



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

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaines des Sciences de la Matière  
Filière de Physique  
Spécialité Physique de Matières condensée

---

Présenté et soutenu par :

**Saker Kamel**

Le : 01/07/2021

## Etude des propriétés des couches mines $\text{Co}_3\text{O}_4$ : Al élaborées par spray pneumatique

---

**Jury :**

L. Arab	MCA	Université de Biskra	Président
N.Belhamra	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
N.Lehraki	MAA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020-2021

# Dédicace

A ma chère famille

A tous les chercheurs en  
sciences, en particulier les  
physiciens.

# Remerciements

En loyauté, appréciation et reconnaissance, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à ceux qui ont travaillé dur pour nous aider dans le domaine de la recherche scientifique, et je mentionne particulièrement le professeur vertueux « Belhamra Nadjette » qui a un grand crédit pour mes études, conseils et assistance dans la compilation du matériel de recherche, que Dieu la récompense de tout le meilleur.

Je remercie madame L. Arab et madame N. Lehraki pour accepte de faire partie de jury.

J'adresse également mes sincères remerciements à tous ceux qui m'ont aidé dans la recherche de connaissances au Département des sciences de la matière, Division de physique, spécialisé en physique de la matière condensée, aux professeurs et administrateurs, et à tous les employés de l'Université Mohamed Khider de Biskra.

# Sommaire



# Sommaire

Introduction générale.....	2
----------------------------	---

## Chapitre I : Recherche Bibliographique

I.1.Introduction.....	5
I.2. Les oxydes des métaux de transition (OMT).....	5
I.2.1. Monoxydes MO.....	5
I.2.2. Oxydes de métal $M_2O_3$ .....	5
I.2.3. La structure spinelle.....	5
I.2.4. Propriétés optoélectroniques des OMT.....	6
I.2.5. Propriétés magnétiques.....	7
I.3.L'oxyde de Cobalt $Co_3O_4$ .....	7
I.3.1. Structure cristalline.....	8
I.3.2. Propriétés de $Co_3O_4$ .....	9
I.3.2.1. Propriétés magnétiques.....	9
I.3.2.2.Propriétés électriques.....	9
I.3.2.3.Propriétés optoélectroniques.....	10
I.3.3.Les applications de $Co_3O_4$ .....	11
I.3.4.Dépôt de $Co_3O_4$ dopé et non dopé.....	11
I.4. Propriétés physiques et chimiques de l'aluminium.....	12

## Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

II.1. Introduction.....	15
II.2. Définition d'une couche mince.....	15
II.3. les techniques de dépôt PVD ; CVD.....	15
II.3.1. Les techniques PVD.....	16
II.3.2. Les techniques CVD.....	18
II.3.2.1. La CVD thermique.....	18
II.3.2.2. OMCVD (Organo-Metallic CVD).....	18
II.3.2.3. LCVD (Laser CVD).....	19
II.3.2.4. PECVD (Plasma-Enhanced CVD).....	19
II.4. Choix de la technique.....	20
II.4.1. Définition .....	20
II.4.2. Principe général du procédé spray pyrolyse.....	21
II.4.2.1. Solutions de départ (source) .....	22

# Sommaire

II.4.2.2. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) .....	23
II.4.3. Montage utilisé.....	23
II.4.4. Conditions de travail.....	24
II.4.5. Choix des substrats.....	24
II.4.6. Préparation des solutions.....	25
II.5. Méthodes de caractérisations.....	26
II.5.1. Diffractomètre de rayon X (DRX).....	26
II.5.2. Caractérisations optiques.....	28
II.5.2.1. La spectroscopie UV-visible.....	28
II.5.2.2. Mesures des propriétés optiques .....	30
II.5.3. Dispositif quatre pointes.....	31

## Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	34
III.2. Caractérisations structurales.....	34
III.2.1. L'analyse de diffraction des rayons X (DRX).....	34
III.2.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	37
III.2.3. Détermination de la déformation ( $\epsilon$ ).....	38
III.2.4. La densité de dislocations ( $\delta$ ).....	40
III.3. Caractérisations optiques.....	41
III.3.1. L'analyse du spectrophotomètre UV-Visible .....	41
III.3.1.1. la transmittance.....	42
III.3.1.2. L'énergie de gap.....	44
III.3.2. Caractérisations électriques.....	46
Conclusion générale.....	49
Références.....	52

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1 :</b> Propriétés physiques de l'Aluminium métal.....	13
<b>Tableau III.1:</b> JCPDS N° de carte ( 98_00_9362 ) d'oxyde de cobalt .....	35
<b>Tableau III.2 :</b> Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour Les paramètres de maille (a).....	35
<b>Tableau III.3:</b> Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour de la taille des grains (D).....	37
<b>Tableau III.4:</b> Variation des déformations des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage d'aluminium.....	39
<b>Tableau III.5 :</b> Variation des dislocations des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage d'aluminium.....	40
<b>Tableau III.6 :</b> Tableau récapitulatif des résultats pour la transmittance max.....	43
<b>Tableau III.7 :</b> Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie de gap..	46
<b>Tableau III.08 :</b> Tableau récapitulatif des résultats pour la tension (V).....	46
<b>Tableau III.09 :</b> Les valeurs des propriétés électriques pour chaque dépôt.....	47



## Liste des figures

Figure I.1: Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.....	6
Figure I.2 : Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT.....	7
Figure I.3 : Structure spinelle de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Cellule unitaire (à gauche) et cellule primitive (à droite) de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les boules cyan clair et bleu marine indiquent les ions $\text{Co}^{2+}$ et $\text{Co}^{3+}$ , les rouges indiquent les ions $\text{O}^{2-}$ .....	8
Figure I.4 : Schéma de principe de la division du champ cristallin de l'ion $\text{Co}^{3+}$ dans le champ octaédrique (à gauche) et de l'ion $\text{Co}^{2+}$ dans le champ tétraédrique (à droite).....	9
Figure I.5: Représentation schématique de la structure de bande électronique de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	10
Figure II.1: Techniques et procédés de dépôt de couches minces.....	20
Figure II.2 : montage expérimental du système de spray pneumatique.....	23
Figure II.3 : substrats de verre.....	25
Figure II.4: Les solutions en différentes concentrations de ( $\text{CoCl}_2$ dopé par Al).....	26
Figure II.5 : Schéma de diffraction de rayon (X) par une famille de plan (hkl).....	27
Figure II.6 : Diffractomètre de type Rigaku-Miniflex 600.....	28
Figure II.7: Spectromètre utilisé dans ce travail UV-visible Lambda 25.....	28
Figure II.8 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-VIS-NIR.....	29
Figure II.9: Détermination du gap d'énergie $E_g$ par l'extrapolation linéaire (la courbe en pointillé rouge) à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du spectre $h\nu$ pour un film de a) $\text{Co}_3\text{O}_4$ et b) $\text{ZnO}$ .....	31
Figure II.10 : Schéma d'un dispositif quatre pointes .....	32
Figure II.11 : Appareil de quatre points (Université Mohammed Khider- Biskra).....	32
Chapitre III :	
Figure III.1 : Les spectres des DRX en même allure avec différentes concentrations de l'Al.....	36
Figure III.2 : la variation de la taille de grain de la couche mince de l'oxyde de cobalt en fonction des pourcentages d'aluminium.....	38
Figure III.3: la taille de grains D et les déformations $\epsilon$ en fonction les pourcentages du dopage de l'aluminium.....	39
Figure III.4: la taille de grains D et les dislocations $\delta$ en fonction les pourcentages du dopage de l'aluminium.....	41
Figure III.5 : Spectres de transmittance optique d'oxyde de cobalt (dopé par Al) et (non dopé) en fonction de la longueur d'onde.....	42
Figure III.6: La transmittance max en fonction de la concentration de dopage de l'Al.....	43

## *Liste des figures*

Figure III.7 : Les courbes illustres la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ Pour la couche mince de $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Al}$ .....	45
Figure III.08 : La variation de la conductivité électrique d'oxyde de cobalt en fonction les pourcentages du dopage d'aluminium.....	47

*Introduction*  
*générale*

## *Introduction générale*

Les chercheurs travaillent sur les oxydes de métaux de transition OMT (cuivre, titane, manganèse, fer, cobalt, nickel...), qui présentent des propriétés physiques intéressantes telles :

**La supraconductivité** : capacité à conduire le courant électrique sans pertes ;

**La magnéto-résistance** : changement de la résistance de plusieurs ordres de grandeur lors d'application d'un très faible champ magnétique, utilisée dans les disques durs;

**La thermoélectricité** : capacité à transformer un gradient de température en énergie électrique ;

**La multi-férocité** : coexistence de ferroélectricité, ferromagnétisme et/ou ferroélasticité ;

**La capacité photo catalytique** : par exemple décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène en présence de lumière ultraviolette.

L'oxyde de cobalt spécialement le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  qui est l'un des oxydes des métaux de transition (OMT) de type P qui a fait l'intérêt de chercheurs. Il est stable à température ambiante, cristallise dans la structure spinelle cubique, possède deux bandes interdites directes à la température ambiante [1], 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].

L'objectif de ce travail repose sur l'étude de l'effet du dopage d'aluminium sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés sur substrats de verre par la technique d'élaboration spray pneumatique. Ce travail a été réalisé au niveau du Laboratoire Physique des Couches Minces et Applications LPCMA de l'Université de Biskra.

Le présent travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en trois chapitres comme suit:

- ❖ **Dans le premier chapitre**, nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux oxydes des métaux de transition (OMT). Ensuite, nous étudierons les propriétés de l'oxyde de cobalt et ses applications, sans oublier de mentionner certaines des propriétés de l'argent, élément choisie comme dopage.

## *Introduction générale*

- ❖ **Le deuxième chapitre** comprend en deux parties : Dans la première partie nous présenterons une étude introductive aux couches minces et les techniques expérimentales utilisées dans la déposition. Dans la deuxième partie nous parlons à différentes méthodes 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** présente la description des différentes étapes d'élaboration des couches minces  $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Al}$  avec différentes concentrations et regroupe les résultats expérimentaux ainsi obtenus avec les discussions correspondantes.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus dans ce travail.

*Chapitre I :*  
*Recherche*  
*Bibliographique*

## I.1.Introduction

Pendant les dernières années, les oxydes des métaux de transition (OMT) étaient l'objet de très nombreux travaux de recherches. Le développement de ces matériaux est lié à leurs propriétés physiques intéressantes, qui combinent la conduction électrique et l'absorbance optique dans le domaine spectral de l'UV-VIS.

Parmi les OMT, on trouve l'oxyde de cobalt, avec une forte absorbance dans le domaine UV-VIS, qui est considéré comme le matériau semi-conducteur le plus prometteur pour des applications technologiques comme stockage d'énergie [4].

## I.2. Les oxydes des métaux de transition (OMT)

### I.2.1. Monoxydes MO

Les monoxydes des métaux de transition de la première série adoptent une structure-type NaCl, sauf pour CrO (qui n'existe pas), CuO et ZnO.

On remarque que ces oxydes sont presque toujours non-stœchiométriques, c'est-à-dire qu'ils présentent un excès en métal ou en oxygène. On étudie cette non-stœchiométrie car ces "défauts" modifieraient leurs propriétés conductrices.

Les monoxydes de la première série sont presque tous semi-conducteurs, et quelques-uns sont conducteurs, contrairement aux monoxydes des métaux classiques.

### I.2.2. Oxydes de métal $M_2O_3$

Les principaux composés de la première série *sont*  $Ti_2O_3$ ,  $V_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , *et*  $Fe_2O_3$ . Ces composés acquièrent une structure-type corindon.

Ces matériaux peuvent être métalliques/semi-conducteurs ( $Ti_2O_3$ ,  $V_2O_3$ ) ou isolants ( $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ). À part l'oxyde de Titanium, ces matériaux présentent aussi une mise en ordre antiferromagnétique.

### I.2.3. La structure spinelle

Il existe encore beaucoup d'autres structures pour les autres oxydes : structure spinelle pour  $Fe_3O_4$ ,  $Co_3O_4$  *et*  $Mn_3O_4$ , structure pérovskite, etc. ...

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [4]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ . Comme elle n'est pas commode pour décrire la

structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$ .

On note que le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre  $a$  en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes  $a/2$ . La figure (I.1) montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ . Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées traduits l'un par rapport à l'autre de  $a/4$  le long de la direction  $[111]$ . Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ . [5]

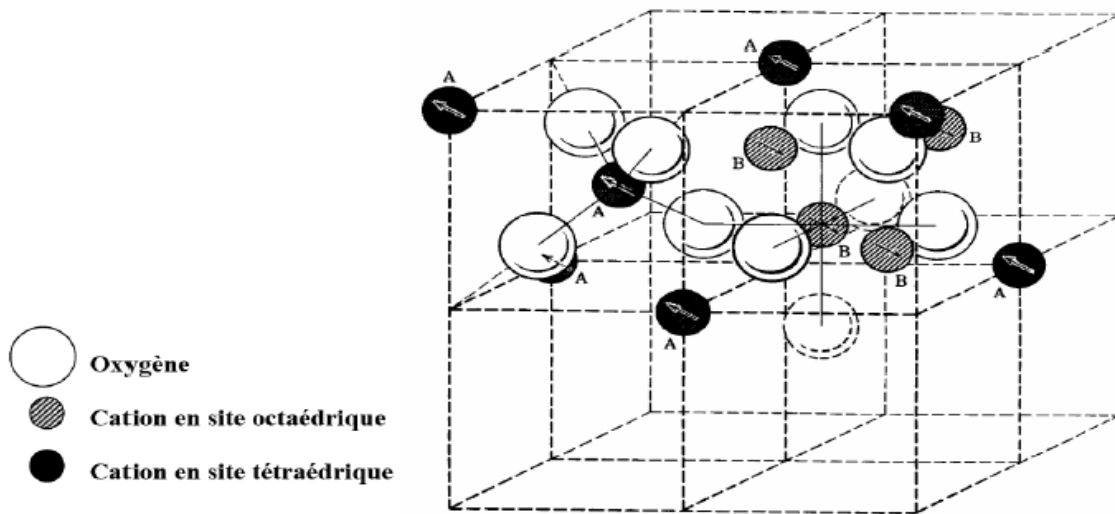


Figure I.1: Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.

#### I.2.4. Propriétés optoélectroniques des OMT

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle, comme la plupart des oxydes de métaux de transition (OMT), sont directement liées 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.

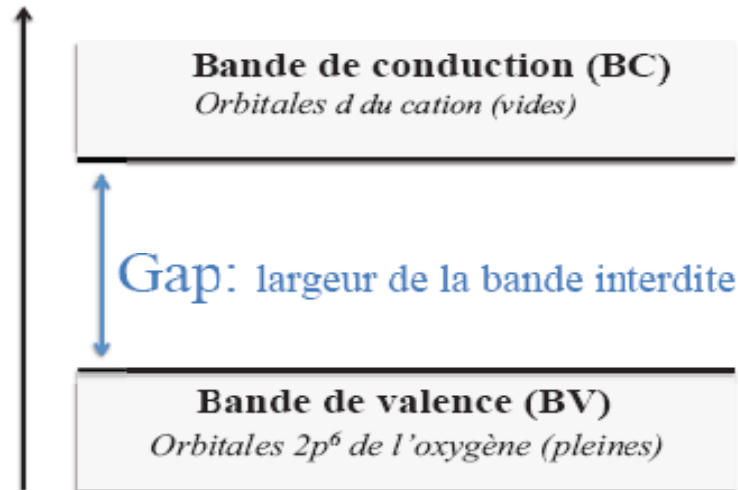


Figure I.2 : Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT [6].

### 1.2.5. 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 [7].

Dans le cadre de la théorie développée par L. Néel [7], 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.

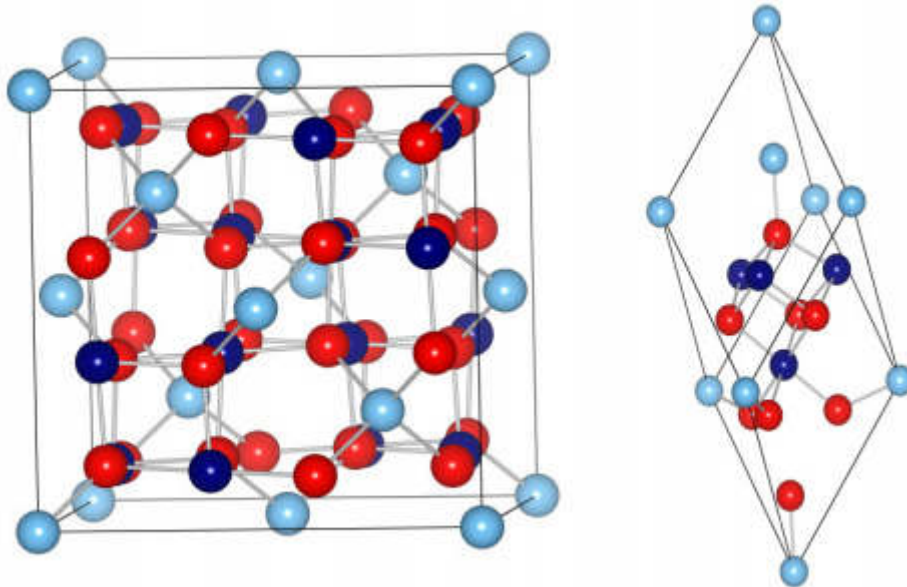
### 1.3.L'oxyde de Cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Le cobalt a deux oxydes de maille cubique courants : CoO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ce dernier corps est un composé oxyde de cobalt à valence mixte avec deux types d'ions cobalt, un au degré d'oxydation III et un au degré II. Cet oxyde possède une structure spinelle normale. Il est formé à partir de CoO par chauffage entre 600 et 700 °C. L'oxyde Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a une existence douteuse.

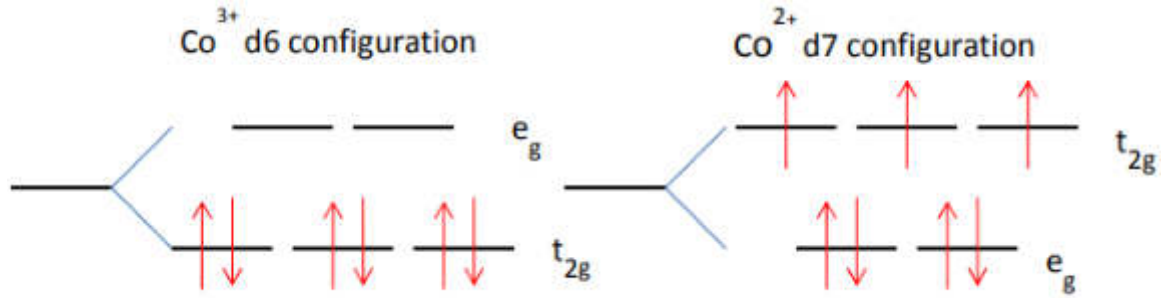
La phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a été amplement étudiée dans divers champs d'applications, en particulier pour ses propriétés magnétiques [8,9], catalytiques [10-11], et de détection des gaz [12,13]. Elle est également considérée dans le stockage électrochimique de l'énergie, en tant que matériau d'électrode négative dans les batteries au lithium [14,15], ou dans les super condensateurs [16,17].

### I.3.1. Structure cristalline

Malgré ces applications technologiques importantes, la quantité d'informations disponibles sur le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est encore limitée.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cristallise dans la structure spinelle normale cubique (groupe d'espace  $Fd\ m3$ ) qui contient des ions cobalt dans deux états d'oxydation différents,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ . Ceux-ci sont situés aux sites tétraédriques interstitiels (8a) et octaédriques (16d), respectivement, du réseau cubique (fcc) centré à faces compactes formé par les ions oxygène (voir Fig. 1). Dans une image simplifiée, les champs cristallins aux sites 8a et 16d divisent les cinq orbitales atomiques dégénérées en deux groupes, conduisant à 3 électrons d non appariés sur  $\text{Co}^{2+}$ , tandis que tous les électrons d de  $\text{Co}^{3+}$  sont appariés (voir Fig.2).



**Figure I.3 :** Structure spinelle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Cellule unitaire (à gauche) et cellule primitive (à droite) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les boules cyan clair et bleu marine indiquent les ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ , les rouges indiquent les ions  $\text{O}^{2-}$ .



**Figure I.4 :** Schéma de principe de la division du champ cristallin de l'ion  $\text{Co}^{3+}$  dans le champ octaédrique (à gauche) et de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  dans le champ tétraédrique (à droite).

### I.3.2. Propriétés de $\text{Co}_3\text{O}_4$

#### I.3.2.1. Propriétés magnétiques

Expérimentalement, le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est un semi-conducteur paramagnétique à température ambiante. Il devient antiferromagnétique en dessous de température d'ordre (Néel),  $T_N \sim 40 \text{ K}$ , où l'antiferromagnétisme est principalement dû à la faiblesse couplage entre les ions  $\text{Co}^{2+}$  voisins les plus proches. Par contre, il n'y aura aucune interaction antiferromagnétique entre l'état tétraédrique ( $\text{Co}^{+2}$ ) et octaédrique ( $\text{Co}^{+3}$ ). Les propriétés magnétiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont dues au moment magnétique du cation  $\text{Co}^{2+}$  dont la valeur est telle que  $\mu_{\text{Co}^{2+}} = 3,26 \mu_B$  les cations  $\text{Co}^{2+}$  se trouvent donc dans une configuration haut spin en environnement tétraédrique [18].

#### I.3.2.2. Propriétés électriques

Les propriétés de conduction électrique dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de hopping ou saut de petits polarons. Le polaron étant une entité constituée d'un trou ou un électron piégé accompagné de la polarisation qu'il induit lors de son introduction dans un solide ionique. Selon Verwey, ces sauts sont possibles entre cations d'un même élément possédant des états d'ionisation différents d'une unité et occupant des sites cristallographiques équivalents. La probabilité de sauts est accrue entre les sites octaédriques car la distance entre ces sites est inférieure à celle séparant les sites tétraédriques.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  est isolant à température ambiante. La distribution est telle qu'aucun cation n'a de degré de valence différent sur un même site cristallographique pour permettre le transfert de charge par hopping. Les mesures de résistivité sur un monocristal sont de l'ordre de  $10^6 (\Omega, \text{cm})$ . Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de  $5,1 \cdot 10^4 (\Omega, \text{cm})$  ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité

peut s'expliquer par une sous-stœchiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de  $\text{Co}^{3+}$  en  $\text{Co}^{2+}$  en site octaédrique pour retrouver l'électro neutralité du composé; une conduction par hopping est alors possible. Sa conductivité à basse température est de type  $p$  et intrinsèque à haute température, avec un gap mesuré de 1.6 eV pour un film nano cristallisé [1].

### I.3.2.3. Propriétés optoélectroniques

Dans l'oxyde de cobalt, la bande de valence a un fort caractère d' $\text{O}^{2-}$  (2p), tandis que la contribution principale à la bande de conduction provient de l'orbitale  $\text{Co}^{2+}$  3d. Par conséquent, les états p d'ion  $\text{O}^{2-}$  sont situés à proximité des états d des ions  $\text{Co}^{3+}$  et, par conséquent, les électrons de p peuvent éventuellement subir une transition  $p(\text{O}^{2-}) \rightarrow eg(\text{Co}^{3+})$ . Ce pic se dégénère et donne généralement un doublet correspondant à  $p(\text{O}^{2-}) \rightarrow eg(\text{Co}^{3+})$  et  $p(\text{O}^{2-}) t_2 \rightarrow eg(\text{Co}^{2+})$ , appelés transitions d'énergie de la bande interdite ( $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ ).

Habituellement, les valeurs de bande interdite des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont supérieures à celles de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en volume.

L'augmentation de la bande interdite des nanoparticules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  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 [1].

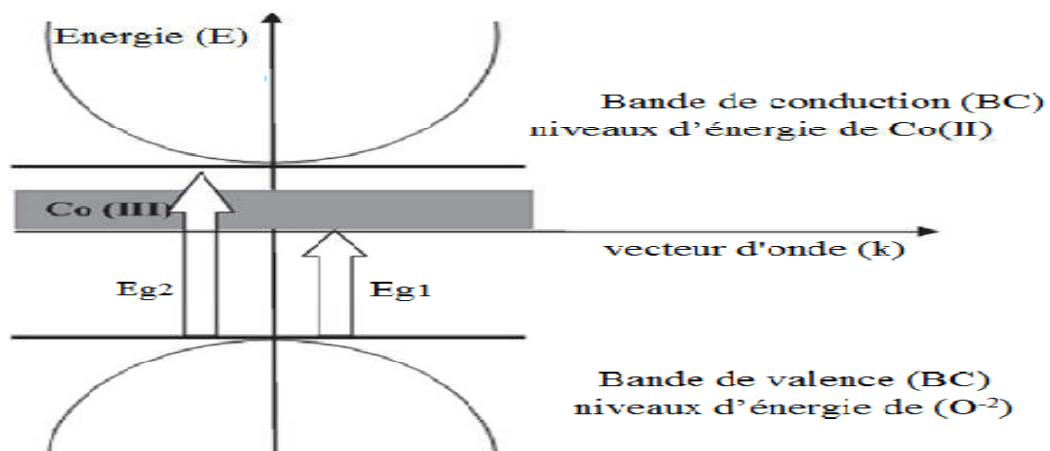


Figure I.5: Représentation schématique de la structure de bande électronique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [1].

### **I.3.3. Les applications de $\text{Co}_3\text{O}_4$**

Parmi les oxydes de métaux de transition, l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), un important semi-conducteur magnétique de type p, a fait l'objet d'une attention considérable ces dernières années en raison de son potentiel d'application dans de nombreux domaines technologiques tels que la catalyse hétérogène, le matériau anodique dans les batteries rechargeables au lithium [19,20], capteurs, dispositifs électrochromiques, absorbeurs d'énergie solaire, etc. [21]. Cependant, la synthèse de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  contrôlée par la morphologie est un défi de taille pour la science des matériaux et ses propriétés physiques et chimiques dépendent fortement de sa taille et de sa forme.

Par conséquent, de nombreuses recherches sont en cours pour développer des approches synthétiques rationnelles, faciles, respectueuses de l'environnement et permettant de mieux contrôler la composition et les nanostructures ayant une distribution dirigée de la taille des pores. En outre, la synthèse de nanostructures de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sans utiliser de matrices ni d'agents tensioactifs, constitue à nouveau un besoin urgent, car elle peut éliminer le coût et la contamination dus aux agents tensioactifs, en évitant les processus de fonctionnement compliqués et les impuretés dans le produit fini, en dehors l'impact d'environnement.

### **I.3.4. Dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopé et non dopé**

D'après Greiner et al [22], l'oxyde de Cobalt (II, III)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  possède un travail de sortie proche de celui du NiO (proche de  $-6\text{eV}$ ). De plus ce matériau présente de bonnes propriétés électriques avec une conductivité de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $1 \text{ S.m}^{-1}$  en fonction des méthodes de dépôt [23,24], ainsi qu'une mobilité de trous de l'ordre de  $10^{-1} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  à température ambiante [24].

Cependant, malgré ses atouts, l'oxyde de cobalt possède un certain nombre de désavantages. En particulier sa bande interdite est inférieure à  $2\text{eV}$  avec une bande de conduction basse, ce qui peut représenter un frein au blocage des électrons [22,24]. Une faible bande interdite signifie aussi que le matériau est absorbant dans le visible et le proche.

L. Abdelhak et al ont synthétisé des couches minces d'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  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. Propriétés physiques et chimiques de l'aluminium**

L'aluminium est un élément chimique, de symbole Al et de numéro atomique 13. C'est un métal pauvre, malléable, de couleur argentée, qui est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium ; il représente en moyenne 8 % de la masse des matériaux de la surface solide de notre planète.

L'aluminium est trop réactif pour exister à l'état natif dans le milieu naturel : on le trouve au contraire sous forme combinée dans plus de 270 minéraux différents, son minerai principal étant la bauxite, où il est présent sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait l'alumine.

L'aluminium est extraite de la bauxite qui est broyée puis attaquée à chaud par de la soude. On obtient une liqueur qui après séparation des oxydes de fer et de silicium, est envoyée dans des décomposeurs pour précipitation de l'alumine.

L'aluminium est obtenu à partir de l'alumine par électrolyse dans une cuve comportant un garnissage en carbone (cathode).

Les principales propriétés de l'aluminium sont :

- Bon conducteur de la chaleur et de l'électricité
- Faible masse volumique : 2,7 kg/dm<sup>3</sup>
- Point de fusion : 658° C
- Faible module d'Young : 70000 N/mm<sup>2</sup> 70000 Mpa 7000DaN/mm<sup>2</sup>
- Faible limite élastique
- Fort allongement à la rupture (tôles minces, feuilles, papier)
- Bonne conductibilité (67 % de celle du cuivre).

L'aluminium métallique est très oxydable, mais est immédiatement passivé par une fine couche d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imperméable de quelques micromètres d'épaisseur qui protège la masse métallique de la corrosion. Cette résistance à la corrosion et sa remarquable légèreté en ont fait un matériau très utilisé industriellement.

L'aluminium est un produit industriel important, sous forme pure ou alliée, notamment dans l'aéronautique, les transports et la construction.

## Chapitre I : Recherche Bibliographique

Numéro atomique	13
Masse atomique	26.98
Configuration électronique	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Structure	CFC
Rayon atomique (pm)	143
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	2.7
Température de fusion(K)	918–931
Température d'ébullition(K)	2743

**Tableau I.1** : Propriétés physiques de l'Aluminium métal.

*Chapitre II :*

*Matériaux et méthodes  
expérimentales*



## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons abordé la définition des couches minces, et différentes techniques de dépôt, puis choisir la technique et se concentrer sur le technique spray pneumatique.

Ensuite, nous avons été informés des conditions des travaux réalisés et des méthodes de caractérisation approuvées.

## II.2. Définition d'une couche mince

Une couche mince (en anglais : thin film) est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lesquels ils sont déposés. Ils sont principalement utilisés :

- dans la fabrication de composants électroniques tels des cellules photovoltaïque en raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices ;
- pour la protection d'objets afin d'améliorer les propriétés mécaniques, de résistance à l'usure, à la corrosion ou en servant de barrière thermique. Il s'agit, par exemple, du chromage ;
- pour modifier les propriétés optiques d'objets. En particulier, citons les revêtements décoratifs (exemple de la dorure) ou modifiant le pouvoir réflecteur de surfaces (verres antireflets ou miroirs).

Les couches minces étant des nano-objets dans une direction de l'espace, les propriétés physiques et chimiques des couches minces peuvent différer de celles des objets macroscopiques selon toutes leurs dimensions. Par exemple, un matériau isolant lorsqu'il est de dimensions macroscopiques peut devenir conducteur électrique sous forme de couche mince du fait de l'effet tunnel.

Historiquement, les premières couches minces ont été réalisées par voie humide grâce à une réaction chimique menant à la précipitation de précurseurs en solution sur un substrat. On peut citer dans ce cas la formation du miroir d'argent par la réduction d'ions  $\text{Ag}^+$  (par exemple solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ ) par des sucres.

## II.3. les techniques de dépôt PVD ; CVD

Les techniques de fixation en phase vapeur PVD CVD et notamment ALD sont actuellement en développement compte tenu des meilleurs résultats d'adhérence et de contrôle d'épaisseur de couche de catalyseur, en comparaison aux méthodes effectuées en phase liquide ou la méthode sol-gel.

Un dépôt élaboré par PCD ou CVD est un revêtement mince ( $\approx 10\mu\text{m}$  d'épaisseur) réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel ( $< 10^{-1}$  mbar).

D'une façon générale, cette technologie fait appel à trois composantes :

- **Une source**

C'est l'endroit où le matériau à déposer (plaque métallique, bouteille de gaz,...) est concentré. C'est le siège de la dispersion d'élément (Ti) sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur.

- **Un substrat**

C'est la pièce à revêtir selon le phénomène de condensation de la matière issue de la source pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

- **Un milieu**

C'est le siège compris entre la source et le substrat où s'effectue le transfert de la matière. C'est aussi le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs).

On différencie les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) des dépôts physiques en phase vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur.

**CVD** : il résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition de la molécule

**PVD** : il est produit par un phénomène purement physique (vaporisation par effet joule, pulvérisation,...).

Les procédés de dépôt en phase vapeur sont décrits ci-dessous.

### **II.3.1. Les techniques PVD**

Il existe différentes techniques PVD, en fonction de la nature des trois composantes suivantes:

- 1) le mode de la production de la vapeur
- 2) l'état électrique du substrat
- 3) la nature du gaz constituant le milieu

Influence du mode de production de la vapeur

- **L'évaporation sous vide**

L'évaporation du matériau source peut être obtenue, soit par effet joule, par induction de chaleur, par bombardement ionique ou électronique ou par faisceau laser.

Les dépôts sont réalisés sous vide poussé de façon à conférer une grande pureté aux couches. Plus la pression est basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront

rectilignes. Dans ce cas, seules les parties du substrat directement en regard de la source seront recouvertes.

Cette technique nécessite l'utilisation d'une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. De plus, l'énergie des particules arrachées à la source est relativement faible, ce qui entraîne une adhérence médiocre.

Industriellement, la technique d'évaporation est très utilisée en optique (filtres, paraboles de phares,...), en décoration, pour le revêtement de substrats en feuilles (emballages, condensateurs,...) ;

#### ●La pulvérisation cathodique

Une tension électrique suffisante est appliquée entre les deux électrodes provoquant l'ionisation de l'atmosphère (composée en général d'argon) et la création d'un plasma de décharge luminescente. Les ions présents sont alors accélérés jusqu'à la cathode (la cible ou source du matériau à déposer). La mise en phase vapeur se fait suivant un processus purement mécanique, par transfert de l'énergie cinétique des ions aux atomes de la cible qui seront éjectés.

#### ●Les procédés par arcs

La vapeur métallique est obtenue par l'érosion d'une ou plusieurs cathodes au moyen d'arcs électriques de très haute intensité. Les atomes éjectés sont en majorité ionisés, puis accélérés vers le substrat. On trouve plusieurs variantes de ce procédé: arcs multiples, dépôts ioniques par arcs, évaporation par arcs, évaporation par arcs thermo-ionique, ...

Ces techniques, présentant de nombreux avantages notamment des vitesses de dépôt élevées et une bonne homogénéité des revêtements, sont de plus en plus utilisées industriellement, entre autre pour le revêtement des outils en acier rapide ou pour les pièces de frottement.

#### ●La pulvérisation par faisceau d'ions

Comme précédemment, la vapeur résulte de l'interaction entre la cible (source) et des ions possédant une forte énergie cinétique. Les ions ne sont pas générés autour de la source, mais proviennent d'un canon à ions. Cette technique un peu plus souple que la précédente, permet l'utilisation d'ions plus énergétiques qu'en pulvérisation cathodique.

#### **Influence de l'état électrique du substrat**

La polarisation du substrat va permettre, quelque soit la technique de mise en phase vapeur utilisée, d'augmenter la densité relative du dépôt par l'intermédiaire d'un phénomène de pulvérisation des atomes les moins accrochés à la surface du dépôt, puis redéposition. La cristallisation des dépôts sera également grandement améliorée. De plus,

si cette décharge est créée avant la mise en phase vapeur du matériau à déposer, les ions Argon vont pulvériser directement le substrat, ce qui permet de le débarrasser de ses impuretés de surface (oxydes, vapeur d'eau,...) et d'améliorer l'adhérence du dépôt.

Lorsque l'on couple la polarisation du substrat avec l'évaporation sous vide, on parle de dépôts ioniques (ion plating).

### **Influence de la nature du milieu**

Le dépôt de couches d'oxyde, de carbure, ou de nitrure est obtenu par introduction dans l'enceinte de gaz réactif (oxygène, azote, méthane,...) susceptible de se combiner avec les vapeurs de métal pour former le composé.

Cette technique de pulvérisation ou d'évaporation réactive offre un très vaste choix de composés différents, mais entraîne une chute importante de la vitesse de dépôt.

### **II.3.2. Les techniques CVD**

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Une ou plusieurs réactions chimiques est provoquée pour donner un produit solide. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un apport énergétique pour favoriser ces réactions.

Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique.

#### **II.3.2.1. La CVD thermique**

Dans ce cas, c'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi que la diffusion dans le substrat des atomes apportés à la surface.

Cette température peut être obtenue par:

- Chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat
- Chauffage par induction haute fréquence: limite le choix du substrat puisque celui-ci doit être conducteur électrique et thermique
- Chauffage par radiation thermique: peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques.

#### **II.3.2.2. OMCVD (Organo-Metallic CVD)**

Les précurseurs utilisés sont des composés organo-métalliques qui comportent, dans leur structure, des liaisons caractéristiques des matériaux à déposer. L'instabilité thermique

de ces composés permet d'obtenir leur décomposition et leur réaction à plus basse température.

Cependant, des réactions parasites peuvent apparaître, entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche. L'intérêt industriel pour cette technique est encore limité du fait du prix élevé de ces précurseurs ainsi que de leur toxicité.

### **II.3.2.3. LCVD (Laser CVD)**

Cette technique consiste à irradier, grâce à un faisceau laser continu ou pulsé, soit très localement la surface du substrat (auquel cas la réaction chimique a lieu par simple activation thermique), soit la phase vapeur de façon à provoquer l'excitation des molécules et ainsi augmenter la réactivité des espèces gazeuses.

Cette technique est aussi utilisée pour obtenir des dépôts dans des zones très localisées, notamment en micro-électronique, mais très limitée industriellement du fait de son coût.

### **II.3.2.4. PECVD (Plasma-Enhanced CVD)**

Dans ce procédé, le plasma, généralement induit par un champ haute-fréquence (microonde ou radiofréquence), interagit avec la phase gazeuse pour former des espèces actives chimiquement, tels des ions et des radicaux libres.

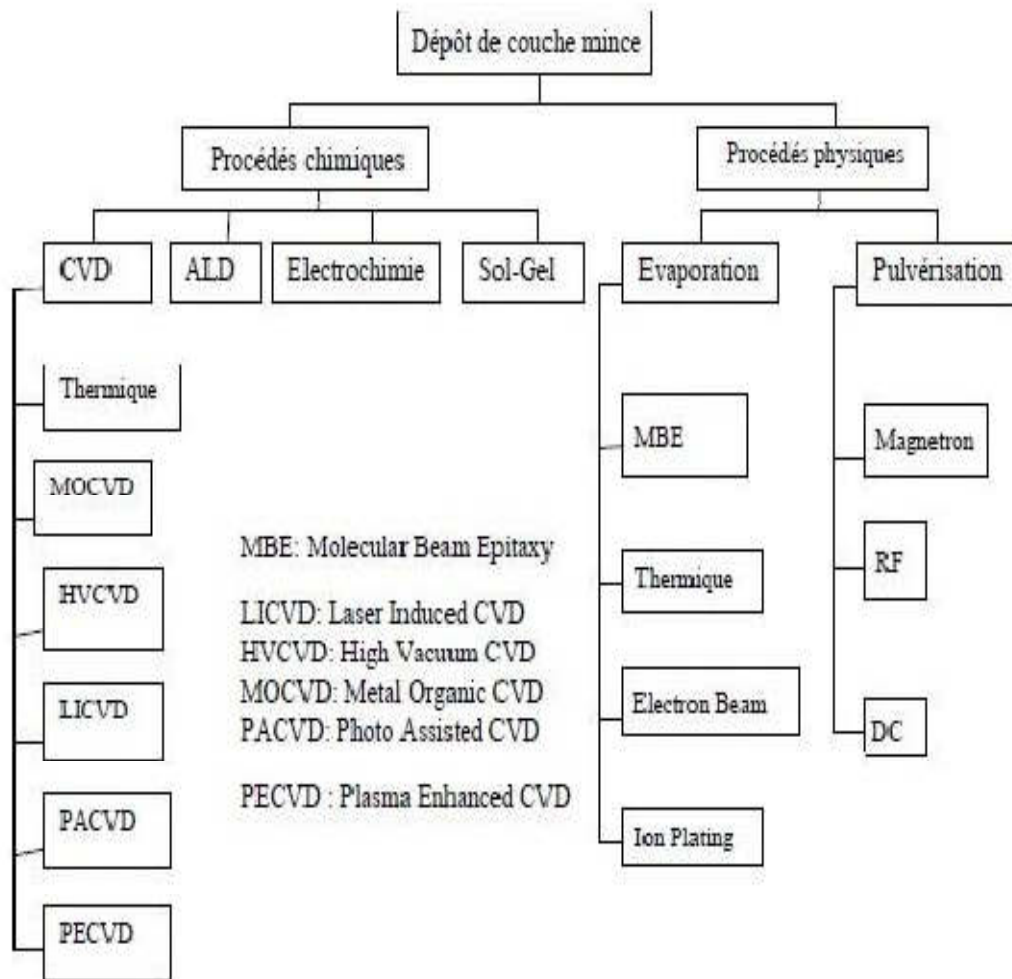
Ce procédé permet les températures de dépôt les plus faibles (25-400 °C) autorisant alors l'utilisation de tout type de substrat. De plus, les vitesses de dépôt atteintes sont supérieures à celles d'un procédé CVD classique. Cependant, en raison des températures très basses, l'élimination des produits de réaction parasites est difficile, et on observe parfois leur incorporation dans les films en croissance. De plus, le bombardement du substrat par des particules énergétiques peut entraîner des défauts microstructuraux et de contraintes résiduelles importantes

Les techniques PVD, essentiellement les pulvérisations ioniques et collimatées, sont utilisées avec succès pour déposer de couches de tailles au dessus de 70 nm [12]. Pour des tailles inférieures, la conformité et le contrôle de l'épaisseur ne sont plus satisfaisants par PVD.

Les méthodes CVD présentent plusieurs points forts par rapport à la PVD :

- Une meilleure conformité des films due à la participation active de la surface du substrat dans le procédé de dépôt
- Un meilleur contrôle de la composition
- Les dépôts peuvent être sélectifs dans certaines conditions
- Les recuits ne sont pas toujours nécessaires

- La capacité de traitement importante qui permet de baisser les coûts de production [25].



**Figure II.1:** Techniques et procédés de dépôt de couches minces.

## II.4. Choix de la technique

Le spray pyrolyse est une technique relativement simple qui utilise des moyens non coûteux et la possibilité de déposer un large choix de matériaux. Elle permet d'obtenir des couches minces de TCO avec une vitesse de croissance élevée et bonne adhérence. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail [26].

### II.4.1. Définition

Le procédé " spray pyrolyse "est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces.

"**Spray**" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

"**Pyrolyse**" vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [27].

Cette méthode présente de nombreux avantages :

- ✓ La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- ✓ Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- ✓ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ✓ Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- ✓ C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- ✓ On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats [28].

## II.4.2. Principe général du procédé spray pyrolyse

Le principe général de cette technique est basé sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de **50 Torr**.

1. Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
2. Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse [29].

En générale, les systèmes utilisés pour produire un jet en spray se classent en deux catégories

- ❖ Technique d'un **spray pneumatique**: dans ce cas, c'est l'effet de la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelettes.
- ❖ Technique d'un **spray ultrasonique**: dans ce cas, l'atomisation du liquide est produite par des ondes ultrasoniques.

Dans le premier cas, le jet sort du bec avec une vitesse initiale dépendant des valeurs de la pression et du diamètre du bec, mais l'inconvénient c'est que les tailles des gouttes

ne sont pas homogènes. Par contre, dans le deuxième processus la vitesse de sortie du bec est nulle mais la taille des gouttelettes est très fine et homogènes [30].

#### II.4.2.1. Solutions de départ (source)

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé.

Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [31]. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant.

Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [32]. La concentration globale de la solution peut être variée de **0.01** à quelque **mole /litre**. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [31]. D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution.

Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat.

Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [33].

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs.

Concernant l'atomiseur ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation, etc. [34].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu' $O_2$  pour  $ZnO$  et pour  $Co_3O_4$ . Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote  $N_2$  ou un gaz inerte est employé pour éviter les



réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de  $N_2$  et  $H_2$  est employé en tant que gaz porteur [35].

#### II.4.2.2. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé, dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat.

Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [36].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche [1].

#### II.4.3. Montage utilisé

La Figure (II.1) illustre le dispositif expérimental du système de dépôt que nous avons utilisé dans notre travail.



Figure II.2 : 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**: La température de la réaction est contrôlée par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et connecté à un thermocouple permettant une lecture directe de la température.

La solution utilisée dans notre travail est le chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2$ ) dopé par le chlorure d'Aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ), cette solution est généralement utilisée pour le dépôt d'oxyde de cobalt.

L'objectif de mon travail est l'étude d'effet du dopage au  $400^\circ\text{C}$  pour améliorer les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

#### **II.4.4. Conditions de travail**

La méthode spray pneumatique est un processus de dépôt qui dépend des divers conditions telles que:

- La concentration de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé est de 0.2M ;
- Les propriétés du précurseur (Source dopage est Chlorure d' Aluminium ( $\text{AlCl}_3$ )) ;
- La concentration de la solution dopant (0,1, 2, 3,4 (% mass au Al) ;
- La distance entre le bec et le substrat (18cm) ;
- Le temps de dépôt (environ 3 minutes pour chaque échantillon) et la température du substrat égale à  $400^\circ\text{C}$ .

#### **II.4.5. Choix des substrats**

La couche d'oxyde de cobalt étudiée ; déposées sur des substrats en verre, le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison de la bonne dilatation thermique et de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible. Pour effectuer une étude optique des couches minces, nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces d'oxyde de cobalt propres (les caractéristiques optiques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface).



**Figure II.3 :** substrats de verre.

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 qu'on a utilisé pour le nettoyage des substrats de verre est décrit par les étapes suivantes :

- ✓ 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 10min et plus.
- ✓ Rinçage à l'eau distillé pendant
- ✓ Nettoyage avec l'éthanol pendant 5 à 10min au moins.
- ✓ Enfin, séchage avec un papier absorbant.

#### **II.4.6. Préparation des solutions**

La préparation des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  purs et dopés à l'Al 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 /  $\text{cm}^3$  ;
  - Point de fusion  $86^\circ\text{C}$  ;
  - Solubilité dans l'eau 43.6 g/100 ml ( $0^\circ\text{C}$ ), 450 g/l ( $7^\circ\text{C}$ ), 529 g/l ( $20^\circ\text{C}$ ).
- ❖ Le chlorure d'Aluminium ( $\text{AlCl}_3$ )

Le chlorure d'Aluminium est un sel de argent de formule chimique  $\text{AlCl}_3$ . C'est un blanc solide ou jaune pâle, leurs propriétés physico-chimiques sont :

- Masse moléculaire 133,341 g/mol ;
- Point d'ébullition 182,7 °C à 752 mm Hg ;
- Point de fusion 190 °C sous une pression de 2,5 atm ;
- Densité 2,48 g/cm<sup>3</sup>
- Solubilité dans l'eau 458 g·l<sup>-1</sup> (20 °C).



**Figure II.4:** Les solutions en différentes concentrations de ( $\text{CoCl}_2$  dopé par Al).

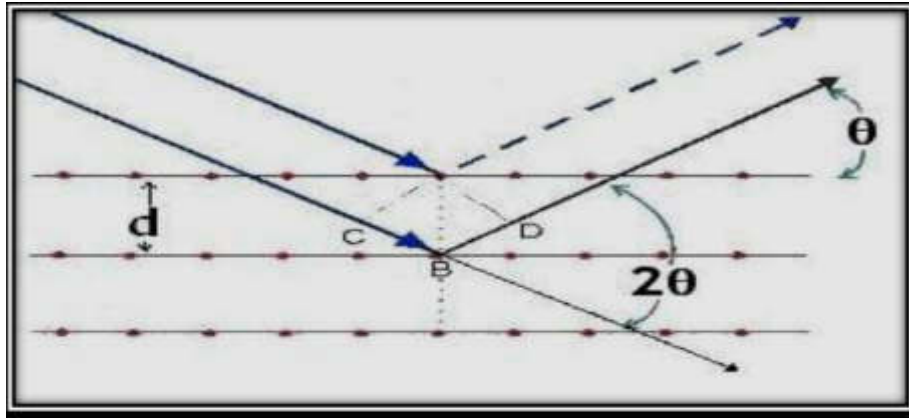
## II.5. Méthodes de caractérisations

### 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.

#### ❖ Principe de la technique "DRX"

Cette technique consiste à placer l'échantillon à étudier dans un faisceau de **RX** monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , qui converge du tube à **RX** sous un angle de  $6^\circ$ .



**Figure II.5 :** Schéma de diffraction de rayon (X) par une famille de plan (hkl) [37].

Le faisceau diffracte et est analysé par un compteur à scintillations capable de mesurer des rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre **0.05** et **0.3** nm. Pour balayer la plage d'angle nécessaire à la mesure, l'échantillon tourne à une vitesse angulaire constante  $\theta'$  alors que le compteur est en rotation à la vitesse double de  $2\theta'$ .

La distance interarticulaire, **d (hkl)** caractéristique de l'échantillon est déduite de la valeur  $2\theta$  (angle de diffraction) par la loi de Bragg [38] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots\dots(II.1)$$

Où :

**n**: Nombre entier qui est l'ordre de diffraction.

$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau incident.

$d_{hkl}$ : Distance inter réticulaire.

$\theta$ : Angle de faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

Donc, cette technique nous permet de mettre en évidence les phases cristallines qui constituent le dépôt à l'aide d'un fichier international fichier **A.S.T.M** "American Society Tasting Matériel" donnant les principales raies de diffraction des couches que nous avons rencontrées. Ainsi, on peut identifier le réseau, les paramètres de maille et aussi l'orientation.

## ❖ Appareillage utilisé dans la diffraction



**Figure II.6 :** Diffractomètre de type Rigaku-Miniflex 600.

### II.5.2. Caractérisations optiques

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage par rapport aux méthodes électriques d'être non destructives et n'exigent pas la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- ❖ Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathode-luminescence.
- ❖ Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

#### II.5.2.1. La spectroscopie UV-visible

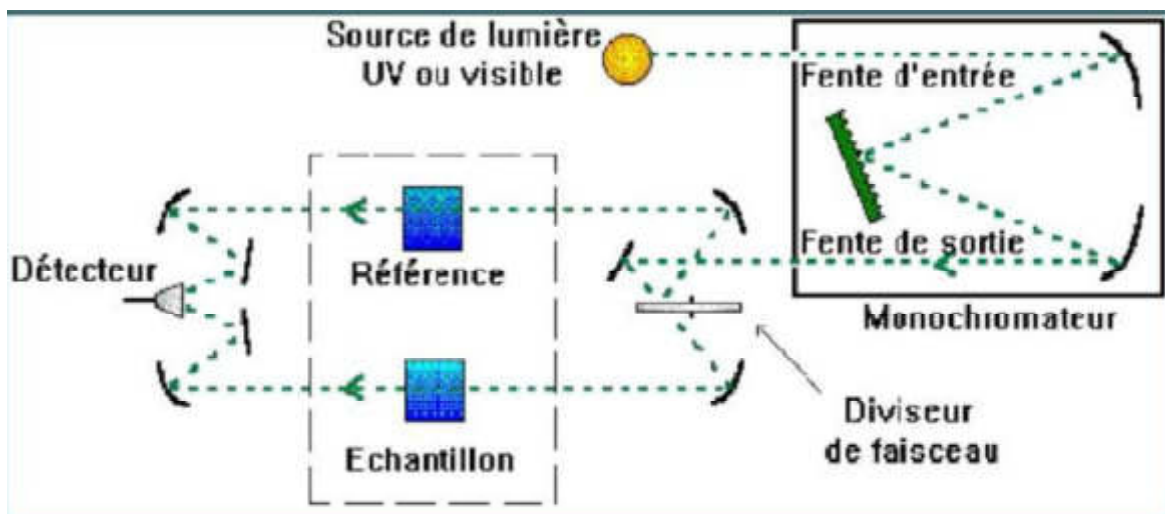


**Figure II.7:** Spectromètre utilisé dans ce travail UV-visible Lambda 25.

Les techniques spectroscopiques qui reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible, utilisent des longueurs d'onde comprise entre **300 nm** et **2500 nm**. Cette partie du spectre solaire a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, c'est pourquoi elle à été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes. Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer- Lambert [39].

$$T=T_0.exp(-ad).....(II.2)$$

Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-VIS-NIR d'université de Constantine. à double faisceau. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). Et son principe de fonctionnement est représenté sur la **Figure (II.5)**. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.



**Figure II.8** : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-VIS-NIR [1].

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente.

En exploitant ces courbes, nous avons pu calculer l'épaisseur des films. Ainsi que certaines caractéristiques optiques de la couche mince : seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption ou absorbance, et le largeur de la bande de valence.

La transmittance de nos couches est obtenue par soustraction de la transmittance de la lame de verre vierge (faisceau de référence) de la transmittance de l'échantillon (faisceau de mesure). Pour cela on intercale sur le chemin optique du faisceau de référence une lame de verre vierge, alors que sur le chemin optique du second faisceau on intercale la couche mince de sur son substrat [1].

### II.5.2.2. Mesures des propriétés optiques

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 [40] :

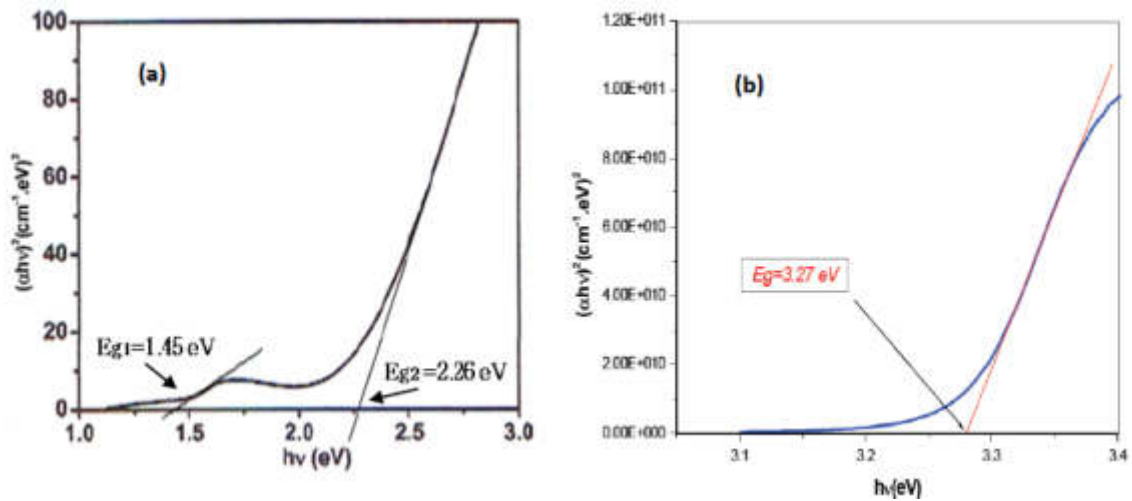
$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \dots \dots (II.3)$$

Où  $E_g$  est l'énergie du gap optique, A est une constante et  $n = 2$  ou  $1/2$  suivant une transition de gap directe ou indirecte. Alors, pour un gap direct tel que celui du  $ZnO$  et  $Co_3O_4$ , ce qui est le cas de nos oxydes,  $\alpha$  s'exprime en fonction  $E_g$  selon l'équation suivante [29]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \dots \dots (II.4)$$

Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  et que l'on extrapole la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ , **Figure (II.6)**.





**Figure II.9:** Détermination du gap d'énergie  $E_g$  par l'extrapolation linéaire (la courbe en pointillé rouge) à partir de la variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie du spectre  $hv$  pour un film de a)  $Co_3O_4$  et b)  $ZnO$ .

La méthode permettant son extraction consiste dans un premier temps à calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$ , en  $cm^{-1}$ . Pour un semi-conducteur à transition directe, la méthode consiste ensuite à tracer la courbe  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  où  $hv$  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.

### II.5.3. Dispositif quatre pointes

Pour connaître directement la résistance surfacique  $RS$ , nous avons employé un dispositif quatre pointes, modèle **JIPLEC 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.  $e \ll a$ , les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

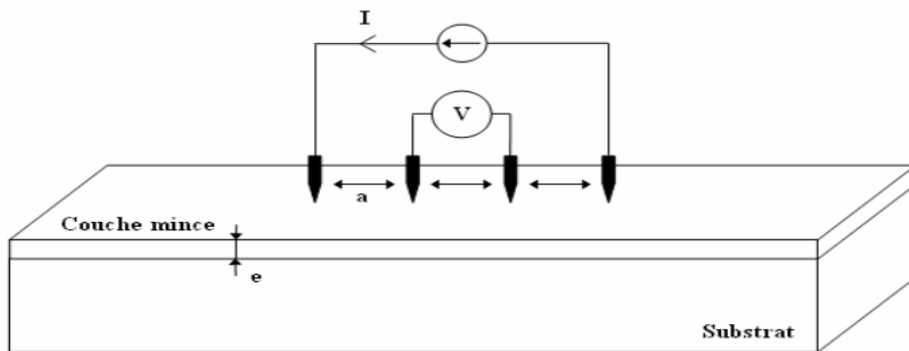
$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{e} \dots\dots (II.7)$$

Où :  $\rho$ : la résistivité de la couche.

$e$  : l'épaisseur.

Le rapport  $\frac{\rho}{e}$  caractérisant la couche se note  $R_s$  et s'exprime en  $\Omega/\square$ . A un coefficient  $K$  prêt,  $R_s$  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  $\frac{\ln(2)}{\pi}$ . D'après les considérations précédentes, nous avons la formule pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur [41]:

$$\rho = \left( \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{U}{I} \right) \cdot e = R_s \cdot e \dots \dots (II.8)$$



**Figure II.10 :** Schéma d'un dispositif quatre pointes [42].



**Figure II.11 :** Appareil de quatre points (Université Mohammed Khider- Biskra).

*Chapitre III :*  
*Résultats et discussions*

### III.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de cobalt déposés par la technique de spray pneumatique sur un substrat de verre. Les couches minces  $\text{Co}_3\text{O}_4$  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.2. Caractérisations structurales

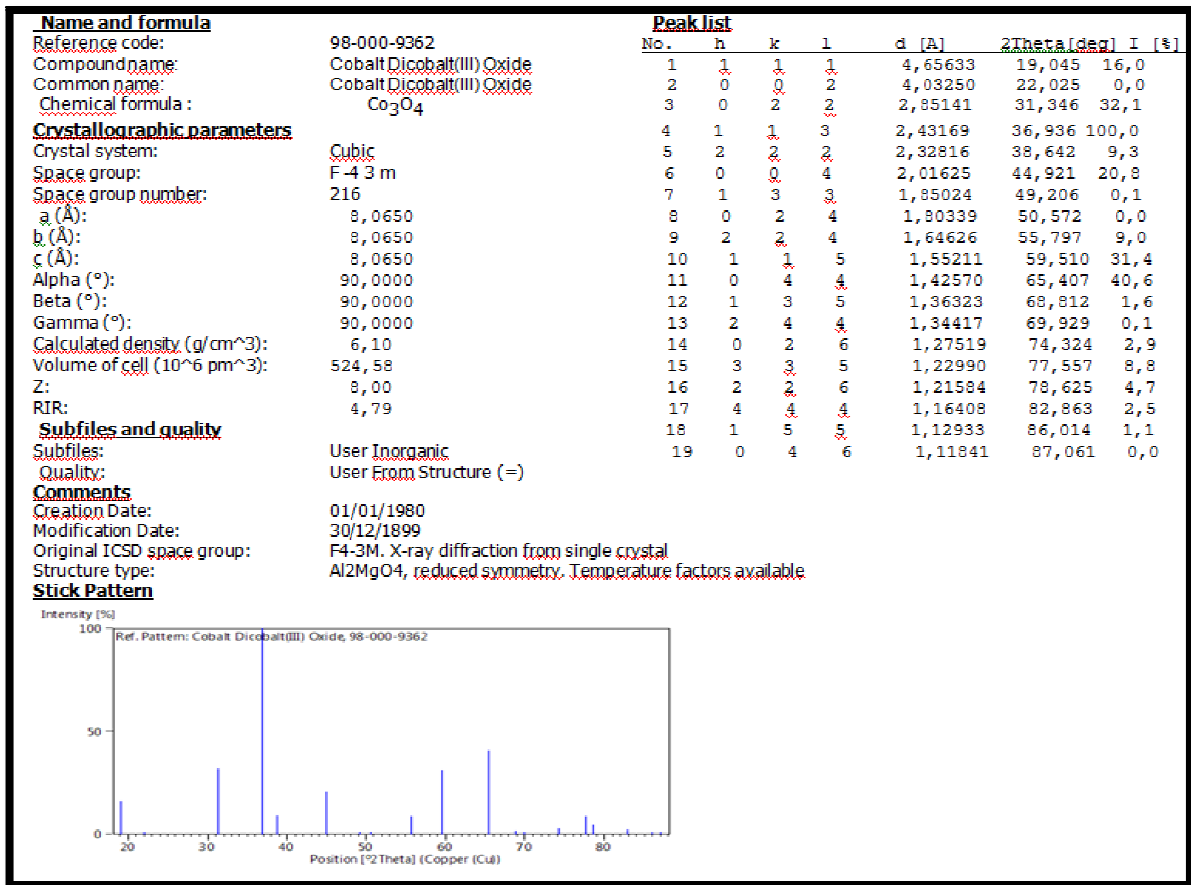
#### III.2.1. L'analyse de diffraction des rayons X (DRX)

Les caractérisations structurales des couches minces  $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Al}$  a été faites à l'aide d'un diffractomètre Rigaku-Type Miniflex 600 (LPCMA Univ-Biskra), équipé d'une anticathode de cuivre utilisant la radiation  $k_\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda_{k\alpha}=1.541838\text{Å}$ . Les conditions de travail sont  $U=40\text{kv}$  et  $I=15\text{mA}$ .

L'analyse des spectres de DRX est réalisée par la comparaison de nos résultats avec les fiches JCPDS N° de carte (98-000-9362) concernant le composé  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (tableau III.1).

Cette analyse a pour but de préciser la structure des couches, identifier les pics de diffractions (hkl) et de déterminer la taille des cristallites...etc.

### Chapitre III : Résultats et discussions



**Tableau III.1:** JCPDS N° de carte ( 98\_00\_9362 ) d'oxyde de cobalt.

Nous remarquons clairement, que nos films sont poly-cristallins avec une structure cubique spinelle ayant une symétrie du groupe d'espace F-43m. Les paramètres de mailles sont donnés dans le tableau III.2 avec différentes concentrations d'aluminium.

➤ Pourcentage du AL(%)	2θ (°)	d <sub>(hkl)</sub> (Å°)	a (Å°)
0%	19.0657	4.6425	8.0650
1%	19.0406	4.6563	8.0650
2%	18.1091	4.6802	8.0650
3%	19.0865	4.6646	8.0650
4%	19.0357	4.6416	8.0650

**Tableau III.2 :** Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour Les paramètres de maille

(a).

Les spectres de diffraction des rayons X de nos dépôts sont illustrés dans la figure III.1. Dans l'ensemble des films, on observe plusieurs directions de croissance (111), (311), (222) avec des intensités variables. L'analyse de ces diffractogrammes montre que les films étudiés sont bien cristallisés selon l'orientation préférentielle de (111), qui est situé autour de l'angle (19.0657; 19.0406; 19.1091; 19.0865; 19.0357). Le déplacement de pic (111) correspond à la substitution des ions  $\text{Co}^{3+}$  par des ions  $\text{Al}^{3+}$  sans modifier la structure.

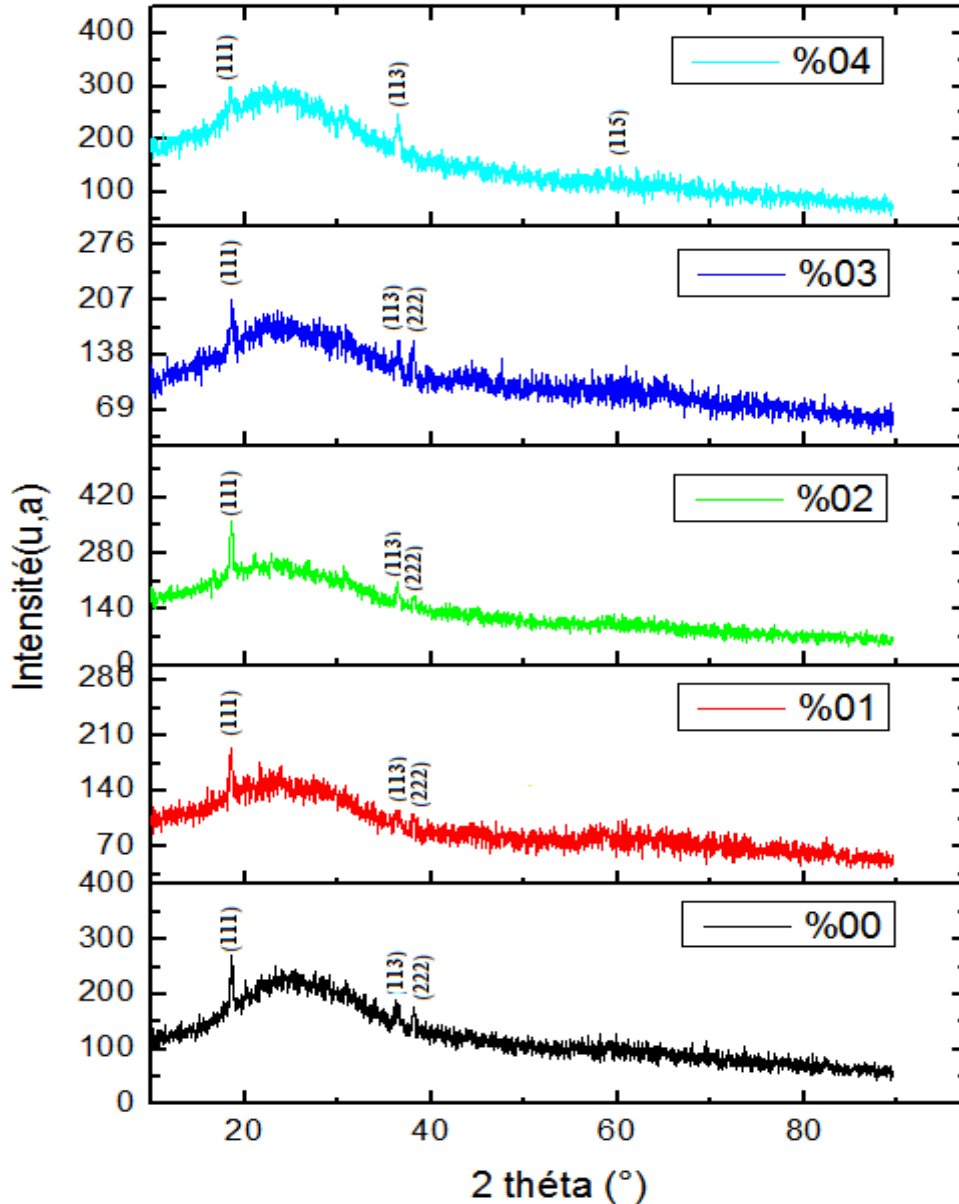


Figure III.1 : Les spectres des DRX en même allure avec différentes concentrations de l'AL.

**III.2.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites**

La taille moyenne des cristallites D de différentes couches de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur et dopés au AL est calculée, en utilisant la formule de Scherrer, les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.3 :

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

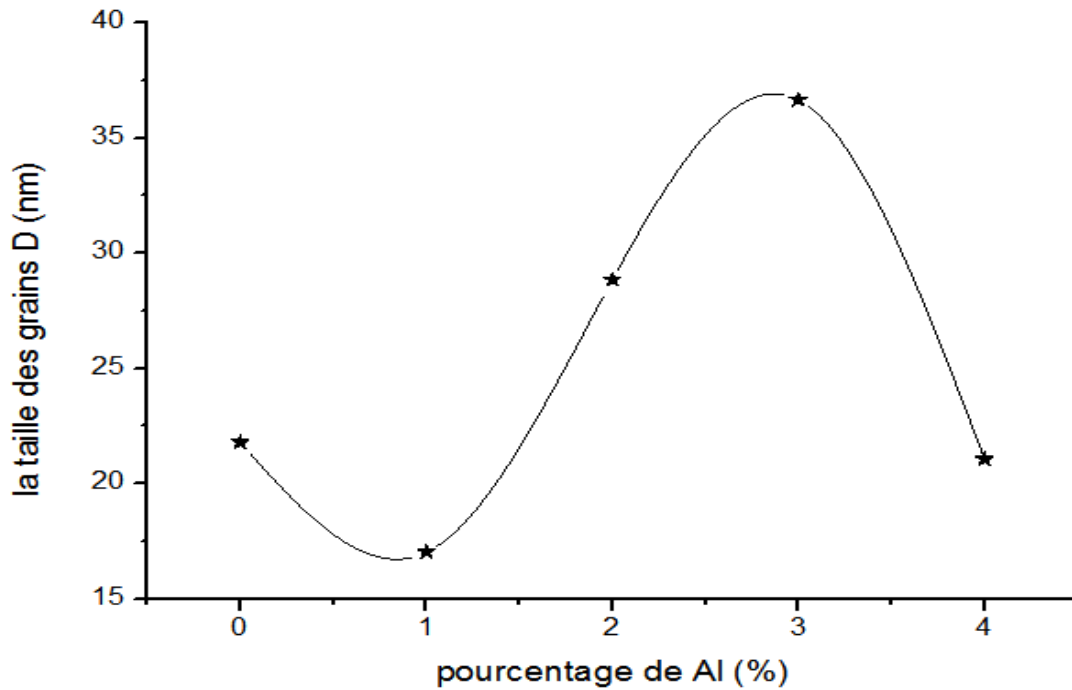
Avec :  $\lambda$  est la longueur d'onde intense en DRX ;

$\theta$  est l'angle de Bragg ;

$\beta$  est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic en radians [28].

Concentration d'AL (%)	2 $\theta$	FWHM $\beta$ (°)	La taille des grains D (nm)	Moyen de La taille des grains D (nm)
0(%)	19.0657	0.2952	27.3356	21.7841
	36.8781	0.5904	14.2083	
	38.6270	0.3542	23.8084	
1(%)	19.0406	0.2952	27.3356	17.0282
	36.9654	0.7085	11.8438	
	38.7045	0.7085	11.9053	
2(%)	19.1091	0.2066	39.0627	28.8547
	36.9242	0.3542	23.6904	
	38.6556	0.3542	23.8109	
3(%)	19.0865	0.1771	45.5691	36.6606
	37.0043	0.3542	32.1281	
	38.6303	0.3542	32.2847	
4(%)	19.0357	0.4133	19.5245	21.0557
	36.8746	0.4723	17.7609	
	59.5136	0.3542	25.8817	

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



**Figure III.2 :** la variation de la taille de grain de la couche mince de l'oxyde de cobalt en fonction des pourcentages d'aluminium.

Dans la figure III.2, nous présentons l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction du pourcentage de dopage d'Al. Nous remarquons une diminution de la taille des cristallites à la valeur 16.6713 (nm) pour le dopage de 1%, après cela, la taille des cristallites accroit à une valeur maximale 36.8399 (nm) correspondant au dopage de 3% puis elle décroît à 4%.

### III.2.3.Détermination de la déformation ( $\epsilon$ )

La micro-contrainte inadaptée -la déformation- ( $\epsilon$ ) est l'un des facteurs les plus importants influençant négativement les propriétés structurales résultant d'une inadéquation géométrique aux limites interphases entre les réseaux cristallins de films et de substrat.

Les valeurs de contrainte ( $\epsilon$ ) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  film pour dopage et non dopage ont été calculées à l'aide de la formule suivante :  $\epsilon = \frac{\beta \cdot \cos\theta}{4}$  .....(III.2)

Avec :  $\theta$  est l'angle de Bragg ;

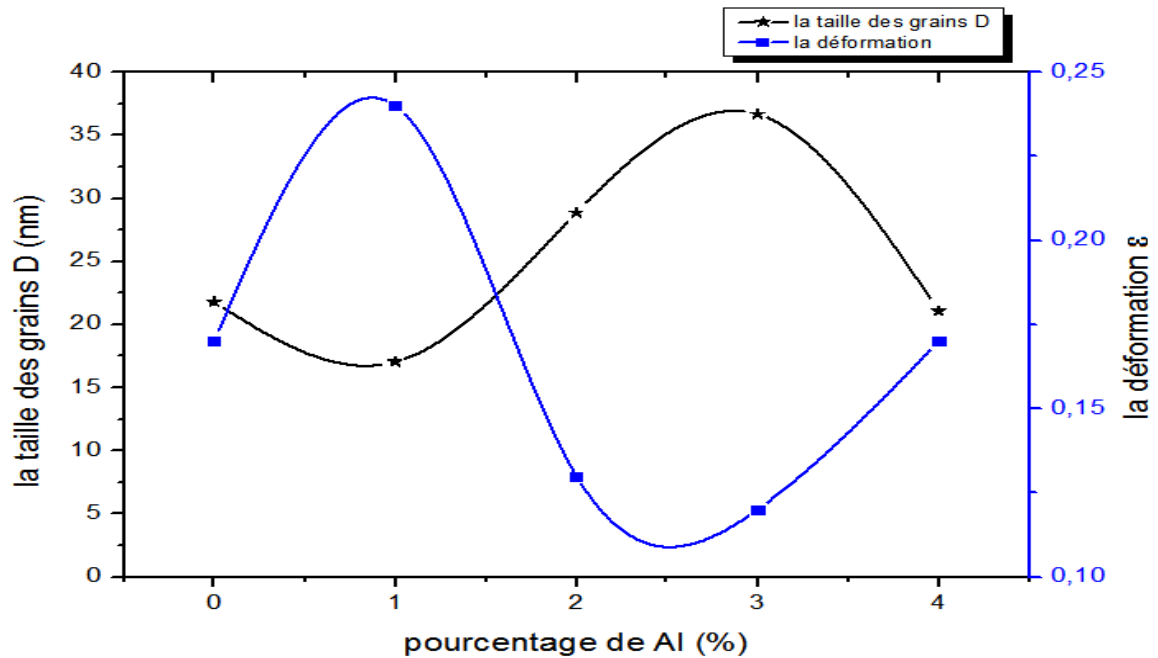
$\beta$  est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic en radians [28].

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



Concentration du Al (%)	la déformation $\epsilon$ (%)	Moyen de la déformation $\epsilon$ (%)
0(%)	0.13	0.17
	0.24	
	0.14	
1(%)	0.13	0.24
	0.29	
	0.29	
2(%)	0.09	0.13
	0.15	
	0.14	
3(%)	0.08	0.12
	0.15	
	0.14	
4(%)	0.18	0.17
	0.19	
	0.13	

**Tableau III.4:** Variation des déformations des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage d'aluminium.



**Figure III.3:** la taille de grains D et les déformations  $\epsilon$  en fonction les pourcentages du dopage de l'aluminium.

Selon la figure III.3, on remarque que la déformation a une variation inverse à celle de la taille des cristallites, où autant qu'il y a une diminution dans la taille des grains, il y aura une augmentation dans la déformation, et ça dû par l'augmentation des joints des grains.

### III.2.4. La densité de dislocations ( $\delta$ )

Le mécanisme de croissance impliquant une dislocation est une question d'importance. En effet, la dislocation joue un rôle important dans la variation de la résistance électrique des films. La densité de dislocation qui définit la longueur des lignes de dislocation par unité de surface (lignes / m<sup>2</sup>).

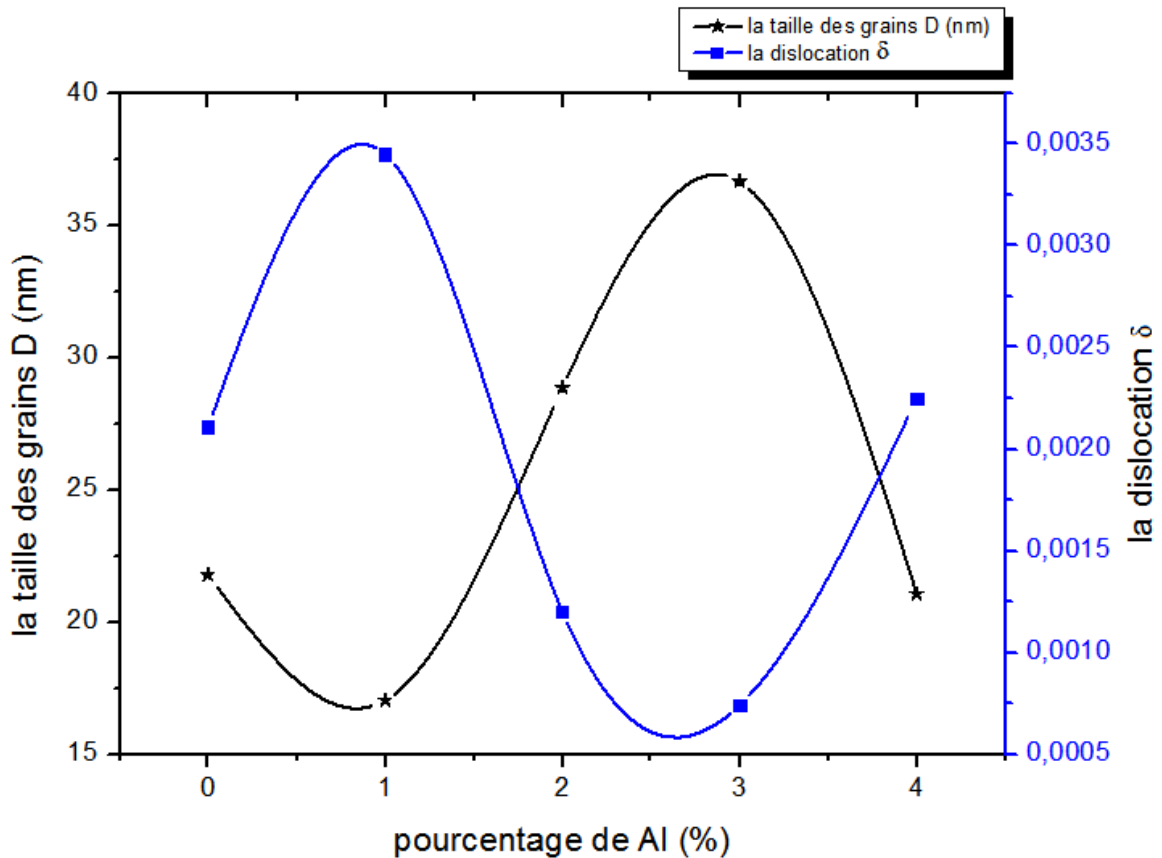
La valeur de la densité de dislocations, qui donne le nombre de défauts dans le film, a été calculée à partir des valeurs de la taille des cristallites D par la relation:

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

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

Concentration du Al (%)	Moyen de La taille des grains D (nm)	La dislocation ( $\delta$ )
0(%)	21.7841	0.00211
1(%)	17.0282	0.00345
2(%)	28.8547	0.00120
3(%)	36.6606	0.00074
4(%)	21.0557	0.00225

**Tableau III.5 :** Variation des dislocations des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage d'aluminium.



**Figure III.4:** la taille de grains D et les dislocations  $\delta$  en fonction les pourcentages du dopage de l'aluminium.

Dans la figure III.4, 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.

Du le tableau (III.5), nous remarquons qu'il y a une diminution  $\delta$  et augmentation D à la concentration 3% mass de dopage, ce qui indique la cristallisation des meilleurs films [43]. et puis  $\delta$  augmente et D diminue pour les concentrations (1; 2; 4 %) de dopage.

La raison en est la densité de dislocations qui contribue au grain brisé, par contre les joints de grains sont des zones de discontinuité et contiennent une très grande densité de défauts cristallins et d'impuretés. Si la taille des grains diminue, le nombre de joints de grains augmente, de sorte que les défauts augmentent fortement.

### III.3. Caractérisations optiques

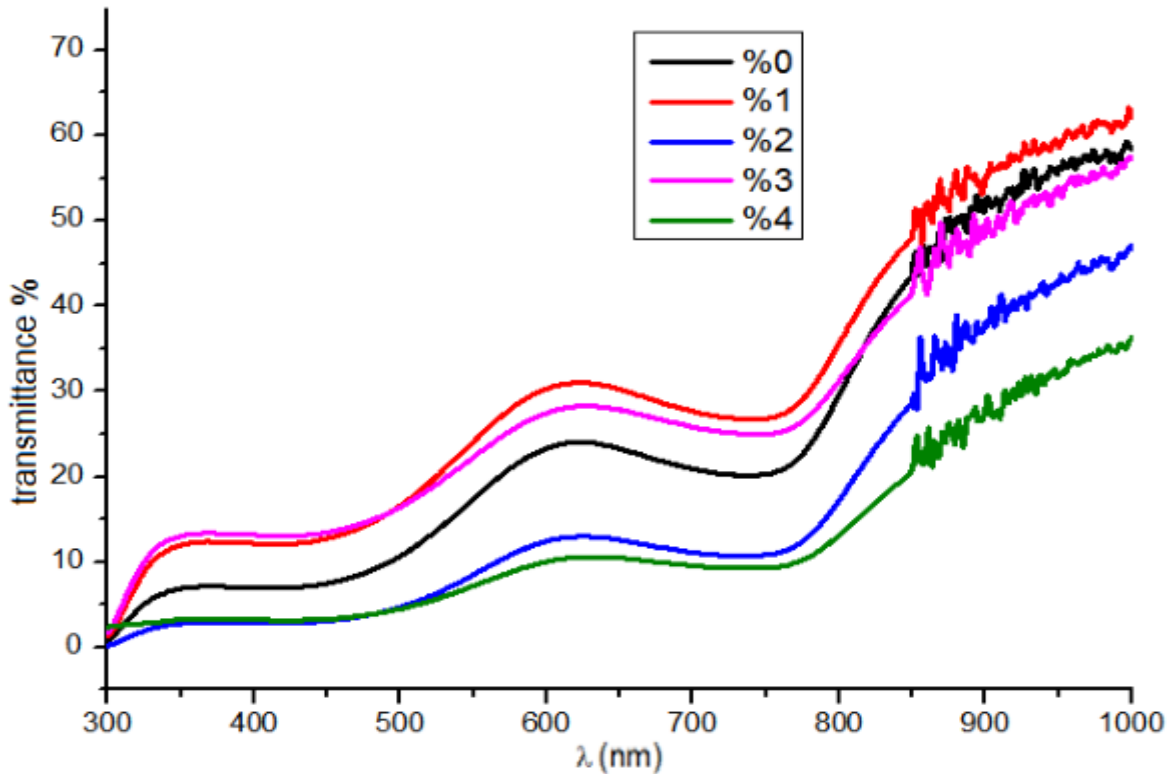
#### III.3.1. L'analyse du spectrophotomètre UV-Visible

Les propriétés optiques des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : Al ont été caractérisées à l'aide d'un Spectrophotomètre (UV-Visible) de type (JASCO V-770 LPCMA- Univ-Biskra) dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 300 nm à 1000 nm.

Comme il a été détaillé dans le deuxième chapitre, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le coefficient optique d'absorption, le gap optique et l'énergie d'Urbach.

### III.3.1.1. la transmittance

Les spectres de transmittance optique des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopés et dopés par Al par le technique spray pneumatique, sont représentés sur la figure III.5.



**Figure III.5 :** Spectres de transmittance optique d'oxyde de cobalt (dopé par Al) 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 d'absorption comprises entre 400 et 600 nm et entre 700 et 900 nm, qui sont attribuées à l'événement de transfert de charge ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ ) et ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ) dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ceci indique la présence de deux énergies de bande interdite, en accord avec la littérature [44.45]. La bande interdite supérieure doit être associée au transfert de charge  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  (excitation de la valence à la bande de conduction) et la bande interdite inférieure associée au transfert de charge  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  (avec Niveau  $\text{Co}^{3+}$  situé sous la bande de conduction) [46.47.48].

On remarque que les valeurs de transmittance diminuent avec l'augmentation de la concentration du dopage d'Al (2% .3% .4% mass). On note aussi que la couche dopé par (1 % Al) présente la plus grande transparence. Les résultats sont illustrés dans le (tableau III.6) et (figure III.6).

Concentration d'Al (%)	0%	1%	2%	3%	4%
Transmittance max (%)	58,40	62,13	46,81	57,24	36,27

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

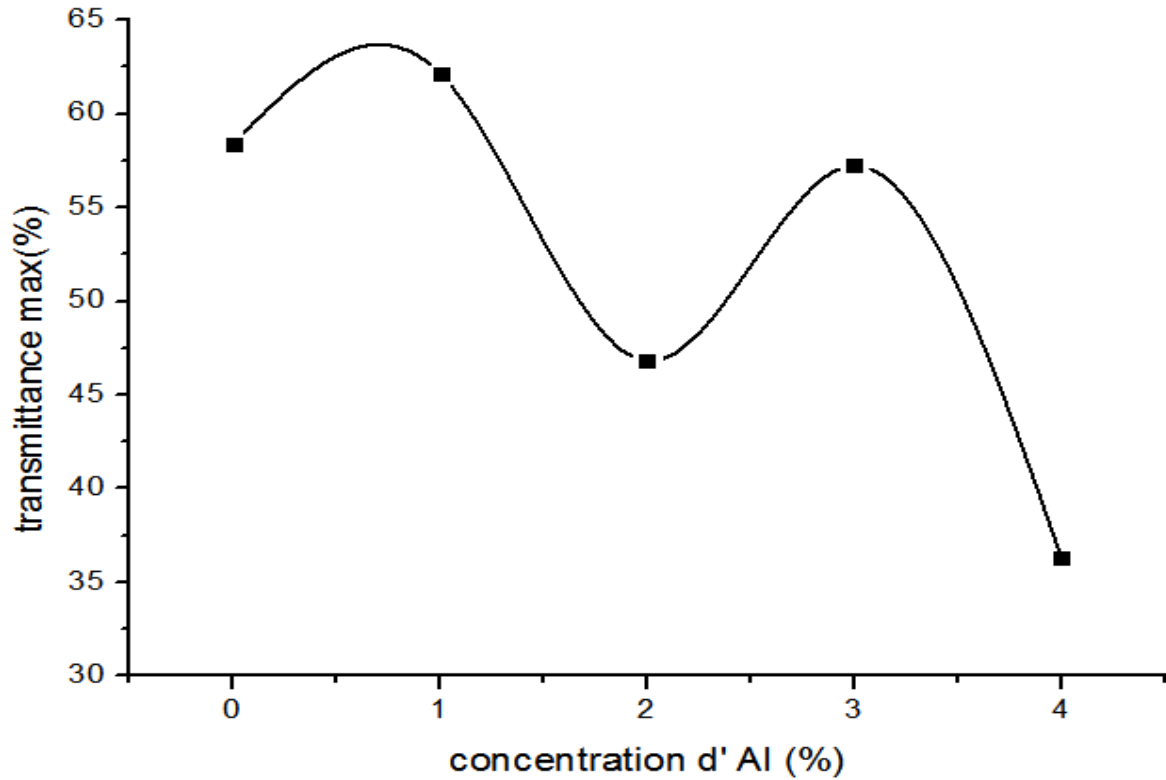


Figure III.6: La transmittance max en fonction de la concentration de dopage de l'Al.

Nous notons que la transmittance est généralement inversement proportionnelle à la concentration, c'est parce que la concentration plus élevée permet de fournir une plus grande épaisseur cela augmente le processus d'absorption optique dans la couches minces, et de l'absorption d'une grande partie des rayons tombant sur la couches minces.

La transmittance est une fonction de ( $e^{-\alpha d}$ ), où  $d$  est l'épaisseur et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption. Par conséquent, une augmentation de l'épaisseur est alors suivie d'une diminution de la transmittance [49].

### III.3.1.2.L'énergie de gap

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  $E_g$  ( $h\nu > E_g$ ).

La bande interdite directe a été déterminée en traçant un graphe entre  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ . (Mentionné dans chapitre II).

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 (tableau III.7).

Nous pouvons déterminée le coefficient d'absorption à partir des données en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer.

$$\alpha = (1/d) \ln (100/T) \dots \dots \dots \text{(III.1)}$$

$\alpha$  : coefficient d'absorption.

$d$  : épaisseur des couches minces.

$T$  : transmittance.

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

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

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

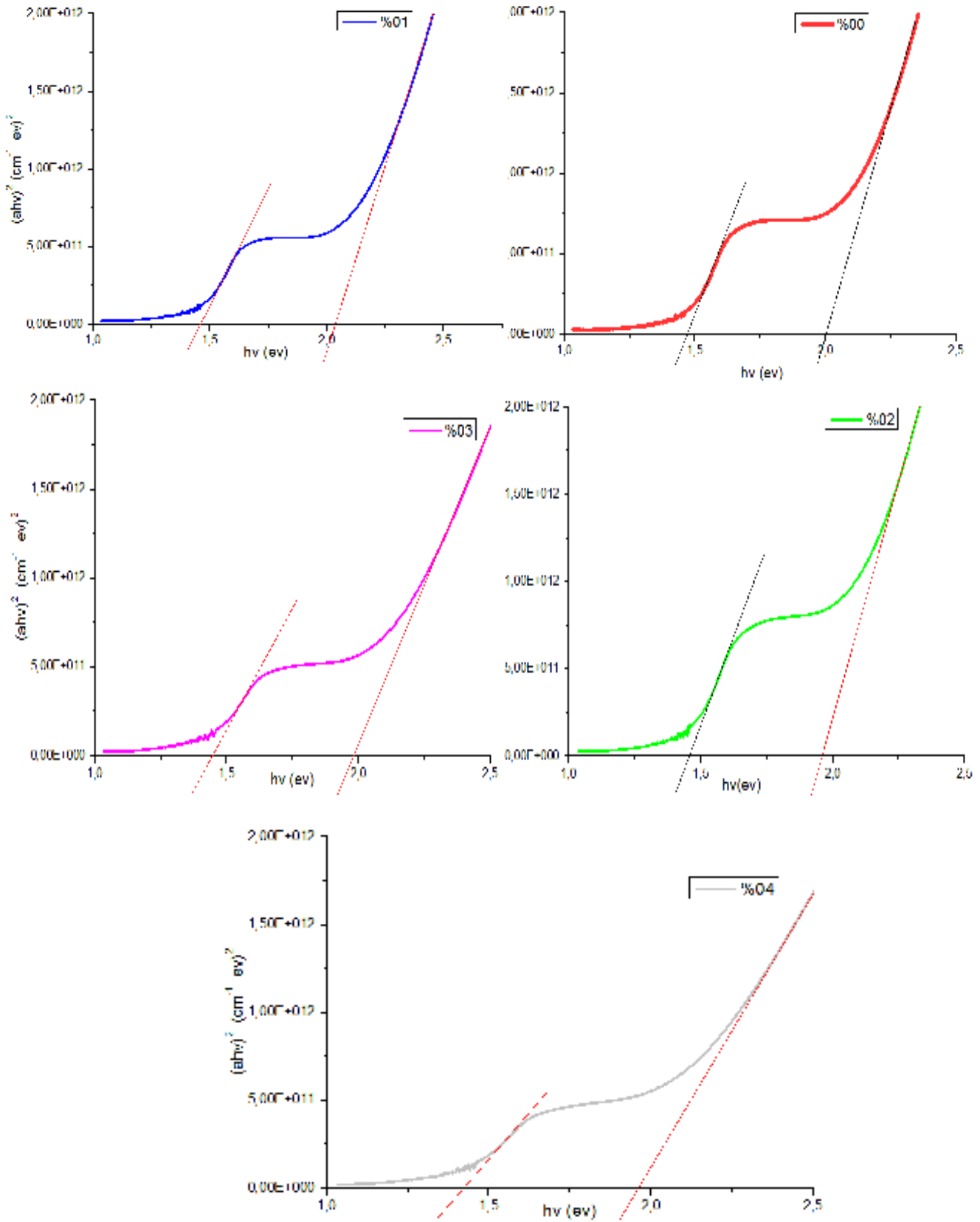


Figure III.7 : Les courbes illustres la variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $h\nu$  Pour la couche mince de  $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Al}$ .

Concentration de Al (%)	0%	1%	2%	3%	4%
Le gap $E_{g1}$ (ev)	1.468	1.457	1.455	1.444	1.419
Le gap $E_{g2}$ (ev)	2.001	2.034	1.957	1.979	1.960

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

Comme nous l'avons vu dans le tableau III.7, les énergies de la bande interdite  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  décroissant lorsque les concentrations d'Al augmente. Cette diminution de  $E_g$  est compatible avec l'introduction d'états électroniques dans la bande interdite principale associée aux défauts des ions dopants et de l'oxygène. J.A.K. Tareen et. Al. [50]. L'introduction de Al dans le réseau spinelle a créé des trous et réduisent le nombre de porteurs de charge (trous) contribuant à la conductivité, sachant que  $Co_3O_4$  est un semi-conducteur type p.

### III.3.2. Caractérisations électriques

A l'aide de la méthode quatre points, on peut mesurer la conductivité électrique de nos couches de  $Co_3O_4 : Al$ . 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.10**.

Concentration de l'argent (%mass)	0%	1%	2%	3%	4%
La tension(u) mesurée (mV)	35	90	50	290	270

**Tableau III.08 :** Tableau récapitulatif des résultats pour la tension (V).

On calcule le rapport  $U/I$  qui donne la résistance  $R_{mesurée}$ . La résistance  $R_{mesurée}$  dépend de la géométrie de l'échantillon, et du positionnement des quatre points [61.62].

$$R_{mesuré}=U/I = K R_{Sh} = k \rho / d \dots \dots \dots (III.6)$$

- $\rho$  : Résistivité de la couche
- $d$  : Épaisseur
- $k$  : Facteur de correction ( $\ln(2) / \pi$ )
- $R_{Sh}$ : la résistance surfacique exprimée en ( $\Omega/carrée$ )

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

$$R_{Sh}=4 .53 R_{mesuré} \dots \dots \dots (III.7)$$



### Chapitre III : Résultats et discussions

La conductivité électrique est donnée par la relation suivante :

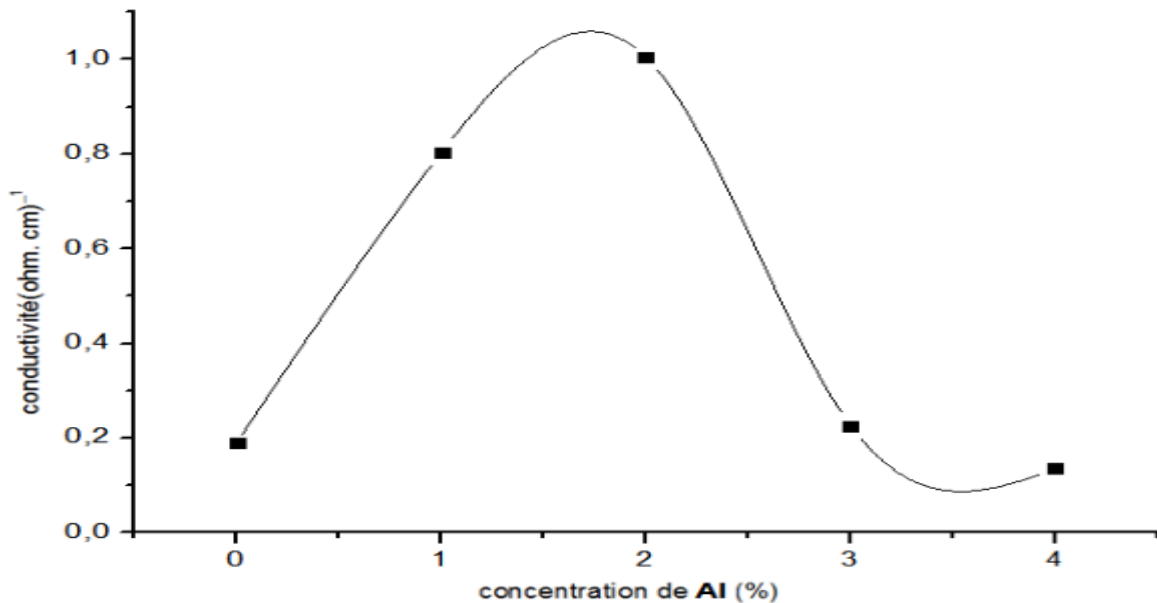
$$\sigma = 1/\rho = 1/(R_{sh} \cdot d) \dots \dots \dots (III.8)$$

A l'aide de la méthode quatre pointes, on peut mesurer la résistance surfacique ( $R_{sh}$ ) et la résistivité électrique ( $\rho$ ) et la conductivité électrique ( $\sigma$ ) de nos couches d'oxyde de cobalt en fonction de concentration d'Al (%), les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.09.

Concentration d'Al (%)	L'épaisseur d (nm)	La résistance surfacique $R_{sh}(\Omega) \times 10^3$	La résistivité $\rho (\Omega \cdot cm)$	la conductivité $\sigma (\Omega \cdot cm)^{-1}$
0 %	329.9371	158.55	5.23115	0.19116
1 %	305.0129	40.77	1.24354	0.80415
2 %	439.5464	22.65	0.99557	1.00444
3 %	336.3977	131.37	4.41925	0.22628
4 %	605.4653	122.31	7.40544	0.13503

**Tableau III.09** : Les valeurs des propriétés électriques pour chaque dépôt.

À partir du tableau, les valeurs de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) en fonction du dopage par (Al) sont illustrées dans **figure III.08**.



**Figure III.08** : La variation de la conductivité électrique d'oxyde de cobalt en fonction des pourcentages du dopage d'aluminium.

# *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

Ce travail vise à étudier l'effet du dopage à l'aluminium de l'oxyde de cobalt au niveau des propriétés structurales, optiques et électriques. Nous avons donc utilisé une solution de chlorure de cobalt comme source de cobalt et de chlorure d'aluminium comme source d'aluminium dissous dans de l'eau distillée. Nous avons adopté le dépôt de couches sur des substrats en verre en utilisant la technique spray pneumatique.

Pour caractériser ces films, nous avons utilisé plusieurs techniques, tel que la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale, la spectroscopie UV-Visible pour la caractérisation optique et la méthode à quatre points pour la caractérisation électrique.

L'étude structurale des films par (DRX) montre que toutes les couches minces d'oxyde de cobalt dopé et non dopé obtenues se cristallisent dans la structure cubique de type spinelle avec une orientation préférentielle selon le plan (111) dans les couche poly cristallins, d'autre part, l'exploitation de ces spectres nous a permis d'obtenir les valeurs des tailles des cristallites, de la déformations et de la dislocation. Nous avons remarqué une augmentation de la taille des cristallites et une diminution de la déformation et la dislocation en fonction de l'augmentation de la concentration de l'aluminium.

La caractérisation optique sur une gamme de 300 nm à 1000 nm a montré que nos films ont deux régions d'absorption comprises entre 400 et 600 nm entre 700 et 900 nm, Ceci indique que la présence de deux énergies de bande interdite. Les résultats UV-VIS étaient que la transmittance dans le domaine longueurs d'onde (300-800nm). Nous notons que la transmittance est généralement inversement proportionnelle à la concentration. D'autres part, les valeurs d'énergie du gap optique ( $E_{g1}$ ) varient entre 1.437 et 1.405ev et valeur d'énergie du gap optique ( $E_{g2}$ ) varient entre **2.034 ev** et **1.419 ev**, la plus grande valeur qui est  $E_{g1}=1.457\text{ev}$  et  $E_{g2}=2.034\text{ ev}$  a été trouvée pour le dopage a 1 % mass Al.

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 2% Al, elle est de l'ordre de  $1.00444 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

D'après ces résultats, on peut dire que le dopage de l'oxyde de cobalt par l'aluminium à 1% a nettement amélioré ses propriétés optiques et à 2% a nettement amélioré ses propriétés électriques. En plus du fait que le dopage de 3% a amélioré les propriétés structurales.

### *Conclusion générale*

Il existe d'autres facteurs qui peuvent affecter les propriétés de ces couches minces tels que la modification de la température du substrat ou de la durée de dépôt, ainsi que la technique de dépôt. Ces facteurs mentionnés pourraient faire l'objet de nouvelles recherches.

# *Références*

# Références

- [1] 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 Khider, Biskra, (2019).
- [2] A.Hassan,"Préparation and caractérisation of Cu:  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{Si}$  hétérojonction prepared by spray pyrolyses", *Énergie Procédai*. 119. 961-971. (2017).
- [3] A.Louardi, "Effet of annealing trématent on the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thinfilms propretés prepare by spray pyrolyses", *Journal of matériels Environnemental Sciences*, 8,485-493, (2017).
- [4] A. Le Nestour, " Corrélation structure-propriétés d'absorption UV-vis-Ir associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et wurtsite ", Thèse de doctorat .université de bordeaux 1. (2006).
- [5] K.Belakroum. "Magnétisme et structure dans le système spinelle  $\text{Cu}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Fe}_4$  ( $1.00 \leq y \leq 1.30$ ) : frustration et comportement verre spin ".thèse de doctorat. Université Mentouri, Constantine, (2009).
- [6] S.GUILLAUME. "Élaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumiere a partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) et  $\text{Cu}_2\text{O}$  ", Thèse de doctorat. Université de Toulouse iii, paulsabatie, (2013).
- [7] L. Néel, "Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme", *Ann. Phys.*, 3, 137, (1948).
- [8] S. A. Makhlof, *J. Magn. Mater.*; 246, 184–190, (2002).
- [9] Y. Ichiyanagi, Y. Kimishima, and S. Yamada, *J. Magn. Mater.*, 272–276, E1245–E1246, (2004).
- [10] F. Grillo, M. Natile, and A. Glisenti, *Appl. Catal. B*, 48, 267–274 (2004).
- [11] M. F. Irfan, J. H. Goo, and S. D. Kim, *Appl. Catal. B*, 78, 267–274, (2008).
- [12] W.-Y. Li, L.-N. Xu, and J. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 851–857, (2005).
- [13] A.-M. Cao, J.-S. Hu, H.-P. Liang, W.-G. Song, L.-J. Wan, X.-L. He, X.-G. Gao, and S.-H. Xia, *J. Phys. Chem. B*, 110, 15858–15863, (2006).
- [14] M. Thackeray, S. Baker, K. Adendorff, and J. Goodenough, *Solid State Ionics*, 17, 175–181, (1985).

# Références

- [15] D. Larcher, G. Sudant, J.-B. Leriche, Y. Chabre, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A234–A241, (2002).
- [16] C. Lin, J. A. Ritter, and B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 4097–4103, (1998).
- [17] S. Xiong, C. Yuan, X. Zhang, B. Xi, and Y. Qian, *Chem. Eur. J.*, 15, 5320–5326, (2009).
- [18] G. Godillot, "Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs ". Thèse de Doctorat. Univ-Bordeaux 1, (2012).
- [19] A. Louardi et al, *J. Appl. Eng. Res.* 11(2). 1432–1435, (2016).
- [20] H. Che et al, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, 25, 3209–3218, (2014).
- [21] P.N. Shelke, *J. Nano, Electron, Phys.* 3(1), 486–498, (2011).
- [22] M.T. Greiner et al. Universal energy-level alignment of molecules on metaloxides. *Nat. Mater*, 10, 1–6, (2011).
- [23] S. Sakamoto et al, "Mechanical Properties, and Electrical Conductivity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Ceramics ". *J. Am. Ceram. Soc.* 80. 267–268, (1997).
- [24] C. Cheng. "Electrical conductivity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films prepared by chemical vapor deposition ". *Mater Chem Phys.* 53, 225–230, (1998).
- [25] A. Mennad, "Les techniques de dépôts de couches minces et leur applications", *Revue des Energies Renouvelables* Vol 18 N°4 713-719, Tipaza, Alegria, (2015).
- [26] A. Allag, "Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  par spray ", Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, (2018).
- [27] Adem, "Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : perfectionnement du système de dépôt ", Thèse de magistère, Université d'Oum El-Bouaghi, (2007).
- [28] M.-T. Ho et al, *Appl. Phys., Letts* 87, 103-133, (2005).
- [29] K. Kamli, "Elaboration et caractérisations physico chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain ", Mémoire de Magister, Université, Biskra, (2013).
- [30] A. L. TABET, "Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de  $\text{ZnO}$  par spray ", Diplôme de magister, Université Mohamed Khider, Biskra, (2013).

## Références

- [31] K. Okuyama, I. Wuled Lenggorro. *Chemical Engineering Science*, 58, 537-547, (2003)
- [32] D.K. Schroeder. "Semiconductor Material and Device Characterization ". Wiley 1990
- [33] C. Mazon, et al. CH2953-8/91/10000-1156. IEEE, (1991).
- [34] I. Wuled Lenggoro et al, Japan, *J. Appl. Phys*, pp. L 288–L 290, (1998).
- [35] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2001).
- [36] Ch. Comninellism, et al, *Journal of applied electrochemistry*, 83-89, (1996).
- [37] خ. شالة، "دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم باللاتيوم مرسب بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2016).
- [38] A. TAABOUCHE, " Etude structurale et optique de films de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique ", Thèse de doctorat, Université Frères MENTOURI Constantine, (2015).
- [39] 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).
- [40] M. MAACHE, " Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel", Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2014).
- [41] User Manuel, D8-Xray Diffractomètre, Germany, (1995).
- [42] S. CHELOUCHE, "Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS". These de Magister. UNIVERSITE FERHAT ABBAS, SETIF, (2012).
- [43] Z.Sheikh Mehrabadi.et al, "Synthesis and Charectrization of Cu doped Cobalt Oxide nanocrystals as methane sensors ", *Physics Scripta*, Vol: 84, Pp (1-4), (2011).
- [44] A. Louardi, A. Rmili, F. Ouachtari, A. Bouaoud, B. Elidrissi, H. Erguig, *J.Alloys Compd*, 509, 9183– 9189, (2011).
- [45] D.Barreca.et al, "Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films ObtainedfromaNovel Cobalt (II) Precursor by Chemical Vapor Deposition ", *Chemistry of Materials*, Vol 13,588-593, (2001).



## Références

[46] J. Pal, P. Chauhan, *Materials characterization*, 61, 575-579,(2010).

[47] J. P. Jacobs, A.Maltha, J. G. Reintjes, J. Drimal, V. Ponec, H. H. Brongersma, *Journal of Catalysis*, 147 294-300,(1994).

[48] M. Shelef, M. A. Z. Wheeler, H. C. Yao, *Surface Science*, 47,697-703, (1975).

[49] ص. علوي ضبع، "دراسة تأثير التشعيع والمعاملة الحرارية على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية CuO غير المشوبة والمشوبة بالانديوم In"، مجلة كلية التربية الأساسية، العدد 51، (2017).

[50] A. Lakehal, "Tuning of the physical properties by various transition metal doping in Co3O4: TM (TMD Ni, Mn, Cu) thin films", A comparative study, *Chinese Journal of Physics* (2018). doi:<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.08.01>.

## Résumé:

Dans ce travail, nous avons préparé et caractérisé des échantillons des couches minces d'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , qui ont été dopés aux différentes concentrations d'aluminium, où nous avons déposé ces couches sur des substrats en verre à une température de  $400^\circ\text{C}$  en utilisant la technique spray pneumatique. Le but de ce travail est d'étudier l'effet du dopage à l'aluminium sur les propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde de cobalt.

Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisé plusieurs techniques, tel que la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible et la méthode de quatre points. Les spectres obtenus par la diffraction des rayons X ont montré que Les couches minces déposées sont d'une nature poly-cristalline et ont une structure cubique du type spinelle. Les mesures optiques ont montré que la transmittance comprise entre 12,12% et 35,60% dans le domaine visible, et valeur du bande interdite  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  comprise entre (1.419 à 1.457ev) et (1.957 à 2.034ev) respectivement. La conductivité maximale mesurée est  $1.00444 (\Omega \cdot \text{Cm})^{-1}$ . Pour une concentration de 2% d'aluminium.

**Mots clés:** OMT. Couches minces, spray pneumatique, oxyde de cobalt, dopage à l'Al.

في هذا العمل، قمنا بإعداد ودراسة خصائص عينات من الأغشية الرقيقة من أكسيد الكوبالت  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ، والتي تم تطعيمها بتركيز مختلف من الألمونيوم، حيث قمنا بترسيب هذه الطبقات على ركائز زجاجية عند درجة حرارة 400 درجة مئوية باستخدام تقنية الرش الهوائي. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير تطعيم الألمونيوم على الخصائص البنوية والبصرية والكهربائية لأكسيد الكوبالت.

لدراسة خصائص هذه العينات، استخدمنا التقنيات التالية: حيود الأشعة السينية، التحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي وطريقة النقاط الأربع. أظهرت أطياف حيود الأشعة السينية أن الأغشية الرقيقة المترسبة متعددة البلورات بطبيعتها ولها هيكل مكعب شبيه بالإسبينيل. أظهرت القياسات البصرية أن النفاذية بين 12.12% و 35.60% في المدى المرئي، وقيمة فجوة النطاق  $E_{g1}$  بين (1.419 ev إلى 1.457 ev) و  $E_{g2}$  بين (1.957 ev إلى 2.034 ev). الناقلية القصوى المقاسة هي  $1.00444 (\Omega \cdot \text{Cm})^{-1}$  لتركيز 2% من الألمونيوم.

**الكلمات المفتاحية:** OMT. الأغشية الرقيقة، الرش الهوائي، أكسيد الكوبالت، التطعيم بالألمونيوم.