

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT  
SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN – TIARET**



**ANNEXE SOUGUEUR**

**MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES**

**Pour l'obtention du diplôme de Master**

**Filière : PHYSIQUE**

**Spécialité : Physique Energétique et Energies Renouvelables**

**Par : LARABI Soumia**

**THÈME**

**Synthèse et Caractérisation des Couches Minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  Dopées Zn par  
Voie Sol-gel pour Application en Photovoltaïque**

**Soutenue publiquement le : 5/11/2020 Devant**

**le Jury composé de:**

Mr SOFIANE. MIHOUB	M. C .A	Université de Tiaret	Président
Mr DJKHEDANE KHELED	M. C .B	Université de Tiaret	Examineur
Mr BOUDHIAFE. BENRABAH	Pr	Université de Tiaret	Encadrant
Mr ABD EL MALEK. KHAROUBI	M.C.A	Université de Tiaret	Co-encadrant

**PROMOTION 2019/2020**

## ***Remerciements***

Au terme de cette étude, Je remercie Dieu, le tout Puissant, qui m'a donné la force et le courage pour poursuivre mes études.

Mes remerciements les plus sincères à Monsieur professeur « BENRABAH. Bedhief » qui me fait l'honneur d'avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Pour sa patience, sa disponibilité et sa responsabilité et surtout ses judicieux conseils et ses encouragements.

Je remercie Co-encadreur professeur «Kherroubi Abdelmalek » pour sa disponibilité et son aide pour moi dans le côté chimique du travail et sa réponse à mes nombreuses questions.

Je remercie très chaleureusement Monsieur professeur « BOUAZA. Amar » Président du jury et Monsieur professeur « KADARI. Ahmed» pour avoir accepté de participer et d'évaluer ce travail.

Un grand merci à tous mes professeurs et des docteurs de Département physique.

N'oubliez pas un ingénieur « BENZERROUK. Khadîdja » du laboratoire de génie physique. Faculté sciences de la matière de l'université Ibn khaldoun Tiaret pour aide-moi pour les travaux de laboratoire.

Je remercie tous qui ont resté à côté de moi pendant toute cette période de formation.

Merci

# Sommaire

**Dédicace**

**Remerciement**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

Introduction générale.....2

## Chapitre I

### Le procédé sol-gel

I.1 Introduction .....5

I.2 Historique .....5

I.3 Procédé sol-gel.....6

I.3.1 Principe du procédé sol-gel.....6

I.4 Mécanismes réactifs .....7

I.4. 1 Hydrolyse .....7

I .4.2 Polycondensation (la condensation) .....8

I .5 Transition sol gel.....8

I.6 Paramètres influents sur la cinétique des réactions..... 10

I. 7 Séchage du gel..... 10

I.8 Trempage tirage ou dip-coating ..... 12

I.9 Choix des substrats..... 13

I.10 Recuit de couche mince ..... 13

I.11 Avantage de la technique..... 14

### **Elaboration des couches minces de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ par la technique Dip-coating et techniques de caractérisation**

.1 Introduction..... 19

II .2 Informations générales..... 19

II .3 Résumé de la substance ..... 19

II .4 Préparation de la solution de trempage ..... 20

II .5 Choix et préparation des substrats .....	20
II .5.1 Choix des substrats est dicté par .....	20
II.6 Substrats de verre .....	20
II.6.1 Substrats de silicium .....	21
II.6.2 Nettoyage des substrats .....	21
II.7 Dépôt des couches minces par la méthode «Dip-Coating» .....	22
II.8 Méthodes d'analyse des couches minces élaborées.....	25
II.9 Diffraction des rayons X .....	25
II.10 Spectroscopie UV-Visible .....	27
II.10.1 Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fo Fourier (FTIR).....	
II.10.2 Spectroscopie d'impédance complexe (SI) .....	
II.10.2.1 Principe de la spectroscopie d'impédance complexe (SI) .....	
II.11 Représentation graphique de l'impédance .....	29
II.12 Technique de deux points.....	30
II.13 Mesure de la conductivité .....	31

## **Résultats et Discussions**

III.1 Protocole 1.....	34
III.1.1 Préparation des solutions de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ .....	34
III.2 Protocole 2.....	36
III.2.1 Quantités utilisées du protocole02 .....	37
III.3 Caractérisation des films de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ .....	37
III.3.a Caractérisation par diffraction des rayons X.....	37
III.4.b Caractérisation par Infrarouge.....	44
III.5.c Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	44
III.6 Détermination du gap optique des films .....	45
III.7 Détermination de l'indice de réfraction .....	47
III.8 Mesures électriques I-V .....	48
III.9 $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ : Zn 3% .....	50

III.10 $\text{CuCo}_2\text{O}_4:\text{Zn}9\%$ .....	51
Conclusion.....	56

## Liste des figures

### Chapitre I : Procédé sol gel

Figure I.1 Procédé sol-gel.....	7
Figure I.2 Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ .....	8
Figure I-3 Transition sol-gel est atteinte .....	9
Figure I.4 Méthodes générales de dépôt des couches minces.....	11
Figure I.5 Dépôt de couches minces par trempage-tirage .....	12

### Chapitre II : Elaboration des couches minces de $CuCo_2O_4$ par la technique Dip-coating et techniques de caractérisation

Figure II.1 Bain à ultrason utilisé.....	22
Figure II. 2 Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating) .....	23
Figure II.3 Différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage-tirage ..	24
Figure II.4 Diffractomètre Philips PW1830 X-ray .....	27
Figure II. 5 Schéma de spectro photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV1650PC) .....	28
Figure II .6 Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.....	29
Figure II.7 Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR),.....	30

### Chapitre III Résultats et Discussions

Figure III.1 Protocole d'élaboration des couches minces de non dopé .....	34
Figure III.2 solution non dopé.....	35
Figure III.3 Protocole d'élaboration des couches minces de $CuCo_2O_4$ dopé par Zn .....	36
Figure III.4 solution $CuCo_2O_4$ dopé Zn (0% ,3% ,6% ,9%).....	37
Figure III.5 Diffractogramme (DRX) de $CuCo_2O_4$ non dopé .....	38
Figure III.6 Diffractogramme (DRX) de $CuCo_2O_4$ dopé Zn (3%).....	39
Figure III.7 Diffractogramme (DRX) de $CuCo_2O_4$ dopé Zn (6%) .....	39
Figure III.8 Diffractogramme (DRX) de $CuCo_2O_4$ dopé Zn (9%) .....	40
Figure III.9 Taille moyenne des cristallites.....	41
Figure III.10 Spectre IR de $CuCo_2O_4$ non dopé .....	42

Figure III.11 Spectre IR de CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Zn dopé 3% .....	43
Figure III.12 Spectre IR de CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Zn dopé 6%. .....	43
Figure III.13 Spectre IR de CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Zn dopé 9%. .....	44
Figure III.14 Courbe I-V des couches minces CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> non dopé .....	45
Figure III.15 Courbe I-V des couches minces CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Zn 3%.....	46
Figure III.16 Courbe I-V des couches minces CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Zn 9%.....	47
Figure III.17 Variation de la conductivité $\sigma$ en fonction du taux de dopage en zinc.....	48
Figure III.18 Spectres de transmission des films de CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pour différents taux de dopage en pour différents taux de dopage en Zn.....	49
Figure III .19 Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Zn (0%, 3%, 6% et 9%).....	51

## Liste des tableaux

### Chapitre 3 Résultats et Discussions

Tableau III.1 Les Quantités des solutions .....	37
Tableau III.2 Taille des cristallites (nm) en fonction du taux de dopage Zn.....	41
Tableau III.3 Variation de la conductivité électrique des couches minces $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ en fonction de taux de dopage en Zn.....	47
Tableau. III.4 Valeurs du gap optique du $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ pour différents dopages en Zn .....	50
Tableau III.5 Paramètres optiques des films de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ : Zn.....	52



# Introduction Générale

## Introduction Générale

---

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

Les oxydes semi-conducteurs comptent parmi les matériaux les plus étudiés dans la physique de la matière condensée et la chimie inorganique contemporaines en raison de leur large éventail d'applications technologiques dans des domaines tels que la conversion et le stockage d'énergie, la dépollution de l'environnement, l'émission de lumière, les dispositifs de mémoire magnétique et résistive ou les dispositifs optoélectroniques [1]. Récemment, plusieurs groupes de recherche à travers le monde travaillent et se concentrent sur la préparation et la caractérisation de films minces d'oxydes métalliques semi-conducteurs.

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 [6][2].

Les travaux de ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre des différents projets menés au sein du Laboratoire de Génie Physique de l'Université Ibn-Khaldoun, dont l'objectif principal est l'élaboration des couches minces de  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  non dopée et dopées Zn avec des propriétés structurale, morphologique, optiques et électrique améliorées.

Nous avons réparti notre manuscrit en trois chapitres :

## Introduction Générale

---

- Dans le premier chapitre, nous présentons le principe des procédés sol-gel et les étapes suivies pour obtenir les couches minces.
- Le deuxième chapitre, est consacré à l'élaboration des couches minces et les différentes types de caractérisations utilisées dans ce travail.
- Enfin le troisième chapitre sera consacré aux résultats obtenus expérimentalement et leurs discussions.

# Chapitre I

## Procédé sol gel

## I.1 Introduction

Les oxydes semi-conducteurs en couche mince envahissent de plus en plus le monde en raison de l'extraordinaire apport qu'ils procurent et la possibilité d'utiliser des matériaux en dimensionnalités nanométriques dont l'intérêt majeur réside dans la modification de leurs propriétés d'origine par des effets de confinement quantique. Dans ce contexte, une recherche vaste a été développée pour l'utilisation de semi-conducteur de taille nanométrique.

Sous forme de couches minces, ces derniers ont permis l'intégration de milliers de composants conduisant ainsi à la miniaturisation des dispositifs utilisés dans des applications technologiques tel que les diodes électroluminescentes, les dispositifs laser et les cellules photovoltaïques [1-2].

## I.2 Historique

Le procédé sol-gel est la spécialité historique du LCMCP (Laboratoire de Chimie de la matière Condensée de Paris), il s'agit d'une technique qui permet de réaliser des réseaux de silice (ou autres oxydes métalliques) par polycondensation à partir de précurseurs moléculaires ou de sels en solution [3]. C'est le chimiste français Ebelmen [3-4] (ancien élève de l'école polytechnique et de l'école des mines) qui observa en premier en 1845 la formation d'un gel transparent suite à l'hydrolyse d'esters dans l'acide silicique ( $\text{Si(OH)}_4$  également connu comme étant le tétrahydroxysilane).

Le procédé fut ensuite développé principalement par Geffcken et Berger [3-5] de la société à la fin des années 1930 notamment avec le dip-coating (méthode de dépôt explicité plus loin).

Après l'élaboration et l'étude d'oxydes simples comme  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$  notamment par H. Schroeder [6-7] jusque dans les années 60 suit le développement des oxydes à multi-composants notamment grâce à Dislich [8-9] comme les aluminosilicates ou borosilicates par exemple. Cette méthode sol-gel permet une mise en forme facilitée [10-11] et variée (monolithe, films, fibres.... etc.).

## I.3 Le procédé sol-gel

### I.3.1 Principe du procédé sol-gel

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution-gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. [12]. Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont [12] :

- ❖ Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour des matériaux céramiques.
- ❖ Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir des alcoyles métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoyl et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH.

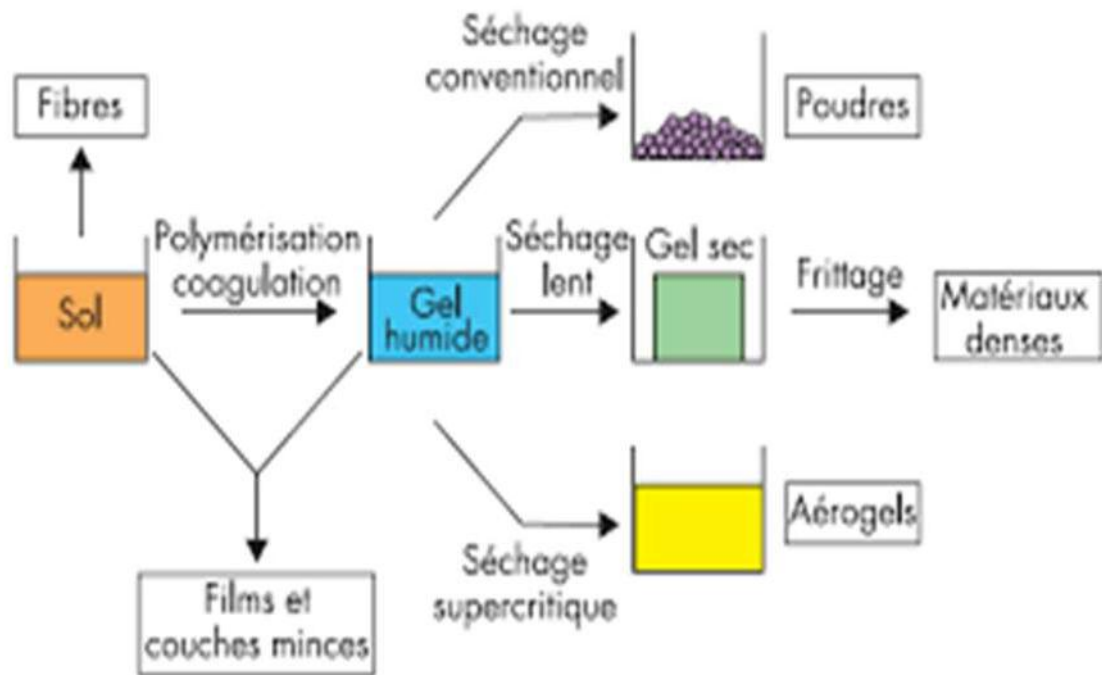


Figure I.1 : Procédé sol-gel [12].

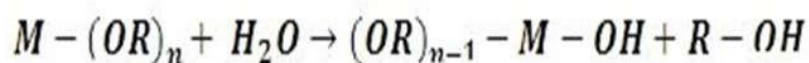
#### I.4 Les mécanismes réactifs

La réactivité des précurseurs est due aux groupements alcoyl d'électro attracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition, la réactivité est aussi due aux instaurations de coordinance [13-14], le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- ❖ L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- ❖ La polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

##### I.4.1 L'hydrolyse

L'hydrolyse est définie par l'équation-bilan suivante :



Elle débute dès l'ajout d'eau ou d'un mélange eau/alcool dans la solution, par une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome de silicium avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3).

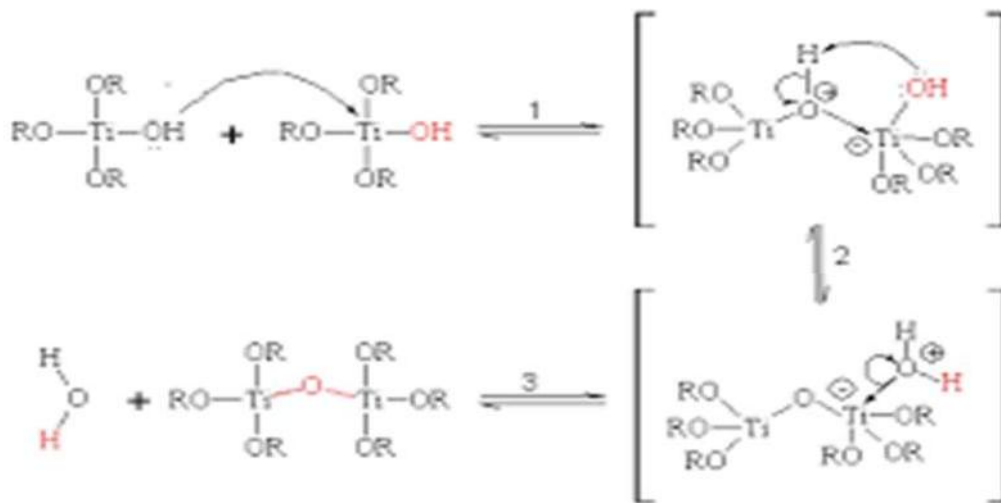
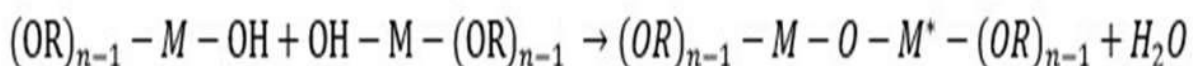


Figure I.2 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxyde des métalliques  $M(OR)_n$

#### I.4.2 La polycondensation (la condensation)

Tout d'abord le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleure nucléophile que le groupement al oxyde. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont  $M-O-M$  avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal.



#### I.5 La transition sol gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymérique en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le



temps, sont créés. Lorsque l'un de ces âtmâs atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie :

C'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé « fraction gel » continue à grossir en incorporant le groupement polymérique plus petit. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [15].

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure 1-3, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [16]. Leurs éliminations se fait par évaporation.

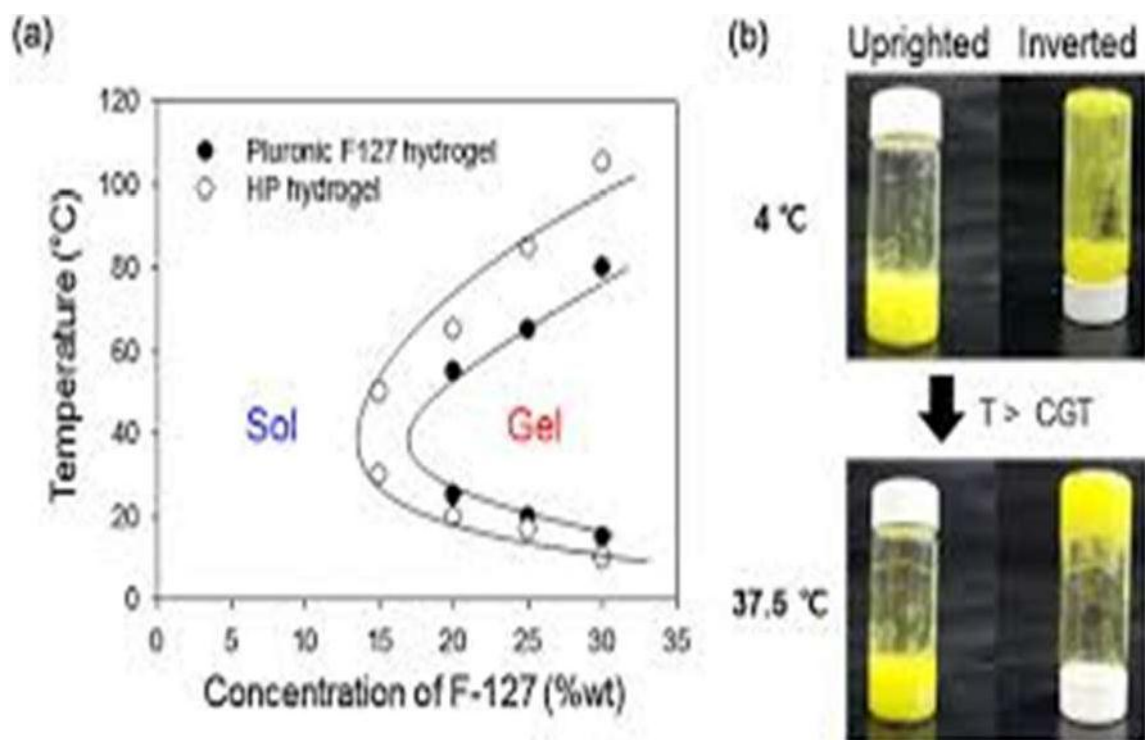


Figure I-3 : Transition sol-gel est atteinte[16].

## I.6 Paramètres influents sur la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration [17] :

- La température et le taux d'humidité
- Le choix de l'alcoxydes et de sa concentration
- Le solvant
- Le choix de catalyseur

## I.7 Séchage du gel

Le séchage s'inscrit dans la continuité du vieillissement, puisqu'il se fait généralement à pression et température ambiante, le gel sec portant alors le nom de xérogel ; il se divise en trois étapes [18] (voir figure 1-2). La première est dite « à taux constant » le volume du gel diminue d'une quantité égale au volume de liquide qui s'évapore. C'est pendant cette phase diminue d'une quantité égale au volume de liquide qui s'évapore.

C'est pendant cette phase que le gel se contracte le plus. Le réseau devient plus dur, donc plus apte à résister à cet effondrement ; le rayon du ménisque va donc diminuer. De plus, les pores sont devenus plus petits, la tension dans le liquide a donc augmenté. Lorsque les rayons des pores et du ménisque sont égaux, on a atteint « le point critique » ; la force de capillarité est maximale, le réseau ne peut plus être comprimé. Il commence alors la seconde étape, durant laquelle les pores se vident ; le gradient de capillarité induit l'écoulement du liquide le long de la paroi des pores, vers la surface où il s'évapore. A l'intérieur, les pores sont encore remplis de liquide, tandis que l'air entre dans les pores les plus externes (ce qui peut causer une opacité du gel car la différence d'indice entre l'air et le solide est plus importante que celle entre le liquide et le solide).

Le gradient de pression capillaire diminue progressivement, l'écoulement est de plus en plus lent, puis s'arrête. Le liquide restant ne peut plus alors quitter le gel que sous forme gazeuse, avec diffusion de vapeur vers la surface ; c'est la troisième étape. Un modèle prédisant le taux de compactage pendant le séchage est proposé dans le cas d'un gel de silice par Schmith, Scherer et al [19]. C'est au moment du point critique ; lorsque le ménisque entre dans les pores, que le gel de la provenance des craquelures est donné par Zarzycki et al [20].

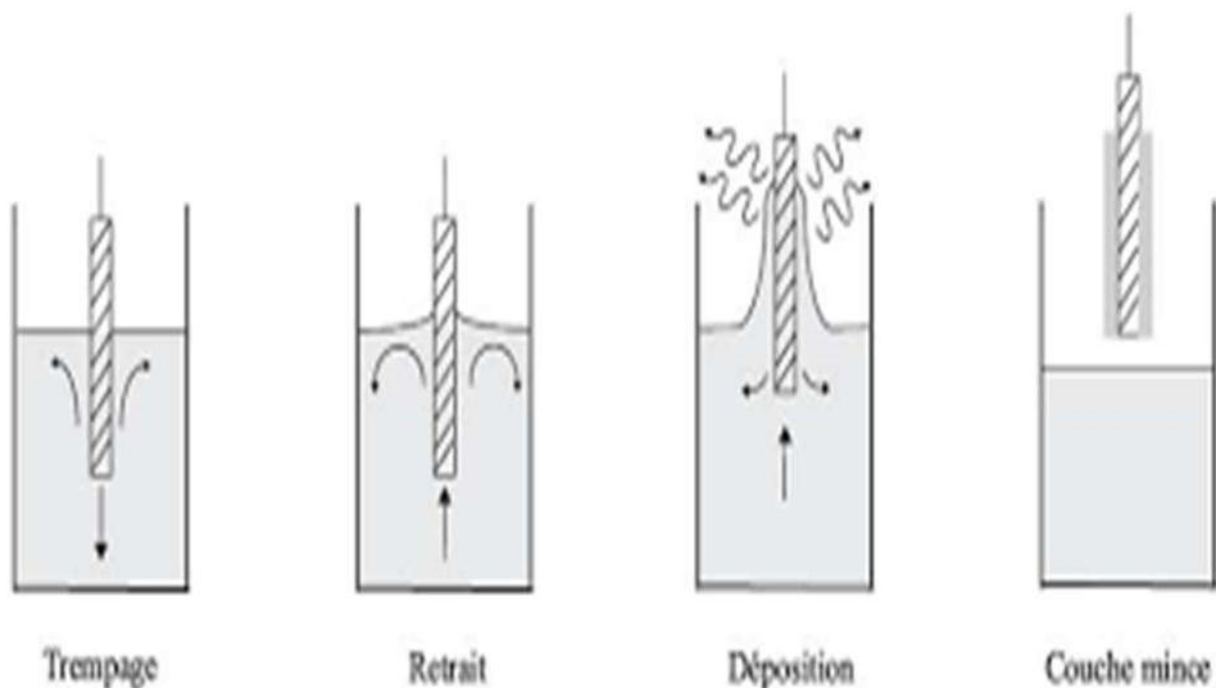
Pour parer à ce problème, très important dans le cas des monolithes, il existe deux possibilités : l'ajout de surfactant, les DCCA (Drying Contrôle Chemical Additives [21], qui réduisent les contraintes, ou le séchage du gel dans des conditions hypercritiques : on évacue le liquide en évitant l'apparition d'une interface liquide-vapeur, et donc des forces de capillarité responsables des fissures ; ceci est réalisable en contournant le point critique ( $T_c$ ,  $P_c$ ), car il n'y a plus de différence entre phases liquide et gazeuse. Les gels recuits ainsi sont appelés aérogels ; il n'y a pas d'effondrement de la texture, ils sont très poreux et très peu denses. Le problème majeur de cette méthode est la nécessité de températures et pressions élevées (le point critique de l'éthanol, par exemples, est à 243°C et 6.36 MPA).



Figure 1.4 : Méthodes générales de dépôt des couches minces [22].

### I.8 Trempage tirage ou dip-coating

La technique de trempage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur. Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. À la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux, (Figure I.5).



*Figure I.5 : Dépôt de couches minces par trempage-tirage.*

La figure (I.5) montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément lors de la remontée. Il s'agit de changements structuraux de la couche déposée par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires.

## I.9 Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par :

- L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.

- La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits.

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

## I.10 Le recuit des couches minces

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [25]. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé, seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300°C et 700°C. Dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

### I.11 Les avantages de la technique

Les principaux avantages du procédé sol-gel seront répertoriés selon deux critères, l'ingénierie des matériaux et la facilité de mise en forme qui sont influencés par les paramètres internes et externes énumérés ci-dessus :

- ❖ Le procédé sol-gel rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux u voies.
- ❖ L'utilisation de précurseurs liquides volatils permet d'atteindre des matériaux de grande pureté. Ainsi, ces composites permettent d'accéder à des propriétés optiques (indice de réfraction) et mécaniques modulables.
- ❖ Plus spécifiquement, comme nous le verrons dans ce travail de thèse, les conditions de chimie douce permettent l'introduction de groupements organiques fonctionnels, pour fabriquer des matériaux dits hybrides. Selon sa nature, le groupement organique joue le rôle de modificateur ou de formateur. Si la partie organique est un modificateur, il confère à la silice des propriétés particulières (optiques, électriques, chimiques, etc.), tandis que s'il joue le rôle de formateur, le groupement est alors polymérisable et une double réticulation a lieu entre partie organique et minérale. Un avantage majeur de cette association organique inorganique est la possibilité d'associer la souplesse des polymères à la résistance du verre.
- ❖ Les nombreux paramètres de synthèses sur lesquels il est possible d'agir pour contrôler la structure permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité).
- ❖ L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
- ❖ Le procédé sol-gel permet d'élaborer les matériaux sous diverses formes (massif, fibre, poudre ou couches.). La mise en forme se faisant à partir d'une solution, des couches minces pourront être déposés sur une grande variété de substrats. De plus

Des technologies de production de masse telles que le moulage peuvent être envisagées [26].

#### ➤ Les limites du procédé sol gel

- Cout des précurseurs alcoyles élève.
- Maitrise délicate du procède et temps de processus longs.
- Manipulation d'une quantité importante de solvants.

- L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nm qui subissent des séchages successifs, ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques.

**Références Bibliographiques**

- [1] Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes et dopés, H. Benelmadjat PhD, Thèse de Doctorat, Université Constantine, 2011.
- [2] Modification of the spontaneous emission of CdTe Nano crystals in TiO<sub>2</sub> inverted opals, V. G. Silovyevet al, J. Appl. Phys. , vol.94, n°2, p.1205-1210, juin 2003
- [3] Développement par voie Sol-Gel de méthodes d'assemblage de cristaux à optique non linéaire pour applications laser PhThesis, G. Sraiki, Paris 6, 2015.
- [4] Ann, n° 57, p. 319, 1846, J. Ebelmen
- [5] Jenaer Glaswerk Schott & Gen, (Jena), W. Geffcken, E. Berger, Dtsch Reichspatent, n° 736, p. 411, 1939.
- [6] Properties and applications of oxide layers deposited on glass from organic solutions) Opt. H. Schroeder, Acta 9, n°3, P.249? 1962.
- [7] phys Thin Films, H. Schroeder, p. 87, 1969.
- [8] Jenaer Glaswerk Schott & Gen, Mainz, FRG. H. Dislich, p. Hinz, R. Kaufmann FRG Pat., n° 191, P. 1941, 1969.
- [9] New Routes to Multicomponent Oxide Glasses, H. Dislich, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., vol 10, n°6, p.363-370, juin 1971.
- [10] Sol-Gel 1984-2004 (?), H. Dislin, J. Non-Cryst. Solide, vol. 73, n° 1, p. 599-612, aout 1985.
- [11] Glassy and crystalline systems from gels: Chemical basis and technical application, G. Distich, J. Non-Cryst. Solids, vol. 57, n°3, p. 371-388, sept. 1983.
- [12] élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO: Al par le procédé sol-gel », K. Mouhli et K. Taraft, Mém. DEUA Univ. Bejaia, 2010. 69
- [13] Electrochemical investigations on the sol-gel polymerization of transition-metal alkoxides », H. Carrey, p. Audebert, C. Sanchez, et P. Hapiot J. Mater. Chem., vol. 7, no 8, p. 1461-1466, 1997.
- [14] Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. C. J. Brinker ET G. W. Scherer, Academic press, 2013.
- [15] these de doctorat, lyon (1992), M. Bathat
- [16] Chem. 7,859(1997) T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, J. Mater.



- [11] [17] TEL - Thèses en ligne - Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la factualité des xérogels.
- [18] Chapitre 8, page 453, in [4] (1990), C. J. Brinker ET G. W. Scherer. Drying.
- [19] D. M. Schmidt, G. W. Scherer et J. M. Anderson., Shrinkage during drying of silica gel. I. Non-Cryst. Solids, 188:191 (1995).
- [20] J. Zarzycki, M. Prassas and J. Phalippou., Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithie, J. Mater. Sci., 17: 3371 (1982).
- [21] G. W. Scherer., Drying gels. General theory. J. Non-Cryst. Solids, Vol (87), pages 199- 225 (1986).
- [22] Fiabilisation d'un procédé de dépôt de couches minces par voie sol-gel pour des applications d'amplification optique, p. Gastado, PhD Thesis, Grenoble INPG, 1999.
- [23] Elaboration et caractérisation des composés dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs, H. Benelmadjat.
- [24] Characteristics of resist films produced by spinning, D. Meyerhofer J. Appl. Phys., vol. 49, no 7, p. 3993-3997, 1978
- [25] Sol-Gel technology for thin films, fibers L. C. Klein, preforms, electronics and specialty shapes; Noyes publication, New Jersey (1998).
- [26] Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs, M. C. Benachour, 2011.

## Chapitre II

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

## II .1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons élaborée des couches minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  par voie sol-gel et nous avons choisi le procédé Dip-coating ou trempage-retrait. On décrit aussi les diverses méthodes adoptées pour les caractérisations de leurs propriétés structurales, optiques et électriques.

## II .2 Informations générales sur le matériau

1. Étiquette (s) de phase :  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$
2. Classe (s) de structure : famille spinelle
3. Classification par propriétés: -
4. Nom (s) minéral (s): -
5. Symbole Pearson:  $t I 28$
6. Groupe spatial: 141
7. Détail (s) de la mesure: film (détermination des paramètres cellulaires), rayons X, Co Ka (détermination des paramètres cellulaires)
8. Classe (s) de phase : -
9. Classe (s) de composé : oxyde
10. Détail (s) d'interprétation: paramètres de cellule déterminés et type de structure attribué
11. Détail (s) de l'échantillon : Echantillon préparé à partir de  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  , poudre (détermination des paramètres de la cellule)

## II .3 Résumé de la substance

1. Formule standard:  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$
2. Formule alphabétique:  $\text{Co}_2\text{CuO}_4$
3. Formule publiée:  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$
4. Formule raffinée: -

5. Séquence Wyckoff: -
6. Unité de formule Z: 4
7. Densité :  $\rho = 6,23 \text{ Mg.m}^{-3}$

### **II .4 Préparation de la solution de trempage**

Des catalyseurs à base d'oxydes mixtes ont été préparés par un procédé sol-gel. Le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  en tant que précurseurs. La solution résultante a été agitée et séchée à  $110^\circ\text{C}$  pendant une nuit pour former un gel solide. Ce gel a ensuite été calciné à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. Les échantillons obtenus ont été broyés, granulés et tamisés à une taille comprise entre 20 et 30 mesh.

### **II .5 Choix et préparation des substrats**

#### **II .5.1 Le choix des substrats est dicté par**

L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat. La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits. Les propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optique de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués.

### **II.6 Les substrats de verre**

Le verre c'est un matériau amorphe très utilisé dans le domaine optique mais aussi dans le domaine de la haute technologique. Ses emplois sont variés donnant lieu à une production très importante. Des lames de verre en pyrex, dont l'indice de réfraction est de 1.513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm, ont été utilisées comme substrats qui sont mieux adaptés à la caractérisation optique des couches élaborées. Leur température de ramollissement est de  $500^\circ\text{C}$ .

### II.6.1 Les substrats de silicium

Les substrats de silicium sont adaptés pour la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, ou une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'adsorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures plus élevées.

### II.6.2 Nettoyage des substrats

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Leur nettoyage est donc une étape très importante car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées. Pour effectuer l'étude des couches minces, nous avons utilisé des substrats en verre et en silicium. Pour cela, les substrats avant leur trempage dans la solution Il est indispensable de passer ces derniers au nettoyage car leurs caractérisations est très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Le nettoyage de la surface des substrats se fait comme suit :

1. Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
2. Immersion dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 20 minutes à la température ambiante.
3. Rinçage à trichloréthylène pendant 20 min.
4. Rinçage à l'acétone pendant 20 min.
5. Lavage dans méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'ultrason (figure II.1).
6. Nettoyage et séchage à l'aide d'un séchoir et au papier Josephson [1].



*Figure II.1 : Le bain à ultrason utilisé.*

## **II.7 Dépôt des couches minces par la méthode «Dip-Coating»**

Pour notre travail expérimental, le dépôt des films obtenus à partir des protocoles 1 et 2 ont été effectués à l'aide du dispositif trempage - retrait (Dip-coating ) représenté sur la figure (II.2).



**Figure II.2: Dispositif expérimental de trempage – tirage (Dip-coating).**

Les substrats (plaquettes de verre en Pyrex) étaient lavés, séchés et plongés dans la solution, puis retirés lentement du récipient à une vitesse de 50 mm/min, le processus de traction est l'un des facteurs les plus importants dictant les caractéristiques de la couche, autant d'échange se produisent entre la phase liquide et l'atmosphère. Par conséquent, la commande énergétique de l'atmosphère entourant l'échantillon semble être nécessaire ; le travail a été effectué dans une salle propre et les paramètres environnants étaient fixés, à l'exception du rapport du taux d'humidité relatif qui joue un rôle important dans la réaction d'hydrolyse . Pour concrétiser ces conditions, on a installé une chambre hermétique en plexiglas pour contrôler l'atmosphère et pour empêcher n'importe quel effet indésirable de convection d'air autour du film pendant la phase de retrait de l'échantillon de la solution. L'échantillon suspendu par une pince est retiré de la solution à l'aide d'un moteur à courant continu. Le pourcentage d'humidité a été mesuré dans la chambre avec un hygromètre qui varié entre 0 et 100% selon le climat.

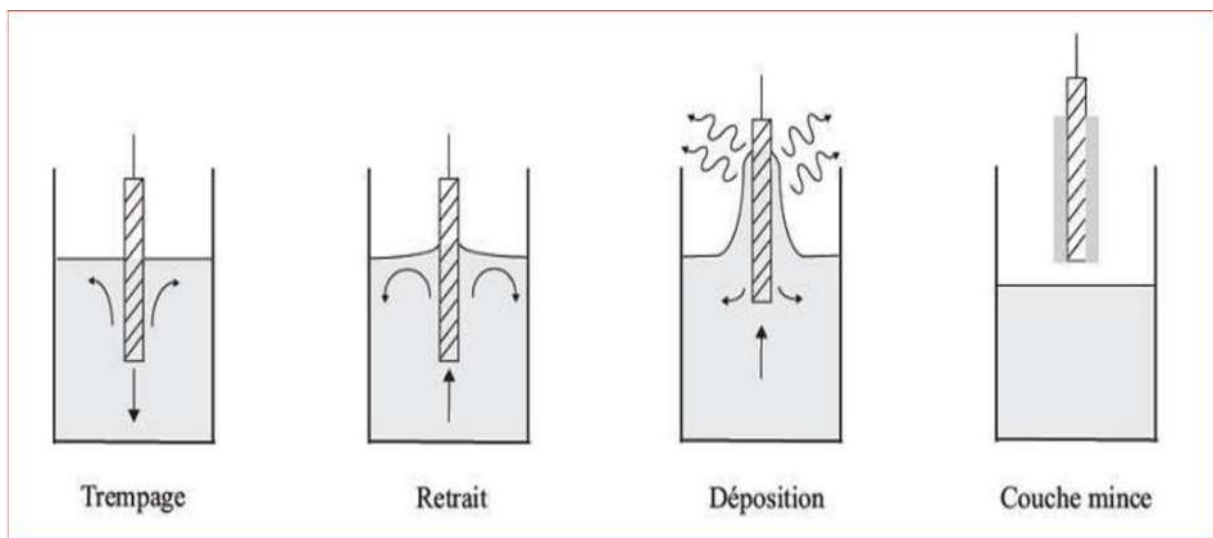
L'opération « Dip-coating » est effectuée sur des plaques en pyrex (de 1 mm d'épaisseur, de 3.5 cm de longueur et de 2.5 cm de largeur) avec un taux d'humidité de

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

40%. Les plaques de pyrex sont plongées puis tirées une seule fois de la solution préparée afin d'obtenir un dépôt monocouche. Une fois le substrat est immergé, on le laisse pendant 2 minutes se stabiliser à la surface du liquide et on le remonte à une vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon, ces dernières sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide.

On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile pendant 3 minutes hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en verre (pyrex), ce qui évite la contamination des couches par les poussières extérieures et ce qui permet éventuellement l'injection de gaz lors du tirage, notamment de l'air sec, pour favoriser l'évaporation des solvants les plus volatils et pour contrôler l'humidité. Pour chaque échantillon, les films de gel d'oxyde, étaient séchés à  $100^\circ\text{C}$  pendant 15 min et soumis ensuite à un recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 15 min.

Les différentes étapes de la formation d'une couche mince sont illustrées sur la Figure (II.3) le substrat est situé au-dessus du récipient contenant la solution (1). Puis il est immergé dans le liquide (1). On suspend l'échantillon pendant 2 minutes pour la stabilisation après on remonte le substrat, le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (3). Le film mince  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (4).



**Figure II.3 : Différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage-tirage.**



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

Nous présenterons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisées pour, La caractérisation des couches minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopée et dopées Zn. Nous étudions en particulier les caractérisations structurales, optiques et électriques de ces échantillons .

### II.9 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse non destructive d'échantillons cristallisés par la diffraction des rayons X est une, Méthode puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques. Elle est surtout utilisée pour déterminer, à partir d'échantillons mono ou poly cristallins, les structures des cristaux. L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite, diffractée, dépend de la structure atomique de la matière .Le principe sur lequel repose la diffraction des rayons X est la loi de Bragg[2]:

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

Où :

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

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

$n$  : nombre entier.

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin. Les intensités des raies diffractées apparaissent sur les diagrammes de diffraction. Chaque

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

---

phase cristallisée présente un diffractogramme unique, car les positions des raies dépendent de, l'arrangement des atomes dans le cristal. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée par son "empreinte" caractéristique, sauf exception très rare, deux phases distinctes ont des diffractogrammes différents. L'identification des phases est relativement simple dans le cas d'une seule phase à déterminer. Celle-ci se complique en présence de plusieurs phases et, de sur croît, si des superpositions de raies apparaissent. Puisque les échantillons ont un volume suffisant, il est préférable pour l'obtention d'un diagramme significatif d'utiliser la méthode à focalisation de Bragg Brentano.

Cette méthode en faisant intervenir un monochromateur avant l'échantillon et une plus grande surface de grains, produit plus facilement des raies de diffraction fines et continues. La surface plane d'un échantillon pulvérulent étant généralement obtenue par pressage, il existe toujours un risque d'orientation privilégiée des grains. On peut améliorer la continuité des raies en faisant tourner les échantillons, de façon à présenter successivement en position de réflexion les divers cristaux composant la poudre [3], a été réalisée au niveau du Laboratoire Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600 avec une radiation  $\text{Cu.K}_\alpha$  ( $Z=1.5406\text{Å}$ ) à une vitesse de balayage de  $5^\circ$  min. Les conditions d'utilisation sont les suivantes : La source de rayons X est produite par une anticathode de cuivre et alimentée par un générateur fonctionnant sous 40 KV et 20 mA. Le faisceau à la sortie du tube diverge sous un angle de  $6^\circ$ . La radiation  $\text{CuK}\alpha$  est séparée au moyen d'un monochromateur de germanium ( $Z = 1.5406 \text{ Å}$ ). Les spectres de diffractions des échantillons sont enregistrés sur un domaine angulaire de  $15$  à  $65^\circ$  avec un pas de  $0.008$  à  $0.02^\circ$  pendant un temps de comptage de  $0.03$  à  $1$  seconde, l'identification des phases existantes (dépouillement des spectres) est effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à ceux de la banque de donnée ICDD (International Center for Diffraction Data).



*Figure II.4: Diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600.*

## II.10 Spectroscopie UV-Visible

La qualité optique des couches minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopées et non dopée, déposées sur des substrats transparents, ainsi que l'épaisseur de ces couches, ont été étudiées par spectrométrie, UV-Visible en transmission. La spectrométrie UV-Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique de la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm).

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

La position et l'amplitude des franges d'interférences résultantes étant caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces analysées, elles permettent la

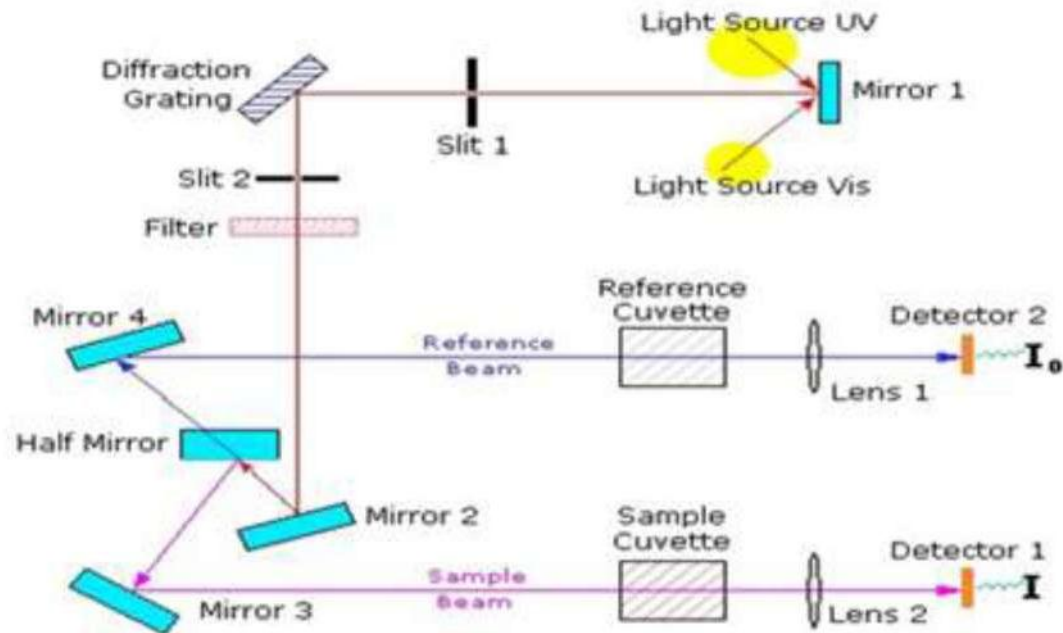
## Chapitre II      Elaboration des couches minces de $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ non dopée et dopée Zn et les techniques de caractérisation

---

détermination de ces grandeurs en exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'indice de réfraction et la porosité. Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 1650 PC) présenté sur le schéma de la figure (II.5), dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure (II.6).



*Figure II.5 : Schéma de Spectro photomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV1650 PC).*



*Figure II .6: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.*

## II.11 Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR)

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 SHIMADZU de type FTIR-8400 disponible au Laboratoire de Génie Physique Tiaret, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle  $[4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}]$ .



*Figure II.7: Spectroscopie infrarouge par la transformée de Fourier (FTIR).*

### II.12 Technique de deux pointes

La mesure par la technique de deux points s'effectue comme suit, deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couche, la structure résultante est appelée sandwich dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes potentielles  $V$  entre les deux points est donnée par :

$$V=R.I \quad (\text{II.2})$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux pointes.

I : Le courant qui passe entre les pointes

(A). R : La résistance de la couche (fi).

### II.13 Mesure de la conductivité

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

$$V=R.I$$

Cette loi représente une variation linière entre le courant et la tension (contact ohmique). On varie la tension de polarisation de 0-40 V [4]. Le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un micro-ampèremètre qui peut mesurer des courants  $10^{-12}$ A. Donc à partir de la caractérisation ohmique  $I = f(V)$ , on peut déduire la résistance. La conductivité est donnée par l'expression suivant :

$$\sigma = 1/R L/S = 1/R L/wd \quad (II.3)$$

$\sigma$  : La conductivité du film

$(\text{fi.cm})^{-1}$  R : La résistance

(Ohm).

S : la section du conducteur

$(\text{cm}^2)$ . L : La hauteur de

l'électrode (cm).

d : épaisseur du film à caractériser (cm).

w : distance les deux électrodes (cm) (dans notre cas égal à 2 mm).

### Références Bibliographiques

[1] M<sup>elle</sup> Chibout Aziza , M<sup>elle</sup> Tayebi Nassira, **Elaboration et caractérisation des couches minces de Dioxyde de chrome non dopée et dopées par la voie sol gel (32-33), Thèse.**

[2]G. W. Scherer, <<Theory of Drying>>, J. Am. Ceram Soc., vol. 73,n°1,p.3-14,janv.1990

[3] Mr. KHAROUBI Abdelmalek, **Développement de Surfaces à Base de Dioxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ) par Dip-Coating pour une Application aux Cellules Solaires ,2016. (81- 82).**

[4] Mr Touati Mohamed, *Synthèse et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Manganèse  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  par le Procédé Sol-gel (Dip-coating), 27 Juin 2018. (42-43).*



# Chapitre III

## Résultats et Discussions

## III.1 Protocole 1

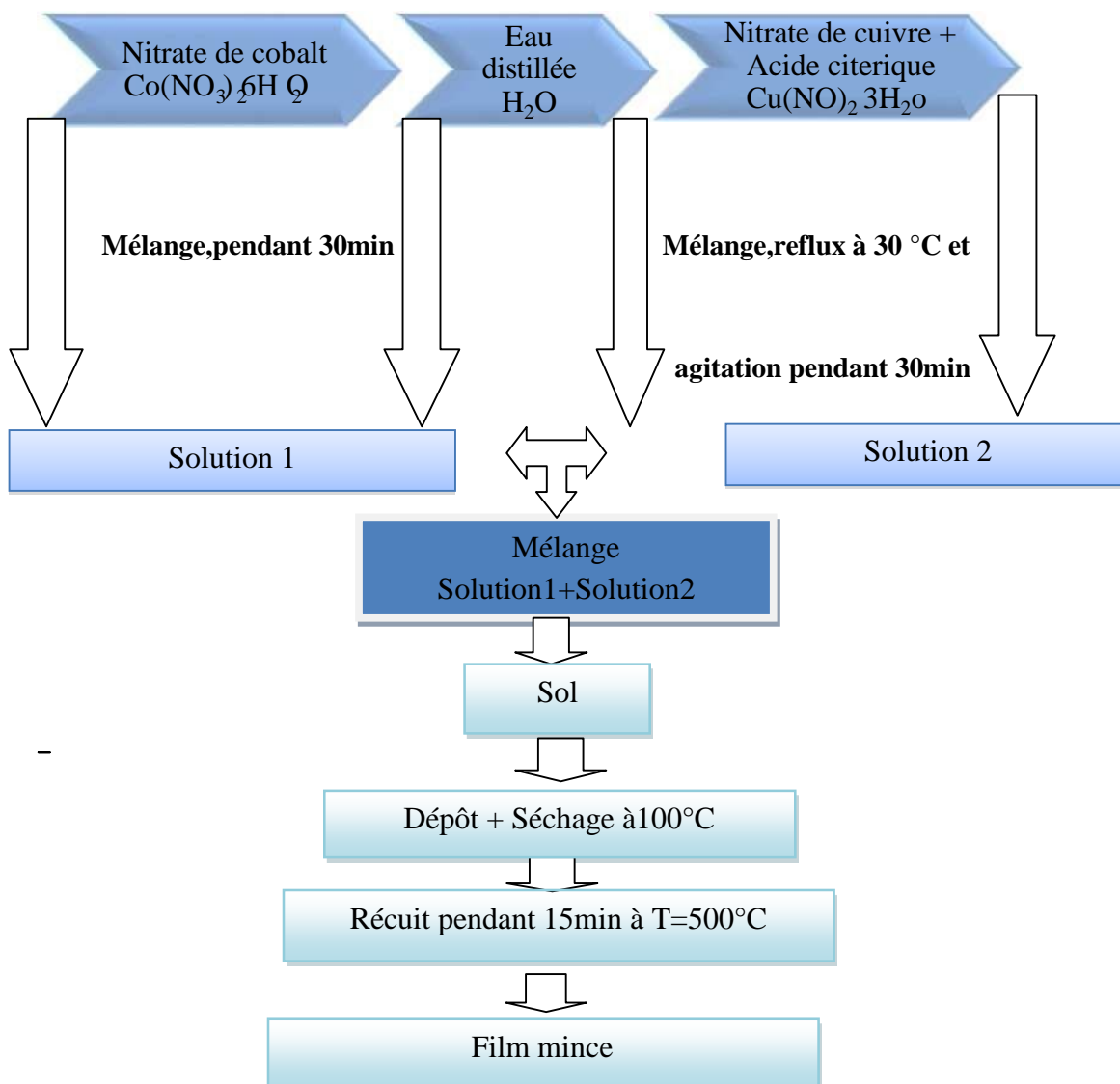


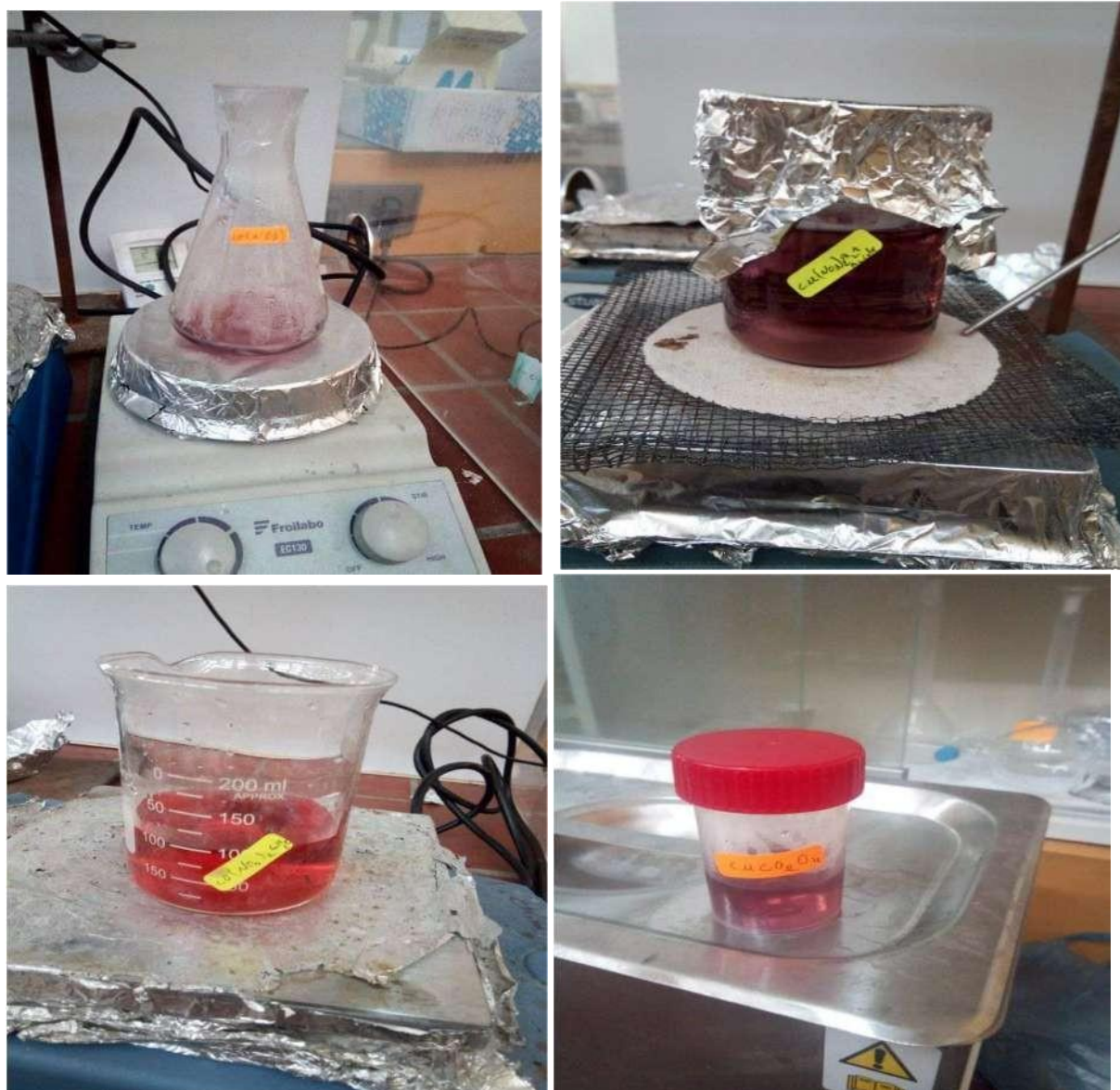
Figure III.1 : Protocole d'élaboration de la couche mince de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopée.

III.1.1 Préparation des solutions de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ 

Les solutions de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  sont obtenues par le mélange de deux types de préparations. La première préparation est obtenue par la dissolution de 4.656 g d'une poudre de nitrate de cobalt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 80 ml de l'eau distillée. L'agitation magnétique pendant 30 minutes conduit à la formation d'une solution incolore. La deuxième solution est de nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  obtenue par dissolution de 1.928 g de nitrate de cuivre plus Acide citrique obtenue par dissolution de 4.15 dans 80 ml de l'eau distillée à  $T = 30$  min,

après

mélange des deux solution préparées, le mélange est chauffé lentement à 60°C pendant 1heure.



*FigureIII.2: Préparation de la solution de  $\text{CuCO}_2\text{O}_4$  non dopé.*

## Protocole 2

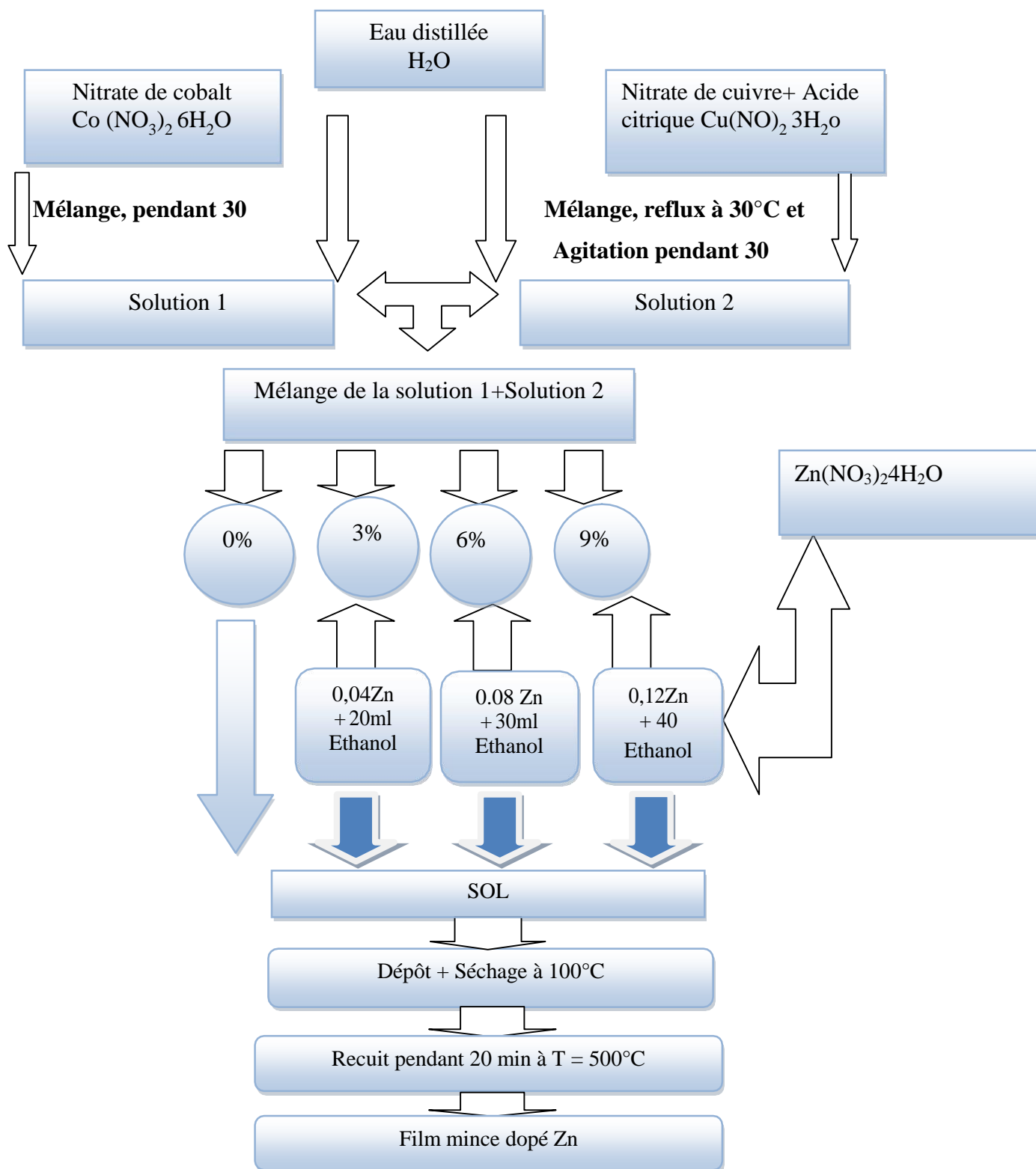


Figure III.3 : Protocole d'élaboration des couches minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé Zn.

## Les quantités utilisées du protocole 2

Dopages (%)	Zn(g)	Ethanol(ml)	CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ml)
3	0.04	20	10
6	0.08	30	10
9	0.12	40	10

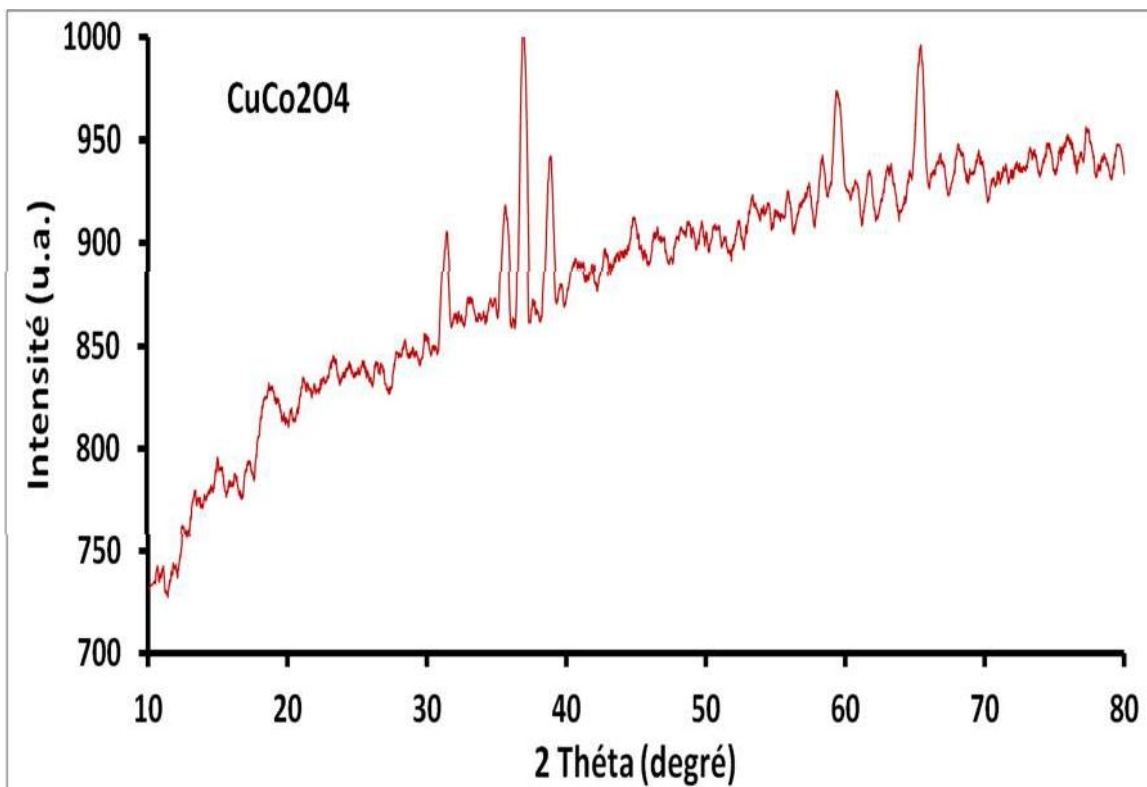
Tableau III.1: Les Quantités des solutions.

Figure III.4 : Solutions de CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopée et dopées Zn 3%, 6% et 9%.III.3 Caractérisation des films de CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## III.3.a caractérisation par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X (DRX) de cobaltite de cuivre (CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) pur et dopés au zinc à 3%, 6% et 9% sont présentés sur les figures (III.5, III.6, III.7 et III.8), les résultats sont cohérents avec la structure cristalline spinelle CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1-2].

Les pics distincts sur le modèle XRD grand angle sont observés à des valeurs de  $2\theta$  de 18.76°, 31.38°, 36.82°, 44.72°, 55.58°, 59.36° et 65.32° qui correspondent à (111), (220), (311), (400), (422), (511) et (440), réflexions planes de la structure spinelle  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ , respectivement. Les diffractogrammes enregistrent aussi la présence de  $\text{CuO}$  caractérisés par les réflexions positionnées à  $2\theta$  de 35.64° et 38.88°. La formation de  $\text{ZnO}$  n'a pas été enregistrée dans tous les spectres des échantillons dopés, en plus l'ensemble des réflexions ont gardé les mêmes positions.



*Figure III.5: Diffractogramme (DRX) de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé.*

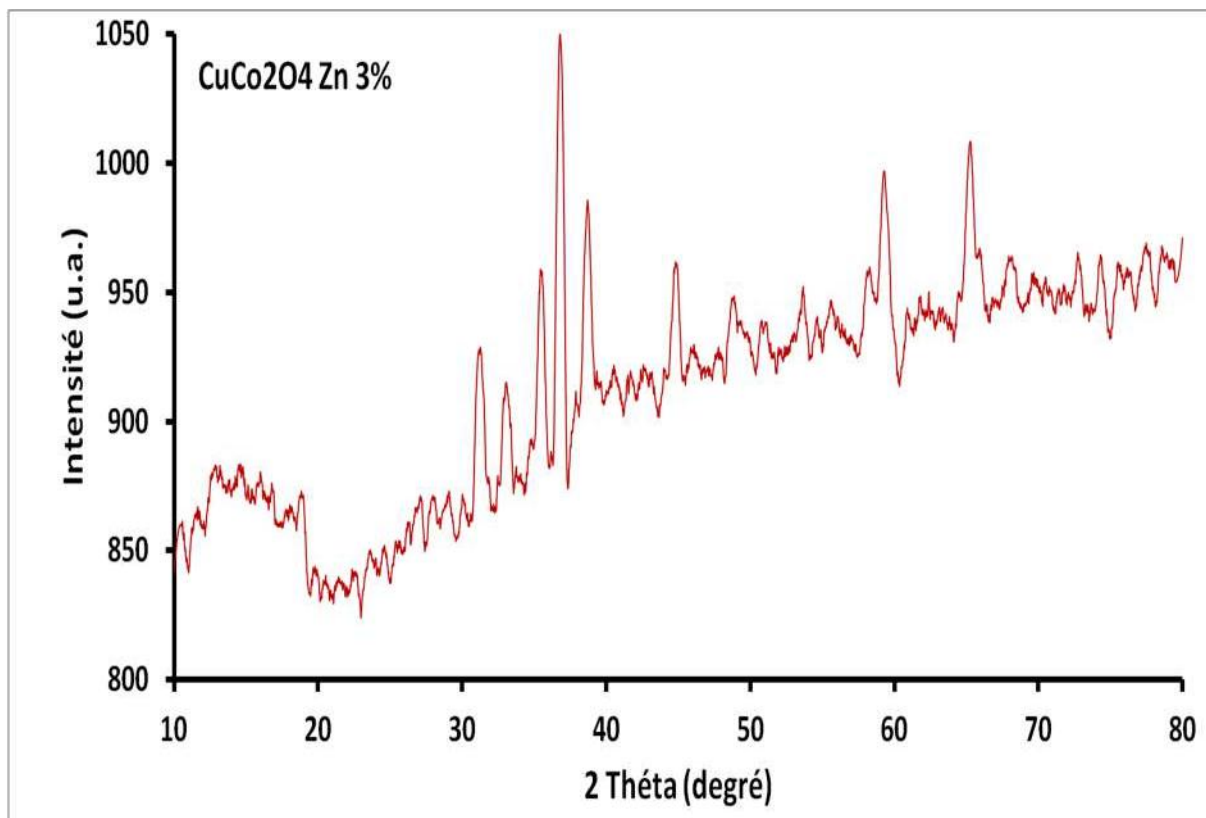


Figure III.6 : Diffractogramme (DRX) de CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopé Zn - 3%.

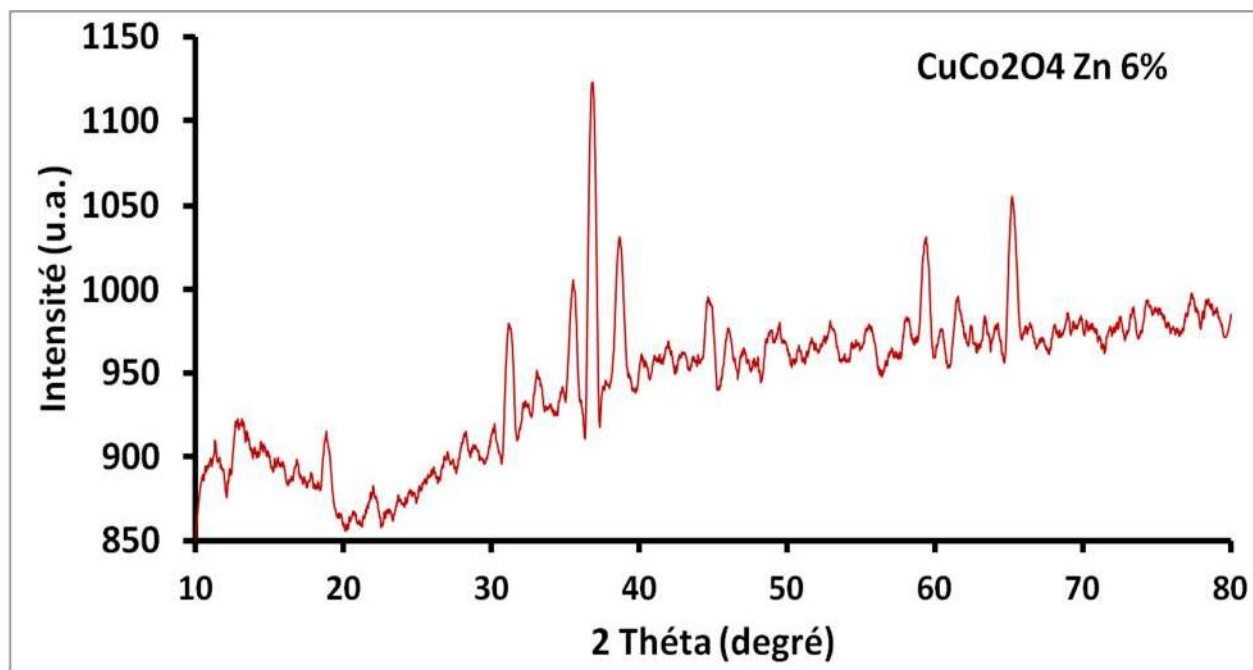
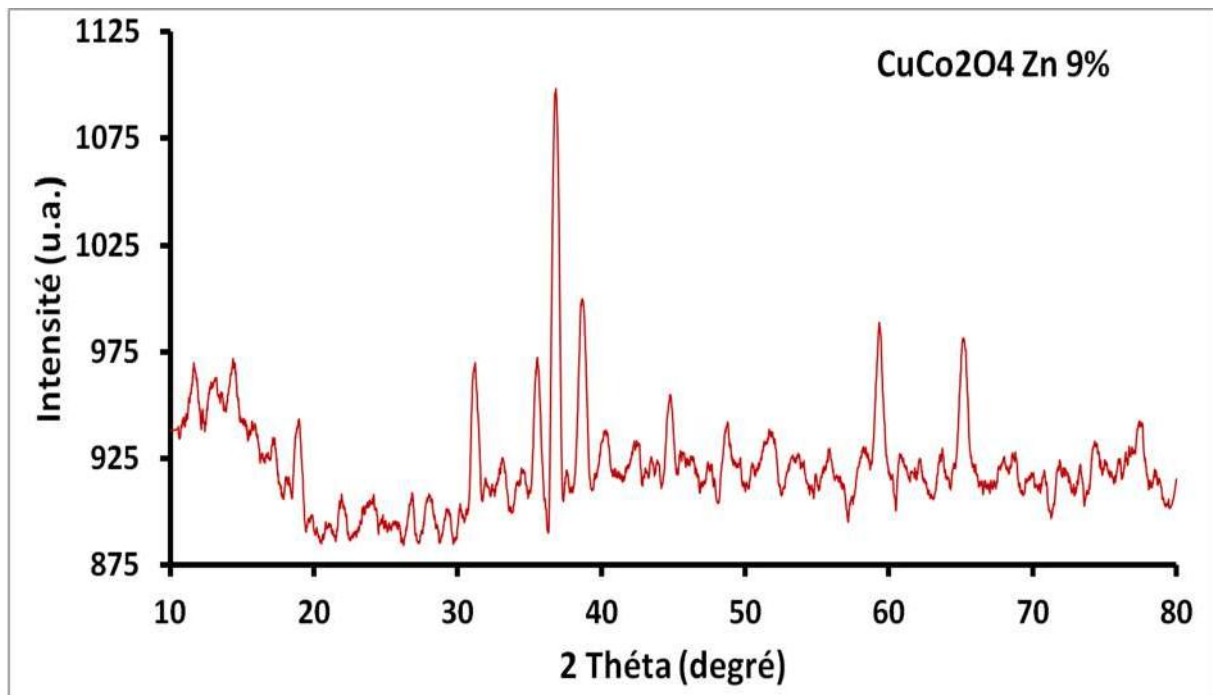


Figure III.7 : Diffractogramme (DRX) de CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopé Zn - 6%.



*Figure III.8 : Diffractogramme (DRX) de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé Zn - 9%.*

Le tableau III.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[3] :

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

Où

D : La taille des cristallites,

$\beta$ : Désigne l'élargissement de la ligne en radians,

$\theta$  :Angle de Bragg

$\lambda$  : La longueur d'onde des rayons X.



Echantillons %	2 theta	FWHM	d (ang)	B (rd)	D (nm)
non dopé	38.799	0.33	2.3191	0.0057	25,55
3	38.59	0.35	2.3312	0.0061	24,10
6	38.66	0.42	2.327	0.0073	20,07
9	36.78	0.208	2.4417	0.0036	40,30

**Tableau III.2 : Taille des cristallites (nm) en fonction du taux de dopage Zn.**

1) CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : non dopé

$$2\theta = 38.799$$

$$3.14 \longrightarrow 180$$

$$X \longrightarrow 0.42$$

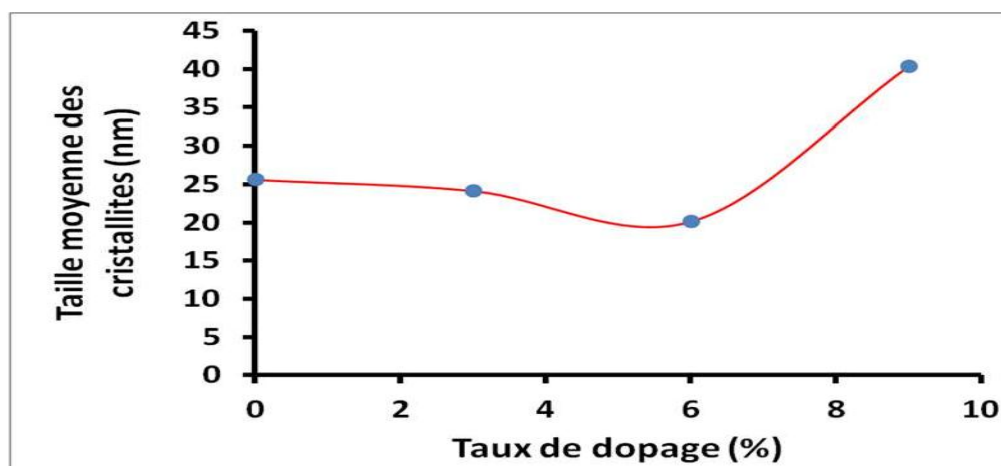
$$\theta = 19.3995$$

$$B = 0.33 * 3.14 / 180$$

$$B = 0.005756666$$

$$D = 25.55 \text{ (nm)}$$

Tous les échantillons ont une taille des cristallites inférieure à 30 nm. L'évolution de la taille moyenne des cristallites est illustrée sur la figure III.9. La taille des cristallites diminue initialement jusqu'à une valeur minimale correspondant à un taux de dopage de 6%, ce qui révèle que le dopage introduit dans le matériau à une contrainte de compression[4]. A des taux de dopage élevé, des agrégats de particules se forment et rend la taille des cristallites plus grande.



**Figure III.9 : Taille des cristallites.**

### III.4.b Caractérisation par Infrarouge

Les figures (III.10, III.11, III.12 et III.13) montrent les spectres infrarouges de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pur et dopés zinc à 3%, 6% et 9% révélant deux pics proéminents en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration des liaisons métal-oxygène dans la phase spinelle. Les deux bandes d'absorption situées à  $658$  et  $567\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux absorptions IR par empreinte digitale de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ [5]. Ces résultats confirment la formation de la phase  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  selon la présente procédure.

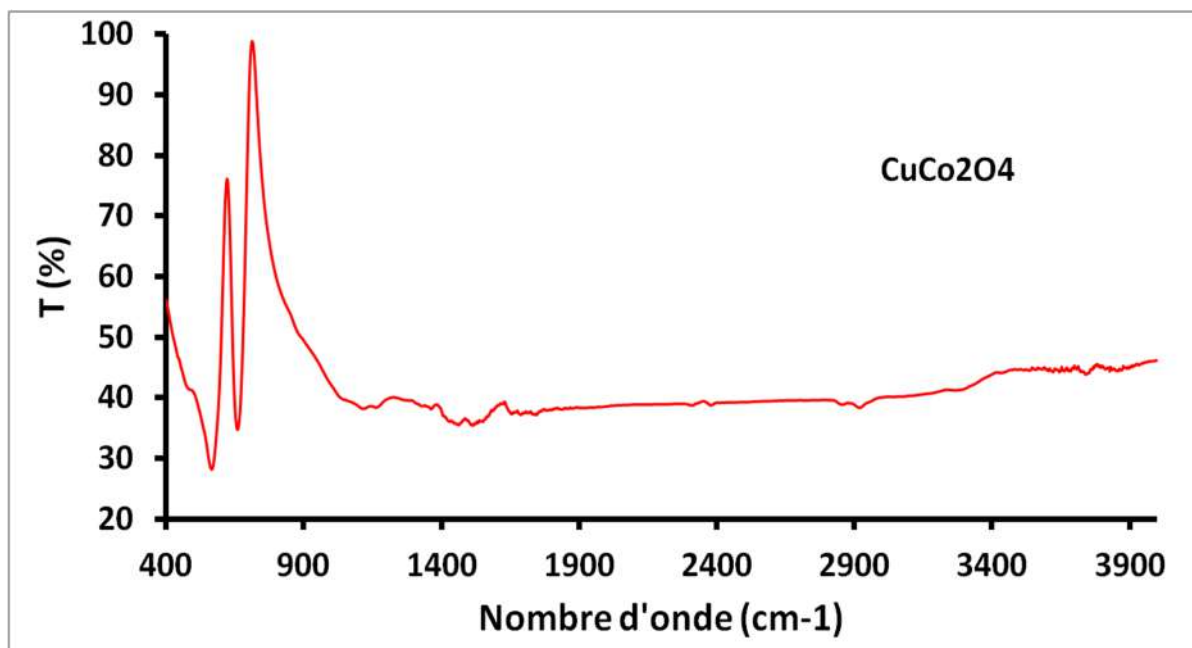


Figure III.10 : Spectre Infrarouge de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé.

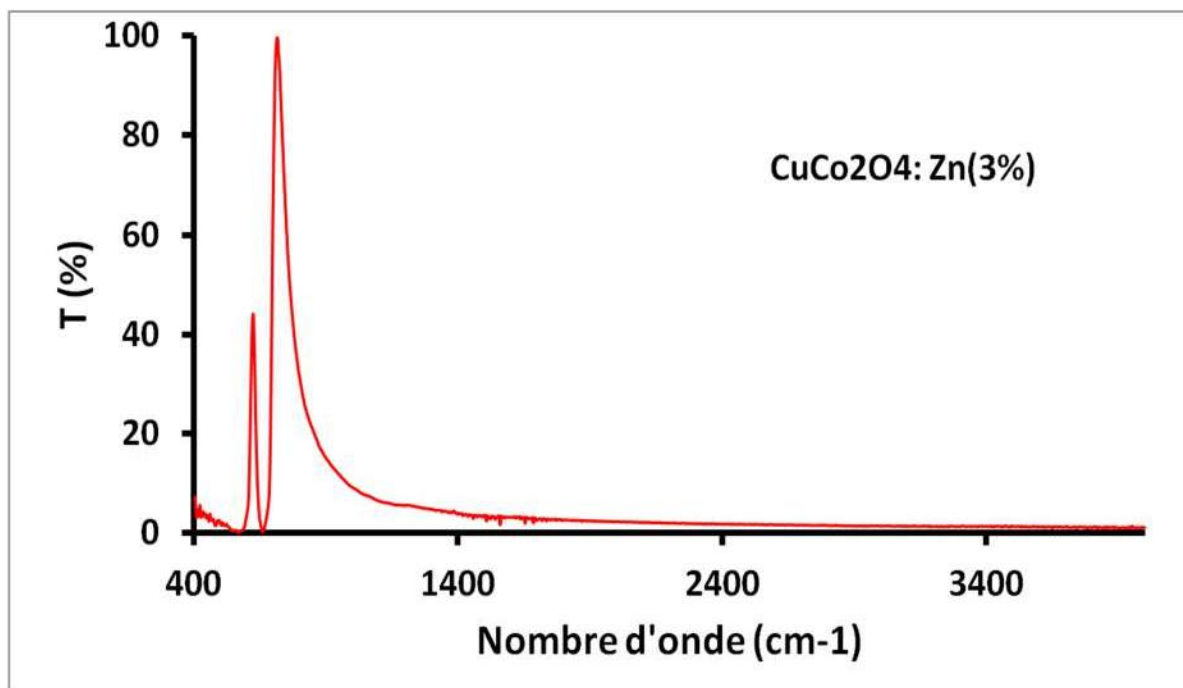


Figure III.11: Spectre IR de CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Zn dopé 3%.

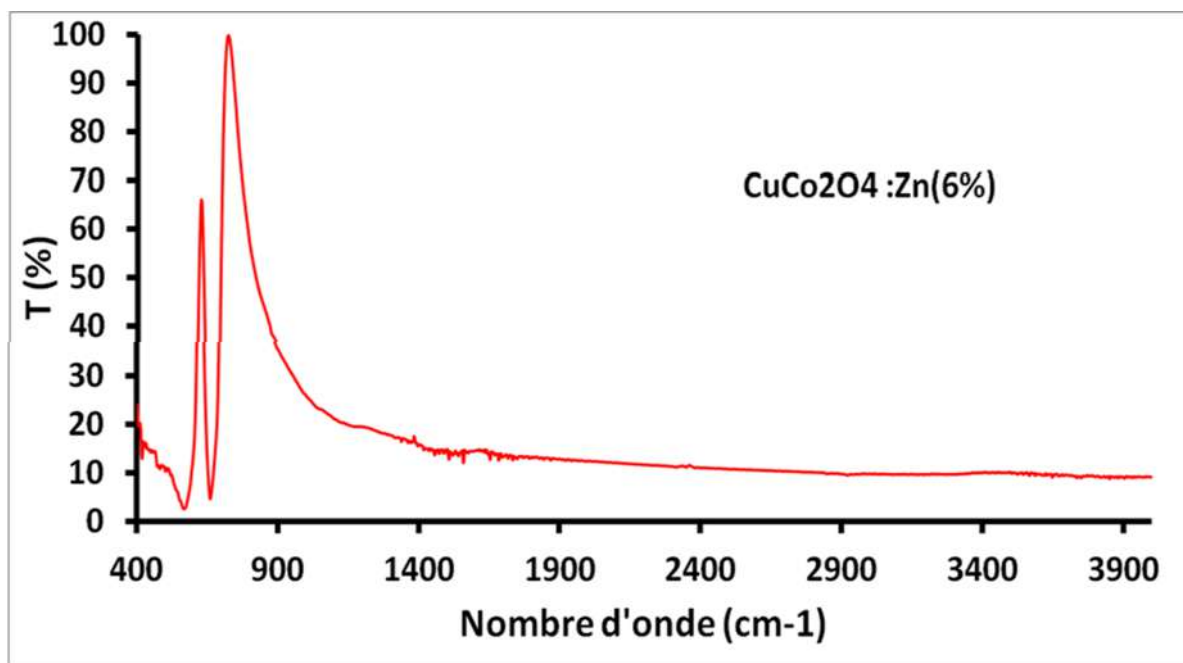
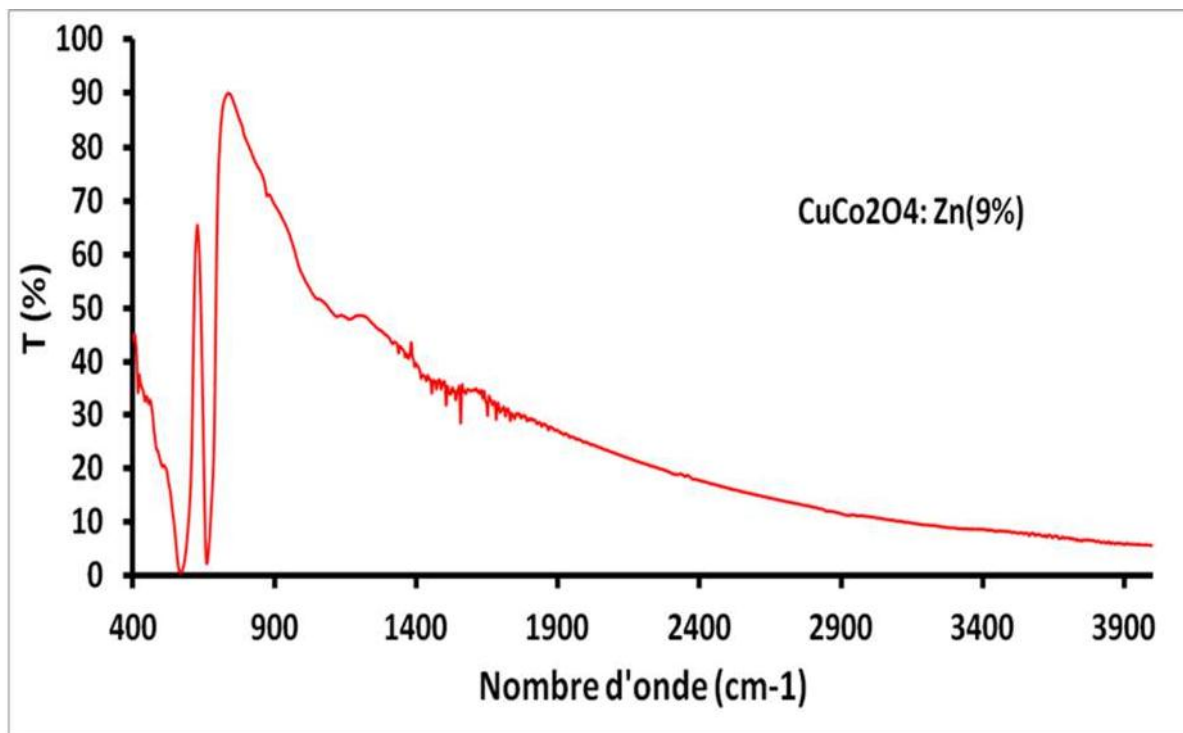


Figure III.12: Spectre IR de CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Zn dopé 6%.

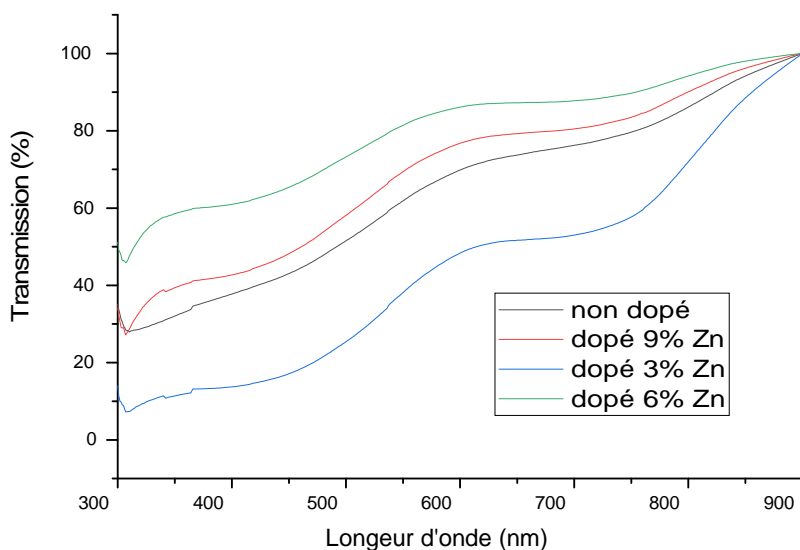


*Figure III.13 : Spectre IR de CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Zn dopé 9%.*

### III.5.c Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

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 (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm.

La figure III.14 représente les spectres de transmission dans UV-Visible en fonction de la longueur d'onde des échantillons de CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à différent taux de dopage en Zn non dopé et dopés 3%, 6% et 9%.



**Figure III.14: Spectres de transmission des films de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pour différents taux de dopage en Zn.**

L'analyse des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible ( $T \sim 85\%$  pour le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé 9% et une transmittance de 45% pour l'échantillon non dopé).

### Détermination du gap optique des films

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 tauc. 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. Pour des matériaux cristallins, 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:

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

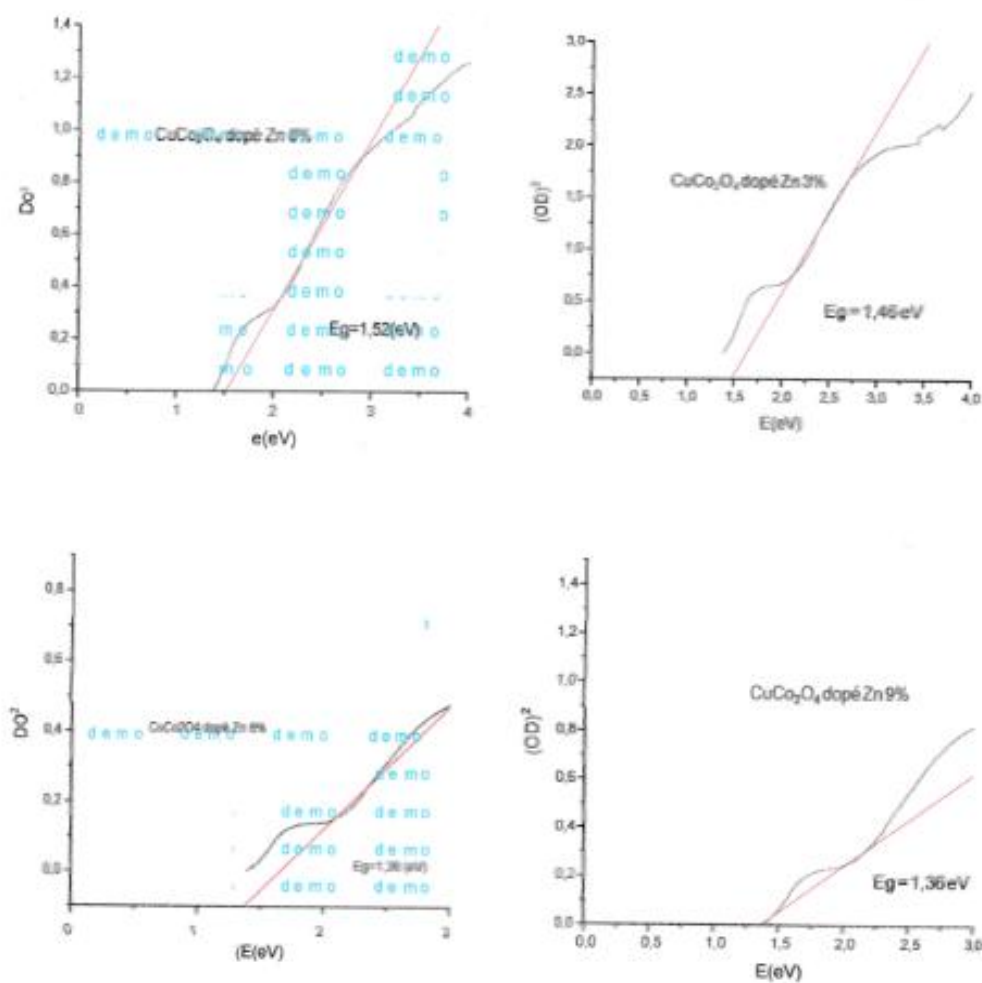
Où :

A : est une constante dépendant du matériau considéré.

L'intensité optique  $(DO)^2$  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  $(DO)^2$  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  $(ah\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  (figure III.15) et en extrapolant jusqu'à  $(ah\nu)^2 = 0$ .



**Figure III.15:** Evolution de  $(ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  des films de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4:\text{Zn}$  (non dopé, 3%, 6% et 9%).

Le tableau III.3 représente les valeurs du gap optique du  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pour différents dopages en Zn.

Echantillons %	Gap (eV)
<b>CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non dopé</b>	1.52
<b>CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>dopé 3</b>	1.50
<b>CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>dopé 6</b>	1.38
<b>CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>dopé 9</b>	1.36

*Tableau. III.3 : Valeurs du gap optique de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pour différents taux de dopages en Zn.*

Le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé Zn à différents taux de dopage montre une diminution de la bande interdite. L'énergie de la bande interdite inférieure est passée de 1.52 eV pour le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pur à 1.36 eV pour le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé Zn à 9%. Ce comportement peut être dû aux distorsions du réseau causé par l'introduction d'ions de zinc dans la matrice du  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  et à la formation de niveaux d'énergie d'impureté (niveaux d'accepteurs) dans la bande interdite. D'autre part le zinc contribue à la création de trous et augmente par son rôle le nombre de porteurs de charge (trous) qui contribuent à la conductivité, sachant que le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  est un semi-conducteur de type p.

### III.6 Détermination de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction des échantillons a été déterminé en utilisant la valeur du gap optique, avec la relation suivante:

$$n^2 = 3/\sqrt{Eg/20} - 2$$

Où :

n est l'indice de réfraction de la couche et Eg le gap optique.

Echantillons %	Gap (eV)	Indice de réfraction (n)
CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> non dopé	1.52	2.98
CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopé 3	1.46	3.02
CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopé 6	1.38	3.07
CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopé 9	1.36	3.08

*Tableau III.4: Les paramètres optiques des films de CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Zn.*

L'indice de réfraction augmente de 1.98 pour le non dopé à 3.082 pour le dopé à 9% Zn. Cela s'explique par la cristallisation et la densification du matériau [6], suggèrent que les atomes de zinc sont situés dans les sites octaédriques du réseau spinelle. De plus, au niveau microscopique, l'augmentation de l'indice de réfraction se réfère à la modification de la polarisabilité des ions et du champ local dans le matériau [7-8].

### III.7 Les mesures électriques I-V

Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué.

L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu : on parle alors de conductivité ( $\sigma$ ) alternatif ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue  $V$  (ou potentiel) et un ampèremètre afin de mesurer le courant  $I$ . La résistivité  $\rho$  a pour expression :

$$\rho = d.R/K \quad (III.4)$$

Avec :  $d$ : Epaisseur du film,  $K = D/2\pi r$  (III.5)

Dans notre cas, nous avons :  $\rho = 2\pi d.r.R / D$  (III.6)

Et nous avons :  $U = R.I$   $R = U/I$ , d'où on a :  $\rho = 0.3.d.R/K$  ( $d$  en cm).

Avec :  $r = 1.675$  mm,  $D = 1.18$  mm,  $d = 250$  nm (Epaisseur du film).

- La conductivité  $\sigma$  est l'inverse de la résistivité  $\rho$  :

$$\sigma = 1/0.3.d.U.I \quad (III.7)$$

\* Calcul de la conductivité  $\sigma$  pour différents taux de dopage en Zn.



**III.8  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé**□ **Le calcul:**

$$I = 2.5 \cdot 10^{-9}$$

$$A \ U = 1 \text{V}$$

$$d = 250 \cdot 10^{-9} \text{ nm}$$

$$\sigma = I / 0.3 \ d \cdot U$$

✓ **A.N:**

$$\sigma = 2.5 \times 10^{-9} / 0.3 \times 200 \times 10^{-9} \times 1$$

$$\sigma = 2.5 / 60 = 0.0416 \ (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$$

$$\sigma = 4.16 \ (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$$

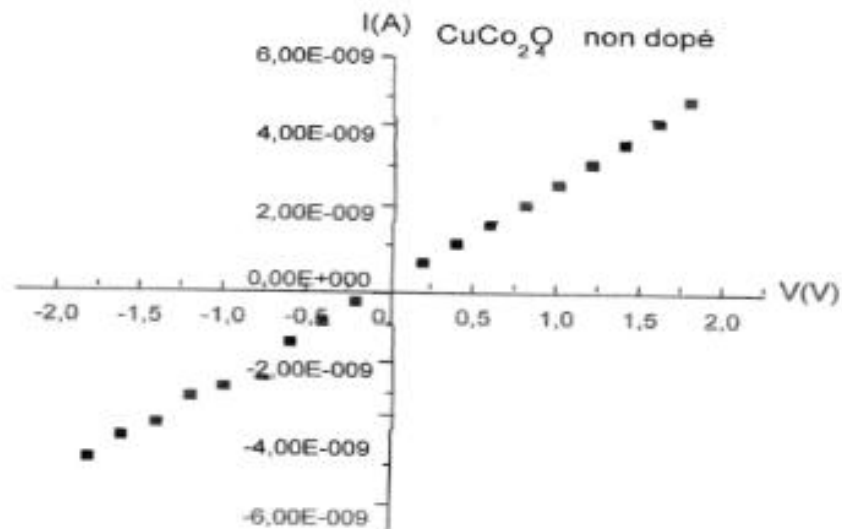


Figure III.14 : Courbe I-V des couches minces  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopé.

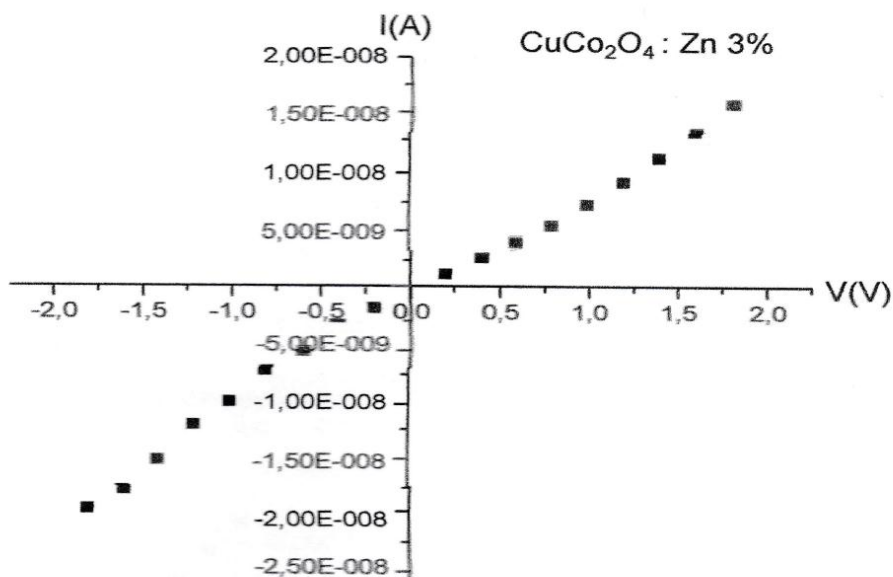
III.9 CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Zn 3%

Figure III.15 : Courbe I-V des couches minces CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Zn 3%.

□ Le calcul:

$$I = 5.5 \cdot 10^{-9}$$

$$U = 1V$$

$$d = 250 \cdot 10^{-9} \text{ nm}$$

✓ A.N:

$$\sigma = I / 0.3 d \cdot U$$

$$\sigma = 5.5 \times 10^{-9} / 0.3 \times 200 \times 10^{-9} \times 1.3$$

$$\sigma = 9.16 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$$

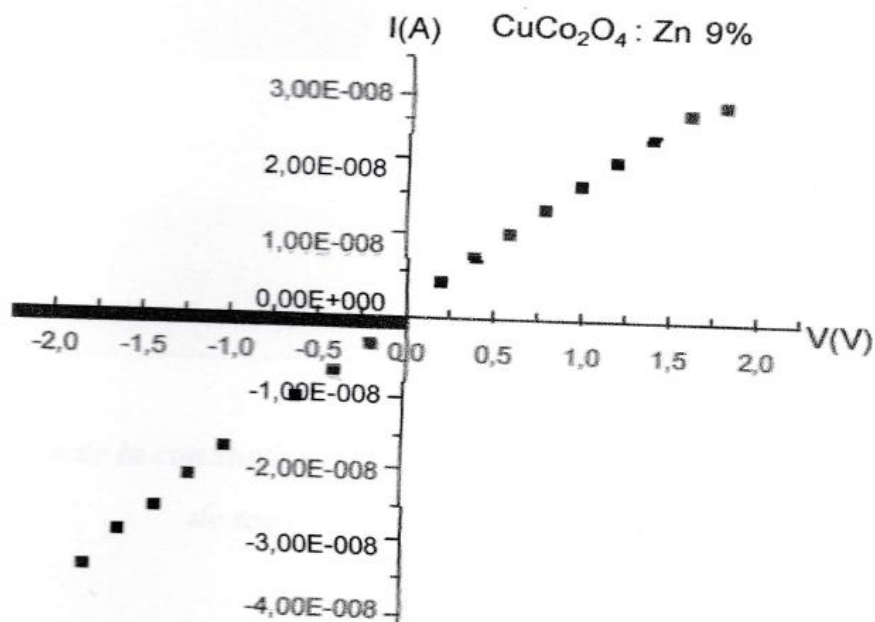
III.10  $\text{CuCo}_2\text{O}_4:\text{Zn}9\%$ 

Figure III.16: Courbe I-V des couches minces  $\text{CuCo}_2\text{O}_4:\text{Zn} 9\%$

➤ Le calcul:

$$I = 1.7 \cdot 10^{-8}$$

$$AU = 1V$$

$$d = 250 \cdot 10^{-9} \text{ nm}$$

✓ A.N :

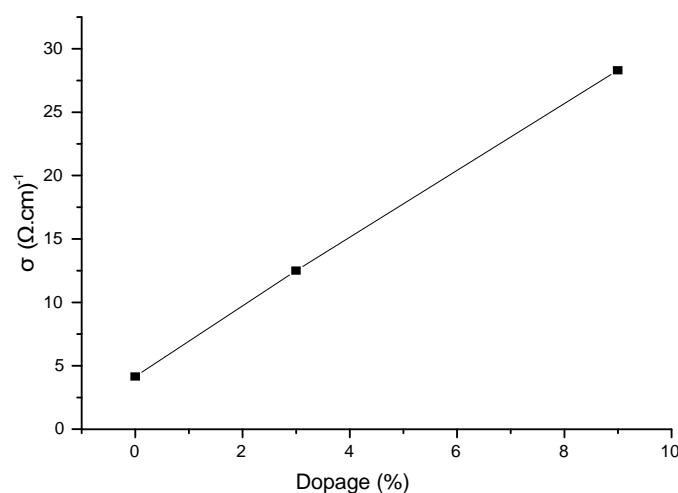
$$\sigma = I / 0.3 d \cdot U$$

$$\sigma = 1.7 \times 10^{-8} / 0.3 \times 200 \times 10^{-9} \times 1$$

$$\sigma = 28.33 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$$

Dopage (%)	Conductivité électrique (fi. cm) <sup>-1</sup>
CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> non dopé	4.16
CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Zn 3	9.16
CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Zn 9	28.3

**Tableau III.3 : Variation de la conductivité électrique des couches minces CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction de taux de dopage en Zn.**



**Figure III.17: Variation de la conductivité  $\sigma$  en fonction du taux de dopage en zinc.**

- La mesure de la pente de la caractéristique courant - tension conduit à la valeur de la résistance à partir de la loi d'ohm [9],  $U = RI$ .

- Les résultats obtenus, mettent en évidence une augmentation régulière de la conductivité électrique des films de CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction du dopage de Zn. Celle-ci atteint sa valeur maximale de 28.3 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> pour un dopage de 9% en Zn. Cette augmentation de la conductivité avec l'augmentation du taux de dopage, est due peut être à l'augmentation du

nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs  $\text{Zn}^{2+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de  $\text{Cu}^{4+}$  [10].

### References Bibliographies

- [1] Pengfa Li, Wang Suna, Jinshuo Qiao, Zhenhua Wang and Kening Sun, Facile synthesis of multiporous  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  microspheres as efficient electrocatalysts for rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries (ICIMM, 2015).
- [2] M Silambarasan, N Padmanathan, P S Ramesh and D Geetha., Spinel  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  Nanoparticles: Facile One-Step Synthesis, Optical, and Electrochemical properties, Mater. Res. Express 3 (2016) 095021.
- [3] Joghee Suresh<sup>1</sup>, Ganeshan Pradheesh, Vincent Alexramani, Mahalingam Sundrarajan and Sun Ig Hong., Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticle using insulin plant (*Costus pictus* D. Don) and investigation of its antimicrobial as well as anticancer activities, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 9 (2018) 015008.
- [4] T. Singh, D.K. Pandya, R. Singh, Synthesis of cadmium oxide doped ZnO nanostructures using electrochemical deposition. J. Alloys Compd. 509, 5095–5098 (2011).
- [5] Li Y, Liu W, Wu M, Yi Z and Zhang J 2007 Oxidation of 2,3,5-trimethylphenol to 2,3,5-trimethylbenzoquinone with aqueous hydrogen peroxide in the presence of spinel  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ . J. Molec. Catalysis A: Chemical 261 73–8.
- [6] Tareen, J. A. K., Malecki, A., Doumerc, J. P., Launay, J. C., Dordor, P., Pouchard, M., & Hagenmuller, P. Growth and electrical properties of pure and Ni-doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  single crystals. *Materials research bulletin*, 19(8), 989-997. (1984).
- [7] 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).
- [8] 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).
- [9] P. GATALDO, thèse de Doctorat, Université de Grenoble (1993).
- [10] M.A. MALATI and W.K. WONG, "Doping for solar energy applications", *Surface technology*, 22 (1984) 305-322.

# *Conclusion Générale*

## Conclusion Générale

---

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

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

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

Ce travail a été consacré à l'effet du dopage par Zn sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ , 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 (UV-Visible et Infrarouge) et l'I-V. Notre étude fait ressortir les résultats suivants : Les diffractogrammes DRX de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ : Zn à 3%, 6% et 9%, montrent des pics de diffraction nets et de forte intensité et les résultats obtenus sont cohérents avec la structure cristalline spinelle de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ . La synthèse de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  via la méthode sol-gel était efficace, donnant du  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  avec de bonnes structures spinelles à une température de calcination de  $700^\circ\text{C}$ .

Les spectres de transmission infrarouge obtenus pour différents dopages en titane présentent des pics d'absorption correspondant à la vibration des liaisons métal- oxygène dans la phase spinelle. Les deux bandes d'absorption situées à  $658$  et  $567\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux absorptions IR par empreinte digitale de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ .

L'analyse des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible ( $T \sim 85\%$



## Conclusion Générale

---

pour le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé 9% et une transmittance de 45% pour l'échantillon non dopé. Le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé Zn à différents taux de dopage montre une diminution de la bande interdite. L'énergie de la bande interdite inférieure est passée de 1.52 eV pour le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  pur à 1.36 eV pour le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé Zn à 9%. Ce comportement peut être dû aux distorsions du réseau causé par l'introduction d'ions de zinc dans la matrice du  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  et à la formation de niveaux d'énergie d'impureté (niveaux d'accepteurs) dans la bande interdite.

Les mesures électriques I-V, montrent que la valeur la conductivité augmente avec le taux de dopage en Zn pour atteindre un maximum de  $28.3 \cdot 10^{-3}$  (fi. cm)<sup>-1</sup> pour l'échantillon à 9%. L'augmentation de ces deux paramètres est due probablement à l'augmentation du nombre de porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs  $\text{Zn}^{2+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de  $\text{Cu}^{4+}$ .

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

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopées et dopées au zinc par voie sol-gel sur des substrats en verre "pyrex" et silicium. Nous avons ensuite effectué des analyses structurales, optiques et électrique, en utilisant les techniques de caractérisations : La DRX, L'UV-Visible, L'Infrarouge et L'I-V. Les poudres de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  non dopée et dopées Zn après cristallisation montrent des pics de diffraction nets et de forte intensité et les résultats obtenus sont cohérents avec la structure cristalline spinelle de  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ . Les spectres de transmission infrarouge obtenus pour différents dopages en zinc présentent des pics d'absorption correspondant à la vibration des liaisons métal-oxygène dans la phase spinelle. L'analyse des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible ( $T \sim 85\%$  pour le  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  dopé 9% et une transmittance de 45% pour l'échantillon non dopé).

Les mesures électriques I-V, montrent que la valeur la conductivité électrique augmente avec le taux de dopage en Zn pour atteindre un maximum de  $28,3 \cdot 10^{-3} (\text{A} \cdot \text{cm})^{-1}$  pour l'échantillon à 9%. L'augmentation de ces deux paramètres est due probablement à l'augmentation du nombre de porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs  $\text{Zn}^{2+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de  $\text{Cu}^{4+}$ .

## Mots clés

Sol-gel, semi-conducteur, Gap Optique  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ , Dip-Coating

## Absract

In this work, we have prepared thin films of undoped and zinc doped  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  by sol-gel route on "pyrex" glass and silicon substrates. We carried out structural analyzes, optical and electrical analyzes, using characterization techniques : DRX, UV-Visible, Infrared and I-V. The undoped and Zn doped  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  powders after crystallization show sharp diffraction peaks and high intensity and the results obtained are consistent with the spinel crystal structure of  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ . The infrared transmission spectra obtained for different zinc dopings show absorption peaks corresponding to the vibration of the metal-oxygen bonds in the spinel phase. Analysis of optical transmission spectra as a function of wavelength shows high transmittance in the visible light range ( $T \sim 85\%$  for 9% doped  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  and 45% transmittance for undoped sample). The electrical I-V measurements show that the electrical conductivity value increases with the Zn doping rate to reach a maximum of  $28,3 \cdot 10^{-3} (\text{A} \cdot \text{cm})^{-1}$  for the sample at 9%. The increase in these two parameters is probably due to the increase in the number of charge carriers (electrons) from the  $\text{Zn}^{2+}$  donor ions incorporated in the substitutional or interstitial locations of the  $\text{Cu}^{4+}$  cations.

## Key words

Sol-gel, Semiconductor, optical gap,  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ , Dip-coating.