Hergert & H. Winter, **J. Phys.: Condens. Matter** 16 (2004) S5587–S5600
- [21] A. Krimmel, V. Tsurkan, D. Sheptyakov & A. Loidl, **Physica B** 378–380 583–584 (2006)
- [22] Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen & M. Itoh, **Physica B** 1120–1121 (2006)
- [23] P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, & Hiroki Ishibashi, **Nature**, vol. 416 (2002).
- [24] A. P. Ramirez & R. J. Cava, J. Krajewski, **Nature** (London) 386, 156 (1997)
- [25] P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, H. Ishibashi, C. H. Chen, R. M. Ibberson, Y. Koyama, Y.-S. Hor, V. Kiryukhin & S.-W. Cheong, **Nature** (London) 416, 155 (2002).
- [26] Y. C. Liao, C. H. Du, F. Xu, M. J. Wang, C. Wu, Y. Y. Hsu & M. K. Wu, **Physica C** 369–371 (2004)
- [27] N. Buttgen et al., **New J. Phys.** 61, 191 (2004).
- [28] R. W. Cahn & P. Haasen, E. J. Kramer –**Materials Science and Technology**- Vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [29] D. Schiferl & A. Waskowska. **Phys. Rev. B** 68, 094101 (2003).
- [30] T. Hoshia, H. Aruga Katoria, M. Kosaka & H. Takagi, **J. M. M. M.**, vol 310, e448-e450 (2007)
- [31] Z. Zhang, Despina Louca, A. Visinoiu, and S.-H. Lee, J. D. Thompson, T. Proffen, & A. Llobet Y. Qiu, S. Park, Y. Ueda, **Phys. Rev B** 74, 014108 (2006)
- [32] A. B. Sushkov, O. Tchernyshyov, W. Ratcliff, S. W. Cheong, & H. D. Drew **Phys. Rev. Lett.** 94, 137202 (2005)
- [33] H. Mullejans & Roger H. French **Microsc. Microcanel.** 6, 297-306, (2000).
- [34] J. B. Goodenough & A. Loeb, **Phys. Rev.** 98, 391-408 (1955).
- [35] M. Onoda & J. Hasegawa, **J. Phys.: Condens. Matter** 15 No 3 95-102 (2003).
- [36] A. Benaouad, Etude Des Propriétés Electroniques Et Optiques Du Matériaux De Groupe Spinelle (Galaxite), Mémoire De Fin d'Etude, Université de Mostaganem, 2018.
- [37] M. Ben Ali, Élaboration et caractérisation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle en vue d'applications dans le domaine médical et de télécommunication, Thèse de doctorat, Université de Rabat, 2016.
- [38] S. Choi, S. C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, C.-U. Jung, K. Rhie, B.-J. Kim, & Y. C. Kim, **Appl. Phys. Lett.** 81, 3606, (2002).
- [39] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, & Y. D. Park, **J. Vac. Sci. Technol. A**, 20, 579, (2002).
- [40] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, & L. Esaki, **Phys. Rev. Lett.**, 63, 1849, (1989).

[41] S. Mallegol, « Caractérisation et application de matériaux composites nanostructures à la réalisation de dispositifs hyperfréquences non réciproques », thèse de doctorat, Université Bretagne Occidentale, Décembre 2003.

[42] A. J. Baden Fuller, « Ferrites at microwave frequencies », Peter peregrines Ltd, London, United Kingdom, 1987.

[43] R. Lebourgeois, « Ferrites faible pertes pour applications fréquentielles », Technique de l'Ingénieur, traité Electronique, E1760, 2000.

[44] J. Nicolas, « Les ferrites pour les hyperfréquences », revue de physique appliquée, page : 847- 856, France, 1974.

# *Chapitre II*

### III.1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude.

Nous décrivons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces de SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à partir d'un alcoxyde organométallique par voie Sol-gel. Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

### III.2. Elaboration des couches minces :

Les couches minces d'oxyde de SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l'objet de notre étude, sont élaborées en milieu liquide par voie sol gel. Le processus que nous avons retenu est le trempage-tirage ou Dip-coating.

#### III.2.1. Préparation de la solution de trempage :

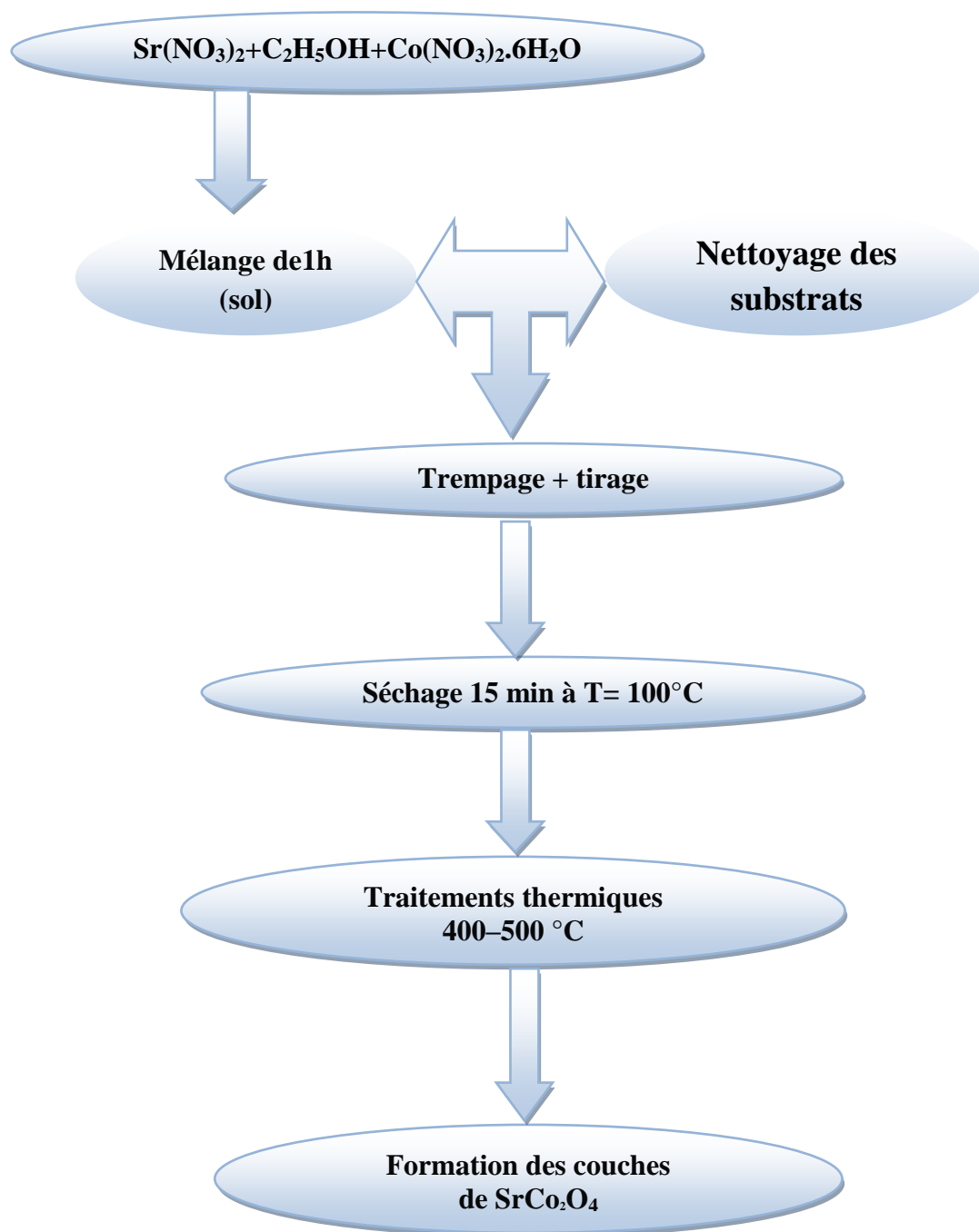
Nous utilisons comme alcoxyde de (SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), le (tétra-éthyle). La procédure de préparation inclut la dissolution d'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) comme dissolvant, suivi de l'ajout d'eau distillée permettant de contrôler les réactions de polymérisation, Cette solution est transparente et légèrement visqueuse. Elle reste stable plus de deux mois, stockée à la température ambiante en vase clos.

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient couches minces ou en poudre.

L'organigramme ci-dessous résume les différentes étapes de préparation, nous avons suivi pour élaborer les couches minces d'oxyde de (SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

L'hydrolyse est réalisée grâce à l'humidité de l'air de la salle de préparation et à la température ambiante sous une agitation magnétique continue.

## III.2.1.1 Protocole 1 :



**Figure. III.1** : Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ .



### III.2.2. Nettoyage des substrats :

L'adhérence et la qualité des films minces reposent sur la pureté et l'état du substrat ; ainsi le nettoyage du substrat est une des étapes les plus importantes pour obtenir un bon résultat. La surface de chaque substrat doit être nettoyée afin d'éliminer les différents contaminants qui la recouvrent (graisse, poussière, empreintes digitales, impuretés organiques....), la préparation des substrats implique une suite d'opérations, selon le protocole suivant :

1/Rinçage à Trichloréthylène.

Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 min.

2/ Rinçage à l'acétone.

Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 min.

3/ Rinçage à l'éthanol.

Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 min.

4/ Rinçage à l'eau déminéralisée.

Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 min.

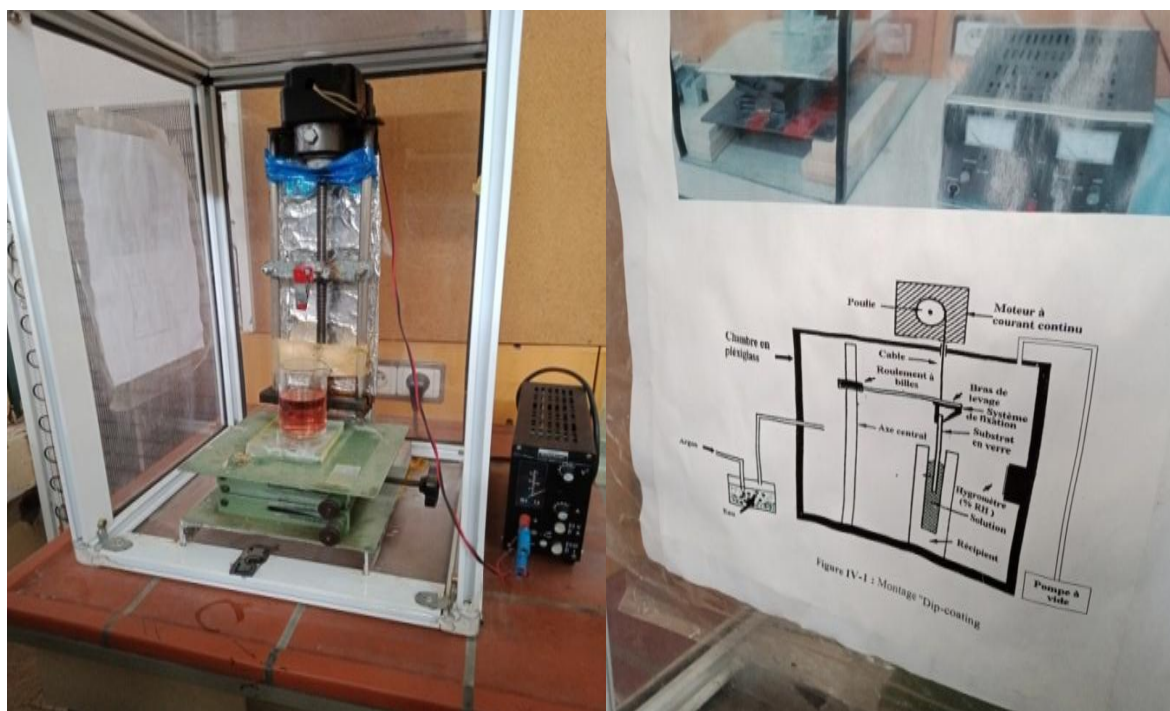
5/Séchage à l'abri de la poussière.



**Figure. III.2 :** le bain à ultrason utilisé.

### III.2.3. 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.III.3** : Dispositif expérimental utilisé pour la technique de dépôt par « 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  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  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.III.3**).

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.

Une photographie du dispositif de trempage est illustrée sur la **figure. III.3** et la **figure .III.4** illustre les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage retrait.



(a) : Dépôt de la couche mince  
pendant  $t = 5 \text{ min}$

(b) : Trempage - retrait pendant  
 $t = 2 \text{ min}$

**Figure.III.4.** Les différentes étapes de la formation d'une couche mince de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ , 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.

### III.3. 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 III.4**). Après chaque trempage, les échantillons sont séchés à la température  $100^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes.

Nous étudions l'influence des traitements thermiques sur les propriétés structurales, et optiques de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ . Le recuit sur les substrats en verre se fait dans un intervalle de température allant de  $400$  à  $500^\circ\text{C}$ .

### III.4. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées :

Nous présenterons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces et la poudre de l'oxyde de SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopées Zn.

Nous étudions en particulier les caractéristiques structurales et optiques de ces échantillons.

#### III.4.1. Diffractomètre des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permettent l'identification des phases présentes, la mesure des contraintes résiduelles, le paramètre de maille, et la taille des grains.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Siemens D5000 ADVANCE de l'université de Ouargla et celui du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) Alger.

Le balayage a été fait pas à pas, entre 10 et 70°. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre (I=30 mA et V=40 KV), en utilisant la radiation K $\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .

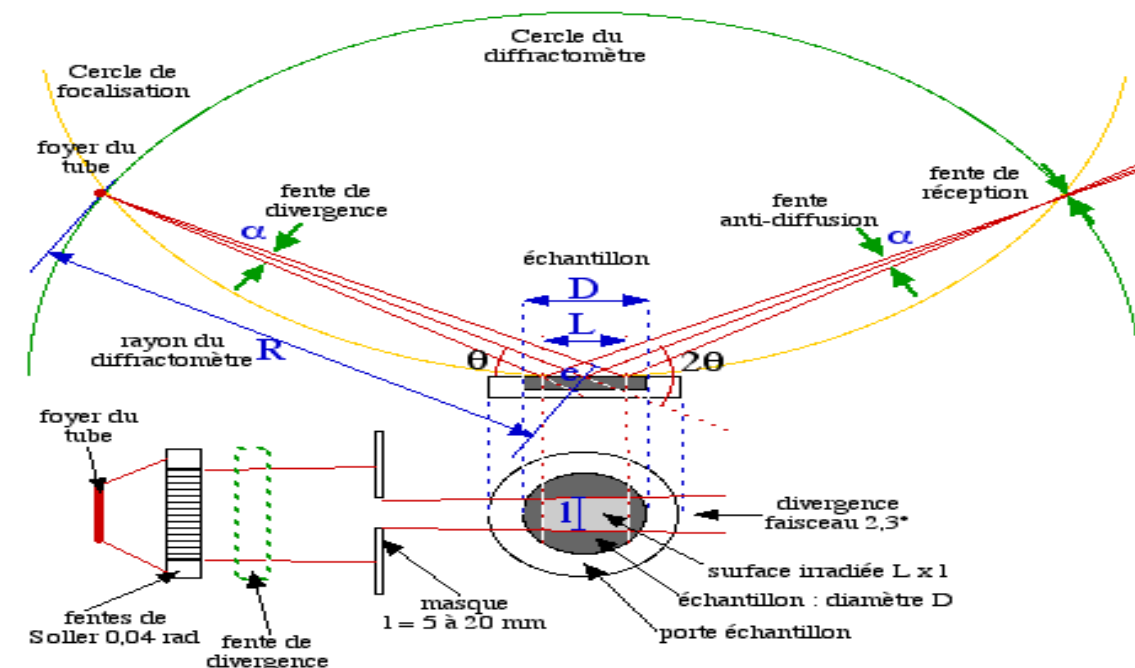


Figure. III .5 : Schéma de principe du diffractomètre.

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection  $2\theta$ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter-réticulaires et de plans préférentiels. Le principe sur lequel repose la diffraction des rayons X est la loi de Bragg :

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

Où :

$n$  : nombre entier

$\lambda$  : La longueur d'onde du rayonnement diffracté.

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



Figure. III.6. Diffractomètre RigakuMiniFlex 600.

#### III.4.2. Spectroscopie UV Visible :

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons transparents. A titre d'exemple elle est fortement utilisée pour mettre en évidence les effets du confinement quantique induit par la faible taille des cristallites et déterminer le gap optique du matériau.

Les mesures de densité optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV-visible du type Shimadzu UV 3101 PC dont la gamme spectrales s'étale sur un domaine de 190 nm à 3200 nm.





**Figure. III.7 :** Schéma de photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UVI1650PC).

### III.4.3. Principe de l'absorption optique UV-Visible :

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules.

Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration du constituant de ce milieu. On peut déterminer la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyses sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

### III.4.4. Principe du spectrophotomètre UV-Visible :

Le spectrophotomètre UV-Visible est constitué de trois parties principales : La source de rayonnement, le porte échantillon et référence, et le système de mesure comme le montre la figure. III.8.

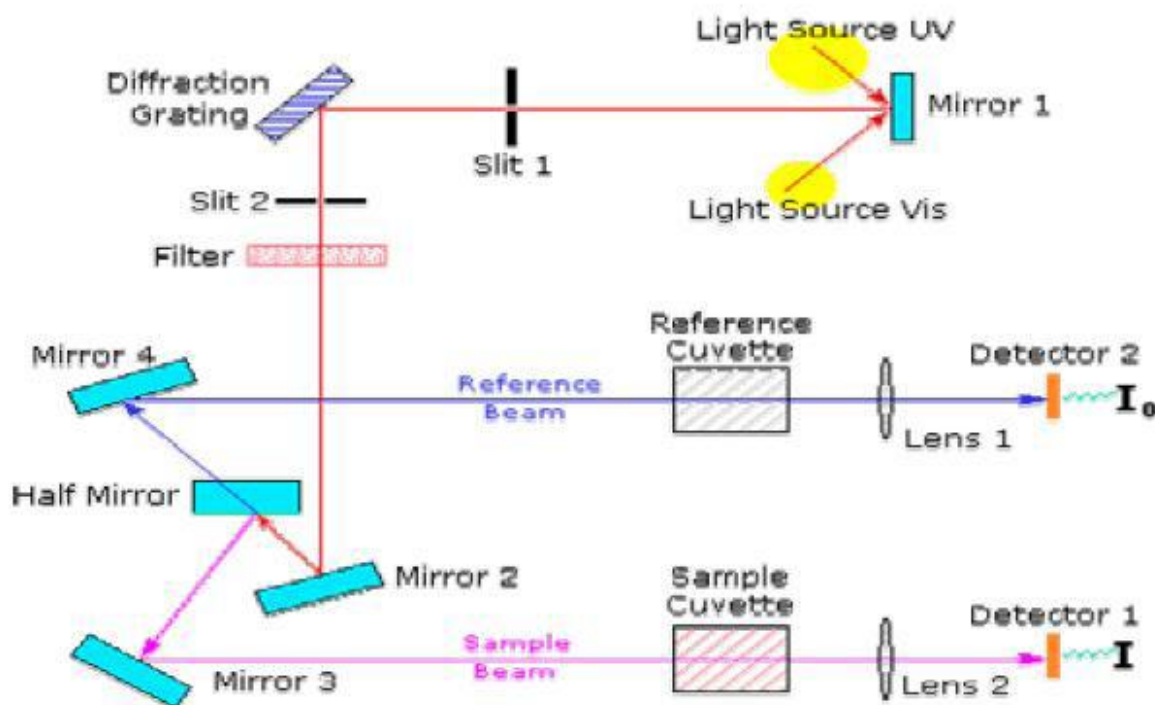


Figure.III.8. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

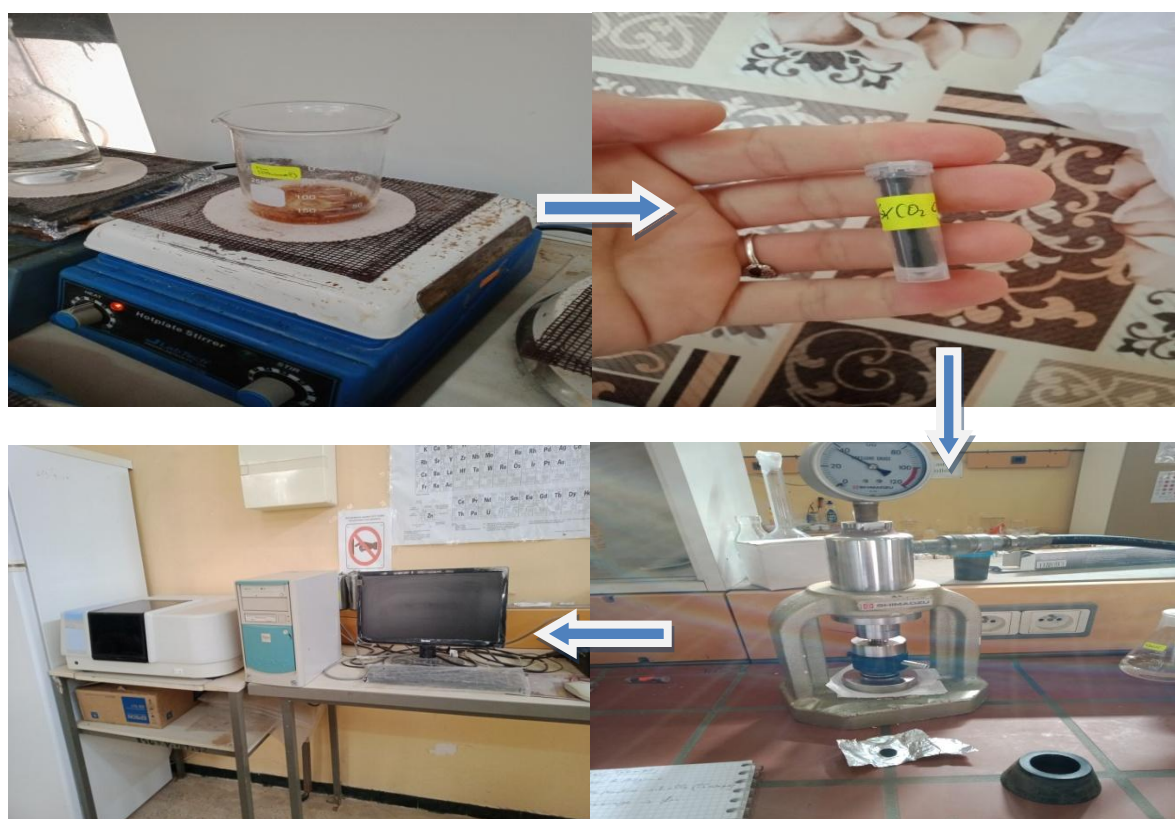
A la sortie de la source, la lumière est poly chromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traverse ensuite soit l'échantillon soit la référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur puis vers un enregistreur.

### III.5. Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier :

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des Fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules.



En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type GENESIS II DTGS, dont l'agame spectrale est dans l'intervalle  $[4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}]$ . Le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel EZ-OMNIC. Le banc optique du spectromètre est monté à l'intérieure d'un capot en plexiglas, afin de l'isoler complètement de l'atmosphère environnante, Dans la poudre de SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figure.III.9.** Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier(FTIR).

# *Chapitre III*

### III.1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude.

Nous décrivons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces de SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à partir d'un alcoxyde organométallique par voie Sol-gel. Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

### III.2. Elaboration des couches minces :

Les couches minces d'oxyde de SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l'objet de notre étude, sont élaborées en milieu liquide par voie sol gel. Le processus que nous avons retenu est le trempage-tirage ou Dip-coating.

#### III.2.1. Préparation de la solution de trempage :

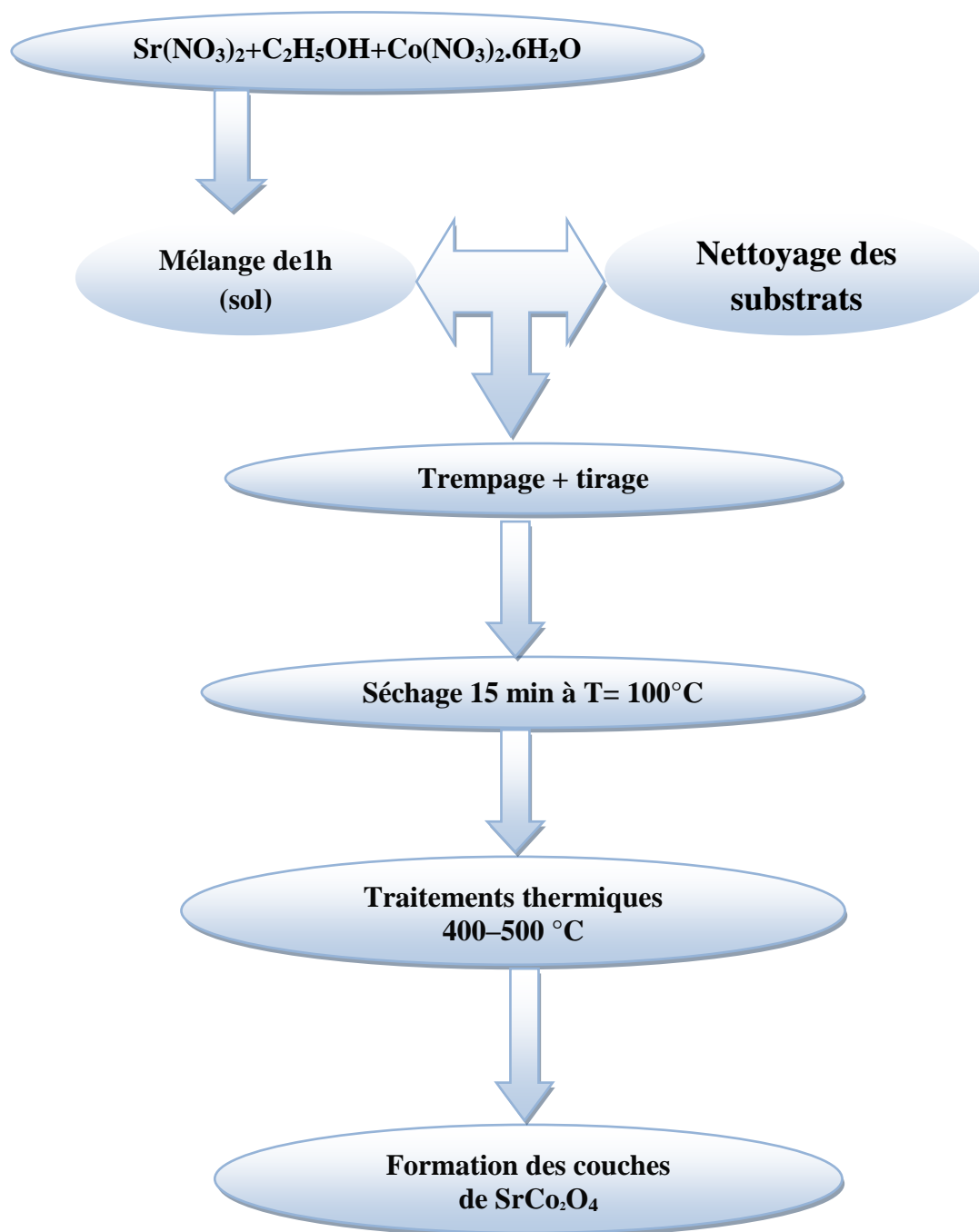
Nous utilisons comme alcoxyde de (SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), le (tétra-éthyle). La procédure de préparation inclut la dissolution d'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) comme dissolvant, suivi de l'ajout d'eau distillée permettant de contrôler les réactions de polymérisation, Cette solution est transparente et légèrement visqueuse. Elle reste stable plus de deux mois, stockée à la température ambiante en vase clos.

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient couches minces ou en poudre.

L'organigramme ci-dessous résume les différentes étapes de préparation, nous avons suivi pour élaborer les couches minces d'oxyde de (SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

L'hydrolyse est réalisée grâce à l'humidité de l'air de la salle de préparation et à la température ambiante sous une agitation magnétique continue.

## III.2.1.1 Protocole 1 :



**Figure. III.1** : Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ .

### III.2.2. Nettoyage des substrats :

L'adhérence et la qualité des films minces reposent sur la pureté et l'état du substrat ; ainsi le nettoyage du substrat est une des étapes les plus importantes pour obtenir un bon résultat. La surface de chaque substrat doit être nettoyée afin d'éliminer les différents contaminants qui la recouvrent (graisse, poussière, empreintes digitales, impuretés organiques....), la préparation des substrats implique une suite d'opérations, selon le protocole suivant :

1/Rinçage à Trichloréthylène.

Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 min.

2/ Rinçage à l'acétone.

Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 min.

3/ Rinçage à l'éthanol.

Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 min.

4/ Rinçage à l'eau déminéralisée.

Bain ultrason avec eau déminéralisée pendant 20 min.

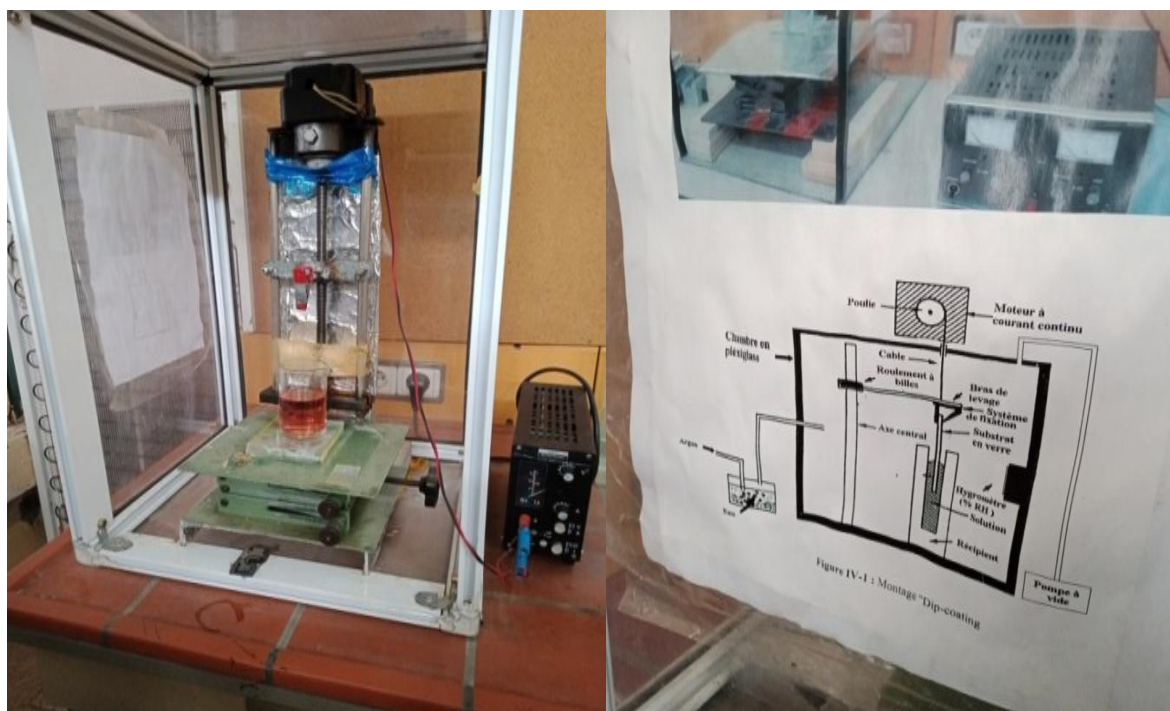
5/Séchage à l'abri de la poussière.



**Figure. III.2 :** le bain à ultrason utilisé.

### III.2.3.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.III.3** : Dispositif expérimental utilisé pour la technique de dépôt par « 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  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  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.III.3**).

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.

Une photographie du dispositif de trempage est illustrée sur la **figure. III.3** et la **figure .III.4** illustre les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage retrait.





(a) : Dépôt de la couche mince  
pendant  $t = 5 \text{ min}$

(b) : Trempage - retrait pendant  
 $t = 2 \text{ min}$

**Figure.III.4.** Les différentes étapes de la formation d'une couche mince de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ , 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.

### III.3. 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 III.4**). Après chaque trempage, les échantillons sont séchés à la température  $100^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes.

Nous étudions l'influence des traitements thermiques sur les propriétés structurales, et optiques de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ . Le recuit sur les substrats en verre se fait dans un intervalle de température allant de  $400$  à  $500^\circ\text{C}$ .



### III.4. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées :

Nous présenterons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces et la poudre de l'oxyde de SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopées Zn.

Nous étudions en particulier les caractéristiques structurales et optiques de ces échantillons.

#### III.4.1. Diffractomètre des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permettent l'identification des phases présentes, la mesure des contraintes résiduelles, le paramètre de maille, et la taille des grains.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Siemens D5000 ADVANCE de l'université de Ouargla et celui du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) Alger.

Le balayage a été fait pas à pas, entre 10 et 70°. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre (I=30 mA et V=40 KV), en utilisant la radiation K $\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .

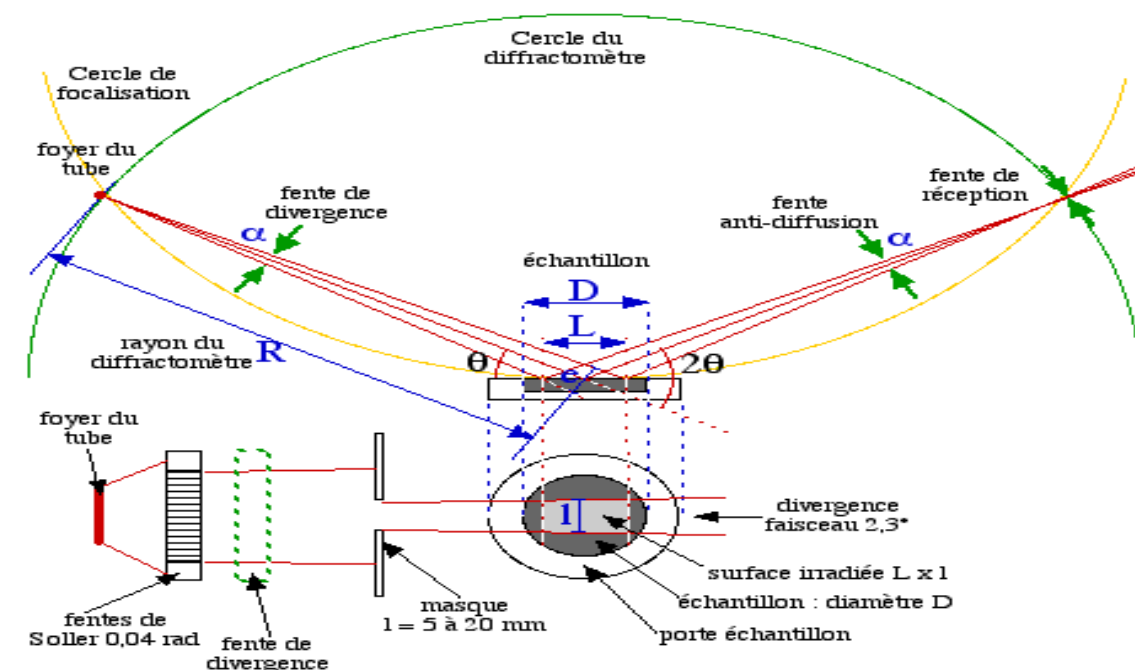


Figure. III .5 : Schéma de principe du diffractomètre.

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection  $2\theta$ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter-réticulaires et de plans préférentiels. Le principe sur lequel repose la diffraction des rayons X est la loi de Bragg :

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

Où :

$n$  : nombre entier

$\lambda$  : La longueur d'onde du rayonnement diffracté.

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



Figure. III.6. Diffractomètre RigakuMiniFlex 600.

#### III.4.2. Spectroscopie UV Visible :

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons transparents. A titre d'exemple elle est fortement utilisée pour mettre en évidence les effets du confinement quantique induit par la faible taille des cristallites et déterminer le gap optique du matériau.

Les mesures de densité optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV-visible du type Shimadzu UV 3101 PC dont la gamme spectrales s'étale sur un domaine de 190 nm à 3200 nm.



**Figure. III.7 :** Schéma de photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UVI1650PC).

### III.4.3. Principe de l'absorption optique UV-Visible :

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules.

Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration du constituant de ce milieu. On peut déterminer la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyses sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

### III.4.4. Principe du spectrophotomètre UV-Visible :

Le spectrophotomètre UV-Visible est constitué de trois parties principales : La source de rayonnement, le porte échantillon et référence, et le système de mesure comme le montre la figure. III.8.

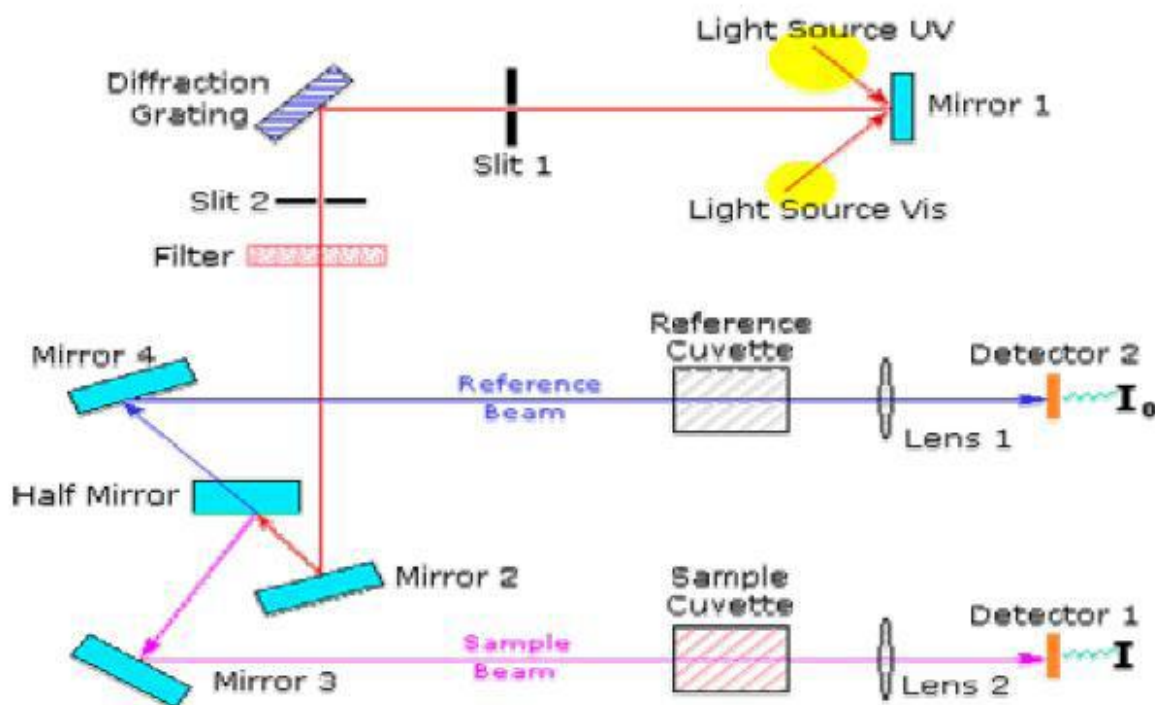


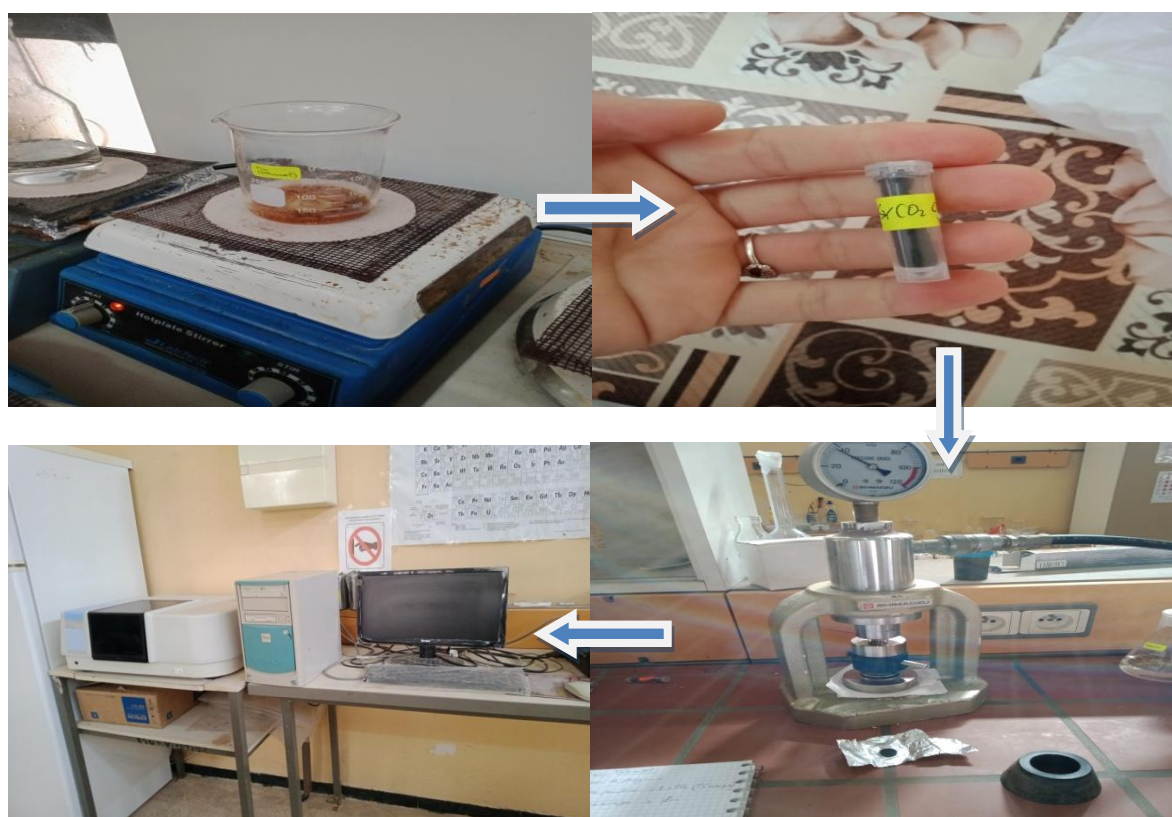
Figure.III.8. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

A la sortie de la source, la lumière est poly chromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traverse ensuite soit l'échantillon soit la référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur puis vers un enregistreur.

### III.5. Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier :

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules.

En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type GENESIS II DTGS, dont l'agame spectrale est dans l'intervalle  $[4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}]$ . Le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel EZ-OMNIC. Le banc optique du spectromètre est monté à l'intérieure d'un capot en plexiglas, afin de l'isoler complètement de l'atmosphère environnante, Dans la poudre de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ .



**Figure.III.9.** Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier(FTIR).



# *Chapitre IV*

IV.1 .Protocole 1 :

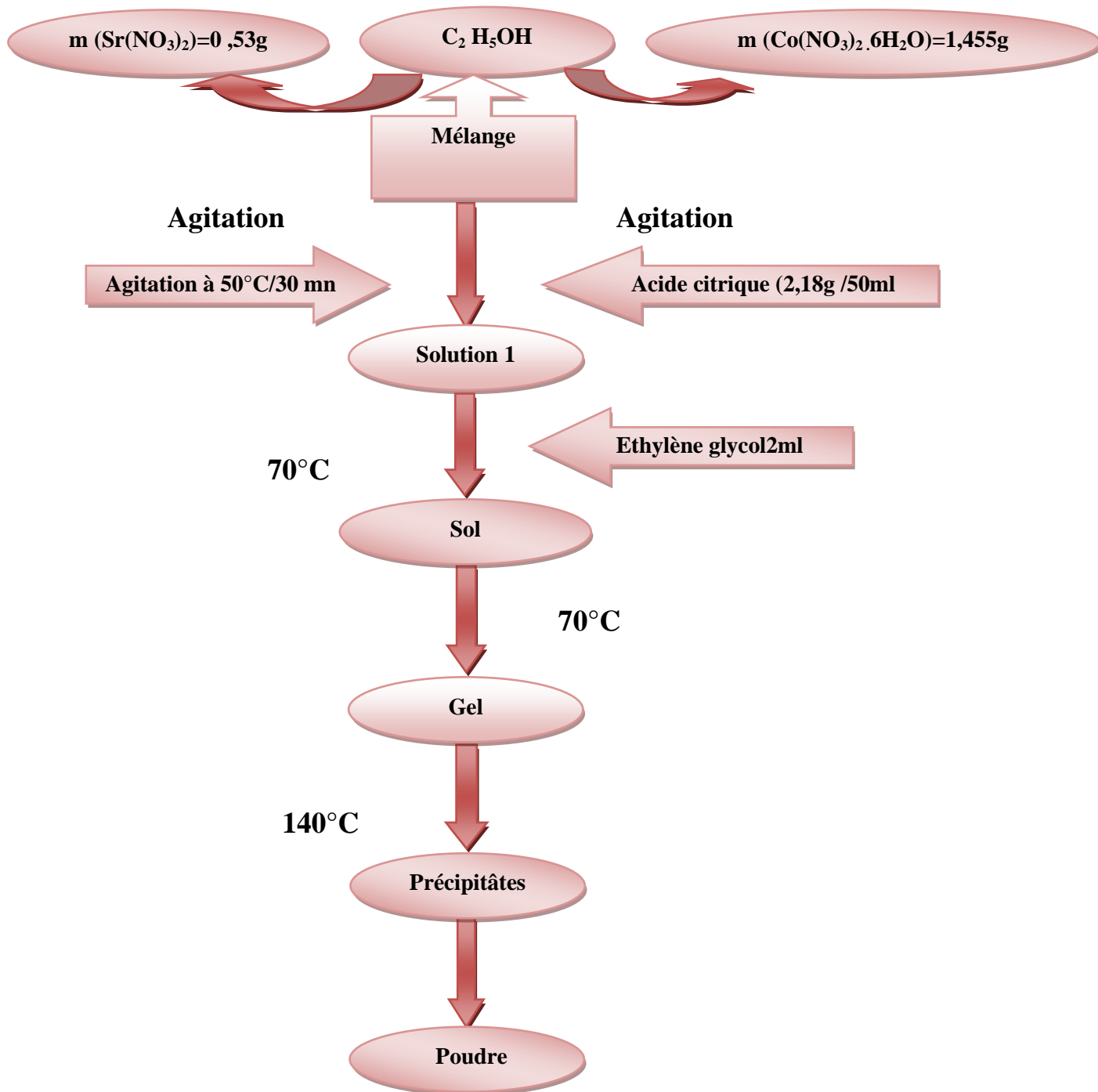


Figure. IV.1. Protocole d’élaboration de la couche mince de SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopée Zn.

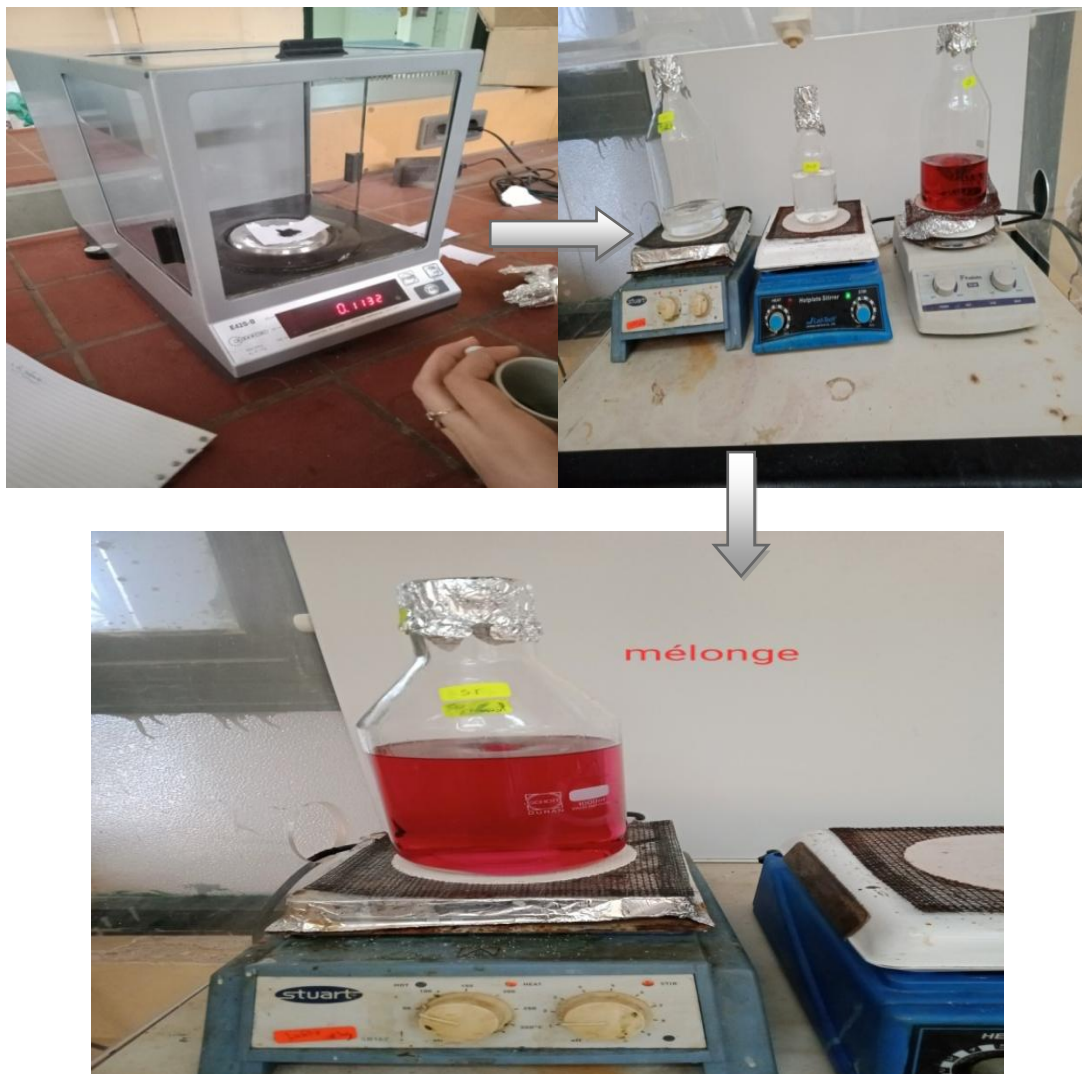


**IV.1.1. Préparation des solutions de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  :**

La solution de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  est obtenues par le mélange de trois type de préparation la première préparation est obtenues par la dissolution de 0.53g d'une poudre de nitrate de strontium ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) dans 25ml d'éthanol. L'agitation magnétique pendant 30min conduit à la formation d'une solution incolore la deuxième solution est de nitrate de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) provient de la dissolution de 1.45g de nitrate de cobalt dans 50ml d'éthanol dont la 3<sup>ème</sup> solution d'Acide citrique est préparé par la dissolution de 2.18g d'acide dans 25ml d'éthanol, ces deux derniers solution sont aussi agites pendant 30min.

Pour obtenues la solution  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  ou va mélanger ces 3 solutions déjà préparés.

Le mélange est agité pendant 1h pendant laquelle on a ajouté de 2ml d'éthylène glycol à  $T=70^\circ\text{C}$ .



**Figure. IV.2.** Préparation de solution de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ , non dopé.

IV.1.2. Protocole 2 :

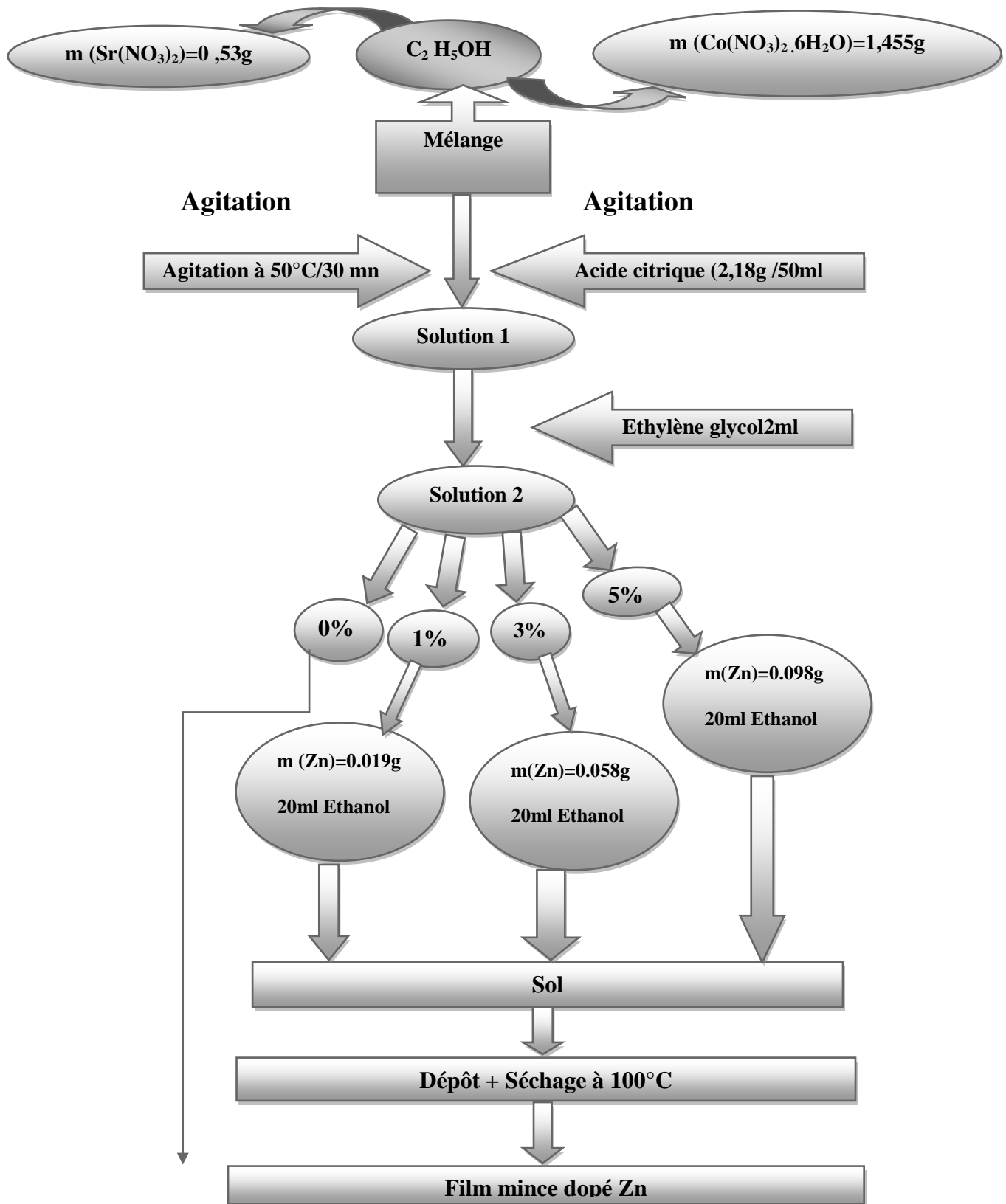


Figure. IV.3. Protocole d'élaboration des couches minces de SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopé Zn.

IV.1.2.1. Les quantités utilisées du protocole 2 :

Calculs des quantités :

1/  $M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = ?$  ;  $M(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = ?$  ;  $M(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = ?$

$M(\text{Co}) = 59 \text{ g/mole}$  ;  $M(\text{Sr}) = 87.62 \text{ g/mole}$  ;  $M(\text{Zn}) = 65.39 \text{ g/mole}$

$M(\text{H}) = 1 \text{ g/mole}$  ;  $M(\text{N}) = 14 \text{ g/mole}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mole}$

A.  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 59 + (14 + 16 \cdot 3) \cdot 2 + 6 \cdot 2 + 16 \cdot 6 \rightarrow M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 291 \text{ g/mole}$ .

B.  $M(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 87.62 + (14 + 16 \cdot 3) \cdot 2 \rightarrow M(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 211.62 \text{ g/mole}$

$$n_{A,B} = \frac{m}{M} \iff n_{A,B} = \frac{m/B}{M} \quad (\text{IV. 1})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_A = \frac{11.64/8}{291} \\ n_B = \frac{4.24/8}{211.62} \end{array} \right\} \iff \left\{ \begin{array}{l} n_A = 0.005 \text{ mole} \\ n_B = 0.0025 \text{ mole} \end{array} \right\}$$

$n = n_A + n_B \rightarrow n = 0.005 + 0.0025 \rightarrow n = 0.0075 \text{ mole}$

C.  $M(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 65.39 + (14 + 16 \cdot 3) \cdot 2 + 4 \cdot 2 + 16 \cdot 40 \rightarrow M(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 261.39 \text{ g/mole}$

$$m_c = n_{\text{dopie Zn}} \times M_c$$

**Remarque :**  $3m_{c1\%} = m_{c3\%}$  ;  $5m_{c1\%} = m_{c5\%}$

Dopages (%)	$m_c$ (Zn(g))	Solution $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ (ml)	Solution Ethanol (ml)
1%	0.019	100	12
3%	0.058	100	12
5%	0.098	100	12

Tableau IV.1. Les Quantités des solutions.



**Figure. IV.4.** Elaboration des couches minces de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  dopé Zn 1% ; 3% ; 5%.

### IV.3. Caractérisation des films minces de $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ :

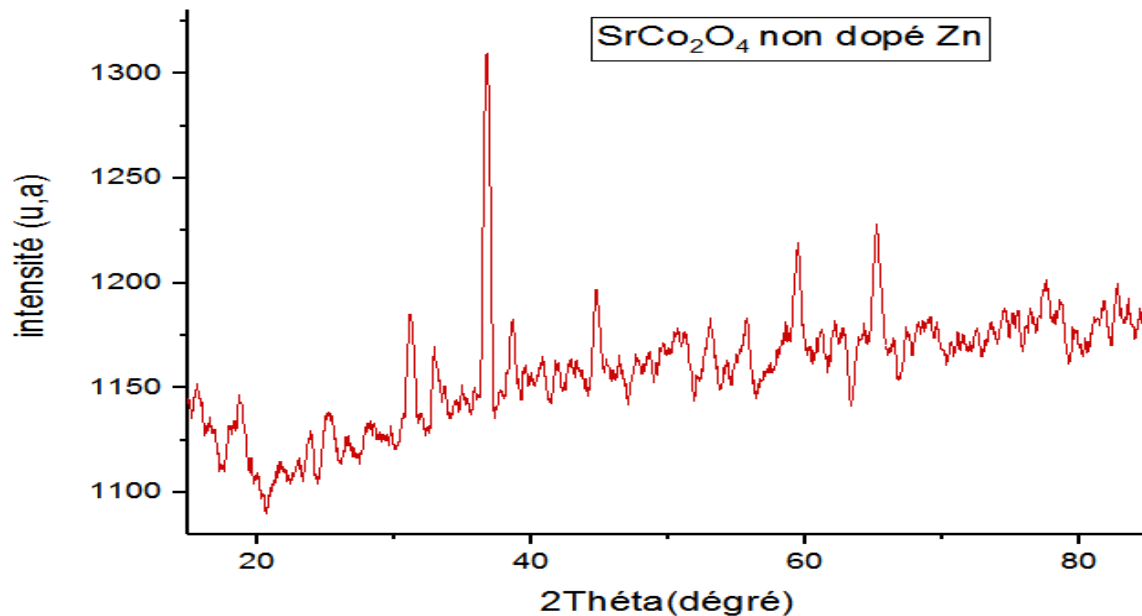
#### IV.3.1. Spectres DRX :

Pour caractériser la structure cristalline des poudres de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  non dopée et dopées Zn (1%, 3% et 5%), nous avons utilisé principalement la diffraction des rayons X qui est une méthode d'analyse des structures basée sur la diffusion élastique des rayons X par les structures cristallisées.

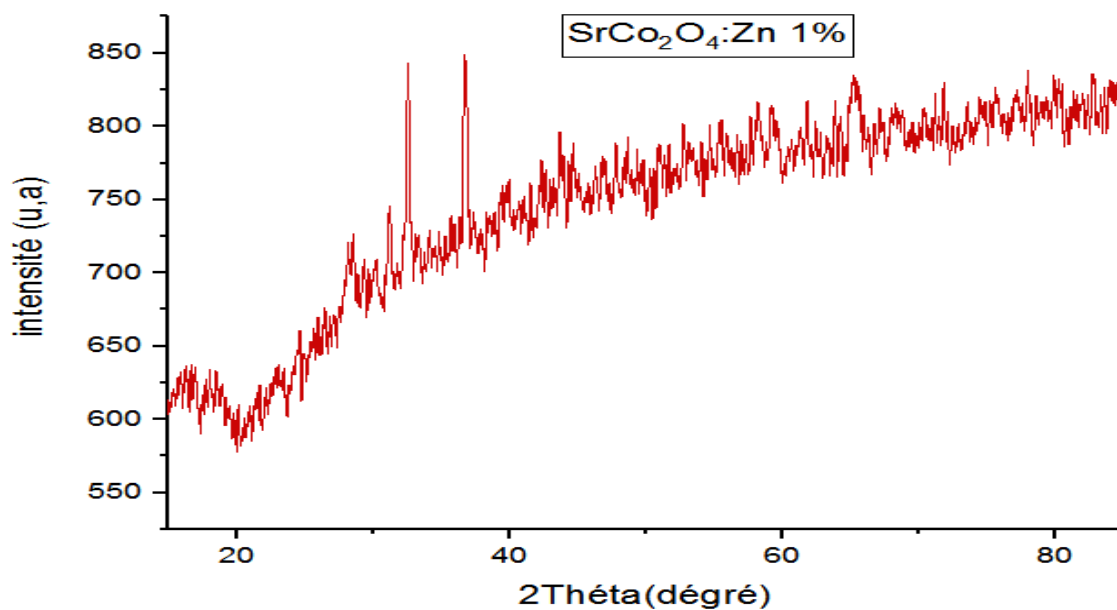
#### IV.3.2. Préparation des échantillons

Avant toute mesure par diffraction des rayons X, les poudres doivent être bien séchées, finement broyées puis tamisées à l'aide de tamis ayant des ouvertures comprises entre 50 et 100  $\mu\text{m}$ . Des quantités de masse autour 60 mg, sont ensuite étalées sur le porte échantillon de l'appareil à l'aide d'une lame en verre.

La diffraction des rayons X, permet de déterminer dans le cas des matériaux cristallins, la nature des phases en présence ainsi que les plans (hkl) de ces phases qui diffractent. Nous allons utiliser ces faits pour suivre l'évolution des couches minces de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  en fonction des recuits thermiques.



**Figure .IV.5.** Diffractogrammes (DRX) du  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ .0% dopé Zn.  
Calcinées à 600°C



**Figure .IV.6.** Diffractogramme (DRX) du  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ .dopé1%  
Calcinées à 600°C.

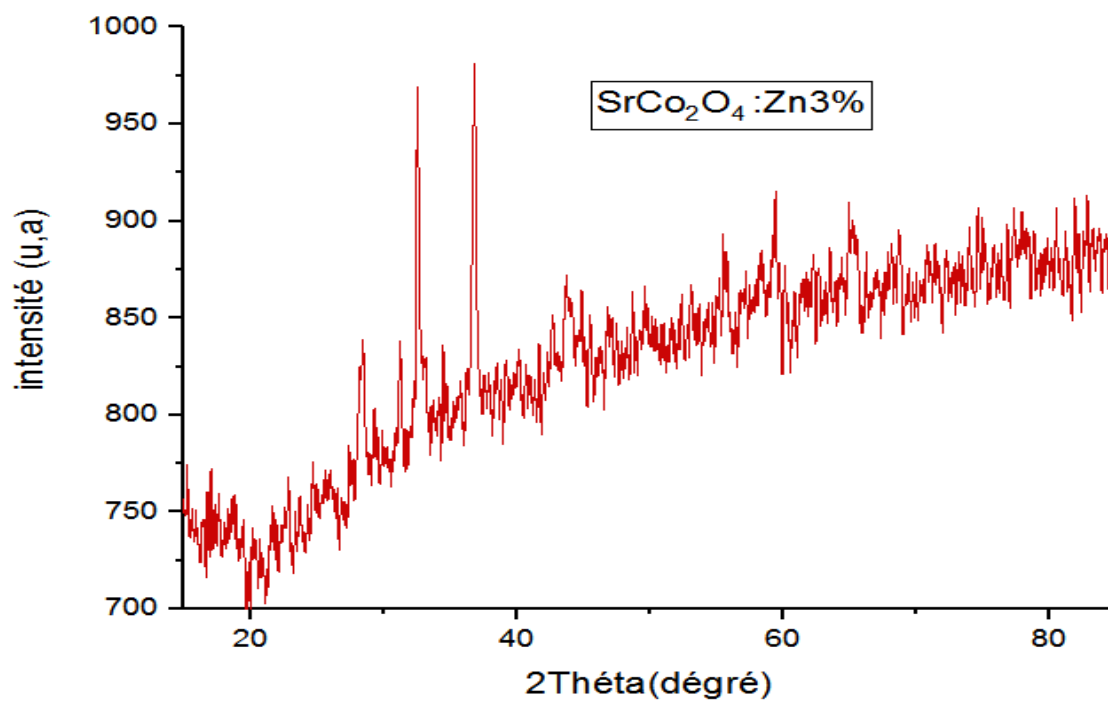


Figure .IV.7. Diffractogrammes (DRX) du SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.3%.dopé Zn.

Calcinées à 600°C

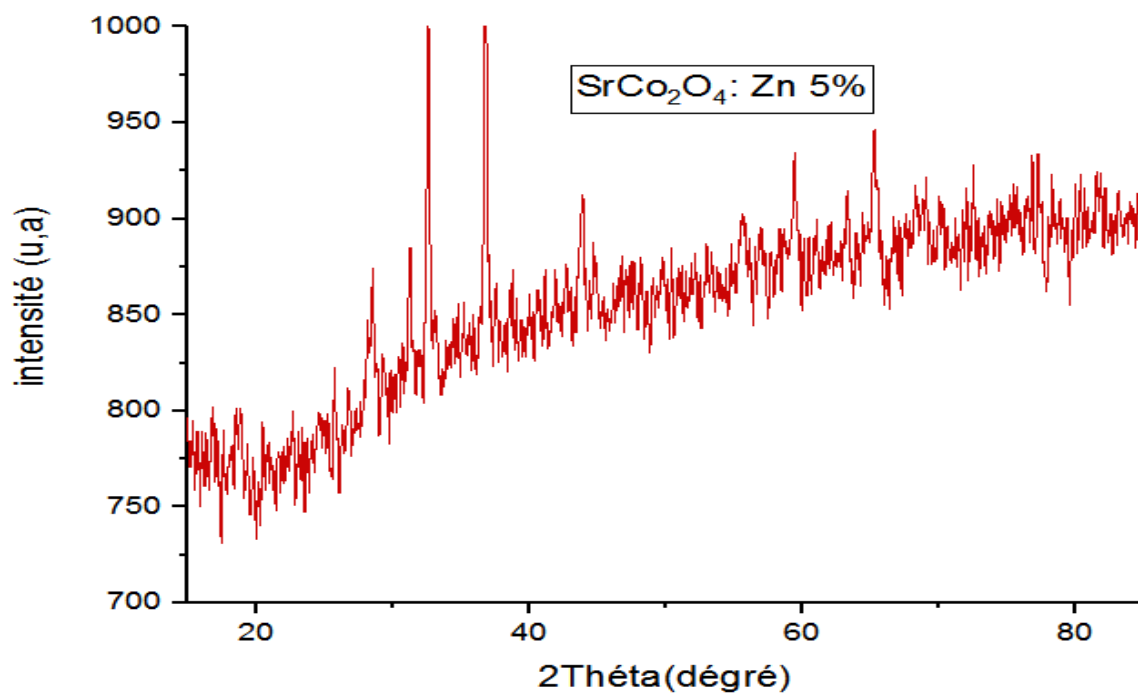


Figure.IV8. Diffractogrammes (DRX) du SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.5%.dopé Zn.

Calcinées à 600°C.

L'identification des phases cristallines des différents échantillons de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  non dopé et dopés Zn sont calcinés à  $500^\circ\text{C}$  pendant 1 heure par diffraction des rayons X (DRX), a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de marque Rigaku miniflex 600 au sein du Laboratoire de Synthèse et Catalyse à la Faculté des Sciences de la Matière - Tiaret avec une radiation  $\text{Cu.K}\alpha$  ( $\lambda=1.5458 \text{ \AA}$ ) à une vitesse de balayage de 5 min, alors que les spectres obtenus ont été identifiés par comparaison à la fiche JCPD correspondantes. Les figures 5, 6, 7, 8, montrent les diffractogrammes des échantillons ainsi élaborés.

Toutes les raies observées sur les diffractogrammes présentés par les figures 5, 6, 7 et 8.

Les pics distincts sur DRX grand angle sont observés à des valeurs de  $2\theta$  de  $31.29^\circ, 33.11^\circ, 36.89^\circ, 38.76^\circ, 44.78^\circ, 59.51^\circ, 65.32^\circ$ , qui correspondent aux plans (101), (112), (103), (211), (202), (004), et (220) peuvent être attribuées à la structure cubique spinelle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans laquelle l'atome Co ( $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a été substitué par un atome de Sr ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>, caractéristique du groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$  et ayant un paramètre de maille  $a = 3,5668 \text{ \AA}$ .

L'intensité des pics et leur bon positionnement indiquent la bonne cristallinité. D'autres pics relatifs à d'autres phases cristallines comme le ZnO,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ainsi que CoO avec toutes ses polymorphes ont été détectés.

### Calcul de la taille des grains :

La taille des grains se calcule en utilisant la relation de Scherrer [1] :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV.2})$$

Où :

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

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

$\theta$  : Angle de diffraction.

Calcul de la taille des grains pour  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  non dopé :

$$\text{Non dopé :} \quad 2\theta = 36,70^\circ \quad \longrightarrow \quad \theta = 18,35^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 70^\circ \rightarrow 17,8 \text{ cm} \\ \beta \rightarrow 0,1 \end{array} \right\} \quad \longrightarrow \quad \beta = \frac{0,1 \times 70}{17,8} = 0,39^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \rightarrow 3,14 \\ 0,39^\circ \rightarrow \beta \end{array} \right\} \quad \longrightarrow \quad \beta = \frac{0,39 \times 3,14}{180} = 0,0068 \text{ rd}$$



$$D_1 = \frac{0,9 \times 1,5406 \times 10^{-10}}{0,0069 \cos(18,35)} \longrightarrow D_1 = \frac{1,3865 \times 10^{-10}}{0,00655} \longrightarrow D_1 = 211,70 \text{ \AA} = 21.17 \text{ nm}$$

$$1/ 1\% \text{ dopé Zn : } 2\theta = 36,76^\circ \longrightarrow \theta = 18,38^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 70^\circ \rightarrow 17.5 \text{ cm} \\ \beta \rightarrow 0,1 \end{array} \right\} \longrightarrow \beta_1 = \frac{0,1 \times 70}{17,5} = 0,40^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \rightarrow 3.14 \\ 0.40^\circ \rightarrow \beta \end{array} \right\} \longrightarrow \beta_1 = \frac{0,40 \times 3.14}{180} = 0,0069 \text{ rd}$$

$$D_1 = \frac{0,9 \times 1,5406 \times 10^{-10}}{0,0069 \cos(18,38)} \longrightarrow D_1 = \frac{1,3865 \times 10^{-10}}{0,00655} \longrightarrow D_1 = 211,47 \text{ \AA} = 21.14 \text{ nm}$$

$$2/ 1\% \text{ dopé Zn : } 2\theta = 32,57^\circ \longrightarrow \theta = 16,28^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 70^\circ \rightarrow 17.5 \text{ cm} \\ \beta \rightarrow 0,1 \end{array} \right\} \longrightarrow \beta_2 = \frac{0,1 \times 70}{17,5} = 0,40^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \rightarrow 3.14 \\ 0.40^\circ \rightarrow \beta \end{array} \right\} \longrightarrow \beta_2 = \frac{0,40 \times 3.14}{180} = 0,0069 \text{ rd}$$

$$D_2 = \frac{0,9 \times 1,5406 \times 10^{-10}}{0,0069 \cos(16,28)} \longrightarrow D_2 = \frac{1,3865 \times 10^{-10}}{0,00662} \longrightarrow D_2 = 209,33 \text{ \AA} = 20.93 \text{ nm}$$

$$1/3\% \text{ dopé Zn : } 2\theta = 36,89^\circ \longrightarrow \theta = 18,44^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 70^\circ \rightarrow 17.5 \text{ cm} \\ \beta \rightarrow 0,1 \end{array} \right\} \longrightarrow \beta_2 = \frac{0,1 \times 70}{17,5} = 0,40^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \rightarrow 3.14 \\ 0.40^\circ \rightarrow \beta \end{array} \right\} \longrightarrow \beta_2 = \frac{0,40 \times 3.14}{180} = 0,0069 \text{ rd}$$

$$D_1 = \frac{0,9 \times 1,5406 \times 10^{-10}}{0,0069 \cos(18,44)} \longrightarrow D_1 = \frac{1,3865 \times 10^{-10}}{0,00655} \longrightarrow D_1 = 211,67 \text{ \AA} = 21.16 \text{ nm}$$

$$2/ 3\% \text{ dopé Zn : } 2\theta = 32,57^\circ \longrightarrow \theta = 16,28^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 70^\circ \rightarrow 17.5 \text{ cm} \\ \beta \rightarrow 0,1 \end{array} \right\} \longrightarrow \beta_2 = \frac{0,1 \times 70}{17,5} = 0,40^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \rightarrow 3.14 \\ 0.40^\circ \rightarrow \beta \end{array} \right\} \longrightarrow \beta_2 = \frac{0,40 \times 3.14}{180} = 0,0069 \text{ rd}$$



$$D_2 = \frac{0,9 \times 1,5406 \times 10^{-10}}{0,0069 \cos(16,28)} \longrightarrow D_2 = \frac{1,3865 \times 10^{-10}}{0,00662} \longrightarrow D_2 = 209,35 \text{ \AA} = 20.93 \text{ nm}$$

1/5% dopé Zn :  $2\theta = 36,83^\circ \longrightarrow \theta = 18,41^\circ$

$$\left\{ \begin{array}{l} 70^\circ \rightarrow 17.5 \text{ cm} \\ \beta \rightarrow 0,1 \end{array} \right\} \longrightarrow \beta_2 = \frac{0,1 \times 70}{17,5} = 0,40^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \rightarrow 3.14 \\ 0.40^\circ \rightarrow \beta \end{array} \right\} \longrightarrow \beta_2 = \frac{0,40 \times 3.14}{180} = 0,0069 \text{ rd}$$

$$D_1 = \frac{0,9 \times 1,5406 \times 10^{-10}}{0,0069 \cos(18,41)} \longrightarrow D_1 = \frac{1,3865 \times 10^{-10}}{0,00655} \longrightarrow D_1 = 211,78 \text{ \AA} = 21.17 \text{ nm}$$

2/ 5% dopé Zn :  $2\theta = 32,55^\circ \longrightarrow \theta = 16,27^\circ$

$$\left\{ \begin{array}{l} 70^\circ \rightarrow 17.5 \text{ cm} \\ \beta \rightarrow 0,1 \end{array} \right\} \longrightarrow \beta_2 = \frac{0,1 \times 70}{17,5} = 0,40^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \rightarrow 3.14 \\ 0.40^\circ \rightarrow \beta \end{array} \right\} \longrightarrow \beta_2 = \frac{0,40 \times 3.14}{180} = 0,0069 \text{ rd}$$

$$D_2 = \frac{0,9 \times 1,5406 \times 10^{-10}}{0,0069 \cos(16,27)} \longrightarrow D_2 = \frac{1,3865 \times 10^{-10}}{0,00662} \longrightarrow D_2 = 209,32 \text{ \AA} = 20.93 \text{ nm}$$

Le tableau IV.2 regroupe les valeurs de la taille des cristallites calculées à partir du pic le plus intense et sur la base de la formule de Debye Scherer, qui peut être donnée comme suit [1] :

Echantillons	2 theta (°) <sub>1</sub>	2 theta (°) <sub>2</sub>	d (ang)	B (rd)	D <sub>1</sub> (A°)	D <sub>2</sub> (A°)	hkl
Non dopé	36,70	/	3	0,0068	211,70	/	(101)
1%	36,76	32,57	2,3	0,0069	211,47	209,33	(112)
			3,6				(103)
3%	36,89	32,57	2,75	0,0069	211,67	209,35	(211)
			2,9				(202)
5%	36,83	32,55	2,5	0,0069	211,78	209,32	(004)
			2,8				(220)

Tableau IV.2. Taille des cristallites (A°) en fonction du taux de dopage Zn.

Le tableau IV.2 ci-contre, récapitule les valeurs du paramètre de maille, de la distance entre les plans réticulaires, de la largeur à mi-hauteur et des tailles des grains moyens pour différents taux de dopages en Zn. On a trouvé que la taille des cristallites des échantillons était de l'ordre de 211.47 - 211.78 Å et 209.32 - 209.35 Å.

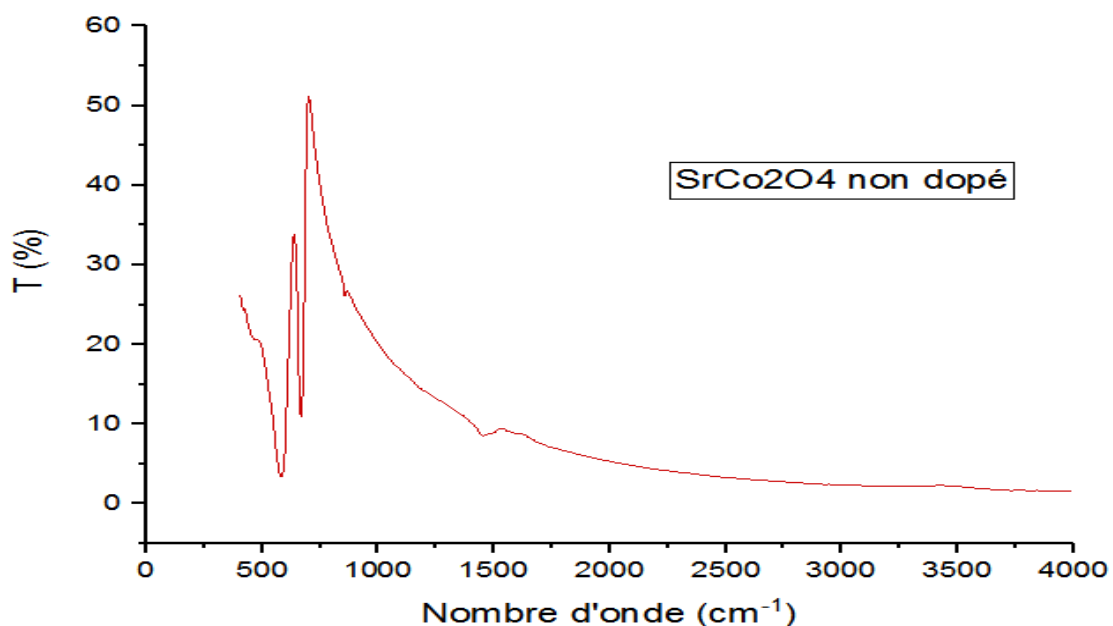
#### IV.4. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

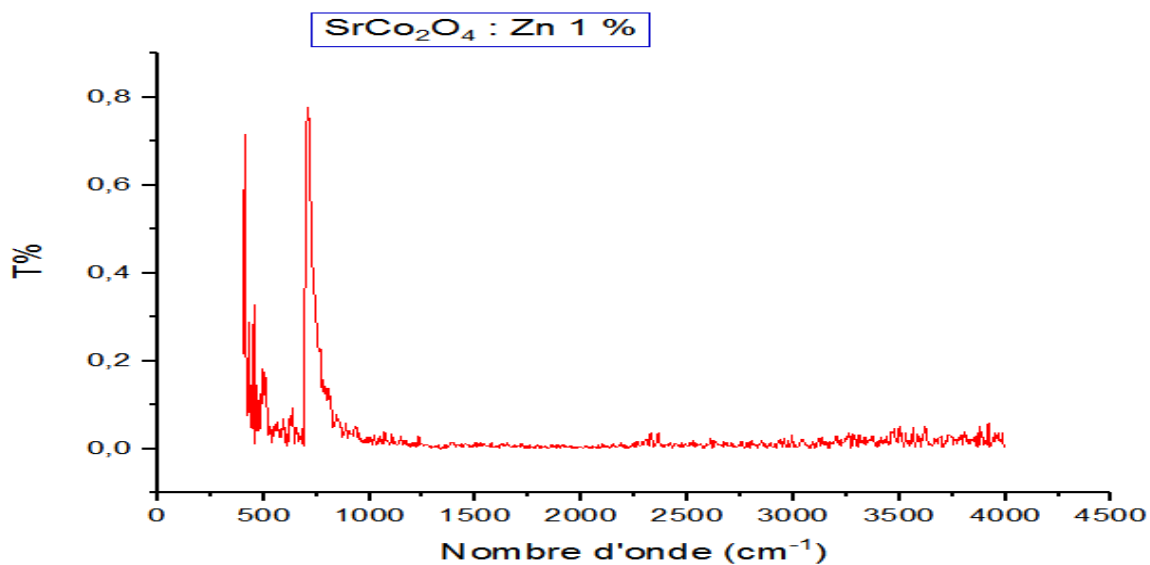
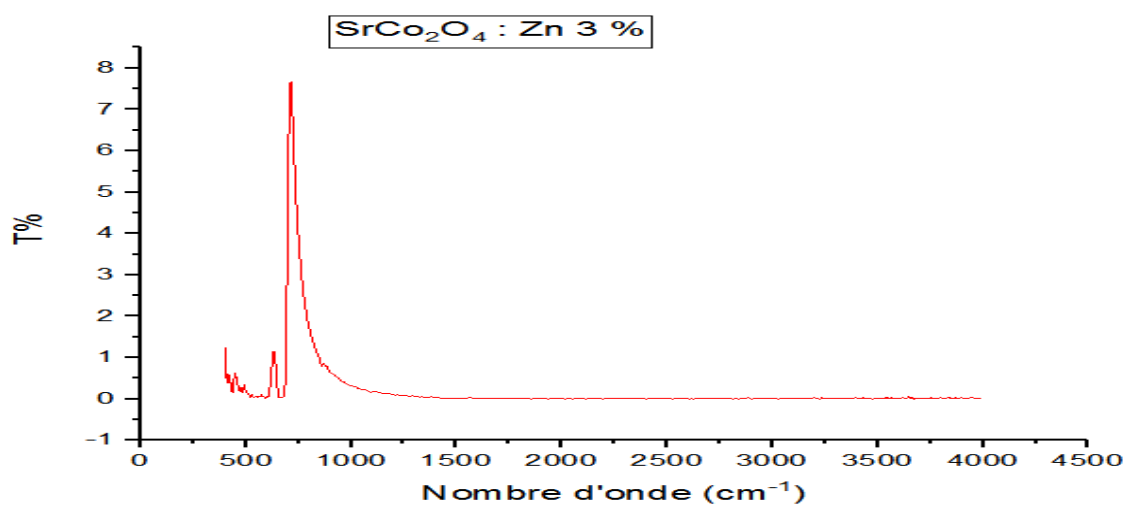
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de fonctionnement consiste à irradier une molécule par une onde électromagnétique dans le domaine IR. Il y aura absorption de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

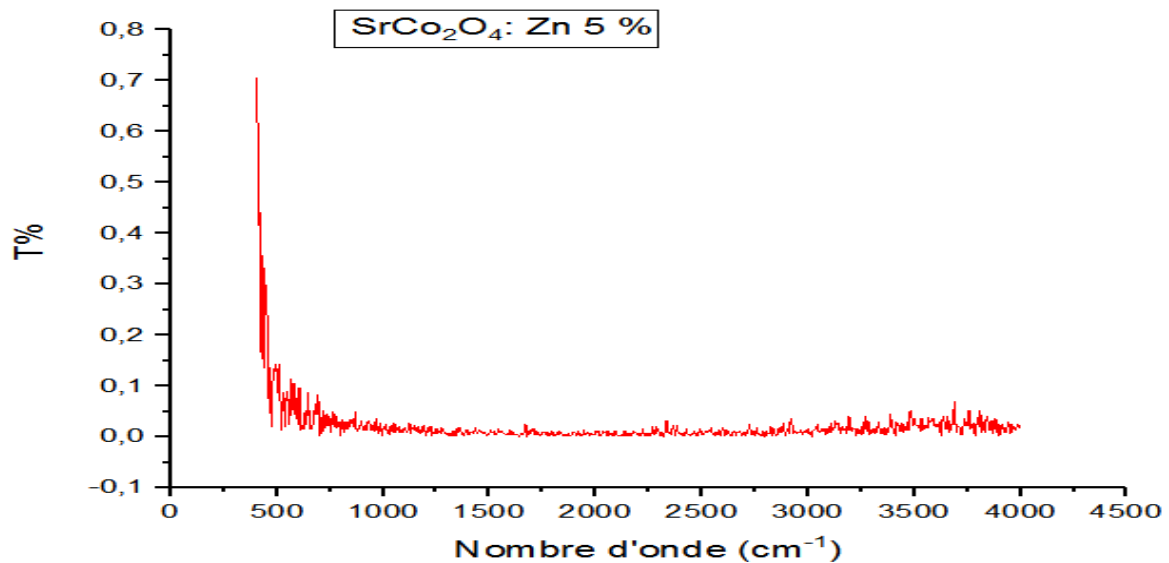
$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{IV. 3})$$

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

Dans notre travail nous avons utilisé un spectrophotomètre FTIR-8400 de type SHIMADZU, installé au niveau du Laboratoire de recherche de Génie Physique.



**Figure. IV.9 :** Spectre infrarouge de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ , non dopé.**Figure. IV.10.** Spectre infrarouge de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ , 1% dopé Zn.**Figure. IV.11 :** Spectre infrarouge de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ , 3% dopé Zn.



**Figure. IV.12.** Spectre infrarouge de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ , 5% dopé Zn.

Les figures. IV.9.10.11.12 montrent les spectres de transmission FTIR des films de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  pur et dopés au Zn à différents taux de dopage (1%, 3% et 5%), des échantillons en poudres calcinés à  $600^\circ\text{C}$ .

Tous les échantillons présentent des bandes bien définies entre  $500$  et  $680\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations d'étirement de Co-O et de Sr-O, associées au spinelle  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  [2]. Une autre bande plus ou moins intense apparaît pour l'échantillon non dopé vers  $1480\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à la vibration d'étirement de l'hydroxyle, indiquant qu'il existe une précipitation d'hydroxyde dans l'échantillon.

Les spectres FTIR des nanomatériaux ainsi préparés, sont présentés dans les figures IV.10.11.12 13. Deux bandes d'absorption distinctes et proéminentes ont été observées dans la plage de nombres d'onde  $500\text{--}616\text{ cm}^{-1}$  et  $667\text{--}705\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des vibrations  $\text{M-O}_6$  ( $\text{Co}^{3+}\text{-O}_6$ ) dans les sites octaédriques et des vibrations  $\text{M-O}_4$  ( $\text{Co}^{2+}\text{-O}_4/\text{Sr}^{2+}\text{-O}_4$ ) dans les sites tétraédriques pour la structure spinelle cubique, respectivement [3]. Ces bandes d'absorption indiquent la formation de matériaux spinelles d'une structure cubique monophasée [4]. La bande qui apparaît dans quelques spectres autour de  $833\text{ cm}^{-1}$  est associée aux pics caractéristiques des anions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  [5]. Les bandes d'absorption situées dans les intervalles ;  $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  et  $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de flexion de l'eau et aux vibrations caractéristiques du  $\text{CO}_2$  [6 -7]. La large bande à  $3443\text{ cm}^{-1}$  est due au mode de vibration d'étirement du groupe O-H [8].

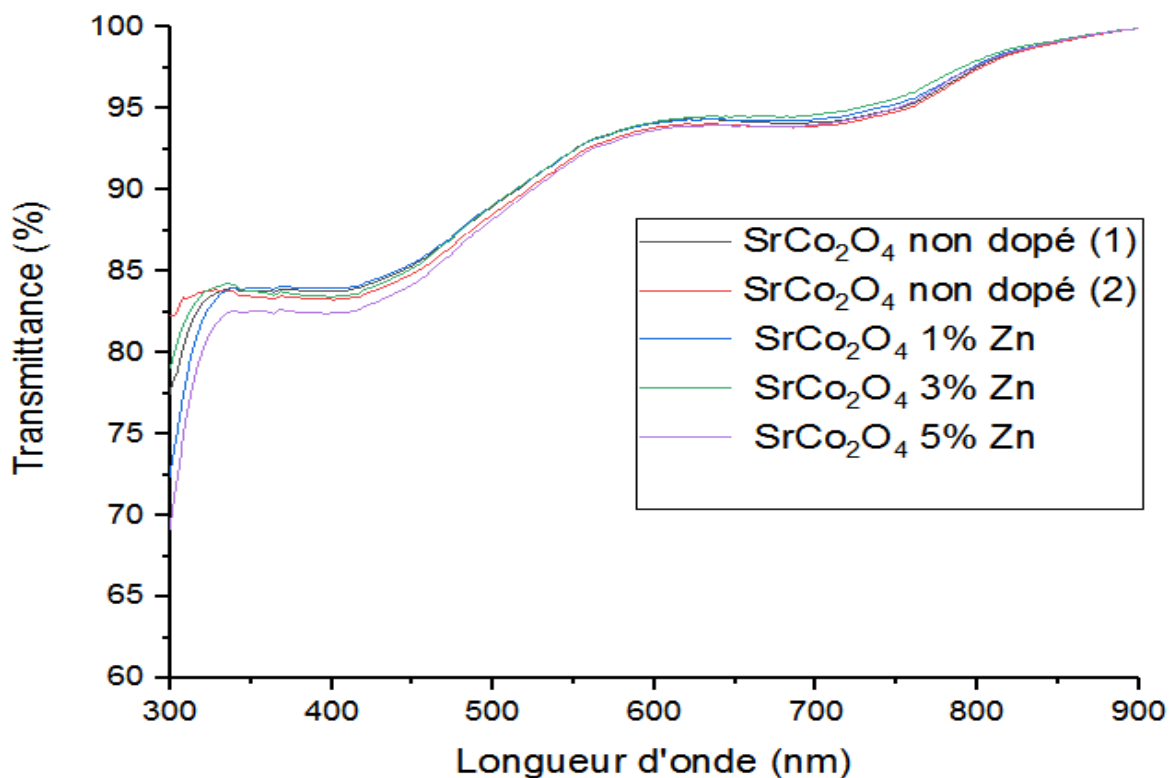
## IV.5 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

### IV.5.1 Effet du dopage :

Les mesures de transmission en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) ont été effectuées au sein de Laboratoire de recherche de génie physique, Université Ibn Khaldoun –Tiaret. L'appareil qu'on a utilisé dans ce travail est un spectromètre UV-Visible de marque (HIMADZU1650PC) à doubles faisceaux.

La mesure de ses propriétés optiques est une étape primordiale qui nous permet de déterminer le comportement optique de ce matériau. Notre dispositif permet de tracer les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde incidente. La transmission  $T(\lambda)$  est une grandeur définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes  $T(\lambda)$  ainsi obtenues sont appelées spectres de transmission.

Les spectres UV-Visible des films de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  non dopés et dopés au Zn ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 900 nm. La figure IV.14 montre les spectres de transmission optique des couches minces de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  non dopé et dopés au zinc.



**Figure. IV.13.** Spectres de transmission des films de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  pour différents taux de dopage en Zn.

La figure IV.13 montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible ( $T \sim 83\%$  pour le  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  pur et entre 70% et 76% pour tous les échantillons dopés Zn), attribuée à une meilleure homogénéité structurale [9].

#### IV.5.2. Détermination du gap optique des films de $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ :

Le gap optique ( $E_g$ ) de ces échantillons peut être obtenu à partir du spectre de transmission et en se basant sur la relation de taux.

La transition d'un électron excité de la bande de valence à la bande de conduction qui correspond à l'absorption peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande d'un semi-conducteur.

Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ), dans le cas d'une transition directe, s'exprime de la manière suivante [10] :

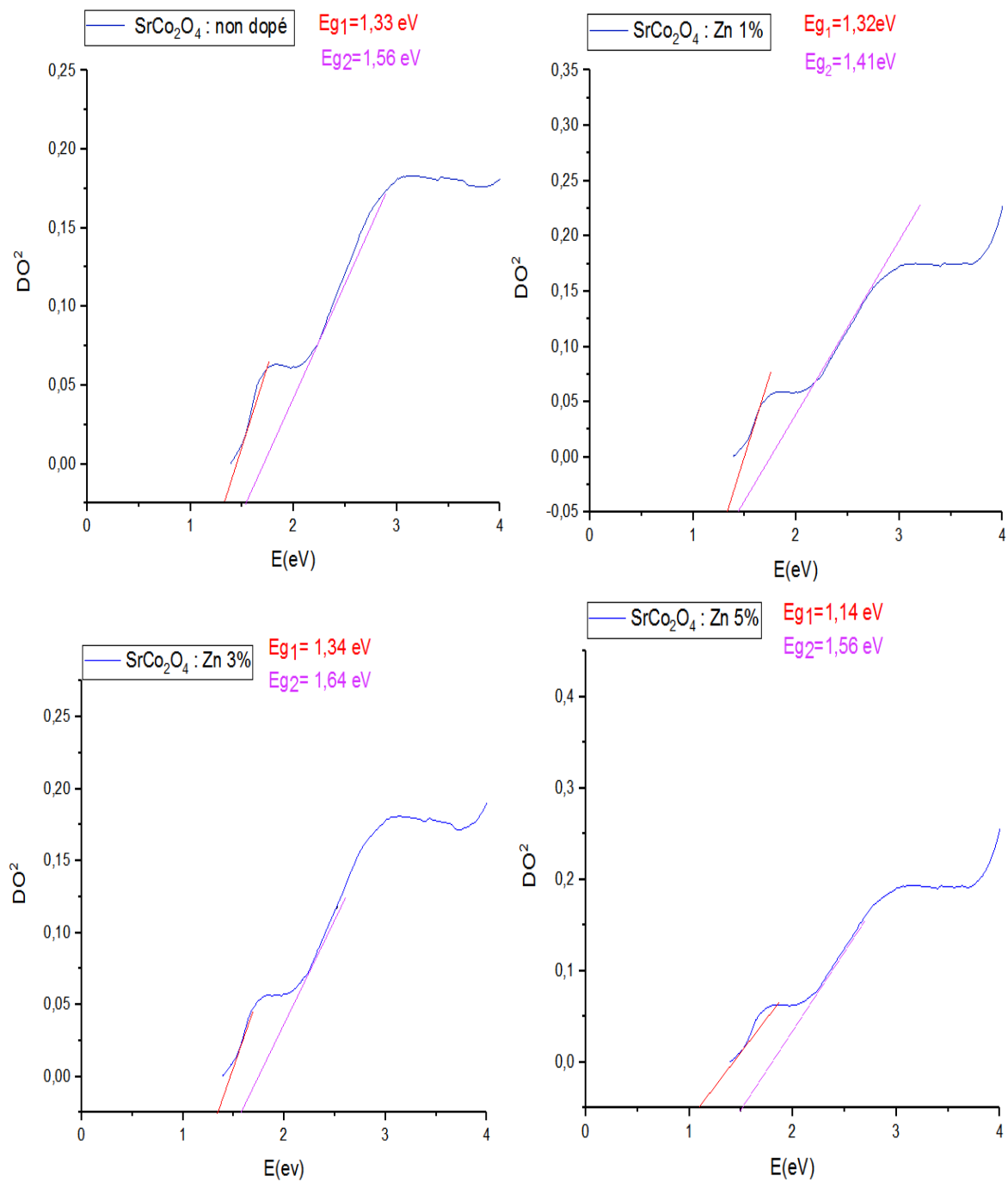
$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{IV.4})$$

Où :

$A^*$  est une constante dépendant du matériau considéré.

L'intensité optique  $(OD)^2$  est définie comme étant le  $\log(100/T)$  ou  $T$  est le taux de transmission et elle est proportionnelle au coefficient d'absorption. Si on porte alors sur un graphe  $(OD)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ , on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite ou le gap optique du semi-conducteur.

Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  (figure IV.14) et en extrapolant jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  [11- 12].



**Figure. IV.14.** Evolution de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  des films de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  dopé Zn. (0%,1%,3%,5%).

\* Le tableau IV.3 représente les valeurs du gap optique du  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  pour différents dopages en zinc.

Echantillons	$E_{g1}$ (eV)	$E_{g2}$ (eV)
$\text{SrCo}_2\text{O}_4$ non dopé	1.35	1.56



SrCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopé 1% Zn	1.33	1.45
SrCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopé 3% Zn	1.32	1.64
SrCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopé 5% Zn	1.14	1.56

**Tableau IV.3.** Les valeurs du gap optique du SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour différents taux de dopages en Zn.

La figure IV.14 et le tableau IV.3 représentent la variation du gap optique de films minces SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction du taux de dopage. D'après les résultats présentés sur les figures (IV.14) et regroupés dans le tableau (IV.3), nous remarquons que l'énergie de bande interdite diminue avec l'augmentation du taux de dopage pour les trois éléments de dopant.

#### IV.5.1-Détermination de l'indice de réfraction :

L'indice de réfraction est calculé par la relation de Ravindra [13]:

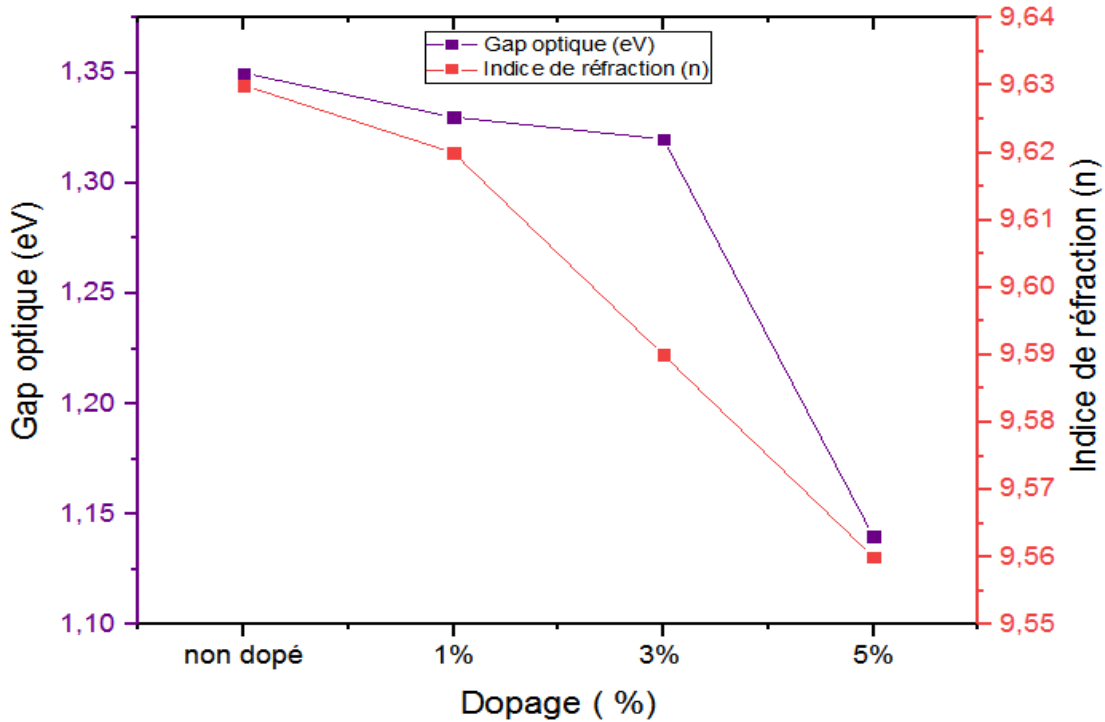
$$n = 4.084 - 0.68E_g \quad (\text{IV.5})$$

n : est l'indice de réfraction de la couche

E<sub>g</sub> : le gap optique.

Echantillons	Gap optique E <sub>g1</sub> (eV)	Indice de réfraction (n)
SrCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> non dopé	1.35	9.63
SrCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopé 1% Zn	1.33	9.62
SrCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopé 3% Zn	1.32	9.59
SrCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopé 5% Zn	1.14	9.56

**Le tableau IV.4 :** Les paramètres optiques des films de SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour différents dopages en Zn.



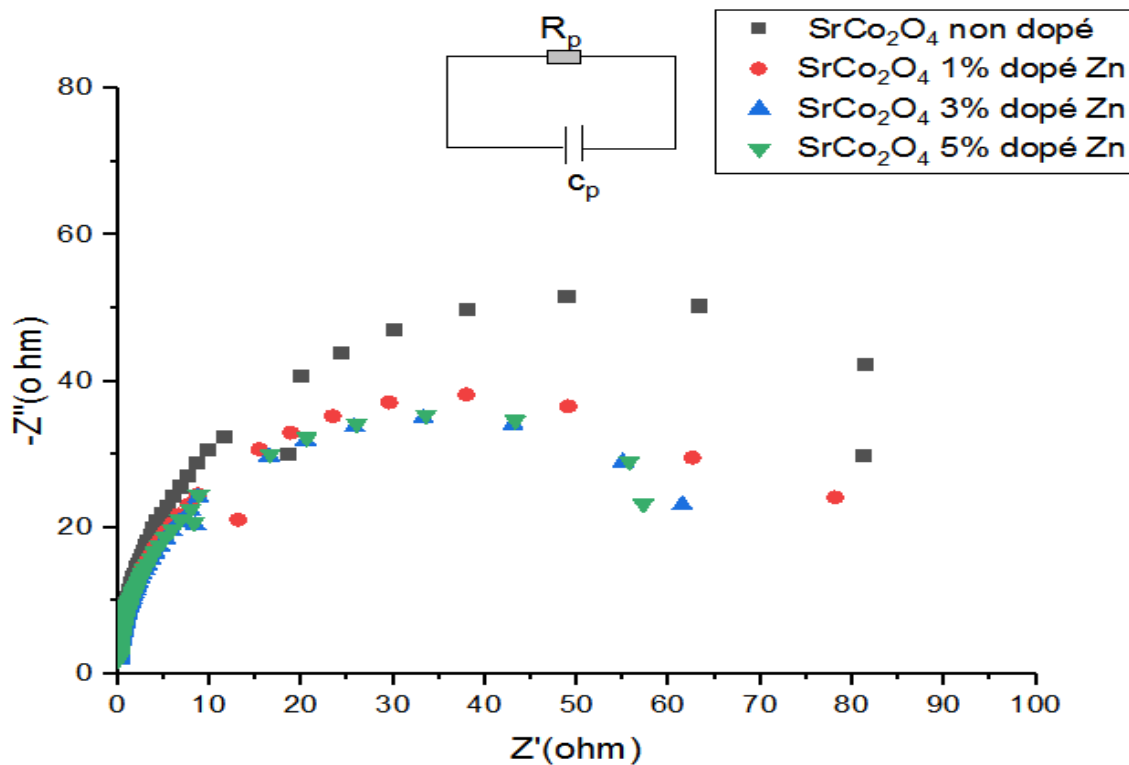
**Figure .IV.15.** Les paramètres optiques des films de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  pour différents dopages en Zn.

L'indice de réfraction diminue de 9,63 eV pour le  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  non dopé à 9,56 eV pour  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  dopé 5% Zn. Cela s'explique par la cristallisation et la densification du matériau [14], suggère que les atomes de zinc sont situés dans les sites octaédriques du réseau spinelle. De plus, au niveau microscopique, la diminution de l'indice de réfraction se réfère à la modification de la polarisabilité des ions et du champ local dans le matériau [15-16].

#### IV.6. Spectroscopie d'impédance complexe :

La mesure des propriétés électriques des matériaux nécessite des outils puissants pour explorer le comportement électrique, en les modélisant par un circuit équivalent [17]. Dans cette méthode, nous appliquons une perturbation sinusoïdale d'amplitude constante et une fréquence variable pour déterminer les propriétés de conduction d'un oxyde poly cristallin et, en théorie, les différentes contributions à la conduction d'un matériau (grains, joints de grains, pores, défauts) [18-19-20]. Elle caractérise également les différentes régions électriquement actives du matériau et démontre leur existence par leurs propriétés électriques individuelles. Le tracé idéalisé ( $Z''$  en fonction  $Z'$ ) qui décrit le comportement électrique d'un oxyde poly cristallin trois composantes. Chacune de ces composantes correspond à une fréquence de relaxation particulière. Aux fréquences supérieures, le matériau correspond aux propriétés de masse ( $\nu_b$ ). À des fréquences intermédiaires, le comportement électrique est dû aux joints de grains ( $\nu_{gb}$ ) et aux basses fréquences. La réponse électrique correspond au processus d'électrode ( $\nu_{el}$ ) ou les processus se produisant dans l'interface matériau / électrode ( $\nu_{el} \ll \nu_{gb} \ll$

v<sub>b</sub>) [21]. Plusieurs facteurs influencent le comportement électrique des matériaux tels que la composition chimique, les impuretés, le vieillissement et les conditions de préparation. Les propriétés des joints de grains, la composition chimique, les impuretés, le vieillissement et les conditions de préparation rendent le système d'oxyde plutôt compliqué. La caractéristique électrique d'un matériau est représentée par l'apparition d'arcs semi-circulaires dans le diagramme de Nyquist. La Figure IV.8 est la représentation de Nyquist des films minces de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur et dopés zinc, dont la fréquence varie de 75 kHz à 20 MHz à température ambiante.



**Figure. IV.16.** Spectres d'impédance complexe des films d'oxyde de SrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopé et dopés (1% ,3%, et 5%) en Zn.

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

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

Où :  $f_{max}$ : fréquence maximale (Hz).

$R_p$ : Résistance parallèle ( $\Omega$ ).

$C_p$  : La capacité  $C_p$  (nF).

La variation de la résistance et de la capacité en fonction du taux de dopage en zinc est indiquée dans le tableau IV.5 et illustrée sur la figure VI.17.

T = 500°C	Echantillon	$f_{max}$ (KHz)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_p$ (nF)
	non dopé	51.94	48.79	7.01
	1% Zn	51.94	45.35	8,07
	3% Zn	51.94	34.66	8,84
	5% Zn	51.94	33.55	9,13

Le tableau. IV.5. Variation de la résistance et de la capacité des couches minces  $SrCo_2O_4$  en fonction de taux de dopage en zinc.

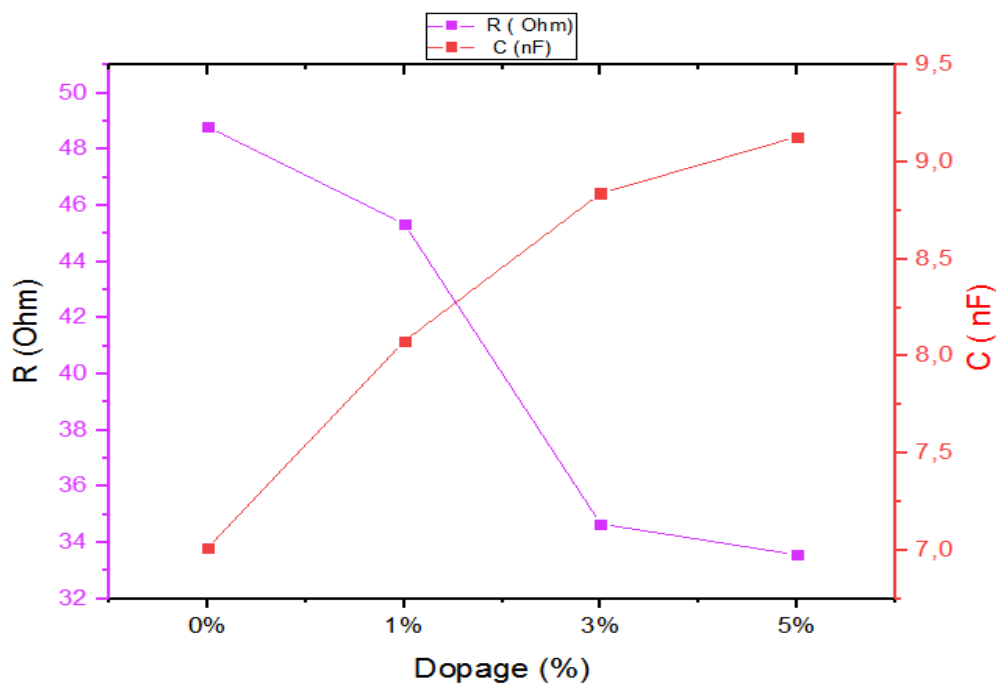


Figure. IV.17. Variation de la résistance et la capacité des couches minces d'oxyde de zinc en fonction de taux de dopage en Zn.

Il est clair que la résistance du  $SrCo_2O_4$  diminue et que la capacité augmente avec l'augmentation du taux de dopage. Ce décalage est également dû à l'introduction d'ions de zinc dans le réseau  $SrCo_2O_4$ , qui induit une variation de la taille des particules et introduit par conséquent davantage de joints de grains dans les échantillons. Deux mécanismes de conduction sont simultanément présents, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains. L'effet des joints de grains dans les échantillons devient plus dominant par rapport à la contribution des grains dans le mécanisme de conduction [22].

**Bibliographie :**

- [1] Aegelter, M. A., Menning, M., Muller P., et Schmid H., Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-Gel, functional coating obtained on glass by Sol-Gel process, *Rev. Verre*, vol. 6, 2000
- [2] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Pub, Notre Dame, (1978).
- [3] P. L. Meena, K. Sreenivas and Ravi Kumar, Conduction mechanism in cobalt rich  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 1.0$ ) spinel oxide ceramics. *Appl. Sci. Lett.* 1(4) 2015, 110-114.
- [4] P.L. Meena et al, Rietveld refinement and spectroscopic analysis of  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 1.0$ ) ceramic compositions, *Int. J. Phys. Chem. Math. Sci.* 3(1), 7 (2014).
- [5] H. Xu, L. Gao, Q. Zhang, J. Li, J. Diwu, X. Chou, J. Tang, C. Xue, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 1–9.
- [6] Nyquist R N and Kagel RO 1971 Infrared spectra of inorganic compounds (New York: Academic Press.
- [7] Nakamoto K 1986 Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds (New York: Wiley) 4th edn.
- [8] Richa Bhargava, Shakeel Khan, Naseem Ahmad and MohdMohsinNizam Ansari, Investigation of Structural, Optical and Electrical Properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanoparticles. 2nd International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC 2017).
- [9] Thota, S., Kumar, A., & Kumar, J. Optical, electrical and magnetic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol-gel derived oxalates. *Materials Science and Engineering: B*, 164(1), 30-37. (2009).
- [10] Y. F. You, C. H. Xu, S. S. Xu, S. Cao, J. P. Wang, Y. B. Huang, et S. Q. Shi, « Structural characterization and optical property of  $\text{TiO}_2$  powders prepared by the sol-gel method », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 6, p. 8659-8666, juill. 2014.
- [11] 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, p. 1-14, juill. 1985.
- [12] N. T. McDevitt et W. L. Baun, « Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region ( $700\text{-}240\text{ cm}^{-1}$ ) », *Spectrochim. Acta*, vol. 20, n° 5, p. 799-808, mai 1964.

- [13] You, Y. F., Xu, C. H., Xu, S. S., Cao, S., Wang, J. P., Huang, Y. B., & Shi, S. Q. Structural characterization and optical property of TiO<sub>2</sub> powders prepared by the sol–gel method. *Ceramics International*, 40(6), 8659-8666. (2014).
- [14] Tareen, J. A. K., Małecki, A., Doumerc, J. P., Launay, J. C., Dordor, P., Pouchard, M., & Hagenmuller, P. Growth and electrical properties of pure and Ni-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> single crystals. *Materials research bulletin*, 19(8), 989-997. (1984).
- [15] Goktas, A., Aslan, F., Tumbul, A., & Gunduz, S. H. Tuning of structural, optical and dielectric constants by various transition metal doping in ZnO: TM (TM= Mn, Co, Fe) nanostructured thin films: A comparative study. *Ceramics International*, 43(1), 704-713. (2017).
- [16] Goktas, A., & Mutlu, I. H. Structural, optical, and magnetic properties of solution-processed co-doped ZnS thin films. *Journal of Electronic Materials*, 45(11), 5709-5720. (2016).
- [17] Barsoukov, E., Macdonald, JR., eds. *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; (2005).
- [18] Kharoubi, A., Bouaza, A., Benrabah, B., Ammari, A., & Khiali, A. Characterization of Ni-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by dip-coating technique. *The European Physical Journal Applied Physics*, 72(3), 30301. (2015).
- [19] Benrabah, B., Bouaza, A., Kadari, A., & Maaref, M. A. Impedance studies of Sb doped SnO<sub>2</sub> thin film prepared by sol gel process. *Superlattices and Microstructures*, 50(6), 591-600. (2011).
- [20] Göktaş, A., Tumbul, A., & Aslan, F. Grain size-induced structural, magnetic and magnetoresistance properties of Nd<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> nanocrystalline thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 78(2), 262-269. (2016).
- [21] Mechiakh, R., Meriche, F., Kremer, R., Bensaha, R., Boudine, B., & Boudrioua, A. TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol–gel method for waveguiding applications: correlation between the structural and optical properties. *Optical Materials*, 30(4), 645-651. (2007).
- [22] E. Uyanga, A. Gibaud, P. Daniel, D. Sangaa, G. Sevjidsuren, P. Altantsog, T. Beuvier, C. H. Lee, et A. M. Balagurov, « Structural and vibrational investigations of Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin films », *Mater. Res. Bull.*, vol. 60, p. 222-231, Déc. 2014.

*Conclusion*  
*générale*



## Conclusion générale

---

Il existe des méthodes variées pour réaliser des dépôts des couches de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  non dopées et dopées Zn, parmi les méthodes qu'on a utilisé dans ce travail, la technique Sol-gel de « Dip-coating ».

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

Le taux d'humidité relative dans l'enceinte de trempage - tirage des substrats est apparu comme étant un paramètre très important pour l'état final des films. Il est estimé dans nos travaux entre 35 et 40 %.

Ce travail a été consacré à l'effet du dopage par Zn sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de, recuites à une température de  $500^\circ\text{C}$ . Pour cela, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales d'investigations, dont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de transmission optique (Infrarouge et UV-Visible) et la spectroscopie de l'impédance complexe.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que tous les films déposés, montre des pics distincts sur DRX qui sont observés à des valeurs de  $2\theta$  de  $31.29^\circ$ ,  $33.11^\circ$ ,  $36.89^\circ$ ,  $38.7^\circ$ ,  $44.78^\circ$ ,  $59.51^\circ$ ,  $65.32^\circ$ , qui correspondent aux plans (101), (112), (103), (211), (202), (004), et (220), qui peuvent être attribuées à la structure cubique spinelle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans laquelle l'atome Co ( $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a été substitué par un atome de Sr ( $(\text{NO}_3)_2$ ), caractéristique du groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$  et ayant un paramètre de maille  $a = 3,5668 \text{ \AA}$ .

Les spectres FTIR montrent deux bandes d'absorption distinctes et proéminentes ont été observées dans la plage de nombres d'onde  $500\text{-}616 \text{ cm}^{-1}$  et  $667\text{-}705 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des vibrations  $\text{M-O}_6$  ( $\text{Co}^{3+}\text{-O}_6$ ) dans les sites octaédriques et des vibrations  $\text{M-O}_4$  ( $\text{Co}^{2+}\text{-O}_4/\text{Sr}^{2+}\text{-O}_4$ ) dans les sites tétraédriques pour la structure spinelle cubique, respectivement.

## Conclusion générale

---

L'analyse des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde montre que le  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  est un matériau semi-conducteur à gap optique qui varie de 1.35 eV pour le  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  non dopé à 1.14 eV pour le  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  dopé 5% en zinc.

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

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations sont envisageables prochainement telles que : Le Raman, La DSC, Le MEB, L'AFM et La Proféométrie (mesure d'épaisseurs des films).

## Résumé :

Il existe des méthodes variées pour réaliser des dépôts des couches de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  non dopées et dopées Zn. L'élaboration des couches minces de  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  a été faite, en utilisant un dispositif de dépôt appelé "Dip-coating". Ce travail a été consacré à l'effet du dopage par Zn sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces et des poudres non dopées et dopées 1%, 3% et 5% en zinc. Ces couches ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-Visible, spectroscopie infrarouge et la spectroscopie d'impédance complexe. recuites à une température de  $500^\circ\text{C}$ . Pour cela, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales d'investigations, dont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de transmission optique (Infrarouge et UV-Visible) et la spectroscopie de l'impédance complexe. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que tous les films déposés, montre des pics distincts sur DRX qui peuvent être attribuées à la structure cubique spinelle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans laquelle l'atome Co ( $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a été substitué par un atome de Sr ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>. Les spectres infra-rouge montrent deux bandes d'absorption distinctes et ont été observées dans la plage de nombres d'onde  $500\text{-}616\text{ cm}^{-1}$  et  $667\text{-}705\text{ cm}^{-1}$ . L'analyse des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde montre que le  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  est un matériau semi-conducteur à gap optique qui varie de 1.35 eV pour le  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  non dopé à 1.14 eV pour le  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  dopé 5% en zinc. Pour la spectroscopie d'impédance complexe, on constate que La résistance de  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  diminue de  $48.79\ \Omega$  pour le non dopé à  $33.55\ \Omega$  pour l'échantillon dopé à 5%, par contre la capacité augmente avec l'augmentation du taux de dopage et le circuit obtenu est un circuit RC en parallèle.

## Abstract :

There are various methods for depositing undoped and Zn doped  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  layers. The elaboration of thin layers of  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  was made, using a deposition device called "Dip-coating". This work was devoted to the effect of Zn doping on the structural, optical and electrical properties of thin layers and powders undoped and doped with 1%, 3% and 5% zinc. These layers were analyzed by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, infrared spectroscopy and complex impedance spectroscopy. annealed at a temperature of  $500^\circ\text{C}$ . For this, we used several experimental methods of investigation, including X-ray diffraction (XRD), optical transmission spectroscopy (Infrared and UV-Visible) and complex impedance spectroscopy. X-ray diffraction (XRD) analysis shows that all deposited films, show distinct peaks on XRD which can be attributed to the cubic spinel structure of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in which the Co atom ( $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) has been substituted by an Sr ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> atom. The infrared spectra show two distinct absorption bands and were observed in the wavenumber range  $500\text{-}616\text{ cm}^{-1}$  and  $667\text{-}705\text{ cm}^{-1}$ . Analysis of optical transmission spectra as a function of wavelength shows that  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  is a semiconductor material with an optical gap which varies from 1.35 eV for undoped  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$  to 1.14 eV for 5% zinc doped  $\text{SrCo}_2\text{O}_4$ . For complex impedance spectroscopy, it is found that the resistance of  $\text{SrMn}_2\text{O}_4$  decreases from  $48.79\ \Omega$  for the undoped to  $33.55\ \Omega$  for the 5% doped sample, on the other hand the capacitance increases with the increase in the doping rate and the circuit obtained is a parallel RC circuit.