



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et de des Sciences de la nature et de la vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique énergétique et énergies renouvelables

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Ouahab Linda - Tabet Cherouk

Le : 01/07/2021

L'étude de l'effet de dopage du chromate sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de Co_3O_4

Jury :

S.Hachani	MCB	Université de Biskra	Président
N.Belhamra	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
S.Benramech	Professeur	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020/2021



Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes parents...

A mes frères et sœurs pour leurs encouragements ...

A mes amis ...

A mon mari qui m'ont toujours encouragé ...



Remerciements :

Je remercie "Allah" que m'a aidé à achever cette mémoire.

Je remercie mon encadreur Dr "Belhamra Nadjette" Pour son aide et pour m'avoir dirigé durant ce travail.

Je voudrais associer mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

A tous un grand merci

Cherouk-Linda

Sommaire

Sommaire

Table des matières	
Introduction générale.....	2
Chapitre I	
I.1.Introduction	4
I.2. Les oxydes métalliques.....	4
I.2.1. Les deux types d'oxyde métallique	4
I.2.1.1. oxydes métalliques types n et de types p.....	4
I.2.1.2. oxydes métalliques simples et complexes	5
I.2.2. Propriétés des nanoparticules des oxydes métalliques	5
I.2.3. Application des oxydes métalliques	5
I.2.4. Les oxydes des métaux de transition (OMT).....	6
I.2.4.1. Propriétés optoélectroniques des OMT	7
I.2.4.2. Propriétés magnétiques	7
I.3.L'oxyde de Cobalt Co_3O_4	8
I.3.1. Structure spinelle	8
I.3.2. Propriétés de Co_3O_4	9
I.3.2.1. Propriétés magnétiques.....	9
I.3.3. Les applications de Co_3O_4	10
I.3.4.Dépôt de Co_3O_4 dopé et non dopé.....	11
I.4. Le chrome	11
I.4. Propriétés du chrome	12
Chapitre II	
II.1. Introduction	14
II.2. Définition d'une couche mince	14
II.3. Méthodes d'élaboration des couches minces	14
II.4. Choix de la technique	15
II.4.1. La méthode de spray pyrolyse.....	15
II.5. Méthodes de caractérisations de couches minces de Co_3O_4	17
II.5.1.1.Principe de la technique "DRX"	17
II.5.1.2.Appareillage utilisé dans la diffraction	18
II.5.2.Caractérisations optiques.....	19
II.5.2.1.Principe d'absorption ultraviolette-visible.....	20
II.5.3.Caractérisations électriques (quatre pointes).....	22

Sommaire

Chapitre III

III.1. Introduction.....	25
III.2.Procédure expérimentale.....	25
III.2.1.Montage utilisé.....	25
III.2.2.Conditions expérimentales.....	26
III.2.3.Choix des substrats	26
III.2.4. Nettoyage des substrats.....	26
III.2.5. Préparation des solutions	27
III.3. Résultats et discussions.....	28
III.3.1. Propriétés structurales.....	28
III.3.1.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites	30
III.3.1.3.Détermination de la déformation (ϵ).....	32
III.3.1.4. La densité de dislocations (δ).....	33
III.3.2.propriétés optiques	34
III.3.3.Les propriétés électriques	40
Conclusion générale.....	44
Références	46

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : liste des principaux oxydes métalliques	5
Tableau I.2 : Propriétés du chrome.....	12

Chapitre III

Tableau III.1 : tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour les paramètres de maille (a).....	29
Tableau III. 2 : JCPDS N° de carte (98-00-9362) de cobalt.....	30
Tableau III. 3 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour de la taille des cristallites (D).....	31
Tableau III.4 : variation des déformations des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage de chromate.....	32
Tableau III.5 : variation des dislocations des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction.....	33
Tableau III.6 : tableau récapitulatif des résultats pour la transmittance max.....	35
Tableau III.7 : tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie de gap.....	38
Tableau III.8 : tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie d'Urbach. ...	40
Tableau III.9 : tableau récapitulatif des résultats pour la tention (v).....	41
Tableau III.10 : les valeurs des propriétés électriques pour chaque dopage.....	41

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.....	7
Figure I.2 : Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT.....	7
Figure I.3. Maille cristalline de l'oxyde de cobalt (II, III).....	8
Figure I.4: Représentation schématique de la structure de bande électronique de Co_3O_4	10

Chapitre II :

Figure II.1. Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches minces.....	15
Figure II.2.Schéma de principe du dispositif de déposition de couches minces par la technique de Spray.....	16
Figure II.3. Principe de la diffraction des rayons X.....	18
Figure II. 4 : Diffractomètre de type Rigaku_Minifieu600.....	18
Figure II.5 : Spectromètre utilisé dans ce travail UV-Visible Lambda25.....	20
Figure II.6 Le principe de fonctionnement des UV-visible.....	21
Figure II. 7 : Détermination du gap d'énergie E_g par l'extrapolation linéaire à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du spectre $h\nu$ pour un film de Co_3O_4	21
Figure II.8 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	22
Figure II. 9 : Schéma d'un dispositif quatre pointes.....	23

Chapitre III :

Figure III.1 : montage expérimental du système de spray pneumatique.....	25
Figure III.2 : Substrats en verre et stylo à pointe en diamant.	26
Figure III.3 : Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de cobalt pour différents pourcentages de Cr.....	27
Figure III.4 la variation de la taille de grains de la couche mince de l'oxyde de cobalt en.....	31
Figure III.5 : la taille de grains et les déformations en fonction des pourcentages du Cr.....	33
Figure III.6 : la taille de grains et dislocation en fonction les pourcentages du dopage de chromate.....	34
Figure III.7 : spectres de transmittance optique d'oxyde de cobalt (dopé par Cr) et (non.....	34
Figure III.8 : la transmittance max en fonction de la concentration de dopage du Cr.....	35
Figure III.9 : variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour déterminer le gap d'énergie des couches minces d'oxyde de cobalt (dopé par Cr 1%.2%.3%.4%) et (non dopé0%).....	37
Figure III.10: variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour déterminer l'énergie d'Urbach (E_u) des couches minces d'oxyde de cobalt dopé par Cr(0%.1%.2%.3%.4%).....	39

Liste des figures

Figure III.11 : (a) et (b)40
(a) : La relation entre E_{g1} et E_{u1} est variable en fonction de concentration du dopant Cr (%).
(b) : La relation entre E_{g2} et E_{u2} est variable en fonction de concentration du dopant Cr(%)
Figure III.12 : la variation de la conductivité électrique d'oxyde de cobalt en fonction des pourcentages du dopage de Cr.....42

Introduction générale

Introduction générale

Les Oxydes de métaux de transition (OMT) représentent une classe très intéressante de matériaux semi-conducteurs, largement connus, pour leurs applications technologiques importantes, en particulier, dans le domaine électronique. Il possède des propriétés remarquables allant de la supraconductivité à l'énergie ferroélectrique. Cette famille regroupe de nombreux matériaux que l'on peut classer en deux catégories, les oxydes de type N et les oxydes de type P [1].

Le Co_3O_4 a été l'objet de très nombreux travaux de recherches ces dernières années. L'oxyde de cobalt cristallisant dans la structure de type spinelle, c'est un semi-conducteur de type p avec une forte absorbance dans le domaine UV-VIS et une bonne conductivité électrique, il est considéré comme le matériau semi-conducteur le plus prometteur pour des applications technologiques diverses comme stockage d'énergie, catalyseurs hétérogène, anodes dans des batteries rechargeables Li-ion, absorbeur d'énergie solaire [2.3].

De nombreuses méthodes de synthèses sont reportées pour préparer l'oxyde de cobalt Co_3O_4 la pyrolyse de spray, la voie sol-gel, par CVD ... Pour notre travail, le choix s'est porté sur la technique spray pneumatique.

L'objectif de notre étude porte sur l'étude de l'effet du dopage du chromate Cr sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de Co_3O_4 par spray pneumatique.

Ce mémoire de master est organisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux oxydes des métaux de transition (OMT), les propriétés de l'oxyde de cobalt et ses applications et les propriétés de chromate.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes de dépôt et les différentes techniques de caractérisations de couche mince telle que la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-Visible et la technique des quatre pointes.

Le troisième chapitre rassemble les résultats obtenus et leur discussion.

En fin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus

Chapitre I :

Etude bibliographique

I.1.Introduction

Les matériaux structurés spinelle les plus intéressants dans le domaine magnétique et électrique habituellement comprennent le fer, le manganèse et le cobalt, car ces éléments peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes importants. Dans ce chapitre, l'objectif recherché est d'identifier les oxydes de métaux de transition et nous présentons un rappel sur quelques propriétés et applications de ses oxydes, parmi lesquelles l'oxyde de cobalt, qui sera étudié, et nous aborderons sa structure, ses propriétés et certaines de ses applications.

I.2. Les oxydes métalliques

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène (M_1xM_2yOz), où M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles.

Exemples :

- Oxyde d'Aluminium : Al_2O_3 , alumine.
- Oxydes de Cuivre : CuO , oxyde de cuivre II.
- Oxydes de Fer : Fe_2O_3 , oxyde de Fer III.
- Oxyde d'étain : SnO_2 , dioxyde d'étain.
- Titanate de baryum : $BaTiO_3$.

Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par Électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient sont simples ou complexes.

I.2.1. Les deux types d'oxyde métallique

I.2.1.1. oxydes métalliques types n et de types p

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau 1). La première concerne les types P (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température [4,5].

La seconde famille regroupe les types N (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption.

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO_2	NiO
WO_3	PdO
ZnO	La_2O_3
TiO_2	TeO_2
In_2O_3	Ag_2O
Ta_2O_5	BaTiO_3

Tableau II.1 : liste des principaux oxydes métalliques.

I.2.1.2. oxydes métalliques simples et complexes

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : SnO_2 , TiO_2 , SiO_2 , et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO_3 , CaTiO_3 , Mg_2SiO_4 ,....

I.2.2. Propriétés des nanoparticules des oxydes métalliques

La plupart des oxydes métalliques auxquels nous nous intéressons dans l'équipe (SnO_2 , TiO_2 , ZnO,...) sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité est dépendante de la nature du gaz environnant. Cette propriété trouve son origine dans des phénomènes d'adsorption- désorption à la surface des grains d'oxydes. Ces phénomènes sont généralement accompagnés de transferts électroniques entre la molécule adsorbée et le matériau semi-conducteur, modifiant sa conductivité.

Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO , hydrocarbures, H_2 , vapeurs d'alcool...), va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant (NO_2O_3) se traduira par un comportement inverse. Les phénomènes sont réversibles et peuvent donc être exploités pour la détection de gaz. Le seuil de détection ainsi que la rapidité et de la reproductibilité de la réponse sont étroitement dépendants du matériau utilisé et tout particulièrement de sa composition, de sa morphologie qui doit être contrôlée à l'échelle nanométrique et de son état de surface.

I.2.3. Application des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie, notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie Dans cette dernière, les oxydes métalliques nano structures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont

participés à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrions jamais être en mesure de citer tous ces systèmes.

Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico- chimiques bien déterminées. Pour l'obtention des propriétés nano structurales plusieurs paramètres doivent être maîtrisés comme la taille, la forme la composition et le degré d'agglomération des nano particules lesquels peuvent prendre différentes formes.

Lorsqu'ils sont obtenus sous forme finement divisée, les cristallites d'oxydes doivent en Particulier présenter les caractéristiques suivantes :

- Une composition chimique bien définie.
- Une taille homogène.
- Une morphologie adaptée aux applications.

Les oxydes métalliques nanostructures comme tous les nanomatériaux se constitués de nano objets qui peuvent se présenter sous différentes configuration : monolithes, poudres, particules, fibres ou tubes, couches minces ou de constituants structurels.

I.2.4. Les oxydes des métaux de transition (OMT)

Les oxydes contenant des oxydes métalliques de transition présentent des propriétés remarquables allant de la supraconductivité à la ferroélectricité, ce qui engendre des travaux de recherche intensifs. Certains de ces oxydes ont déjà été largement étudiés ces dernières décennies pour diverses applications (conversion photo-thermique, pigments pour peintures utilisées dans l'aéronautique et l'espace, la thermolyse, les résistances thermiques de type NTC, les verres-céramiques, les capacités à fortes charges, la catalyse...). De plus, ces oxydes, à base de métaux de transition en abondance naturelle, sont, pour la plupart, inertes chimiquement et sans effet néfaste pour l'Environnement [6].

Les oxydes de métaux de transition cristallisant dans la structure de type spinelle.

Dans les oxydes de structure spinelle les anions O_2 -forment un réseau cubique à Face centrées, définissant les sites tétraédrique et octaédriques, les sites tétraédriques (Td) de symétrie $43m$ sont occupés totalement par les cations A et les sites octaédriques (Oh) de symétrie $3m$ par les cations B.

La structure spinelle qui est de symétrie cubique appartient au groupe d'espace $Fd3m$ (N°227 dans les tables internationales), la maille élémentaire contient 32 ions O_2^- formant 64 sites Td et 32 sites Oh seuls 8 sites Td et 16 Oh sont occupés [7].

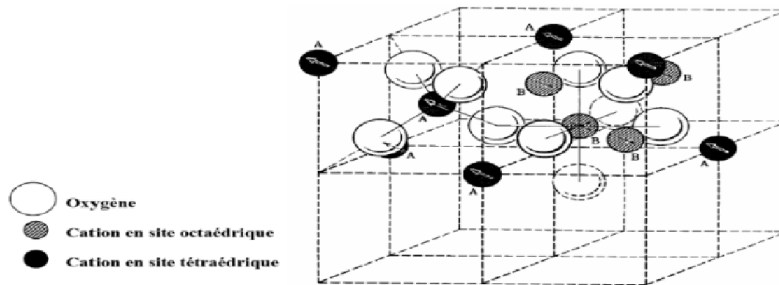


Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.

1.2.4.1. Propriétés optoélectroniques des OMT

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle, comme la plupart des oxydes de métaux de transition (OMT), sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales $2p^6$) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation d vides. Suivant la valeur de la bande interdite (différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction appelée *gap*), l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur plus ou moins affirmé [6].

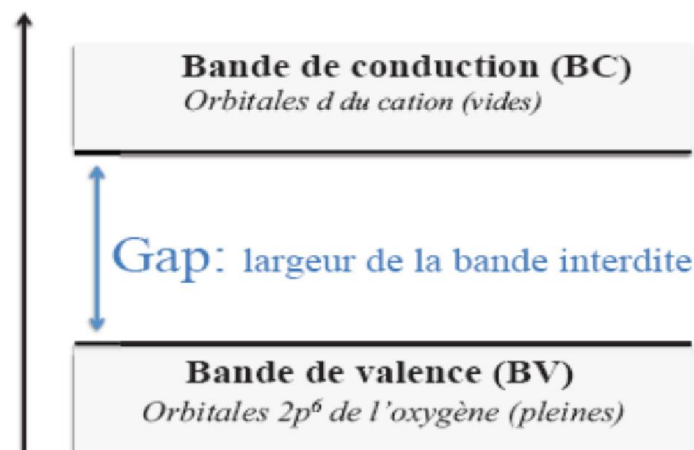


Figure I.2 : Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT [6].

1.2.4.2. Propriétés magnétiques

Dans les spinelles, le ferrimagnétisme peut être observé en dessous d'une

Température critique si les sites Td et Oh sont occupés par des cations métalliques

Possédant un moment magnétique. Les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent du type de cation et de leur répartition parmi les sites. Le ferrimagnétisme dans les ferrites, a été largement abordé dans les études de Néel [8].

Dans le cadre de la théorie développée par L. Néel [8], le ferrimagnétisme des spinelles est essentiellement dû à des interactions spin-spin entre les ions métalliques des sites Oh et les ions des sites Td (interactions AB). Les interactions AA ou BB sont négligeables par rapport aux interactions AB, Ainsi à 0 K, les moments des cations dans les sites A et B sont antiparallèles.

I.3.L'oxyde de Cobalt Co_3O_4

L'oxyde de cobalt (II, III) est un composé chimique de formule Co_3O_4 . Il s'agit d'un solide noir, cristallisé dans le groupe du spinelle. On l'obtient par chauffage de l'oxyde de cobalt(II) CoO à l'air libre à $400\text{ }^\circ\text{C} - 500\text{ }^\circ\text{C}$:

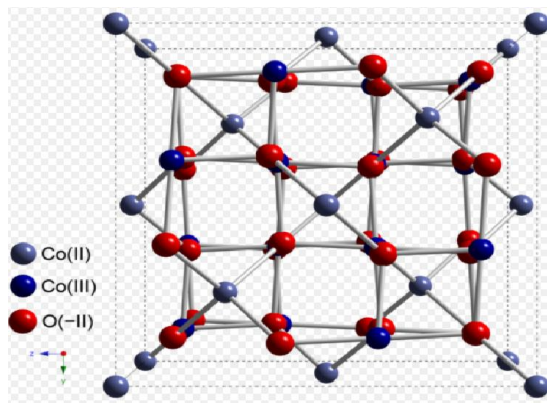
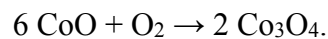


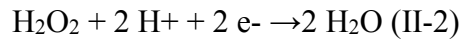
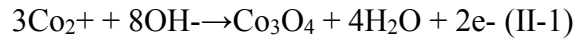
Figure I.3. Maille cristalline de l'oxyde de cobalt (II, III)

I.3.1. Structure spinelle

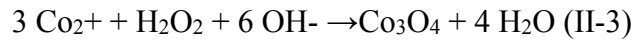
L'oxyde de cobalt (II, III) est un composé à valence mixte contenant des ions cobalt divalents et trivalents, dont une formule plus exacte serait $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$. Il appartient au groupe du spinelle cubique inverse, de groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ et de paramètre cristallin $a = 809\text{ pm}$, avec 8 moles par maille. Les anions d'oxygène O^- sont distribués selon un empilement compact cubique à faces centrées tandis que les cations de cobalt Co^{2+} occupent les sites tétraédriques et les cations de cobalt Co^{3+} occupent la moitié des sites octaédriques.

La formation de Co_3O_4 stœchiométrique peut être décrite selon les deux réactions chimiques suivantes :

Chapitre I : Etude bibliographique



Celles-ci conduisent ensuite à l'équation bilan :



I.3.2. Propriétés de Co_3O_4

I.3.2.1. Propriétés magnétiques

A température ambiante, le comportement de Co_3O_4 est de type paramagnétique classique. En revanche, en dessous d'une température d'ordre (Néel) égale à $T_N = 40^\circ\text{K}$, elle présente un caractère antiferromagnétique, principalement dû au léger couplage entre les ions voisin Co^{2+} . Par contre, il n'y aura aucune interaction antiferromagnétique entre l'état tétraédrique (Co^{2+}) et octaédrique (Co^{3+}) [9]. Les propriétés magnétiques de Co_3O_4 sont dues au moment magnétique du cation Co^{2+} dont la valeur est telle que $\mu_{\text{Co}^{2+}} = 3,26 \mu_B$ les cations Co^{2+} se trouvent donc dans une configuration haut spin en environnement tétraédrique [10].

I.3.2.2. Propriétés électriques

Les propriétés de conduction électrique dans Co_3O_4 , comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de hopping ou saut de petits polirons. Co_3O_4 est isolant à température ambiante. Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de $5.1 \cdot 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})$, ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous stœchiométrie oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de Co^{3+} en Co^{2+} en site octaédrique pour retrouver l'électro neutralité du composé, une conduction par hopping est alors possible. Co_3O_4 est généralement un semi-conducteur de type P à l'ambiante. Suivant le mode d'élaboration (film ou céramique), la conductivité électrique peut varier. Des valeurs de conductivité sur films minces jusqu'à quatre fois supérieures à celle observée sous forme de céramiques ont pu être observées [11].

I.3.2.3. Propriétés optoélectroniques

Dans l'oxyde de cobalt, la bande de valence a un fort caractère d' O^{2-} (2p), tandis que la contribution principale à la bande de conduction provient de l'orbitale Co^{2+} 3d. Par conséquent, les états p d'ion O^{2-} sont situés à proximité des états d des ions Co^{3+} et, par

conséquent, les électrons de p peuvent éventuellement subir une transition p (O²⁻) eg(Co³⁺). Ce pic se dégénère et donne généralement un doublet correspondant à p (O²⁻) eg(Co³⁺) et p (O²⁻) t_{2g}(Co²⁺), appelés transitions d'énergie de la bande interdite (E_{g1} et E_{g2}). Habituellement, les valeurs de bande interdite des films de Co₃O₄ sont supérieures à celles de Co₃O₄ en volume.

L'augmentation de la bande interdite des nanoparticules de Co₃O₄ peut être attribuée aux effets de confinement quantique. Une des raisons du décalage vers bleu shift de la bande interdite d'énergie peut être due au fait que, si la taille d'un semi-conducteur est suffisamment petite, les interactions électron-trou avec l'interface deviennent fortes. Cela peut entraîner un confinement des porteurs et ainsi le fossé énergétique devient plus grand que le volume [12].

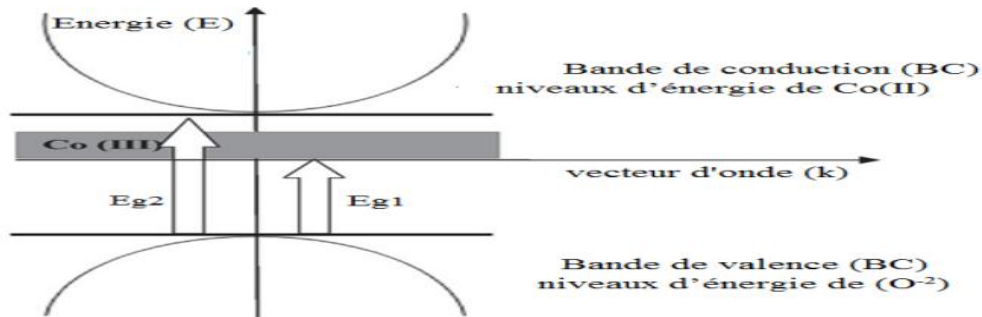


Figure I.4 : Représentation schématique de la structure de bande électronique de Co₃O₄ [12].

I.3.3. Les applications de Co₃O₄

L'oxyde de cobalt (II, III) est un intermédiaire important dans la production de cobalt métallique. On l'obtient par grillage et lixiviation de différents minerais de cobalt, essentiellement des sulfures et des arséniures ; il est réduit en cobalt élémentaire à l'aide de carbone ou par procédé aluminothermique. Il peut être utilisé comme catalyseur pour l'oxydation de l'ammoniac NH₃ en acide nitrique HNO₃, ce qui revient bien moins cher que les alliages de platine utilisés habituellement. L'inconvénient est la sélectivité plus faible des catalyseurs à base d'oxyde de cobalt (II, III).

Comme d'autres composés du cobalt, c'est également un pigment bleu utilisé pour la coloration des céramiques.

I.3.4. Dépôt de Co₃O₄ dopé et non dopé

D'après Greiner et al [13], l'oxyde de Cobalt (II, III) Co₃O₄ possède un travail de sortie proche de celui du NiO (proche de -6eV). De plus ce matériau présente de bonnes propriétés électriques avec une conductivité de l'ordre de 10⁻³ à 1 S.m⁻¹ en fonction des méthodes de dépôt [14,15], ainsi qu'une mobilité de trous de l'ordre de 10⁻¹ cm².V⁻¹.s⁻¹ à température ambiante [15].

Cependant, malgré ses atouts, l'oxyde de cobalt possède un certain nombre de désavantages. En particulier sa bande interdite est inférieure à 2eV avec une bande de conduction basse, ce qui peut représenter un frein au blocage des électrons [13,15]. Une faible bande interdite signifie aussi que le matériau est absorbant dans le visible et le proche.

L. Abdelhak et al [16] ont synthétisé des couches minces d'oxyde de cobalt (Co₃O₄) dopées au métal de transition (Ni, Mn et Cu) en utilisant une technique de sol gel afin d'étudier leurs propriétés structurales, optiques et électriques. L'introduction de l'ion (Tm dans le Co₃O₄ induit une diminution de la transmission optique des échantillons.

Ils ont trouvé que les valeurs des énergies de bande interdite diminuaient avec le dopage par un métal de transition (Ni, Mn et Cu).

I.4. Le chrome

Le chrome est un métal dur, fut découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas-Louis Vauquelin [17]. Il est parmi les métaux lourds le plus employés dans l'industrie à cause de la dureté, de la résistance à la corrosion et de la solidité qui le caractérisent. Les principales sources de pollution par le chrome sont l'extraction de minerai, fabrication de colorants et de pigments, tannage du cuir, industrie textile [18,19].

Le chrome est un métal toxique. Il peut nuire à l'humanité même à une très faible concentration en raison de sa cancérogénicité et de sa tératogénicité. En milieu naturel ses principales formes sont le Cr(III) et (4r) [20].

Le sol étant le plus touché avec 900 tonnes de chrome rejetées par an. Les eaux de surface récupèrent environ 140 tonnes par an et l'atmosphère avec 30 tonnes par an [21].

I.4. Propriétés du chrome

Symbole	Cr
Masse atomique	51,996u.m.a
Masse volumique	7,140 g/m ³
Masse volumique	24
Couleur	gris acier-argenté
Groupe	6
Période	4
Bloc	D
État ordinaire	Solide
Température de fusion	Solide
Volume molaire	7,23×10 ⁻⁶ m ³ mol ⁻¹
Rayon de covalence	1,39 ± 0,05 Å

Tableau I.2 : Propriétés du chrome

Chapitre II
Méthodes de dépôt et
Techniques de
caractérisation

II.1.

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les différentes méthodes de dépôt des couches minces en général (méthodes physiques et chimiques) et la technique de spray pneumatique en particulier pour déposer des couches minces de Co_3O_4 non dopé et dopé. Ainsi que les techniques de caractérisations utilisées pour étudier leurs propriétés structurales (diffraction de rayon X), de caractérisation optique (spectroscopie UV-Vis) et électrique (technique des quatre pointes).

II.2. Définition d'une couche mince

La couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau, elle a une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres à quelque micromètre. La couche mince, quel que soit le procédé employé pour sa fabrication est toujours solidaire d'un support pouvant être de nature amorphe comme le verre ou de nature monolithique comme le silicium ou autre. Plusieurs facteurs affectent les propriétés physiques des couches minces. En premier lieu, la très faible épaisseur de la couche ce qui perturbe ces caractéristiques [22]. Le second facteur est le support lié à la couche car une couche mince de même matériau d'une même épaisseur a des propriétés différentes en fonction de ce qui est déposé. Le dernier facteur est la contamination de la couche qui résulte des particules de gaz entourant la couche mince. Ce dernier facteur peut être surmonté en soumettant la couche au traitement post-déposition ce qui éliminerait tous les gaz ce qui apporterait des propriétés insignifiantes [22].

II.3. Méthodes d'élaboration des couches minces

Il existe de nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en général classées en deux grandes familles : méthodes physiques et méthodes chimiques.

Les méthodes chimiques se scindent en deux avec les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur. Pour les méthodes physiques, on retrouve les techniques de dépôts classiques comme la pulvérisation sous toutes ses formes, l'évaporation, l'ablation laser [23].

La figure II.1 résumé le classement de toutes ces méthodes :

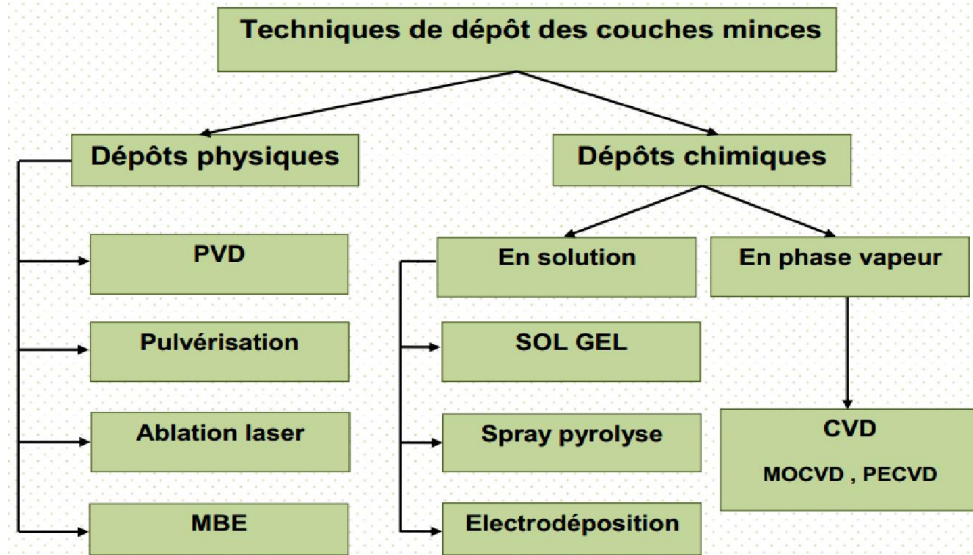


Figure II.1. Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches minces [23]

II.4. Choix de la technique

De nombreuses méthodes de synthèses sont reportées pour préparer l'oxyde de cobalt Co_3O_4 sous forme de nanoparticules : le broyage mécanique [24], la pyrolyse de spray [25], la précipitation en solution oxydante [26,27], la voie sol-gel [28], les synthèses hydrothermales [29-31] et supercritiques [32], la décomposition thermique de précurseurs organiques/inorganiques [33,34] et les méthodes avec "templates" [35-37]. Pour notre travail, le choix s'est porté sur le technique spray pneumatique.

II.4.1. La méthode de spray pyrolyse

Le spray pyrolyse consiste en la pulvérisation d'une solution ionique, qui contient les éléments du matériau à déposer sur un substrat porté à une température appropriée. La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche. Il s'agit de sprayeur des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre les composés). Ainsi le solvant s'évapore et les autres éléments réagissent pour former le composé final (d'où le nom pyrolyse : "pyrole" pour chaleur) [38]. Cette expérience peut être effectuée sous une atmosphère normale [39], comme elle peut être réalisée dans une chambre de réaction sous un vide d'ordre de 50 Torr [40]. Plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse (On note que l'atomiseur est un bec de faible rayon ou un appareil professionnel qui permet la

pulvérisation de fines gouttelettes et les distribuées dans l'air), on cite par exemples

•Pneumatique :

Dans ce mode d'atomisation, la pulvérisation du précurseur de la solution en fines gouttelettes est provoquée par l'effet d'un gaz porteur (l'air comprimé). Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important [41,42]. La distribution et la taille des gouttelettes, sont un peu plus important comparé à celle obtenue avec une génération ultrasonique. Par contre, les tailles des gouttes dans ce mode ne sont pas homogènes contrairement obtenues par le processus ultrasonique

C'est la méthode que nous avons utilisé pour déposer nos couches.

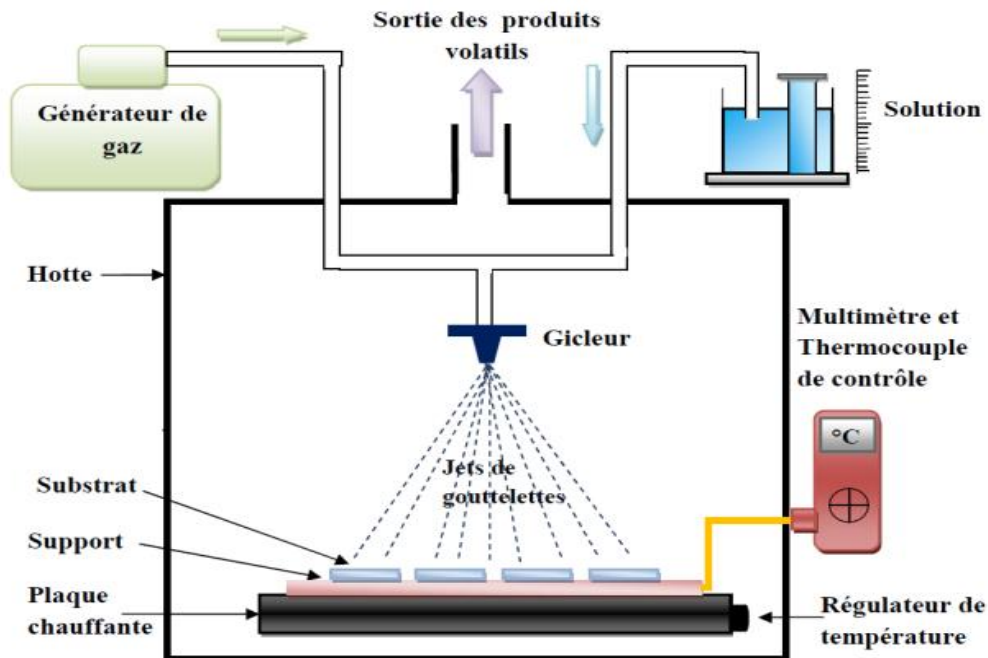


Figure II.2. Schéma de principe du dispositif de dépôt de couches minces par la technique de Spray [43].

Cette méthode présente de nombreux avantages [44, 45,46] :

- ✓ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- ✓ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.
- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✓ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ✓ La composition durant le dépôt peut être contrôlée comme il est possible de réaliser des couches d'épaisseurs et de compositions uniformes.

- ✓ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ✓ Les couches minces préparées par cette technique sont de haute et bonne qualité.
- ✓ Une excellente adhérence.
- ✓ C'est une technique très peu coûteuse et économique.
- ✓ Elle est industrialisable.
- ✓ On peut effectuer des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.

II.5. Méthodes de caractérisations de couches minces de Co₃O₄

II.5.1. Diffractomètre de rayon X (DRX)

L'analyse non destructive des échantillons cristallisés par diffraction des RX est une méthode de choix pour identifier des structures connues ou parfois nouvelles pour l'activité catalytique. Lorsque les agents actifs se présentent sous forme de composés définis amorphes ou mal cristallisés, leur identification devient très difficile et nécessite pour être déterminée l'intervention de plusieurs méthodes générales.

II.5.1.1.Principe de la technique "DRX"

La structure cristalline des couches a été analysée par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode, applicable principalement aux matériaux cristallisés (en poudres, monocristallins ou poly cristallins), a pour but de préciser la structure des matériaux, de mesurer les paramètres de maille, la taille des cristallites, et la statistique d'orientation des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte du réseau. Un matériau poly cristallin est composé d'une multitude de grains (domaines cristallisés considérés comme des monocristaux), eux-mêmes constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leur distance inter réticulaire dhkl. Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X par le biais de la loi de Bragg :

(Figure II.3)[23]

$$2dhkl \sin\theta = n\lambda \dots \dots (II.1)$$

Avec :

dhkl: Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

θ: Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié. Également appelé demi-angle de déviation en géométrie dite θ-2θ ou diffraction symétrique).

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X. du même ordre de grandeur que les distances sondées

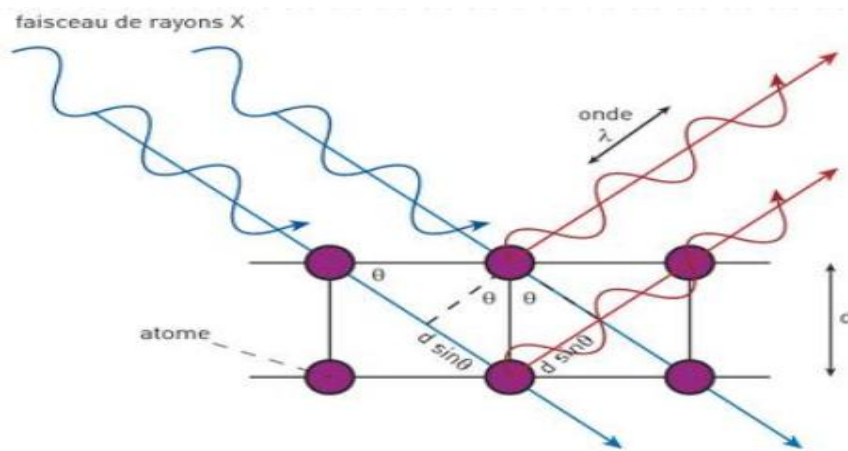


Figure II.3. Principe de la diffraction des rayons X [23]

II.5.1.2.Appareillage utilisé dans la diffraction



Figure II. 4 : Diffractomètre de type Rigaku_Miniflex600.

❖ Détermination des paramètres de maille

La position des pics DRX est reliée aux paramètres de maille de la phase cristalline. Il est possible de calculer ces paramètres, à partir de cette relation

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \dots\dots\dots (II.2)$$

d (hkl) : distance inter réticulaire et hkl sont les indices de Miller.

❖ **Détermination de la taille des cristallites**

A partir d'une raie de diffraction, on peut remonter à la taille des cristallites. Cette dernière est calculée à partir de la relation de Scherrer basée sur l'élargissement du pic de diffraction :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots (II.3)$$

Ou :

D : la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan (hkl).

θ est l'angle de Bragg ;

β est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic en radians

❖ **Détermination de la densité des défauts linéaires (dislocation)**

Les microdéformations ou dislocation présentes dans les cristallites peuvent être de dues. La densité de ces microdéformations est donné par :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots\dots (II.4)$$

D : la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan (hkl).

II.5.2. Caractérisations optiques

La technique de spectrophotométrie UV-Visible est basé sur la propriété de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optique du matériau tel que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. Les spectres de transmittance optique des couches investis dans le cadre de notre travail ont été réalisés à température ambiante par un spectrophotomètre UV-Visible UV 3101 PC type Shimizu, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 nm à 800 nm. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure (Figure II.5) [23].



Figure II.5 : Spectromètre utilisé dans ce travail UV-Visible Lambda25 [23]

II.5.2.1.Principe d'absorption ultraviolette-visible

Les molécules contenant des électrons π ou des électrons non liés (n électrons) peuvent absorber l'énergie sous forme de lumière ultraviolette ou visible pour exciter ces électrons vers des orbitales moléculaires anti-adhérentes supérieures [47].

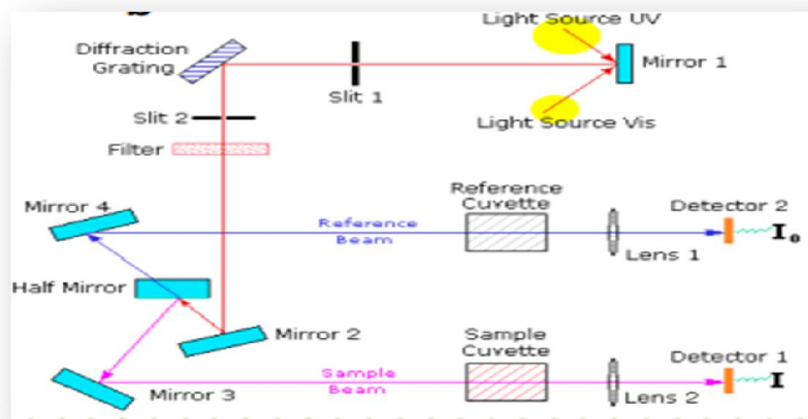


Figure II.6 Le principe de fonctionnement des UV-visible [23].

❖ Détermination de la valeur de la bande interdite

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. L'absorption fondamentale correspond à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et ce seuil brutal de l'absorption peut être utilisé pour déterminer la valeur de la bande interdite (*gap*).

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, pour un grand nombre de

semi-conducteurs, nous pouvons déterminer l'énergie de gap optique à partir de la relation de Bardeen, qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie de la lumière incidente ($h\nu$) par [48] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots \dots (II.5)$$

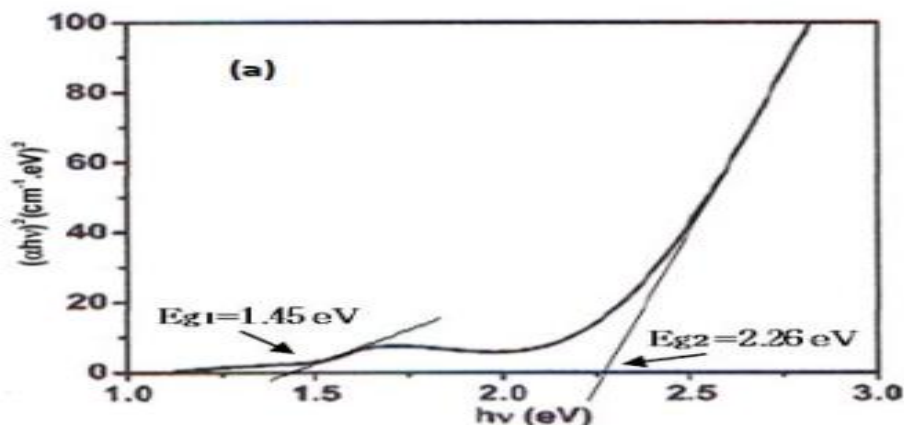


Figure II. 7: Détermination du gap d'énergie E_g par l'extrapolation linéaire à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du spectre $h\nu$ pour un film de Co_3O_4 .

La méthode permettant son extraction consiste dans un premier temps à calculer le coefficient d'absorption α , en cm^{-1} . Pour un semi-conducteur à transition directe, la méthode consiste ensuite à tracer la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ où $h\nu$ est l'énergie des photons en eV. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses (énergies) donne la valeur de la bande interdite.

❖ Détermination de la valeur d'énergie d'Urbach

Le spray pneumatique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes qui arrivent sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons CoO . Dans ce cas, les bords de bandes délimités par E_v et E_c du réseau cristallin seront étendus. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence (B_v) et de conduction (B_c). Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (Figure II.7). Par ailleurs, la largeur de queue appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre [49].

Le coefficient d'absorption (α) peut être déterminé à partir des spectres de réflexion et de transmission en incidence normale suivant la relation suivante :

$$\alpha = \alpha_0 \exp (hv/ E_u) \dots (II.6)$$

Où : α_0 : Constant.

E_u : Energie d'Urbach (eV).

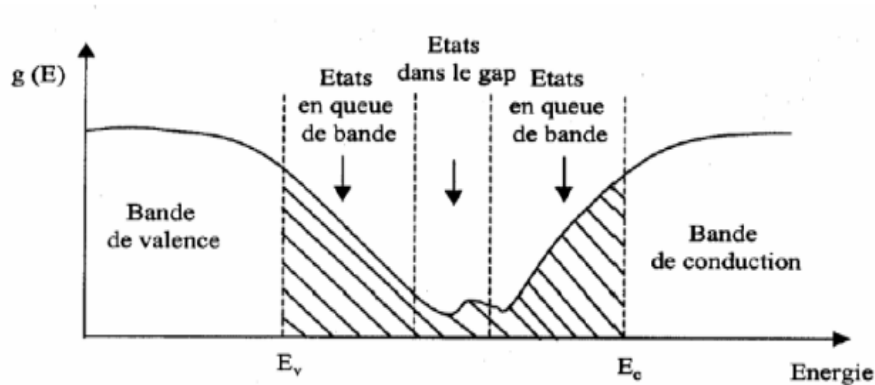


Figure II.8 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [49].

II.5.3. Caractérisations électriques (quatre points)

Pour connaître directement la résistance surfacique R_{sh} , nous avons employé un dispositif quatre points, modèle JIPELEC SRM 200. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, figure (II.9). Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, i.e. $\ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées

comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{e} \dots (II.7)$$

Où : ρ : la résistivité de la couche.
 e : l'épaisseur.

Le rapport caractérisant la couche se note R_{sh} et s'exprime en $\Omega/\text{carrée}$. A un coefficient K prêt, R_{sh} est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut. D'après

les considérations précédentes, nous avons la formule pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur [50] :

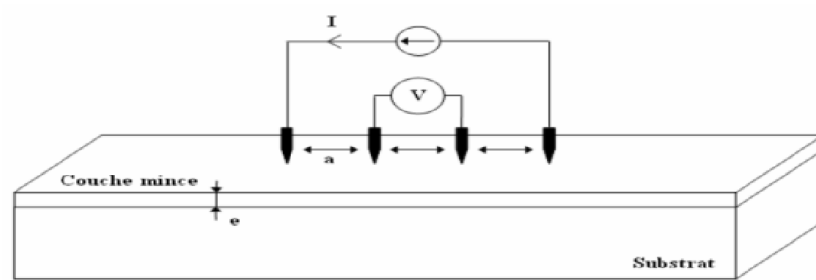


Figure II. 9 : Schéma d'un dispositif quatre pointes [51]

Chapitre III :
Procédures
Expérimentales
&
résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, dans un premier temps, nous présentons la procédure utilisée pour la préparation des dépôts ainsi les conditions de travail. Alors, dans deuxième temps, nous présenterons l'effet de dopage de Cr sur les films minces de Co_3O_4 et leurs discussions. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques : La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure et la spectrophotométrie UV- VIS pour la caractérisation optique et la technique des quatre points pour les propriétés électriques. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

III.2. Procédure expérimentale

III.2.1. Montage utilisé

Le spray pneumatique est une méthode de déposition des couches minces sur des surfaces planes, cette technique est basée sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs. La Figure (III.1) illustre le dispositif expérimental du système de dépôt que nous avons utilisé dans notre travail.



Figure III.1 : montage expérimental du système de spray pneumatique

Les principaux éléments du montage sont :

Une porte solution : c'est une burette contenant la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur pneumatique avec un faible débit qui peut être contrôlé.

Porte substrat : plateau céramique, chauffé par effet Joule, donc la température est régulée à l'aide d'un régulateur de température relié à un thermocouple.

Résistance : source de chauffage pour le substrat.

Compresseur : qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'aire) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

Thermocouple de contrôle : le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel- Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un thermocouple permettant la lecture directe de la température. Il nous offre également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.

III.2.2. Conditions expérimentales

Notre travail a été fait sous les conditions suivantes :

- ☞ La concentration de Co_3O_4 non dopé est de 0.2M ;
- ☞ Les propriétés du précurseur (Source dopage est le chlorure de CrCl_3) ;
- ☞ La concentration de la solution dopant (0,1, 2, 3,4 (% mass au Cr)) ;
- ☞ La distance entre le bec et le substrat (15cm) ;
- ☞ Le temps de dépôt (environ 3 minutes pour chaque échantillon) et la température du substrat égale à 400 °C.

III.2.3. Choix des substrats

Les couches de $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Cr}$ sont déposées sur le verre comme un seul type de substrats. Le choix du verre est à cause du bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Cr}$, de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat. En plus de sa transparence qui s'adapte bien à la caractérisation optique des films.



Figure III.2 : Substrats en verre et stylo à pointe en diamant.

III.2.4. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches

déposées. Le procédé de nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant avec des dimensions (20mm x 15mm x 1mm).
- ✓ Nettoyage au savon et rinçage à l'eau distillé.
- ✓ Nettoyage à l'acétone pendant 5 min et plus.
- ✓ Rinçage à l'eau distillé
- ✓ Nettoyage avec l'éthanol pendant 5 min.
- ✓ Séchage avec un papier absorbant.

III.2.5. Préparation des solutions

La préparation des couches minces a été faite par deux précurseurs :

❖ le chlorure de Cobalt hexa hydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Le chlorure de cobalt est un sel de cobalt. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est du chlorure de cobalt hexa hydraté qui possède des molécules de lattes de chlorure de cobalt attirées par six molécules d'eau. Cette forme hydratée a une couleur rouge rose et c'est un composé cristallin.

Leurs propriétés physico-chimiques sont :

- Masse molaire de ce composé est de 237,93 g/mol ;
- Densité est d'environ 1,924 g/cm³ ;
- Point de fusion 86°C ;
- Solubilité dans l'eau 43.6 g/100 ml (0 °C), 450 g/l (7 °C), 529 g/l (20 °C)

❖ Le chlorure de Chromate (CrCl_3)

Le chlorure de Chromate est un sel de chromate de formule chimique CrCl_3 . C'est un solide violet. La forme la plus commune du trichlorure est l'hexa hydrate $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})$ vert foncé.

Leurs propriétés physico-chimiques sont :

- Masse moléculaire 158.4g/mol ;
- Point d'ébullition (1200-1500) °C ;
- Point de fusion 1152°C ;
- Densité 2.76g/ml ;
- Solubilité dans l'eau 590 g/L g (20°C, eau).

III.3. Résultats et discussions

Les couches minces Co_3O_4 obtenues ont été caractérisées par diffraction de rayons X afin de déduire l'évolution de leur structure. Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV-Visible. La technique des quatre pointes pour mesurer les caractéristiques électriques telles que : (la résistivité et la conductivité électrique).

III.3.1. Propriétés structurales

III.3.1.1. L'analyse de diffraction des rayons X (DRX)

La mesure des paramètres cristallins a été faite à l'aide d'un diffractomètre enregistreur type **Rigaku-Miniflex 600**, équipé d'une anticathode de cuivre les diffractogrammes minces de Co_3O_4 non dopé et dopé en Cr (0 ; 1 ; 2 ; 3 et 4 % mass) sont présentés dans la figure III.3. Toutes les raies s'indexent dans le système cubique faces centrées de type spinelle. La raie (111) a la plus grande intensité pour tous les films.

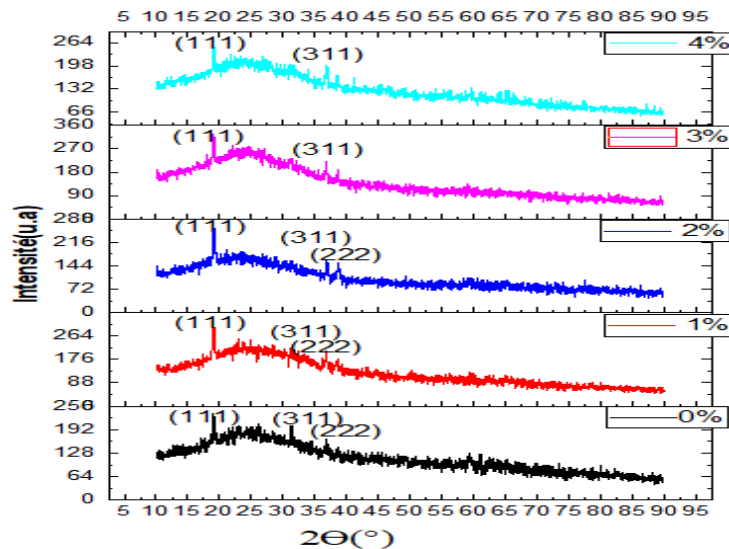


Figure III.3 : Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de cobalt pour différents pourcentages de Cr.

La figure III.3 montre que le dopage de dépôt avec le chromate joue un rôle significatif dans les propriétés structurales des couches minces en Co_3O_4 . Il est clair que tous les films présentent de nombreux pics tels que (111), (311) et (222). Avec le dopage de dépôts en Cr, nous observons la disparition de quelques pics tandis que l'intensité d'autres pics a été augmentée. Par exemple, l'intensité augmentation dans les films (1%,3% de Cr) par rapport au film non dopée (0%).

Les paramètres de mailles sont donnés dans le tableau III.1 avec différentes concentrations de chromate. Ces résultats en bon accord avec la valeur du paramètre cristallin citée dans la

fiche JCPDS N° 98-000-9362) concernant le composé Co_3O_4 (tableau III.2). On peut déduire que nos films sont poly cristallins avec une structure cubique spinelle ayant une symétrie du groupe d'espace F-43m.

Pourcentage du Cr(%)	2θ(°)	d (hkl) (Å°)	a (Å°)
0%	19.0657	4.6553	8.0632
1%	19.0694	4.6540	8.0606
2%	19.1008	4.6464	8.0478
3%	19.0547	4.6576	8.0671
4%	19.0100	4.6684	8.0859

Tableau III.1 : tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour les paramètres de maille (a).

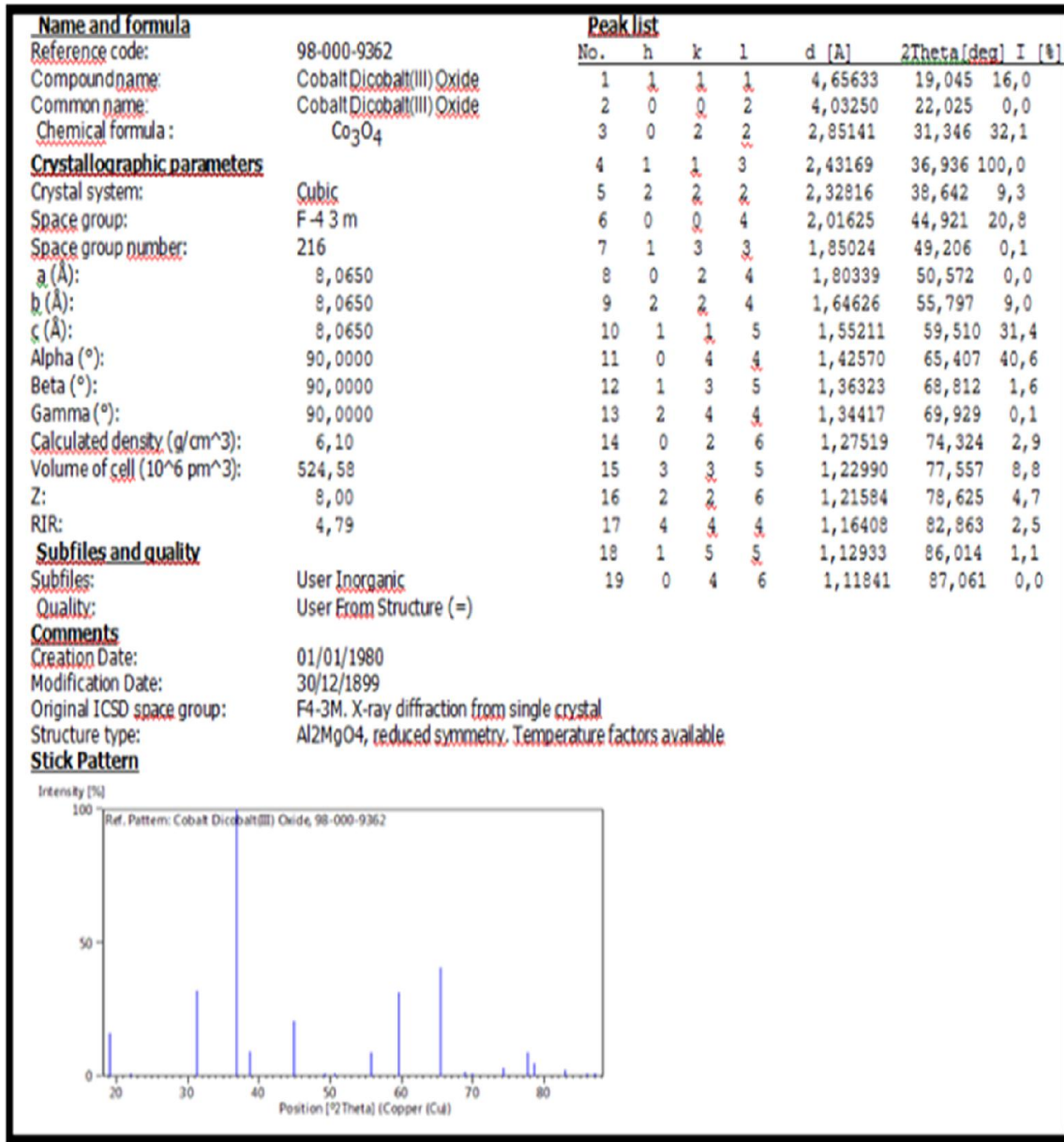


Tableau III. 2 : JCPDS N° de carte (98-00-9362) de cobalt

III.3.1.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites

La taille des cristallites a été calculée à partir de la largeur à mi- hauteur (FWHM) des pics, en utilisant la formule de Scherrer. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.3 :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots (III.1)$$

Avec : λ est la longueur d'onde intense en DRX ;

θ est l'angle de Bragg ;

β est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic en radians [52]

Concentration de Cr	2 θ	FWHM β (°)	La taille des Cristallites D (nm)	Moyen de la taille des cristallites D (nm)
0%	19.0657	0.2952	27.3235	21.7741
	36.8781	0.5904	14.2020	
	38.6270	0.3542	23.7969	
1%	19.0694	0.2362	34.1625	18.3055
	36.7288	0.7085	11.8344	
	38.4453	0.9446	8.9196	
2%	19.1008	0.2362	34.1625	25.2273
	36.9291	0.3542	23.6689	
	38.6742	0.4723	17.8507	
3%	19.0547	0.2958	27.7400	25.8268
	36.8588	0.3542	23.9137	
4%	19.0100	0.1771	45.6250	34.6604
	36.8286	0.3542	23.6689	

Tableau III. 3 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour de la taille des cristallites (D)

La figure III.4, présente la variation de la taille moyenne des cristallites en fonction de pourcentage d'élément de dopage de (Chromate).

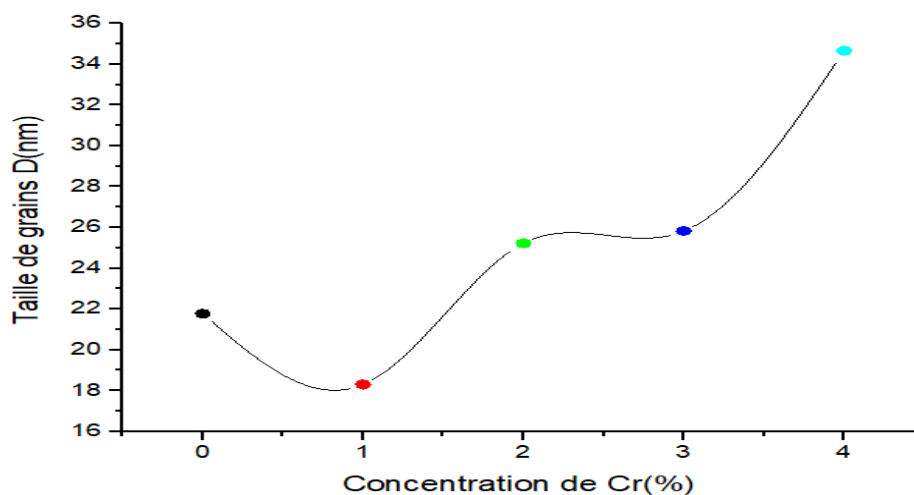


Figure III.4 la variation de la taille de grains de la couche mince de l'oxyde de cobalt en fonction des c de chromate Cr.

Notons dans la courbe une forte diminution de la taille moyenne des cristallites avec une augmentation du pourcentage jusqu'à la valeur de 18.3055 (nm) aux pourcentages de 1% suivie d'une augmentation de volume à la concentration de 2%, 3% et 4%, jusqu'à ce que vous atteigniez 34.6604 (nm). Il est clair que la taille cristallite dépend au pourcentage de dopage.

III.3.1.3. Détermination de la déformation (ϵ)

La micro-contrainte inadaptée -la déformation- (ϵ) est l'un des facteurs les plus importants influençant négativement les propriétés structurales résultant d'une inadéquation géométrique aux limites inter phases entre les réseaux cristallins de films et de substrat. Les valeurs de contrainte (ϵ) de différents dépôts ont été calculées à l'aide de la formule suivante :

$$\epsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \dots\dots(III.2)$$

Avec : θ est l'angle de Bragg ;

β est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic en radians [52].

Les résultats sont extraits et donnés dans le tableau et la courbe suivante :

Concentration de Cr(%)	La déformation ϵ (%)	Moyen de déformation ϵ (%)
0%	0.1269 0.2442 0.1457	0.1722
1%	0.096 0.29 0.3871	0.25
2%	0.101 0.146 0.1943	0.147
3%	0.1269 0.1388	0.12
4%	0.0761 0.1465	0.10

Tableau III.4 : variation des déformations des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage de chromate.

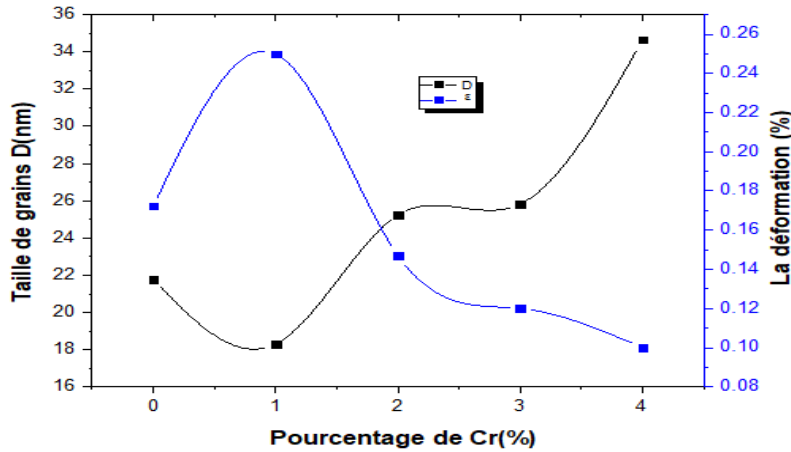


Figure III.5 : la taille de grains et les déformations en fonction des pourcentages du Cr.

D'après la courbe, nous observons que la taille des grains est inversement proportionnelle à la déformation, cela peut être attribué à l'augmentation des défauts et des espaces vides dans la structure cristalline quand la taille des grains diminue [53].

III.3.1.4. La densité de dislocations (δ)

La densité de dislocation δ est définie comme étant la longueur des lignes de dislocation par unité de volume, elle a été calculée en utilisant l'équation III.3

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots \dots \dots \text{(III.3)}$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le (tableau III.5) :

Concentration de Cr(%)	Moyen de la taille des grains D(nm)	La dislocation (δ)
0	21.7741	0.00210
1	18.3055	0.00298
2	25.2273	0.001571
3	25.8268	0.001499
4	34.6604	0.000832

Tableau III.5 : variation des dislocations des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage de chromate.

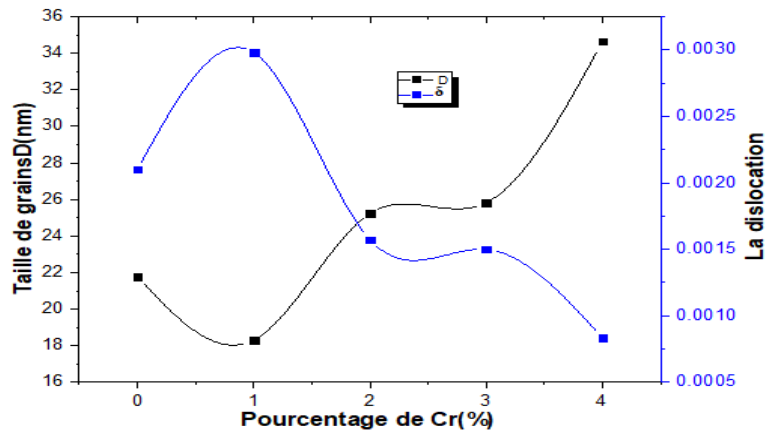


Figure III.6 : la taille de grains et dislocation en fonction les pourcentages du dopage de chromate.

Dans la figure III.6, nous notons qu'il existe un accord dans la variation de la densité de déformation et de dislocation et ayant une relation inverse avec la taille des grains.

III.3.2. propriétés optiques

III.3.2.1. L'analyse du spectrophotomètre UV-Visible

Les propriétés optiques des films $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Cr}$ ont été caractérisées à l'aide d'un Spectrophotomètre (UV-Visible) dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 300 nm à 1000 nm. L'exploitation des spectres nous a permis de calculer le gap optique et l'énergie d'Urbach.

III.3.2.1.1. la transmittance

Les spectres de transmittance optique de dépôts $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Cr}$ sont représentés sur la figure (III.7).

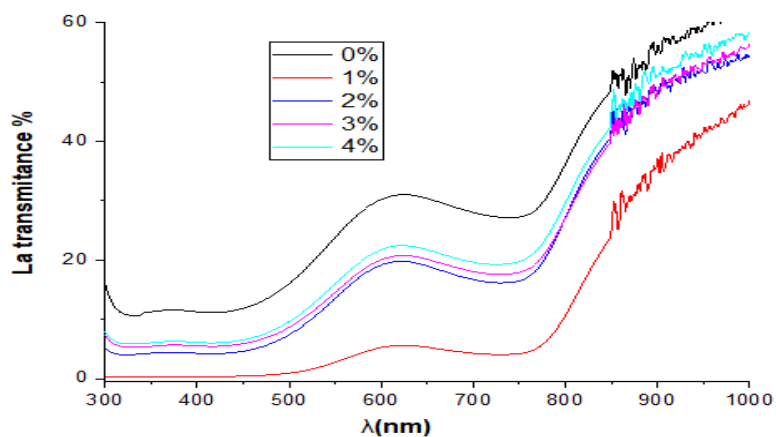


Figure III.7 : spectres de transmittance optique d'oxyde de cobalt (dopé par Cr) et (non dopé) en fonction de la longueur d'onde

Les spectres de transmission ont une forme générale caractérisée par la présence de deux régions de la transmittance comprises entre 300 et 480 nm et entre 480 et 800 nm :

✓La première dans le domaine du U.V ($300 < \lambda < 480$ nm) les couches ont une faible transparence, cela est dû au fait qu'à de petites longueurs d'onde, l'énergie est grande, permet aux électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire que l'absorption optique se produit.

✓La deuxième région dans le domaine du visible ($480 < \lambda < 800$) les couches ont une grande transparence, ceci explique que l'énergie des photons incidents est inférieure à la valeur de l'énergie de gap [54].

On remarque que les valeurs de transmittance augmentent avec une augmentation de la concentration du dopage en Cr. On note aussi que la couche non dopée par (0%Cr) présente la plus grande transparence. La transmittance est une fonction de ($e^{-\alpha d}$), où d est l'épaisseur et α est le coefficient d'absorption. Par conséquent, une augmentation de l'épaisseur est alors suivie d'une diminution de la transmittance. Les résultats sont illustrés dans le (tableau III.6) et (figure III.8).

Concentration d'Cr(%)	0%	1%	2%	3%	4%
Transmittance max(%)	67.21	51.64	57.52	59.84	62.10

Tableau III.6 : tableau récapitulatif des résultats pour la transmittance max.

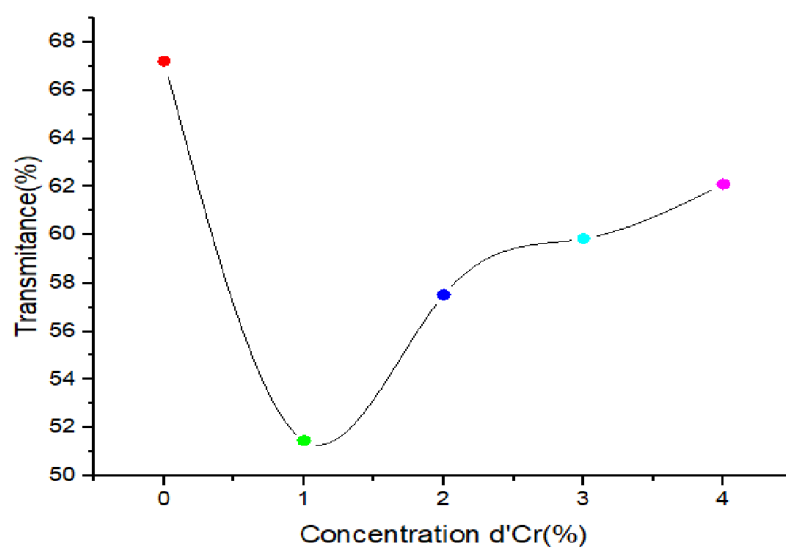


Figure III.8 : la transmittance max en fonction de la concentration de dopage du Cr.

L'augmentation de la concentration conduit à une diminution de la rugosité de surface, ce qui conduit à une diminution des rayons diffusés à la surface, et donc à une augmentation de la transmittance [55]

III.3.2.1.2. Détermination de l'énergie du gap (E_g)

La largeur de la bande interdite optique donne une idée claire de l'absorption optique ou la couche mince est transparente au rayonnement dont l'énergie est inférieure à E_g ($h\nu < E_g$) est l'absorption dont l'énergie est supérieure à E_g ($h\nu > E_g$). À partir des spectres de transmittance nous avons déduit le gap optique E_g en traçant un graphe entre $(\alpha h\nu)^2$ et $h\nu$ en eV (voir les détails au chapitre précédent). Nous pouvons déterminer le coefficient d'absorption à partir des données en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer .

$$\alpha = (1/d) \ln (100/T) \dots \dots (III.4)$$

α : coefficient d'absorption.

d : épaisseur des couches minces.

T : transmittance.

La détermination du gap optique des films est déduite à la relation de Taux :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots \dots (III.5)$$

Ou :

A : est une constante.

h : constante de Planck, est coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde) et la fréquence des radiations.

L'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) avec l'axe des énergies permettent la détermination du gap optique.

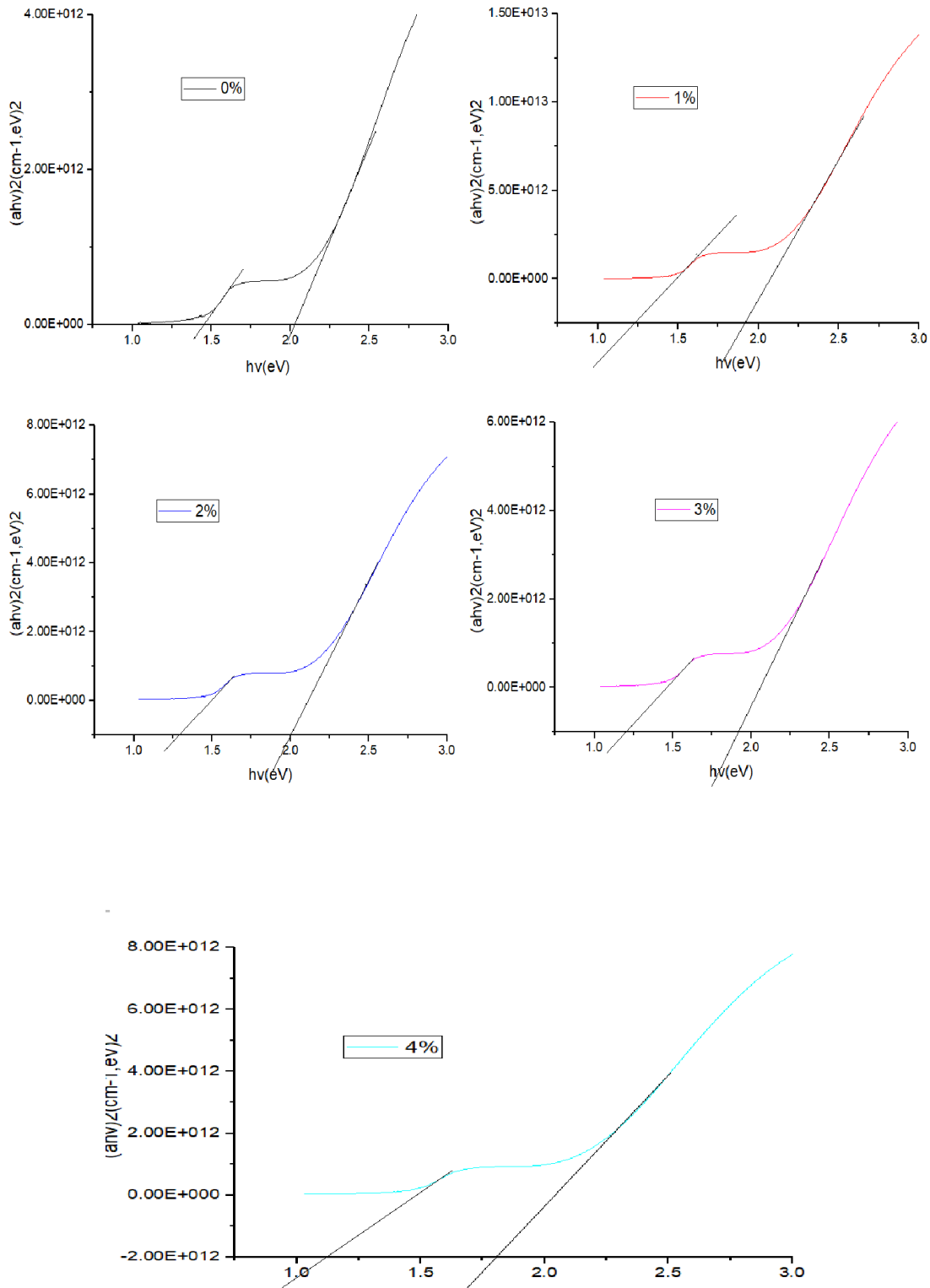


Figure III.9 : variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour déterminer le gap d'énergie des couches minces d'oxyde de cobalt (dopé par Cr 1%.2%.3%.4%) et (non dopé0%).

D'après les résultats obtenus, deux régions linéaires apparaissent, indiquant l'existence de deux valeurs différentes d'énergie de la bande interdite. Nous avons observé à partir le tableau (III.7) que les valeurs de E_{g1} et E_{g2} augmentent lorsque les concentrations augmente jusqu'à 2% Cr. Cela s'explique par le fait que les atomes de Cr ont conduit à une augmentation de la cristallisation du matériau et une réduction des niveaux locaux proches de la bande de valence et de la bande de conduction ce qui a conduit à un l'énergie de gap croissant [56].

Concentration de Cr(%)	0%	1%	2%	3%	4%
Le gap E_{g1} (eV)	1.4558	1.1236	1.2865	1.1998	1.1270
Le gap E_{g2} (eV)	2.0304	1.9211	1.9986	1.9211	1.8113

Tableau III.7 : tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie de gap.

Soit quand la concentration a dépassé 2% à (Cr (3%,4%)) notons que les valeurs l'énergie de gap E_{g1} et E_{g2} diminuent. Cette diminution s'explique par le fait que les atomes de Cr ont conduit à la formation de niveaux donnés à l'intérieur du l'énergie de gap et à proximité de la bande de conduction, ce qui a conduit au déplacement du plan de fermi vers le faisceau de conduction et donc à l'absorption de photons d'énergie faible [57].

III.3.2.1.3. Energie d'Urbach

On peut déduire le désordre (énergie d'Urbach) des couches minces de Co_3O_4 à partir la loi d'Urbach :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp (hv/ Eu) \dots \dots (III.6)$$

Où : α : est le coefficient d'absorption

Eu : est la largeur de queue de bande (ou queue d'Urbach)

Nous traçons le logarithme de $\ln(\alpha)$ en fonction de hv :

La figure III.9 montre deux régions linéaires apparaissent, indiquant l'existence de deux valeurs différentes d'énergie d'Urbach (le désordre), en calculant la pente logarithmique ($1/Eu$) dans cette région, le désordre du film Eu en prenant l'inverse de cette pente [58].

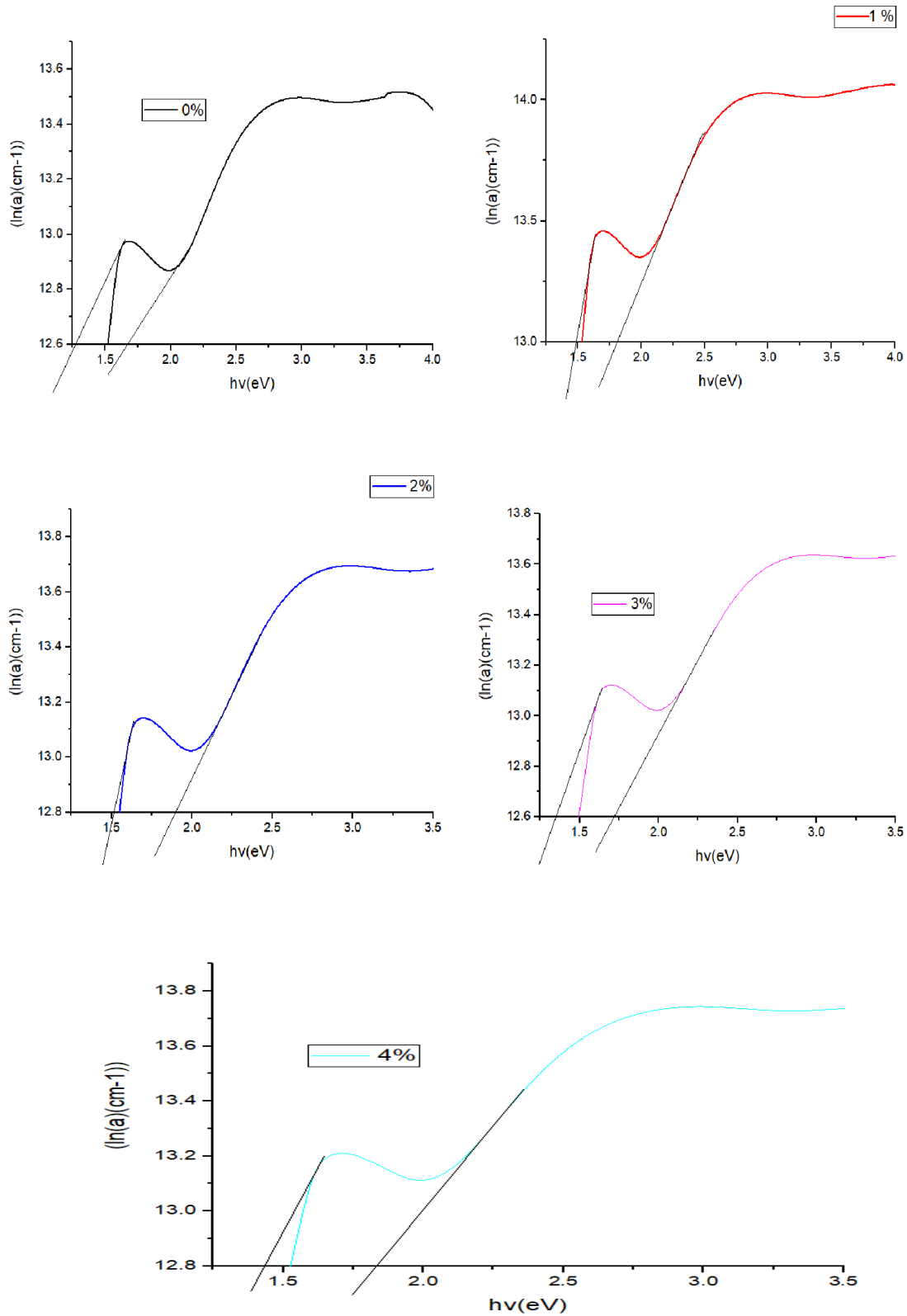
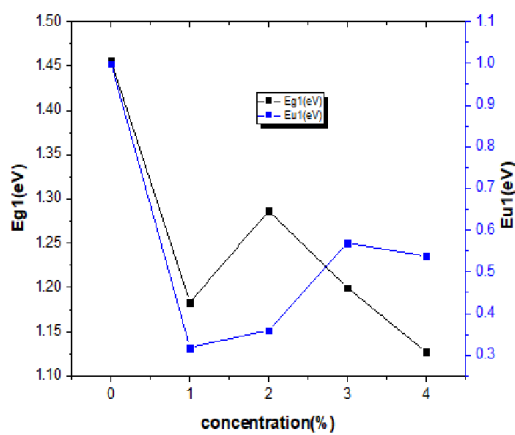


Figure III.10 : variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour déterminer l'énergie d'Urbach (E_u) des couches minces d'oxyde de cobalt dopé par Cr (0%.1%.2%.3%.4%)

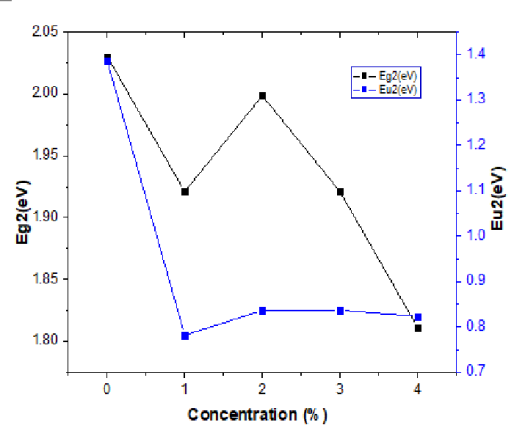
Concentration de Cr (%)	0	1	2	3	4
Eu1 (eV)	0.9994	0.3190	0.3597	0.5692	0.5373
Eu2 (eV)	1.3880	0.7816	0.8369	0.8396	0.8236

Tableau III.8 : tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie d'Urbach

D'après le tableau III.8, on observe que l'énergie d'Urbach augmente avec l'augmentation de la concentration Cr, Nous expliquons cette augmentation de l'énergie d'urbach par la présence d'une forte densité de niveaux localisés au sien du gap d'énergie résultant de la présence de défauts cristallins à l'intérieur de la couche mince [59]. A partir de là, les électrons sont transférés des niveaux locaux situés au-dessus du faisceau de valence vers les niveaux étendus du faisceau de conduction, et cette transit nécessitera peu d'énergie [59].



(a)



(b)

Figure III.11 : (a) et (b)

(a): La relation entre E_{g1} et E_{u1} est variable en fonction de concentration du dopant Cr (%).

(b) : La relation entre E_{g2} et E_{u2} est variable en fonction de concentration du dopant Cr(%).

III.3.3. Les propriétés électriques

Un faible courant ($I = 0.01 \mu A$) est appliqué entre les deux contacts externes et la tension (U) est mesurée entre les deux contacts internes. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau (III.9).

Concentration de Cr (%mass)	0%	1%	2%	3%	4%
La tension(u) mesurée (mV)	6	6.8	2.51	1.15	10.92

Tableau III.9 : tableau récapitulatif des résultats pour la tension (v).

On calcule le rapport U / I qui donne la résistance **Rmesuré**. La résistance **Rmesuré** dépend de la géométrie de l'échantillon, et du positionnement des quatre pointes [60.61].

$$R_{\text{mesuré}} = U / I = K R_{\text{Sh}} = k \rho / d \dots \text{(III.7)}$$

ρ : Résistivité de la couche

d : Épaisseur

k : Facteur de correction ($\ln(2) / \pi$)

R_{Sh}: la résistance surfacique exprimée en (Ω / carrée)

La résistance surfacique, pour les pointes alignées et équidistantes, est donnée par l'expression :

$$R_{\text{Sh}} = 4 .53 R_{\text{mesuré}} \dots \dots \text{(III.8)}$$

La conductivité électrique est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = 1/\rho = 1 / (R_{\text{Sh}} . d) \dots \dots \text{(III.9)}$$

Nous avons mesuré la conductivité par la technique des quatre pointes. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau (III.10).

Concentration de Cr(%)	La résistance R_{mesurée} (Ω)	La résistance surfacique R_{sh} (Ω)	La résistivité P ($\Omega.cm$)	La conductivité $\sigma(\Omega.cm)^{-1}$
0	600000	2718000	82.1163	0.0121
1	680000	3080400	141.2579	0.0079
2	251000	1137030	40.6735	0.0245
3	115000	520950	18.1152	0.0552
4	1092000	4946760	164.0491	0.0060

Tableau III.10 : les valeurs des propriétés électriques pour chaque dopage.

L'évolution de la conductivité électrique des dépôts en fonction du pourcentage de dopage de chromate est présentée dans la figure III.11.

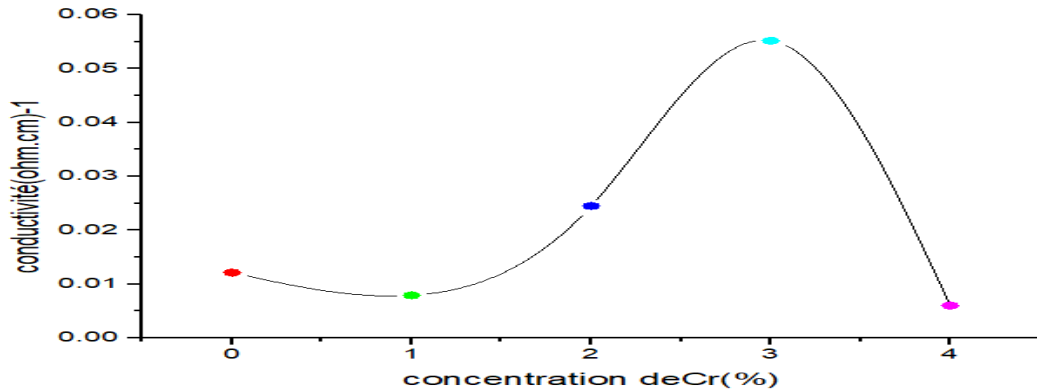


Figure III.12 : la variation de la conductivité électrique d'oxyde de cobalt en fonction des pourcentages du dopage de Cr.

Nous avons remarqué dans la figure III.12 que la conductivité a augmenté avec le dopage au Cr ; $\sigma = 0,0552 (\Omega.cm^{-1})$ en (3%) Cr.

L'augmentation de la conductivité est due probablement à l'augmentation du nombre des porteurs libres (les trous), car avec l'augmentation de la concentration de Cr, il y'a plus de lacune de Cobalt, qui joue le rôle d'atome accepteur c'est ce qui génère plus de trous libres dans la bande de valence. Cette augmentation peut s'expliquer par l'augmentation de la taille des grains.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons préparé et caractérisé des couches minces d'oxyde de cobalt, qui ont été dopé au différent pourcentage de chromate (0%, 1%, 2%, 3%, 4% mass) élaborées par le spray pneumatique. Le but de cette étude est d'étudier essentiellement les effets du dopage au chromate sur les propriétés structurales, optique et électriques des couches minces réalisées.

L'analyse des propriétés des couches dopées a été effectuée par différentes méthodes de caractérisations. La diffraction des rayons X nous a permis l'étude structurale pour déduire les paramètres de maille, la taille des cristallites. La spectroscopie UV-Visible et grâce aux spectres de transmittance nous a permis de calculer le gap optique. De plus cette technique nous a permis de calculer les épaisseurs de nos couches minces. La résistivité électrique de ces couches a été mesurée par la méthode des quatre pointes.

L'analyse structurale des films par (DRX) nous révèle que nos films Co_3O_4 non dopés et dopés obtenues sont poly cristallins avec une structure cubique de type spinelle et d'une orientation préférentielle (111). Le dopage améliore la cristallinité des couches étant donné que la taille des cristallites a augmenté comparativement à sa taille pour la couche mince Co_3O_4 non dopé.

Les résultats obtenus par spectroscopie UV-Visible nous ont permis de déterminer quelques propriétés optiques telles que, la transmittance comprise entre (51.64 -62.10) dans le domaine visible et l'infrarouge. Les valeurs d'énergie du gap optique (E_{g1}) varient entre 1.1236 eV et 1.2865 eV et valeur d'énergie du gap optique (E_{g2}) varient entre 1.8113 eV et 1.9986eV.

Concernant les propriétés électriques, les résultats obtenus par méthode de quatre points, nous révélons que la meilleure conductivité est celle qui a été obtenue pour la couche d'oxyde de cobalt dopé à 3% chromate, elle est de l'ordre de $0.0552 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

Finalement, on peut dire que le dopage de l'oxyde de cobalt par le chromate à 4% a nettement amélioré ses propriétés structurales et optiques.

Références

Références

- [1] M. Ammaria , « L'évolution des propriétés optiques et électroniques en fonction du dopage des oxydes des métaux de transition utilisés comme matériaux intelligents », Doctorat classique, université de Tlemcen, 2016
- [2] A. Hassan, S. Maki, «Préparation and caractérisation of Cu : Co₃O₄/Si hétérojonction prépare by spray pyrolyses», *Energie Procédai*, 119 (2017) 961-971.
- [3] A. Louardi, A. Rmili, T. Chtouki, H. Erguig, «Effect of annealing treatment on the Co₃O₄ thin films properties prépare by spray pyrolyses», *Journal of matériels Environmental Sciences*, 8 (2017) 485-493.
- [4] G Korotcenkov. Metal oxides for solid-state gas sensors:" What determines our Choice", *Materials Science and Engineering, Journal Article B*: 1, 2007.
- [5] Cyril TROPIS, *Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nano particulaire : " Application à la détection de CO et CO₂"*, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.
- [6] S.GUILLAUME. "Élaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumières partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes Mn₃-XCO_xO₄ (0≤x≤3) et Cu₂O ". Thèse de doctorat. Université de Toulouse iii – Paulsabatie. 2013
- [7] Sickafus, K. E., Wills, J. M. & Grimes, N. W. "*Structure of Spinal*". *Journal of the American Ceramic Society* , 82 , 3279-3292 (1999).
- [8] L.Néel, "Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme", *Ann. Phys.*, 3, (1948), 137.
- [9] S. Derradji, "Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe₂O₄ ", *Mémoire de Magister*, université Mohamedc Biskra, 2010
- [10] A. Bejaoui, " Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre(II) (CuO) optimisation et modalisation en vue de la détection de gaz ", *Thèse de Doctorat*, Universitéde Carthage INSAT , 2013.
- [11] K. Habchi, "Effect of substrate temperature on the properties of Co₃O₄ thin films elaborated by spray pneumatic", *Mémoire de Master*. University Mohamed Kheider Biskra, (2017).

Références

- [12] N. Kouidri. " Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique ". Thèse de doctorat. Université Mohamed Kheider – Biskra. 2019.
- [13] M.T.Greiner.*et al.* Universal energy-level" alignment of molecules on metal oxides". Nat. Mater. 10. 1-6 (2011).
- [14] S. Sakamoto et al. "Mechanical Properties, and Electrical Conductivity of Co_3O_4 Ceramics ". Journal, Am. Ceram. Soc. 80. 267- 268, (1997).
- [15] C. Cheng."Electrical conductivity of Co_3O_4 films prepared by chemical vapour deposition ".Master Chem. Phys. 53 , 225-230 (1998).
- [16]www.wikipedia.org/wiki/couche_mince
- [17]L.Djeffal,"Elimination par adsorption sur argile locale des ions métallique contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba", Mémoire de magister, Université d'Annaba, 2008.
- [18]D.E.Kimbrough, Y,Cohen, A.M.Winer, L.Creelman, C.Mabuni, "A Critical Assessment of Chromium in the Environmen". Critical reviews in environment science and technology, 1999, 29, 1-46.
- [19]W.S.W.Nagah, M.A.K.M.Hanafia, "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents", A review bbioresource technology, 2008,99, 3935-3948.
- [20]C.LinM W.Luo, T.Luo, Q.Zhou, H.Li.Jing,"A study on adsorption of Cr (VI) by modified rice straw: characteristics , performances and mechanism". Journal of cleaner production,2018,196,626-634.
- [21]D.Amer, B.Boucherguine,"Etude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexa valent sur la bentonite activée". Mémoire de master, Université Bejaia, 2017.
- [22] L. Holland. " Vacuum deposited thin films ".Chapmann & Hall, London (1966).
- [23]M. Abdelhafid."Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating ". Application à la photo détection et au photo courant, Thèse de doctorat, Université FRERES MENTOURI CONSTANTINE ,01/ 06/ 2015.
- [24] H. Yang, Y. Hu, X. Zhang, and G. Qiu, Mater. Lett., 58, 387–389 (2004).

Références

- [25] D. Y. Kim, S. H. Ju, H. Y. Koo, S. K. Hong, and Y. C. Kang, *J. Alloys Comp.* 417, 254–258 (2006).
- [26] T. Sugimoto and E. Matijevic, *J. Inorg. Nuclear Chem.* 41, 165–172 (1979).
- [27] J. Feng and H. C. Zeng, *Chem. Mater.* 15, 2829–2835 (2003).
- [28] B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, and C. R. Martin, *Chem. Mater.* 9, 2544–2550 (1997).
- [29] Y. Jiang, Y. Wu, B. Xie, Y. Xie, and Y. Qian, *Chem. Phys. Lett.* 353, 234–237 (2002).
- [30] M.-M. Titirici, M. Antonietti, and A. Thomas, *Chem. Mater.* 18, 3808–3812 (2006).
- [31] L.-X. Yang, Y.-J. Zhu, L. Li, L. Zhang, H. Tong, W.-W. Wang, G.-F. Cheng, and J.-F. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 4787–4792 (2006).
- [32] C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, H. Reverdin, Y. Garrabos, and F. Cansell, *J. Supercrit. Fluids*, 38, 242–251 (2006).
- [33] Z. P. Xu and H. C. Zeng, *Chem. Mater.*, 12, 3459–3465 (2000).
- [34] D. Larcher, G. Sudant, R. Patrice, and J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.*, 15, 3543–3551 (2003).
- [35] R. Tsukamoto, K. Iwahori, M. Muraoka, and I. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78, 2075–2081 (2005).
- [36] A. Ruplecker, F. Kleitz, E.-L. Salabas, and F. Schüth, *Chem. Mater.*, 19, 485–496 (2007).
- [37] F. Cheng, Z. Tao, J. Liang, and J. Chen, *Chem. Mater.*, 20, 667–681 (2008).
- [38] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J. E. Boercker, C. Barry Carter, U.R. Kortshagen, D.J. Norris, and E.S. Aydil, "Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices" *Nano Lett.*, vol. 7, pp. 1793-179 (2007).
- [39] D. Vaufrey, "Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / Semiconducteurs organiques". Thèses de Doctorat, UMR CNRS, (2003).
- [40] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto and A. Ortiz-Conde, "Spray pyrolyse of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration" *Photovoltaic*

Références

Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Second IEEE, vol. 2, pp. 1156-1161, (1991).

[41] A. DERBALI, "L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO)". Mémoire de Magister. University Mentouri-Constantine.

[42] S. Abed, "Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse". Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.

[43] G. Ferblantier, A. Foucaran, "Disposition of zinc oxide thin films for application in bulk acoustic wave resonator". Journal Science Direct, France, 122(2005)184-188.

[44] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera. "Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolyse of zinc nitrate solution", J. Appl. Phys. 83 (4) (1998) 2104–2111.

[45] L. Hadjeris, L. Herissi, M. Benbouzid, N. Attaf, M.B. Assouar, T. Easwarakhanthan, M.S. Aida, J. Bougdira, A. Mahdjoub. "Structural, optical and electrical characterization of transparent and semiconducting ZnO thin films grown by spray pyrolysis". Alger. J. Adv. Mater. 4 (2008) 9–12.

[46] D. Vaufrey, "Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO/semi conducteurs organiques". Thèse de doctorat, UMR CNRS (2003).

[47] Al. Boileau, Thèse Ph.D, 2013, Université de Lorraine, France.

[48] M. MAACHE. "Elaboration de films minces d'oxydes semi conducteurs par voie Sol-Gel, Thèse de doctorat". Université de Biskra. 2014.

[49] H. Benamra. "L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique". Mémoire de magister. Université Biskra. 2013.

[50] User Manuel. D8-Xray Diffractomètre. Germany. (1995).

[51] S. CHELOUCHE. "Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS". thèse de magister. University ferhatabbas – setif – ufas. December 2012.

[52] A. Allag. «Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray». Thèse Doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra. 2018.

Références

- [53] N. Khedmi, et al." Structural Morphological and Optical Properties of SnSb₂S₄ Thin Films Grown by Vacuum Evaporation Metho", J. Mater. Sci.Technol, 30 (2014) 1006-1011.
- [54]ص,« عليوي ضبع,"دراسة تأثيرالتشعيع والمعاملة الحرارية على الخواص التركيبية والبصرية لاغشية CuO غير المشوبة والمشوبة بالانديوم In «, مجلة كلية التربية الاساسية, العدد . 711
- [55]ح , علي نور , د. عباس عبد زيد "« دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لاغشية كبريتيد الكاديوم النقية والمشوبة باليثيريوم بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي «, مجلة الكوفة _فيزياء , مجلد, 9العدد 7
- [56]ص,« شهاب محمد, ع. رمزي عبد الغفور, ع. محمد ابراهيم , 'دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية اكسيد الكاديوم النقي والمطعم باوكسيدالكاليوم وتطبيقاتها كمتحسس غاز «, مجلة الكوفة _الفيزياء , مجلد 9, العدد, 7, 7112.
- [57] K. Al-rawi. « Studying the Optical Properties of Quaternary Compound effect of doping by (cd) and (Pb) on the opticalpropertiesé ». M.Sc .Anbar université. (2008).
- [58] R, BARIR, « Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nikel (NiO) Elaborées par Spray », Thèse de doctorat, université kasdi merbah Ouargla, 2018
- [59]ع. نجم صالح "تأثيرالمولارية وزمن التلدين على طاقات اورياخ لاغشية المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحرارة". مجلة تكريت للعلوم الصرفة. المجلد 11. العدد 71
- [60] R. Castagné. « Dispositifs et circuits intégrés semi conducteurs, physique et technologie », édition Dunod, 1987.
- [61] A. E. AMRANI, « Etude des comportements statique et dynamique de dispositifs photo-transistor et photocoupleur organiques », Thèse de doctorat. Université de Limoges (2008).

Abstract

The aim of this work was to develop and characterise chromate-doped thin layers of cobalt oxide Co_3O_4 , using the pneumatic spray method, on glass substrates at a temperature of 400°C . The main results are as follows:

The results of the DRX characterisation show that the films obtained have a spinel structure with a preferential orientation (111), Optical measurements showed that the transmittance between 51.64% and 62.10% in the visible domain and the maximum conductivity measured is $0.0552 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ for the 3% chromate concentration.

Keywords: OMT, Thin film, cobalt oxide, Cr doping, pneumatic spray, X-ray diffraction, UV-visible, Four-point method.

Résumé

Le but de ce travail a porté sur élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cobalt Co_3O_4 dopées au chromate, en utilisant la méthode spray pneumatique, sur des substrats en verre à une température de 400°C . Les principaux résultats sont comme suit :

Les résultats de la caractérisation DRX montrent que les films obtenus ont une structure spinelle avec une orientation préférentielle (111), Les mesures optiques ont montré que la transmittance comprise entre 51.64% et 62.10% dans le domaine visible et la conductivité maximale mesurée est $0.0552 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour la concentration 3%mass de chromate.

Mots clés : OMT, Couches minces, oxyde de cobalt, dopage au Cr, spray pneumatique, Diffraction rayons X, UV-visible, Méthode des quatre point

المخلص

يهدف هذا العمل إلى ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الكوبالت باستخدام طريقة الرش الهوائي على مساند زجاجية عند درجة حرارة 400°C ، أهم النتائج المتحصل عليها كالاتي:
النتائج التي تم الحصول عليها من خلال تقنيات التوصيف مثل DRX ان الطبقات المودعة ذات طبيعة متعددة البلورات لديها بنية مكعبة من نوع الاسبينيل مع اتجاه تفضيلي (111) ، وأظهرت نتائج التحليل الطيفي ان النفاذية تتراوح بين 51.64% و 62.10% في المجال المرئي، والناقلية العظمى وصلت الى $0.00552(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ عند التركيز 3% من الكروم.

الكلمات المفتاحية : OMT, اغشية رقيقة، اكسيد الكوبالت، تطعيم بالكروم ,الرش الهوائي