



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

Domaine des sciences de la matière

Filière de physique

Spécialité Énergétique et Énergie Renouvelables

Présenté et soutenu par :
Agoudjil Roufeida

Le : 20-6-2023

Influence de la molarité des précurseurs sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborées par spray pneumatique

Jury :

<i>Saâd Rahmane</i>	Professeur	Université de Biskra	Président
<i>Nadia Lehraki</i>	MC B	Université de Biskra	Examineur
<i>Kater Aicha</i>	MA A	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2022/2023



Dédicaces

Avec fierté, Je dédie mon travail :

- *Au deux personnes qui me sont chères et qui m'ont donné toute la confiance et le soutien nécessaires pour en arriver à ce moment : **mes parents***

- *À la deuxième maman, **ma grand-mère***

- *A ma seconde moitié, ma sœur **Randa** et mon frère **Yaakoub***

- *À ma grande famille*

- *À mon encadreur **Kater Aicha***

- *À Mes amies **Rania, Noumidia et Chaima**, les moments partagés ensemble resteront de bons souvenirs.*

Cordialement,

AGOUDJIL Roufeida





Remerciements



Tout d'abord, Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude à mes parents et ma famille pour leur soutien et leurs encouragements.

*Je souhaite remercier mon encadreur Kater **Aicha** pour sa disponibilité et son engagement. Vos conseils avisés, votre supervision constante et votre expertise ont été essentiels pour orienter mes recherches, affiner ma méthodologie et mener à bien ce projet.*

*Je voudrais également exprimer ma gratitude envers les membres du jury le professeur **Saâd Rahmane** Professeur à l'université de Biskra qui me fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire et madame, et **Dr. Nadia Lehraki** Maître de conférence A à l'université de Biskra, qui ont consacré leur temps et leur expertise pour évaluer ce travail.*

*Enfin, je tiens à remercier l'équipe du laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications **LPCMA Université Med Khider-Biskra**. Votre environnement de recherche dynamique et les ressources mises à disposition ont été des éléments déterminants dans la réalisation de ce mémoire.*

Mes remerciements vont également à tous mes collègues pour les discussions fructueuses qui ont enrichi mon expérience de recherche.



Sommaire

Dédicaces

Remercimets

Introduction Générale 1

Références 2

Chapitre I: Recherche bibliographique sur l'oxyde de cobalt

I.1. Métaux de transition..... 5

I.2. Oxydes des métaux de transition (OMT) 6

I.3.C'est quoi du cobalt ? 6

I.4. Oxyde de cobalt 8

I.4.1. Type CoO 8

I.4.2. Type Co₂O₃ 9

I.4.3. Type Co₃O₄ 10

I.5. Propriétés de Co₃O₄ 11

I.5.1. Propriétés physico-chimiques 11

I.5.2. Propriétés magnétiques 12

I.5.3. Propriétés électriques 13

I.5.4. Propriétés optoélectroniques 13

I.6. Applications d'oxyde de cobalt Co₃O₄ 16

Chapitre II: Méthodes de dépôt et techniques de caractérisations des couches minces d'oxyde de cobalt.

II.1. Définition de couche mince	18
II.2. Méthodes de dépôt des couches minces de Co_3O_4	18
II.2.1. Dépôts en phase vapeur:	20
II.2.1.1. Techniques PVD	20
II.2.1.2. Techniques CVD.....	23
II.2.2. Dépôts en phase liquide:	24
II.2.2. 1. Méthode Sol-gel.....	24
II.2.2. 2. Méthode d'électrodéposition	24
II.2.2. 3. Méthode de spray pyrolyse	25
II.2.2. 3.1. Pourquoi choisir cette technique ?	26
II.2.2. 3.2. Principe du travail la technique :	26
II.3. Méthodes de caractérisations de couches minces de Co_3O_4	28
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	28
II.3.1.1. Principe de la technique DRX	29
II.3.1.2. Détermination des paramètres de maille.....	30
II.3.1.3. Détermination de la taille moyenne de cristallites.....	30
II.3.1.4. Détermination des contraintes	31
II.3.1.5. Densité de dislocation δ	31
II.3.1.6. Nombre de cristallites	31
II.3.1.7. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance :	31
II.3.2. Spectroscopie UV-visible	32
II.3.2.1. Principe de technique.....	32

II.3.2.2. Caractérisation Optique	33
II.3.2.2.1. Détermination de la largeur de la bande interdite :.....	34
II.3.2.2.2.Détermination de l'énergie d'Urbach :	35
II.3.3.Dispositif quatre points	36
II.3.3.1.Caractérisation Electriques :	37
II.4. Effet de la méthode de dépôt sur les propriétés d'oxyde de cobalt :	38

Chapitre III: Résultats expérimentale & discussions

III.1.Procédure expérimentale :	41
III.1.1. Montage expérimentale utilisé :	41
III.1.2. Choix du substrat de dépôt	42
III.1.3. Préparation des substrats	42
III.1.4. Préparation des solutions	43
III.1.5.Conditions expérimentales :	45
III.1.6. Étapes d'élaboration des couches minces :	45
III.2. Résultats expérimentaux et discussions	47
III.2.1. Adhérence des couches:.....	47
III.2.2. Mesure de l'épaisseur d et vitesse de croissance V_c :	47
III.2.3. Etude structurale	48
III.2.3.A. Diffraction des rayons X.....	48
III.2.3.B. Paramètres de maille:.....	52
III.2.3.C. Détermination de la taille des grains (D) et la déformation (ϵ) :	54
III.2.4.Propriétés optiques	57
III.2.4.1. Analyse des spectres UV-Visible	57

III.2.4.3. Energie de gap et énergie d'Urbach	59
III.2.5. Propriétés électriques.....	61
Référence	60
Résumé.....	60

Liste de tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Les propriétés de Co_3O_4	11
---	----

Chapitre II

Tableau II 1. Propriétés typiques de Co_3O_4 élaboré avec différentes méthodes.....	39
--	----

Chapitre III

Tableau III. 1. Propriétés physico-chimiques du chlorure de cobalt	43
Tableau III. 2. Propriétés physico-chimiques du nitrate de cobalt	44
Tableau III. 3. Conditions expérimentales.....	45
Tableau III.4. Evolution de l'épaisseur et la vitesse de croissance avec la variation de molarité des couches minces de Co_3O_4 pour les deux types de précurseurs	47
Tableau III. 5. Valeur du paramètre de maille et la distance inter réticulaire pour différentes molarités des couches minces de Co_3O_4	53
Tableau III.6. Valeurs de taille des grains, la déformation et la densité des dislocations pour différentes molarités des couches minces de Co_3O_4	55
Tableau III.7. Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach du Co_3O_4	59
Tableau III.8. Valeurs des paramètres électriques des couches minces de Co_3O_4 déposées avec le chlorure et le nitrate de cobalt pour différentes molarités	61

Liste de figures

Chapitre I

Figure I. 1. Tableau périodique des éléments, exactement les éléments de transition.	5
Figure I.2. Cobalt en forme de métal.	7
Figure I. 3. Schéma de la structure électronique du cobalt.	7
Figure I.4. Structures cristallines et système de glissement du cobalt : a) cubic-Co et b) hcp-Co.	8
Figure I.5. Cellule de CoO. Les atomes de cobalt (en bleu) et les atomes d'oxygène (en rouge), (a) structure cubique (b) structure monoclinique.	9
Figure I.6. Structure cristalline instable et détendue de Co ₂ O ₃ . Les atomes de Co (en vert) et les atomes d'oxygène (en rouge)	10
Figure I.7. Schéma Vues la structure atomique détendue du composé Co ₃ O ₄ (a), de l'octaèdre Co ⁺³ O ⁶ (b) et du tétraèdre Co ⁺² O ⁴ (c).	11
Figure I. 8. Action du champ cristallin sur les orbitales 3d pour un site tétraédrique et un site octaédrique.	12
Figure I.9. Absorbance de Co ₃ O ₄ sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infrarouge	14
Figure I.10. Schéma représentation de la structure de bande de Co ₃ O ₄	15
Figure I.11. Détermination du gap d'énergie.	16

Chapitre II :

Figure II. 1. Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.	19
Figure II. 2. Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.	19
Figure II. 3. Schéma illustratif des méthodes PVD.	20
Figure II. 4. Schéma du principe d'évaporation thermique sous vide.	21
Figure II. 5. Schéma de principe de la méthode d'ablation laser	22
Figure II. 6. Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.	22
Figure II. 7. Schéma présentatif des méthodes CVD.	23

Figure II. 8. Schéma de principe de la technique Sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating. ..	24
Figure II. 9. Schéma de la méthode électrodéposition.	25
Figure II. 10. Schéma de la technique de spray pyrolyse.....	28
Figure II. 11. Réflexion des rayons X suivant la loi de Bragg.....	30
Figure II. 12. Principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible.....	33
Figure II. 13. Détermination du gap d'énergie.	35
Figure II. 14. Détermination d'énergie d'Urbach à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction $h\nu$	36
Figure II. 15. Présentation schématique de la sonde à 4 pointes alignées.....	37

Chapitre III :

Figure III. 1. Montage expérimental du système de Spray pneumatique	41
Figure III. 2. Etapes de déposition des couches minces.....	46
Figure III. 3. Variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance des couches minces de Co_3O_4 pour différentes molarités (a) Chlorure de cobalt et (b) de Nitrate de cobalt.....	48
Figure III. 4. JCPDS N° de carte (00-042-1467) d'oxyde de cobalt.....	49
Figure III. 5. Spectres de diffraction des rayons X du Co_3O_4 à différentes molarités préparé avec le chlorure de cobalt.	50
Figure III. 6. Spectres de diffraction des rayons X du Co_3O_4 à différentes molarités préparé avec le nitrate de cobalt.	51
Figure III. 7. Calcul de la largeur à mi- hauteur (FWHM) pour l'échantillon préparé avec 0.1M de nitrate de cobalt.....	54
Figure III. 8. Variation de la taille des grains et la déformation des films de Co_3O_4 avec différentes molarités pour (a) Chlorure de cobalt et (b) Nitrate de cobalt.	55
Figure III. 9. Variation de la taille des grains et la dislocation des films de Co_3O_4 avec différentes molarités de chlorure de cobalt(a) et nitrate de cobalt(b).....	57
Figure III. 10. Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour différentes molarités (a) Chlorure de cobalt, (b) Nitrate de cobalt.....	58
Figure III. 11. Variation du gap optique et du désordre en fonction des différentes molarités de solution pour les couches déposées avec le chlorure de cobalt.	60

Introduction Générale

Introduction Générale

Dans le domaine de la recherche scientifique, les oxydes métalliques de transition ont reçu une grande attention ces dernières années dues à leurs caractéristiques uniques et fabuleuses telles que l'abondance, excellentes propriétés magnétique, optique, catalytique et électrochimique. Ces propriétés permettent à ces oxydes d'être appliqués dans de nombreuses domaines technologiques telles que le stockage d'énergie (les super condensateurs, les batteries lithium-ion, etc.), les dispositifs de mémoire non volatiles, les capteurs, les cellules solaires et les détecteurs infrarouges [1]. Ces oxydes sont formés par la combinaison de métaux de transition et d'oxygène.

Parmi ces oxydes métalliques de transition, l'oxyde de cobalt est l'un des oxydes les plus étudiés, il existe sous trois formes à savoir le (CoO), (Co₂O₃) et (Co₃O₄). Le CoO est très difficile à obtenir en raison de son instabilité. À température ambiante, le Co₂O₃ se convertit facilement en Co₃O₄ [2], donc la phase la plus stable est le Co₃O₄ et c'est pourquoi de nombreux chercheurs s'intéressent à l'étude de ses propriétés et applications. L'oxyde de cobalt Co₃O₄ est un semi-conducteur de type p cristallisant en une structure spinelle cubique de type AB₂O₄, dans laquelle l'ion Co²⁺ occupe le site tétraédrique, tandis que les deux ions Co³⁺ occupent les sites octaédriques [3], avec une stabilité chimique à haute température, possède deux bandes interdites directes à la température ambiante de 1.48 et 2.19eV, avec une forte absorbance dans le domaine UV-VIS, une résistance mécanique élevée et une bonne conductivité électrique. En raison de son faible coût, non-toxicité, synthèse facile, ainsi que sa nature respectueuse de l'environnement. Il montre de nombreuses applications potentielles du domaine de technologies d'énergie renouvelable telles que : électrode dans les batteries à lithium, les super-condensateurs, capteurs à gaz, catalyseur hétérogène etc. [4,5]

Les couches minces du Co₃O₄ peuvent être élaborées par divers méthodes tels que : PVD (dépôt physique en phase vapeur), CVD (dépôt chimique en phase vapeur), Parmi ces méthodes on trouve la méthode de spray pyrolyse pneumatique, qui est une technique très simple et rentable [6]. Parmi ses avantages, le dépôt des couches minces avec le contrôle précis de l'épaisseur et de la composition, qui permet le dépôt sur différents substrats de forme irrégulière et peut accueillir un large éventail de précurseurs.

L'objectif de ce travail repose sur l'étude de l'influence de la molarité et la nature des précurseurs sur les propriétés structurales, optiques et électriques d'oxyde de cobalt (Co₃O₄)

élaborées par Spray Pneumatique avec différente molarité de 0.02-0.1M en utilisant le chlorure et le nitrate hexahydraté de cobalt comme source de cobalt, dans le but d'élaborer des couches de bonne qualité pour des applications optoélectronique et photovoltaïques.

Ainsi le plan suivi dans ce manuscrit est :

❖ Dans **Le premier chapitre** de ce manuscrit, une présentation générale des oxydes métalliques de transition (OMT) est effectuée, ainsi qu'une description détaillée du matériau étudié dans le cadre de cette étude, à savoir le Co_3O_4 . Ses principales propriétés, ainsi que ses multiples applications seront abordées.

❖ **Le deuxième chapitre**, présente les différentes techniques de dépôt actuellement utilisées pour obtenir des couches d'oxyde de cobalt, en mettant notamment l'accent sur la technique de dépôt "spray". Dans une seconde partie, les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude sont mentionnées, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-Visible et la technique des quatre pointes.

❖ **Le troisième chapitre**, aborde en détail les paramètres et les conditions expérimentaux nécessaires pour l'élaboration des couches. De plus, nous analysons les résultats expérimentaux obtenus de cette étude, en mettant l'accent sur les propriétés structurales, optiques et électriques du matériau.

Pour conclure, ce manuscrit se termine par une conclusion générale dans laquelle nous mettons en évidence l'ensemble des résultats significatifs obtenus tout au long de notre travail.

Références de l'introduction générale

- [1] A. Tyagi, S. Banerjee, J. Cherusseri, & K. K. Kar, «Characteristics of transition metal oxides». Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I: Characteristics, 2020, 91-123.
- [2] R. Xu, J. Wang, Q. Li, G. Sun, E. Wang, S. Li, J. Gu, & M. Ju, «Porous cobalt oxide (Co_3O_4) nanorods: facile syntheses, optical property, and application in lithium-ion batteries», J. Solid State Chem. 182, 2009, 3177–3182.
- [3] A. El Bachiri, L. Soussi, O. Karzazi, A. Louardi, A. Rmili, H. Erguig, & B. El Idrissi, « Electrochromic and photoluminescence properties of cobalt oxide thin films prepared by spray pyrolysis ». Spectroscopy Letters, 2019, Vol. 52, 66-73.
- [4] S. A. Panda, & S. Gangopadhyay, « Growth and characterization of Cobalt Oxide thin films ». Materials Today: Proceedings, 2023, Vol.76, 449-452.
- [5] S. Z. Abbas, A. A. Aboud, M. Irfan, & S. Alam, « Effect of substrate temperature on structure and optical properties of Co_3O_4 films prepared by spray pyrolysis technique». In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2013, Vol. 60, No. 1, p. 012058.
- [6] T. V. Gavrilović, D. J. Jovanović, & M. D. Dramićanin, « Synthesis of Multifunctional Inorganic Materials». Nanomaterials for Green Energy, 2018, 55–81.

Chapitre I

Recherche bibliographique sur l'oxyde de cobalt

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les oxydes des métaux de transition (OMT) et spécialement l'oxyde de cobalt (Co₃O₄) avec ses principales propriétés structurales, magnétiques et optoélectroniques, nous découvrons également ses diverses applications.

I.1. Métaux de transition

Les métaux de transition sont l'un des principaux matériaux industriels au monde depuis des milliers d'années. Le fer, le zinc, le cuivre, l'argent, l'or et le mercure sont les métaux les plus couramment utilisés sur Terre. Le titane, le chrome, le tungstène et le platine ont également ajouté un rôle dans l'économie actuelle, aidant les matériaux structurels à être plus solides (comme l'acier) et d'autres métaux plus essentiels. Les métaux de transition médient le tableau périodique en 10 colonnes disposées en quatre rangées qui correspondent aux principaux niveaux d'énergie des orbitales d. Ce dernier est progressivement rempli d'électrons qui peuvent atteindre 10 électrons [1]. Nous trouvons également ces métaux non magnétiques dans les solides en vrac, et seuls Fe, Co, et Ni sont connus pour être des métaux magnétiques ferreux parmi les métaux 3D [2].

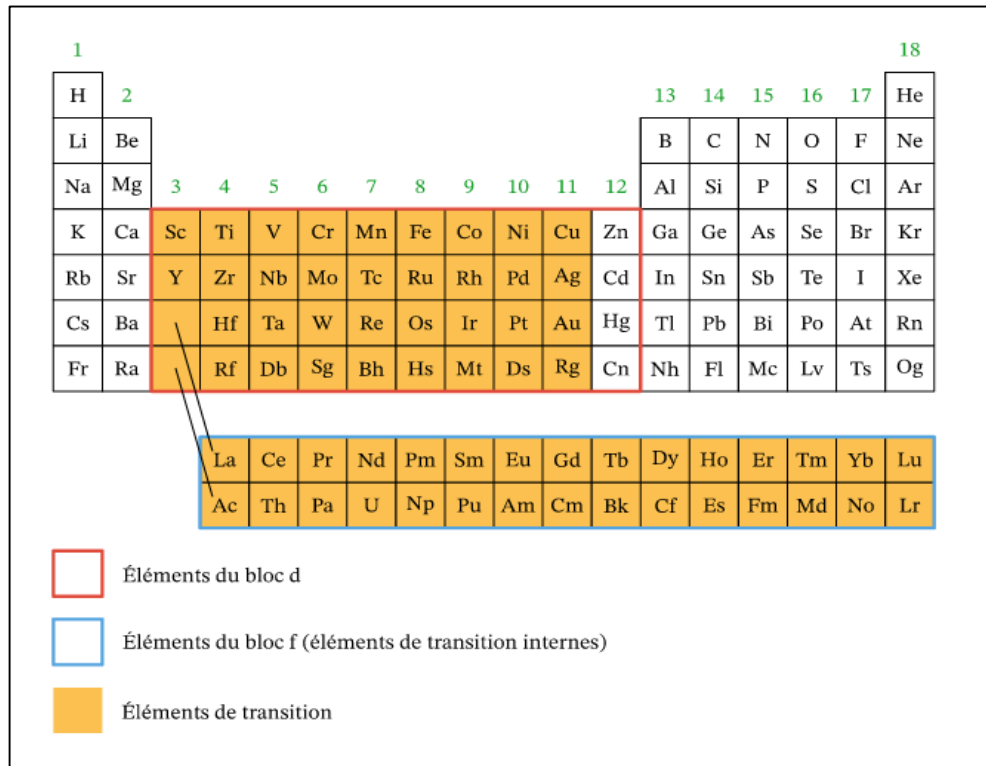


Figure I. 1. Tableau périodique des éléments, exactement les éléments de transition [3].

I.2. Oxydes des métaux de transition (OMT) :

Les oxydes métalliques sont des minéraux courants qui peuvent être extraits, collectés et réagis pour produire des matières premières utiles [4]. La plupart des oxydes métalliques sont généralement non toxiques, chimiquement stables, leurs matériaux abondants et sont souvent fabriqués par des méthodes peu coûteuses dans des conditions ambiantes [5].

Les oxydes métalliques de transition (OMT) ont des propriétés fonctionnelles allant des oxydes binaires les plus simples aux composés d'oxydes plus complexes. Ceux-ci vont de comportement isolant, semi-conducteur ou métallique à ferroélectrique, magnétique, magnéto résistive, ou supraconducteur [5]. Les matériaux à base d'oxydes de métaux de transition sont aujourd'hui aussi nombreux que diversifiés. Ces matériaux peuvent être cristallins ou amorphes, purs, mélangés ou sous forme de composites, de taille macro, micro ou nanométrique, en d'autres termes, ils sont conçus ou utilisés sous d'innombrables formes. Leurs applications sont encore plus nombreuses si l'on considère leur comportement électrique, optique, thermique et mécanique. Peut-être que leur grand intérêt réside dans la possibilité de modifier leurs propriétés de différentes manières, intrinsèquement ou extrinsèquement [6].

I.3. C'est quoi du cobalt ?

Le cobalt a été découvert en Suède par le chimiste et métallurgiste Georg Brandt (1694-1768), dont le père était propriétaire d'une mine où ils ont mené ensemble des expériences chimiques préliminaires. Cependant, ils étaient incapables d'isoler le cuivre du minerai et sont devenus convaincus que les méchants gobelins souterrains (en allemand, kobold) intervenaient et corrompaient leurs expériences. En 1751, il a finalement réussi à isoler un nouvel élément qui n'était pas le cuivre, il a appelé cobalt et il a été le premier métal découvert. Mais, le cobalt métallique n'a pas été isolé et reconnu avant le siècle Dix-huitième [1]. Le cobalt est un élément naturel aux propriétés similaires à celles du fer et du nickel. Tous sont des métaux très solides et moyennement actifs qui ont tendance à réagir facilement aux acides communs. Également en fusion rapide [7].

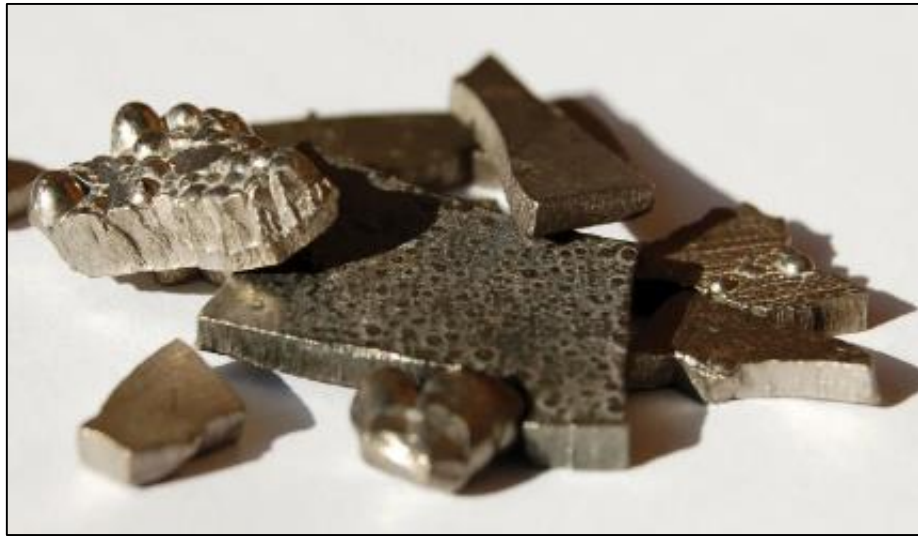


Figure I.2. Cobalt en forme de métal [8].

Le cobalt est un élément chimique portant le symbole Co et numéro atomique 27 de structure électronique $[Ar] 4s^2 3d^7$ est le second élément du huitième groupe secondaire [9].

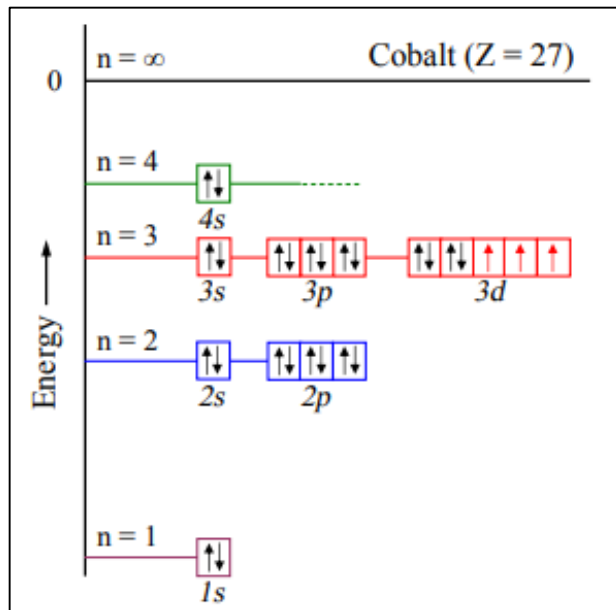


Figure I. 3. Schéma de la structure électronique du cobalt [10].

Le cobalt a un certain nombre d'isotopes, avec des nombres de masse allant de 47 à 77, y compris un seul isotope stable (le cobalt est un élément mono isotopique et mono nucléidique). Le cobalt-59, on lui attribue une masse atomique standard de 58,933195 u [11]. Tandis que les isotopes de cobalt restants sont radioactifs ; L'isotope de cobalt le plus long est le cobalt-60, qui a une demi-vie de 5,2714 ans, suivi du cobalt 57 avec une demi-vie de 271,8 jours, qui sont les plus importants commercialement. Tous les isotopes de cobalt ont le même comportement

chimique. Le cobalt a une électronégativité de 1,88 sur l'échelle de Pauling et affiche un premier potentiel d'ionisation de 7,88 eV [9].

La chimie du cobalt fait place aux multiples états d'oxydation -1, 0, 1, 2, 3, 4 et 5. Les conditions d'oxydation binaires (+ 2) et triples (+ 3) prévalent sur le cobalt dans ses composés chimiques [12].

À température ambiante, le Co possède généralement une structure mixte, comprenant à la fois une structure cubique (centrée sur les faces, fcc) et une structure hexagonale (empilement compact, hcp) [13]. Les cristaux cubiques de Co ont quatre groupes de systèmes de glissement et 12 plans de glissement, tandis que la structure hcp-Co n'a qu'un seul système de glissement et trois plans de glissement, comme indiqué dans la Figure I.3 [14]

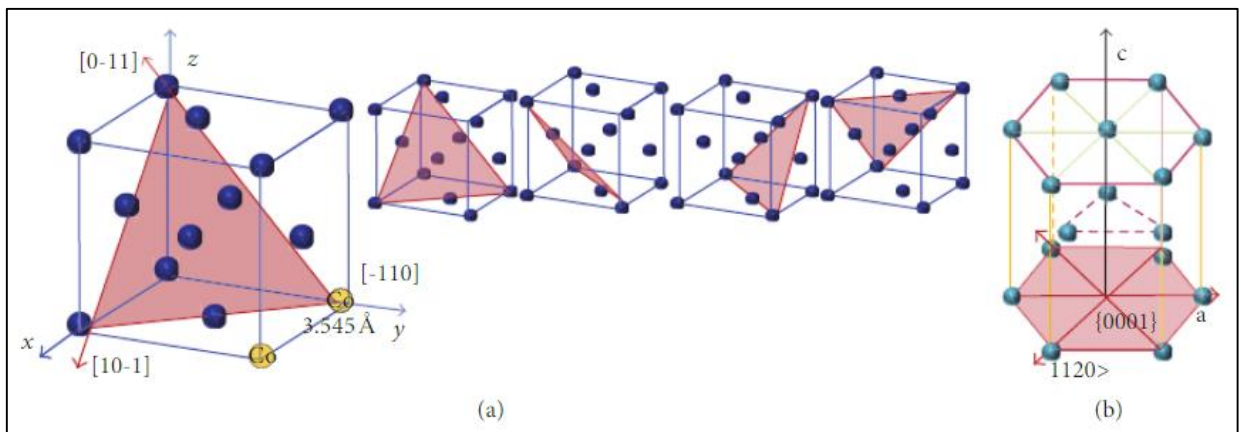


Figure I. 4.Structures cristallines et système de glissement du cobalt : a) cubic-Co et b) hcp-Co[15].

I.4. Oxyde de cobalt :

L'oxyde de cobalt est un excellent semi-conducteur de type p antiferromagnétique (avec des écarts de bande optique directs de 1,48 et 2,19 eV), connu pour présenter la magnétisation par effet tunnel quantique [16]. A l'état naturel l'oxyde de cobalt se trouve principalement sous différentes formes : CoO, Co₂O₃ et Co₃O₄. La forme la plus stable, est le tétraoxyde de tricobalt Co₃O₄ multi-valence.

I.4.1. Type CoO

Le CoO (**monoxyde de cobalt**) est le plus simple des oxydes de cobalt. Il présente deux structures cristallines. La plus connue est la structure cristalline cubique de type roche salée

(type "NaCl") avec le groupe d'espace Fm-3m à 300K. La structure comporte un ion Co^{+2} coordonné octaédrique [17]. Le paramètre de maille de cette structure de CoO est de 4.260Å. Sous la température de Néel de 291K, CoO présente une structure cristalline monoclinique antiferromagnétique de type C 1 2/m 1 [18]. Les structures sont illustrées dans la Figure I.5.

Chaque ion Co^{+2} est situé dans une position octaédrique entourée par six ions O^{2-} et vice-versa. La configuration électronique du CoO est $\text{Co}3d^6 \text{O}2p^6$. Dans son état fondamental, la bande O2p est entièrement occupée, tandis que la bande Co3d n'est que partiellement occupée. Les interactions entre les orbitales 3d de cobalt et les orbitales 2p d'oxygène sont caractérisées par de grandes intégrales de saut. Cependant, en raison de la faible consommation d'énergie des orbitales d'oxygène, il y a une faible hybridation entre les orbitales Co et O. La théorie de la densité fonctionnelle prédit également la nature métallique de CoO [19].

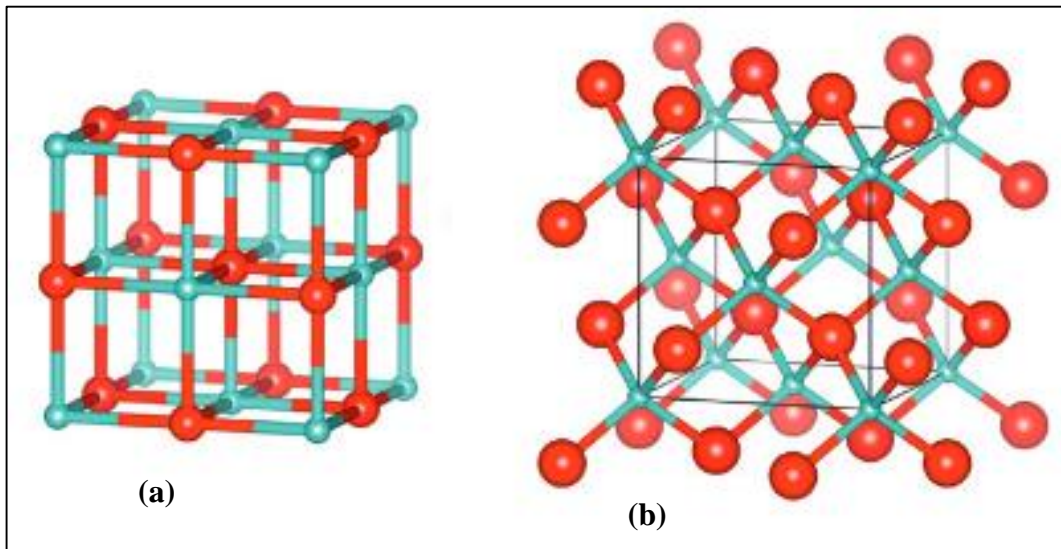


Figure I. 5. Cellule de CoO. Les atomes de cobalt (en bleu) et les atomes d'oxygène (en rouge), (a) structure cubique (b) structure monoclinique [20].

I.4.2. Type Co_2O_3

L'oxyde de cobalt (III) (Co_2O_3) est une source de cobalt hautement insoluble et stable sur le plan thermique, ce type d'oxyde est très métastable. La vérification claire de son existence dans l'état solide n'a pas encore été réalisée [21]. L'oxyde cobaltique (Co_2O_3) pourrait se former lorsque des composés de cobalt à basse température en présence d'un excès d'air. Certains auteurs ont rapporté que le Co_2O_3 n'existe que sous forme hydratée. Le Co_2O_3 peut être complètement converti en Co_3O_4 à une température >538 K. Co_2O_3 absorbe de l'oxygène en quantité suffisante et se transforme en un oxyde plus élevé Co_3O_4 , sans modification de la

structure [22]. Le Co_2O_3 peut adopter différentes structures cristallines en fonction des conditions de préparation et des paramètres de cristallisation. Deux structures couramment observées sont :

- Structure de corindon ($\alpha\text{-Co}_2\text{O}_3$):

Structure hexagonale compacte (HCP), Les atomes de cobalt occupent les sites octaédriques et les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques dans un arrangement régulier. Avec des paramètres de maille $a=4.640 \text{ \AA}$ et $c=5.750 \text{ \AA}$.

- Structure de bixbyite ($\beta\text{-Co}_2\text{O}_3$):

Structure cubique à faces centrées (FCC), Les atomes de cobalt et d'oxygène occupent des positions tétraédriques alternées dans un arrangement cubique [23].

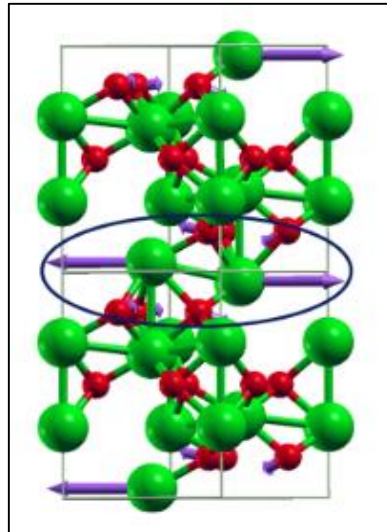


Figure I. 6. Structure cristalline instable et détendue de Co_2O_3 . Les atomes de Co (en vert) et les atomes d'oxygène (en rouge) [23].

I.4.3. Type Co_3O_4

Co_3O_4 (tricobalt tetraoxide) est un semi-conducteur magnétique de type p et appartient au groupe de cristaux ayant une structure cristalline de spinelle normale avec la formule AB_2O_4 . Dans la phase cubique, A et B représentent les sites tétraédriques occupés par les ions Co^{+2} ($S=3/2$) et les sites octaédriques occupés par les ions Co^{+3} ($S=0$), respectivement [24]. Co_3O_4 adopte une structure cubique de type spinelle, avec un groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$ et présente un paramètre de maille optimisée de $a_0=8.16 \text{ \AA}$, en accord avec l'observation expérimentale de

8,08Å [25]. La structure du spinelle Co_3O_4 est composée d'octaèdres Co^{+3} et de tétraèdres Co^{+2} , comme illustré dans la Figure I.7. Dans une cellule, il y a 32 O^{2-} , 8 Co^{+2} et 16 Co^{+3} .

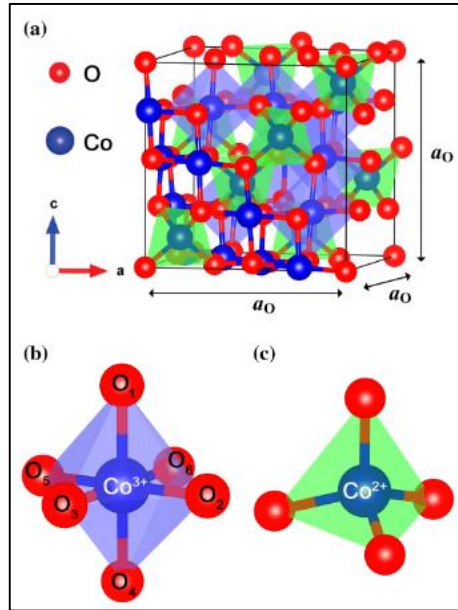


Figure I. 7. Schéma Vues la structure atomique détendue du composé Co_3O_4 (a), de l'octaèdre Co^{+3}O_6 (b) et du tétraèdre Co^{+2}O_4 (c) [26].

I.5. Propriétés de Co_3O_4 :

I.5.1. Propriétés physico-chimiques

Le tableau I-1 récapitule l'ensemble des propriétés physico- chimiques d'oxyde de cobalt Co_3O_4 .

Tableau I.1. Les propriétés de Co_3O_4 [27].

La formule	Co_3O_4
La structure	spinelle
Le paramètre de maille (Å) a=b=c	a=8.080
Masse moléculaire (g/mol)	240.80
Densité (g/cm ³)	6.11
Apparence	noire solide
Point de fusion (°C)	895
Point d'ébullition (°C)	900

I.5.2. Propriétés magnétiques

Dans une configuration d'un oxyde de métal de transition, les cinq orbitales d d'un cation métallique libres ont toutes la même énergie, on dit qu'elles sont dégénérées et les interactions entre le cation métallique et les anions O^{2-} induisent l'apparition d'un champ cristallin qui provoque par son rôle, une levée de dégénérescence partielle des orbitales d des cations. La phase spinelle, contient des complexes tétraédriques et octaédriques à la fois et par conséquence deux groupes d'orbitales d (I et II) sont alors formés (I : orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} et II : orbitales $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$). Dans un environnement tétraédrique, les orbitales $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ (notées e_g) du cation sont déstabilisées vers des plus basses énergies tandis que les orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} (notées t_2) sont déstabilisées vers des plus hautes énergies (Figure I.8). L'inverse est observé quand le cation a un environnement octaédrique, sachant que les orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} sont notées t_{2g} et les orbitales $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ notées e_g [28].

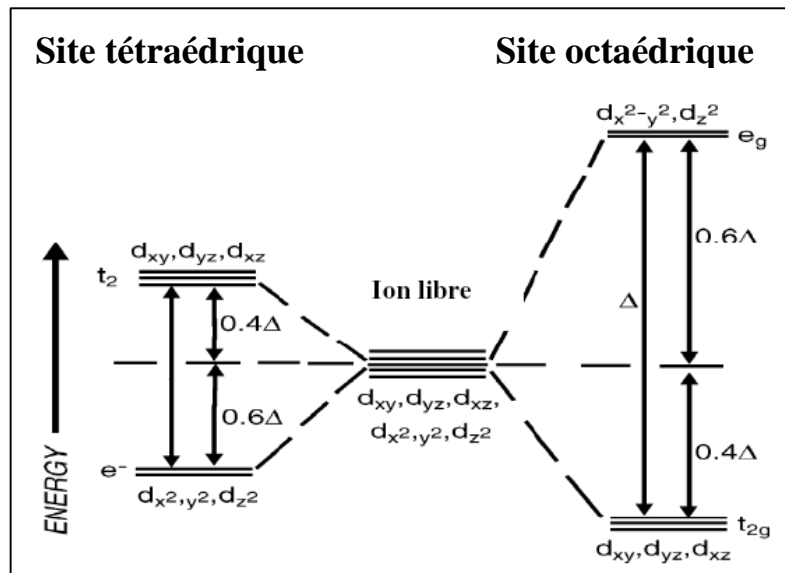


Figure I. 8. Action du champ cristallin sur les orbitales 3d pour un site tétraédrique et un site octaédrique [28].

Les propriétés magnétiques de Co_3O_4 sont dues au moment magnétique du cation Co^{+2} . A température ambiante, le comportement de Co_3O_4 est de type paramagnétique classique, et a température de Néel d'environ $T_N=40$ K et en dessous, Co_3O_4 présente un caractère antiferromagnétique (principalement dû au léger couplage entre les ions voisin Co^{+2}). Dans un rapport, Roth a indiqué que le moment du Co^{+2} dans cet état antiferromagnétique est de $3,26 \mu_B$ à une température de $4,2K$ [29]. Par contre, il n'y aura aucune interaction antiferromagnétique entre l'état tétraédrique (Co^{+2}) et octaédrique (Co^{+3}). On prévoit que les nanoparticules antiferromagnétiques présentent des moments magnétiques permanents induits en raison d'un

manque de perfection structurale interne et/ou de spins non compensés à la surface des particules [30].

I.5.3. 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 polarons. Un polaron est une entité qui se forme lorsqu'un trou ou un électron est piégé dans un solide ionique, et il est accompagné d'une polarisation qu'il induit lors de son introduction dans le matériau. Selon la théorie de Verwey, les cations d'un même élément ayant une valence différente peuvent occuper des positions dans la structure du matériau et permettre ainsi le mouvement des polarons, ce qui contribue à la conduction électrique [31]. La probabilité de sauts est accrue entre les sites octaédriques car la distance entre ces sites est inférieure à celle séparant les sites tétraédriques.

La résistivité des films de Co_3O_4 est déterminée par la microstructure du matériau et la sur-stœchiométrie en oxygène, qui influent tous deux sur la largeur de la bande interdite et donc sur la capacité du matériau à conduire l'électricité [32]. Concernant les films déposés par pyrolyse d'aérosol par Yadav et al. Avec l'augmentation de la température de dépôt, la résistivité diminue dans un premier temps (entre 300 et 350 °C), alors que le film semble plus poreux, puis augmente entre (350 et 400 °C). La valeur de la transition optique d'environ 2eV suit aussi cette tendance, à savoir une diminution suivie d'une augmentation avec l'augmentation de la température. Les deux phénomènes pourraient donc être liés. La résistivité des films de Co_3O_4 dépendrait donc de la microstructure et de la sur-stœchiométrie en O, qui fait varier le band-gap [33].

I.5.4. Propriétés optoélectroniques

Le spectre d'absorption de Co_3O_4 est caractérisé par deux bandes d'absorption dont l'une est située dans l'Ultra-violet (UV) et l'autre dans le Visible (VIS).

Si nous observons les spécifications d'absorption optique dans la plage de longueurs d'onde (I) 300–700 nm et (II) 700–1100 nm (figure I.9).

- La première bande d'absorption, située à 400 nm, est attribuée à un transfert de charges interatomiques "mixte" entre les orbitales O^{2-} ($2p^6$) et les orbitales Co^{+2} ($3d^7$) ainsi que les orbitales Co^{+3} ($3d^6$).

- La présence de la bande d'absorption à environ 700 nm peut être expliquée par un transfert de charges interatomiques entre les orbitales d (t_{2g}) du cation Co^{+3} en site octaédrique et les orbitales d(t_2) du cation Co^{+2} en site tétraédrique[34,35].

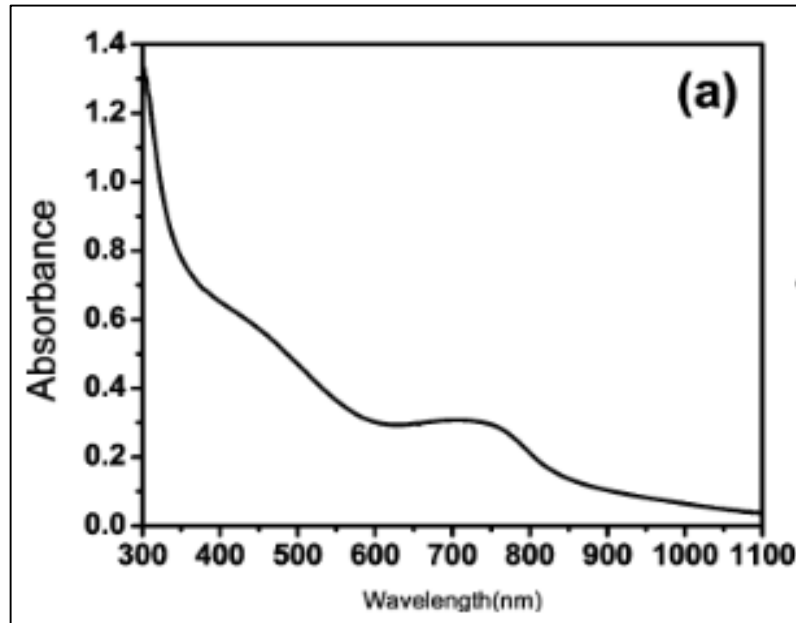


Figure I. 9. Absorbance de Co_3O_4 sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infrarouge [34].

La bande de valence présente un fort caractère O ($2p$), tandis que la principale contribution à la bande de conduction provient de l'orbitale $3d$ du Co^{+2} . La présence de cations Co^{+3} donne naissance à une sous-bande située à l'intérieur de la bande d'énergie interdite. Ainsi, E_{g1} correspond aux excitations O^{-2} vers Co^{+3} , tandis que E_{g2} est la véritable bande interdite correspondant aux transitions inter-bandes [35].

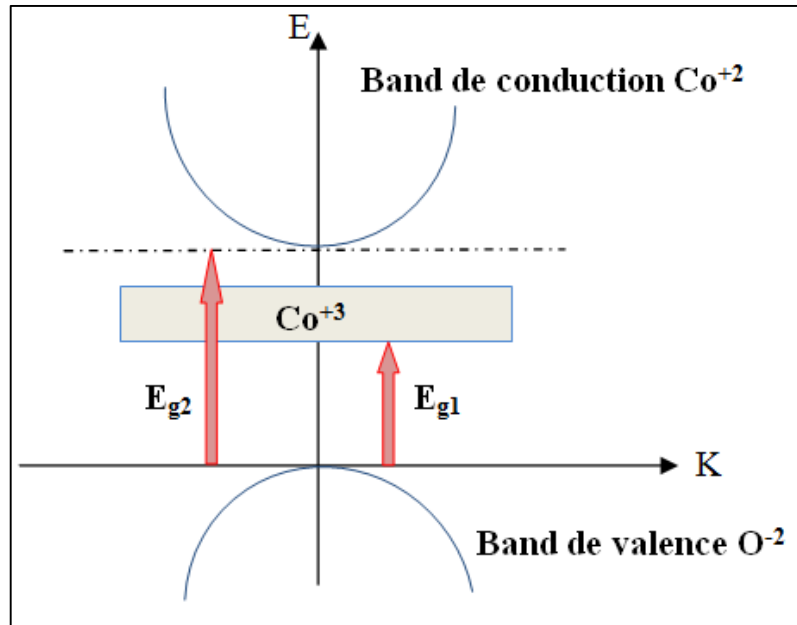


Figure I. 10.Schéma représentation de la structure de bande de Co_3O_4 .

Les valeurs de bande interdite (E_g) associées au spectre d'absorption des oxydes sont généralement déterminées dans la littérature par la relation de Tauc [36].

. Suivant la meilleure interpolation exponentielle de la courbe $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$, il est alors possible de déterminer la nature du gap, pour :

- $n = 1/2$ la transition sera indirecte
- $n = 2$ la transition sera directe

En outre, il est possible de déterminer la valeur de E_g par l'intersection de l'extrapolation linéaire de $(\alpha h\nu)^n$ avec l'axe des abscisses ($h\nu$).

Deux gaps directs sont associés aux deux fronts d'absorption observés (Figure I.11). Les résultats obtenus concordent avec les valeurs des transitions de gap d'énergie ($E_{g1} \approx 1,5\text{eV}$ et $E_{g2} \approx 2\text{eV}$). Les valeurs proches et inférieures à $1,5\text{eV}$ sont associées au transfert de charge $\text{Co}^{+3} d(t_{2g}) \rightarrow \text{Co}^{+2} d(t_2)$ et alors que les valeurs proches de 2eV sont associés aux transferts de charge $\text{O}^{-2}(2p^6) \rightarrow \text{Co}^{+2}(3d^7)$ et $\text{O}^{-2}(2p^6) \rightarrow \text{Co}^{+3}(3d^6)$ respectivement. Ces valeurs ont été observées dans des films minces de Co_3O_4 par Barreca et al [35].

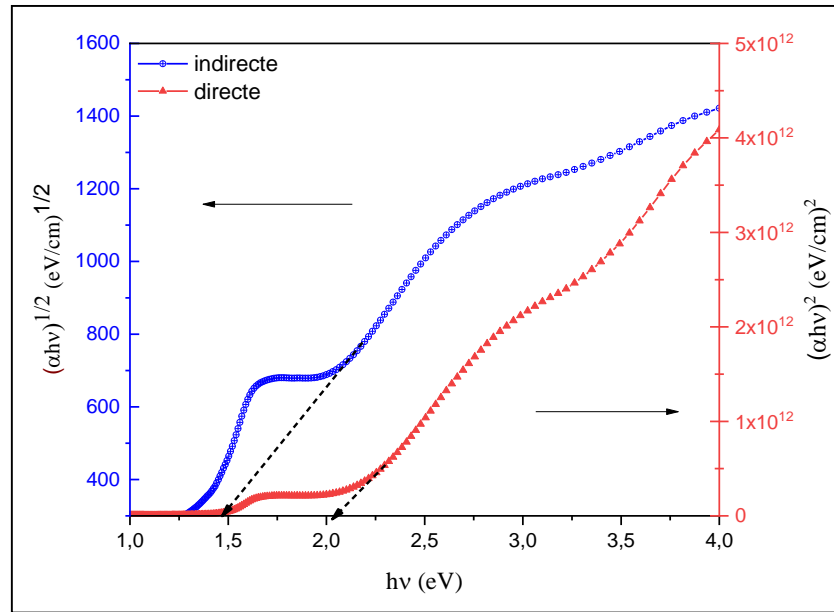


Figure I.11. Détermination du gap d'énergie.

I.6. Applications d'oxyde de cobalt Co_3O_4

Les principales applications de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 sont les suivantes :

- Catalyseurs : L'oxyde de cobalt est utilisé comme catalyseur dans de nombreuses réactions chimiques. Il est notamment utilisé comme un catalyseur pour les procédés d'hydrocraquage des carburants bruts [22], le catalyseur dans les réactions de réduction de l'oxygène [37] et d'évolution de l'oxygène [38].
- Pigments : L'oxyde de cobalt est utilisé comme pigment dans l'industrie des céramiques, des émaux et des verres. Il confère une teinte bleue caractéristique aux produits finis et est largement utilisé dans la fabrication de carreaux, de peintures, de porcelaines, de produits en verre et la couche pigmentaire sur les céramiques et les verres [39].
- Batteries : L'oxyde de cobalt est un matériau essentiel d'anode dans la fabrication de batteries rechargeables lithium-ion[40], fournissant une excellente capacité de stockage d'énergie et utilisé comme les capteurs à semi-conducteurs[41], le capteur électro chrome[42], cellules photovoltaïques[43], biocapteur[44] et capteur de gaz[45].
- Aimants : L'oxyde de cobalt est utilisé dans la production d'aimants permanents. En combinant l'oxyde de cobalt avec d'autres métaux tels que le fer et le nickel, on

obtient des matériaux magnétiques [46] puissants utilisés dans les moteurs électriques, les haut-parleurs, les disques durs et d'autres applications.

- Revêtements de surface : L'oxyde de cobalt est utilisé comme revêtement protecteur pour divers matériaux, tels que les métaux, les plastiques et les céramiques, et comme l'absorbeur sélectif solaire [47].
- Nanotechnologie : L'oxyde de cobalt est également utilisé dans la fabrication de nanoparticules [48] et de divers nano-stimulateurs hétérogènes avec des structures bien définies [49].

Chapitre II

*Méthodes de dépôt et techniques de caractérisations des
couches minces d'oxyde de cobalt*

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques de dépôt des couches minces de Co_3O_4 et nous décrivons particulièrement la technique de spray pneumatique utilisée dans notre travail. Ensuite nous exposons les techniques d'analyse structurale, optique et électrique mises à profit dans ce travail de mémoire.

II.1. Définition de couche mince

Une couche mince (en anglais : thin film) est défini comme un matériau de faible dimension créé par la condensation, une par une, atomique / moléculaire / ionique espèces de matière. L'épaisseur est généralement inférieure à plusieurs microns. Les couches minces sont fabriquées par dépôt d'atomes individuels sur un substrat. Parmi les piliers les plus utilisés sont verre et silicone.

Les propriétés de base du film, telles que la composition du film, la phase et l'orientation du cristal, l'épaisseur et la microstructure, sont contrôlées par les conditions de dépôt [50]. 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 [51]. Les propriétés des couches minces sont régies par la méthode de dépôt.

II.2. Méthodes de dépôt des couches minces de Co_3O_4

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives [52], comme le montre la figure II.1.

1. Production des espèces atomique, moléculaire ou ionique appropriées.
2. Transport de ces espèces jusqu'au substrat par un milieu.
3. Condensation sur le substrat, directement ou par réaction chimique et/ou électrochimique, pour former un dépôt solide.
4. La formation d'une couche mince a lieu par des processus de nucléation et de croissance. Les stades initiaux de ces processus peuvent être décrits comme : type d'îles, appelé type Volmer-Weber, type de couche par couche, appelé type Frank-van der Merwe et type mixte appelé type Stranski-Krastanov.
5. La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à

des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné.

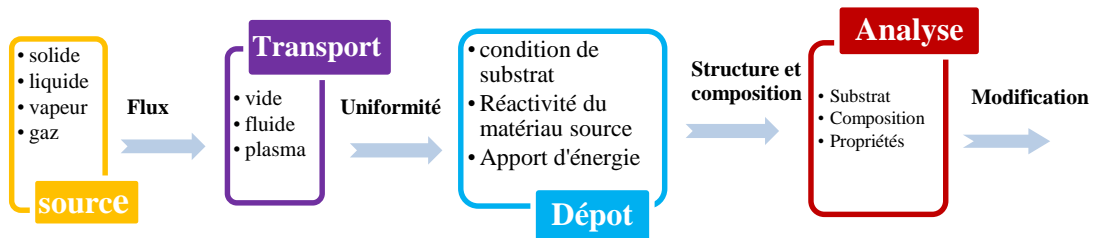


Figure II. 1. Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.

Certaines méthodes conviennent à certains matériaux et ne conviennent pas à d'autres matériaux. Certains sont conviviaux et d'autres sont complexes ou moins disponibles. Les méthodes de préparation sont divisées en deux principaux types de méthodes physiques et chimiques et sont résumées dans le diagramme représenté dans la figure II.2 [53]

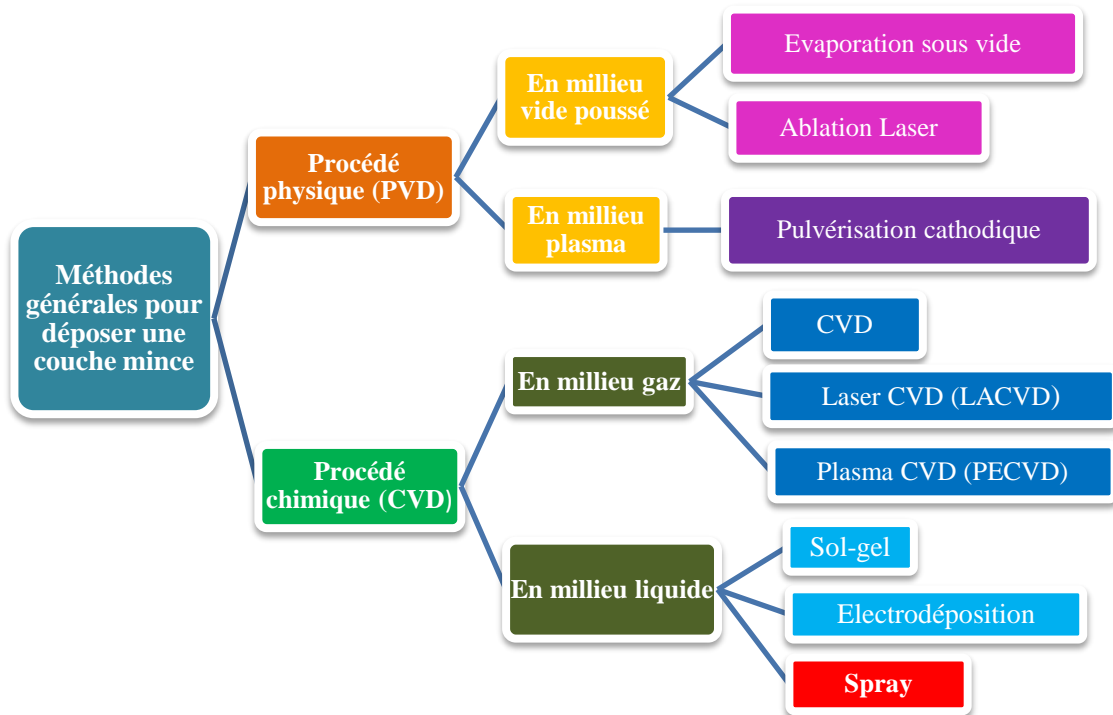


Figure II. 2. Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

Les couches minces d'oxyde de cobalt sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques [54]. Par voie **vapeur**, on distingue les méthodes

physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD ». Par voie **liquide**, les techniques les plus fréquentes sont : Sol-gel, dépôt par bain chimique, l'électrodéposition et la technique Spray Pyrolyse.

II.2.1. Dépôts en phase vapeur :

Les techniques de dépôt en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition), CVD (Chemical Vapor Deposition) et notamment ALD (Atomic Layer Deposition) sont actuellement en développement compte tenu des meilleurs résultats d'adhérence et de contrôle d'épaisseur de couche de catalyseur.

II.2.1.1. Techniques PVD

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé (de 10^{-5} à 10^{-10} Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène. Il existe différentes techniques PVD, en fonction de la nature des trois composantes suivantes :

- 1) Mode de la production de la vapeur.
- 2) l'état électrique du substrat.
- 3) Nature du gaz constituant le milieu. [55]

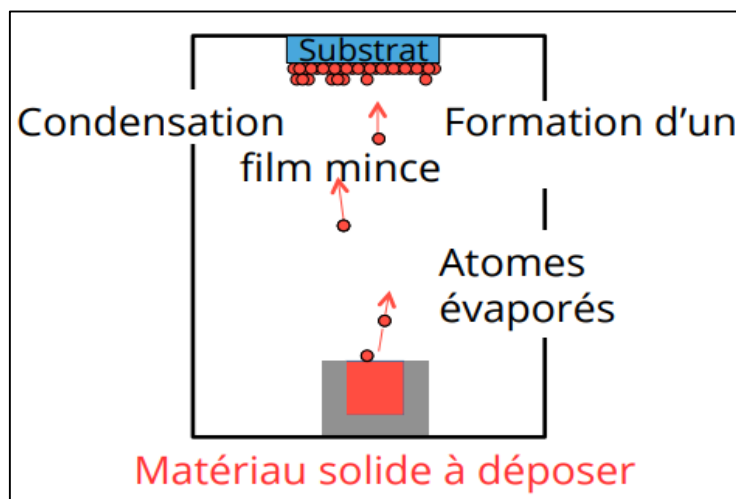


Figure II. 3. Schéma illustratif des méthodes PVD [56].

❖ **Technique d'évaporation sous vide**

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer ; le matériau ainsi évaporé est déposé par voie de condensation sur le substrat. L'évaporation est réalisée sous vide faible (en général 10^{-5} à 10^{-6} torr) pour que, d'une part, tout risque de pollution soit limité et que, d'autre part, l'évaporation du matériau de source soit facilitée (réduction de la trajectoire d'évaporation). La vitesse de dépôt dépend de la température de la source et de la distance entre le creuset et le substrat et aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat [57]. 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 [55].

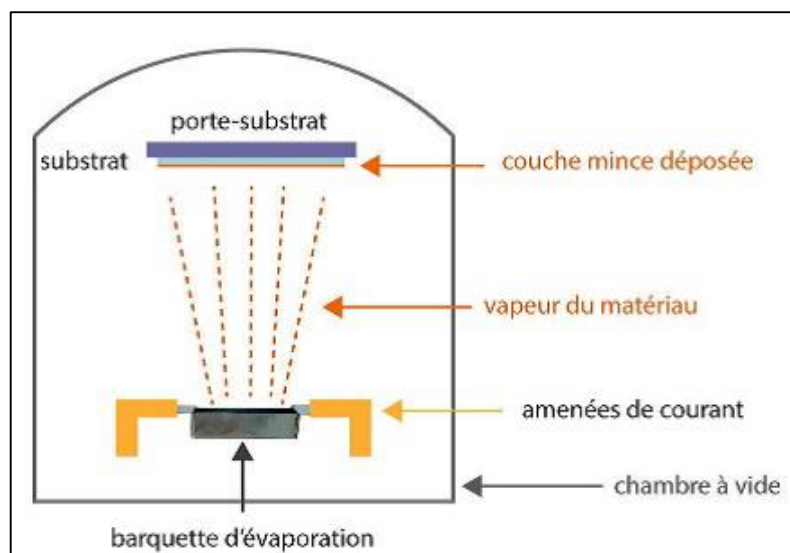


Figure II. 4. Schéma du principe d'évaporation thermique sous vide [58].

❖ **Technique d'ablation laser**

L'ablation laser PLD (Pulsed Laser Déposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique [52].

L'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température.

L'ablation laser a des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé[59].

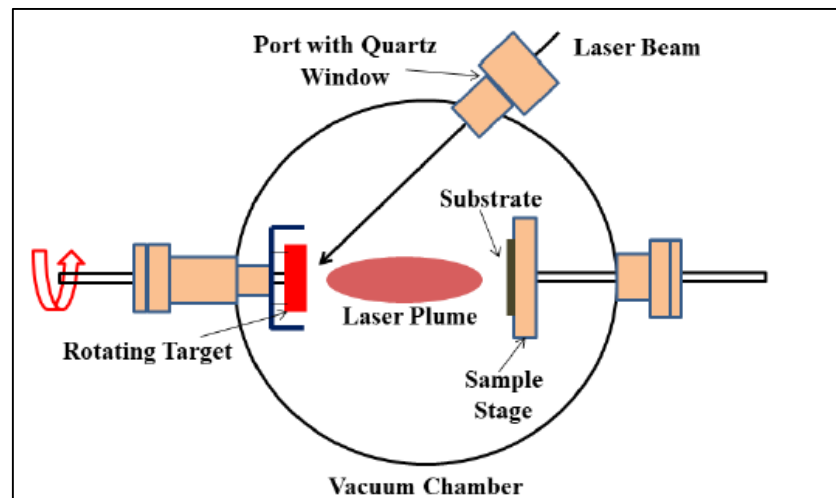


Figure II. 5. Schéma de principe de la méthode d'ablation laser [60]

❖ **Technique de pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique (Sputtering en anglais) est une technique qui autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat. Elle se déroule en trois étapes :

- Formation d'un plasma à l'aide d'un gaz inerte et un fort champ électrique
- Le gaz ionisé est accéléré vers la cible (pastille de matériau à déposer) et la pulvérise
- Le plasma se condense sur le substrat en formant la couche

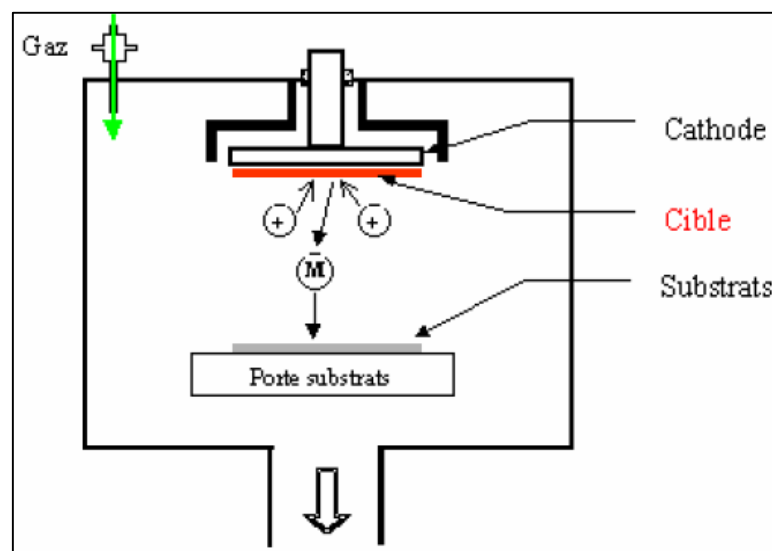


Figure II. 6. Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [60].

Selon la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat) et la nature de la cible on distingue trois modes différents :

Pulvérisation par diode DC : la tension appliquée est continue, elle est adaptée pour la déposition des conducteurs.

Pulvérisation par diode RF : la tension appliquée est alternative (radiofréquence), elle est adaptée pour la déposition des isolants.

Pulvérisation Magnétron : Création d'un confinement magnétique par des aimants permanents distribués autour de la chambre, pour augmenter le rendement de l'ionisation [61].

II.2.1.2. Techniques CVD

Cette méthode est généralement utilisée pour obtenir des couches minces pures à partir de métaux, de semi-conducteurs et d'isolants en vaporisant le matériau à partir d'un composé volatil du matériau à déposer soit en contact avec un autre gaz près de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même [57]. La vapeur de la substance interagit avec des gaz, des liquides ou d'autres vapeurs sur la base à déposer sur la membrane. Cette réaction se traduira par des produits non volatils (les autres produits de réaction doivent être évacués jusqu'à ce qu'ils soient retirés du réacteur), qui déposeront progressivement les atomes sur le substrat constituant une couche mince [55].

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

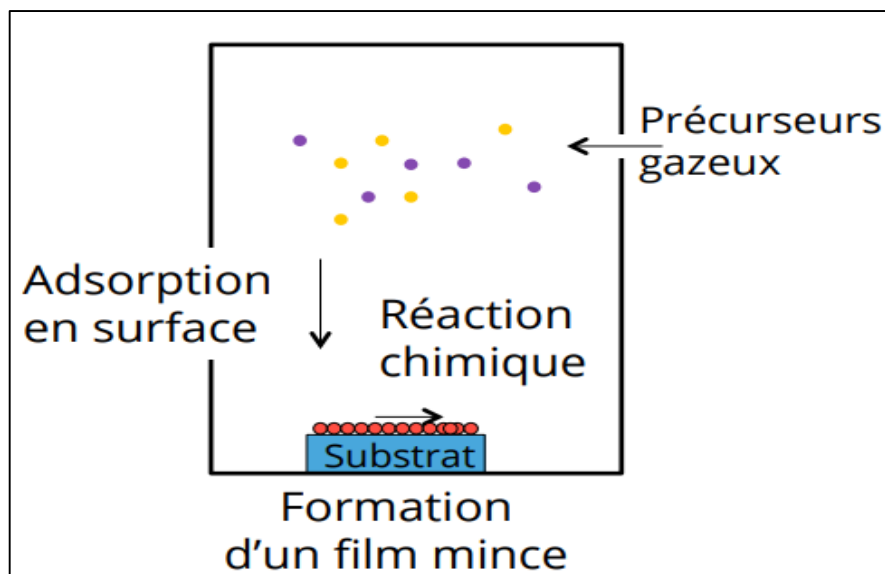


Figure II. 7. Schéma présentatif des méthodes CVD. [56]

- CVD Thermique
- LCVD (Laser CVD)
- PECVD (Plasma-Enhanced CVD)
- MOCVD (Organo-Metallic CVD)

II.2.2. Dépôts en phase liquide :

II.2.2. 1. Méthode Sol-gel

C'est une technique de CVD en milieu liquide qui permet de transporter la matière à état liquide (sol) vers état (gel) par réaction chimique. Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [62].

La transition sol-gel rend possible des mises en forme variées. Ainsi, à partir du sol, il est possible d'obtenir des poudres, des fibres ou des films. Un séchage rapide du sol conduit à la formation de poudre. Par extrusion, des fibres peuvent être obtenues. Un dépôt du sol par « dip-coating » ou par « spin-coating » sur un substrat permet d'obtenir des films d'épaisseurs contrôlées. Un séchage lent permet l'obtention d'un bloc rigide appelé « monolithe ». et un séchage « super critique » conduit à la formation d'un matériau extrêmement poreux appelé « aérogel » [63].

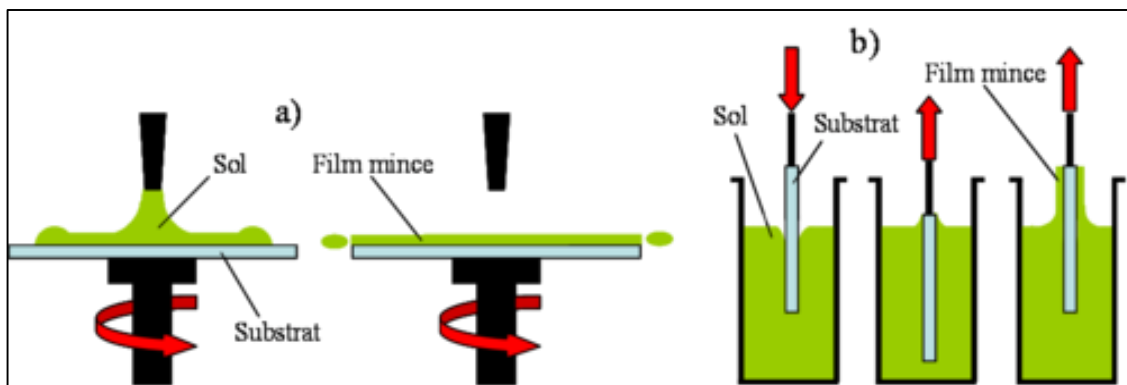


Figure II. 8.Schéma de principe de la technique Sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating[64].

II.2.2. 2. Méthode d'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer,

suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité, de courant, régime continu, et régime pulsé...).

Le recours à cette technique pour la synthèse des films présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques d'élaboration comme l'usage d'équipements simples. De plus, son faible coût de mise en œuvre permet d'envisager des applications à l'échelle industrielle avec une adaptabilité à la taille souhaitée, allant du micromètre à plusieurs m² de surface et un contrôle facile des différents paramètres [65].

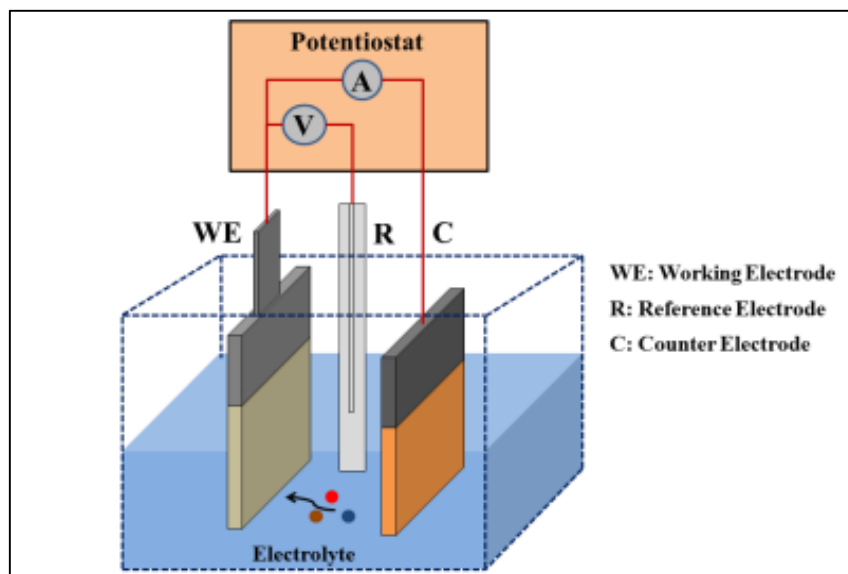


Figure II. 9.Schéma de la méthode d'électrodéposition [60].

II.2.2. 3. Méthode de spray pyrolyse

Spray est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur. Pour **la pyrolyse**, on note qu'elle a diverses définitions. la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles.

Le spray pyrolyse est un procédé dans lequel une mince pellicule est déposée par pulvérisation d'une solution sur une surface chauffée, où les constituants réagissent pour former un composé chimique. Les réactifs chimiques sont choisis de façon à ce que les produits autres que le composé désiré soient volatils à la température de dépôt. Le procédé est particulièrement utile pour le dépôt d'oxydes [66].

II.2.2. 3.1. Pour quoi choisir cette technique ?

Spray pyrolyse est une méthode de traitement simple et relativement rentable, qui produit des films adhérents de grande surface et de haute qualité. Il ne nécessite pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité ou des conditions de vide élevé. Le spray pyrolyse est utilisé depuis plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de cellules solaires. Les propriétés du film peuvent être facilement contrôlées dans un large éventail de conditions en modifiant les paramètres de pulvérisation, tels que la température du substrat, la pression d'air et la molarité de la solution de précurseur [67,68].

Un avantage majeur de cette technique est qu'elle fonctionne sous des températures modérées (100-500°C) et produit des films même sur des substrats de mauvaise qualité. Il offre un moyen facile de doper des films avec n'importe quel élément dans n'importe quelle proportion en les ajoutant sous une forme quelconque à la solution de pulvérisation. Cette technique présente également des inconvénients, comme la non-uniformité des films avec des grains de plus grandes tailles en raison de la taille incontrôlable des gouttelettes de pulvérisation, le gaspillage de solution et le faible taux de dépôt. À partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné cette technique et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail [69-71].

II.2.2. 3.2. Principe du travail la technique :

Dans la méthode de spray pyrolyse, la formation de couches minces est basée sur une réaction chimique stimulée thermiquement entre des grappes d'atomes de liquide ou de vapeur de différentes espèces chimiques. Dans ce processus, la solution précurseur est atomisée à travers une buse en verre. La buse convertit la solution en petites gouttelettes, chaque gouttelette pulvérisée subit une décomposition pyrolytique et forme un produit d'une cristallite unique ou d'une grappe de cristallites lorsque la gouttelette entre en contact avec la surface du substrat chaud [72]. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. Les sous-produits et solvants s'évaporent pendant le processus. 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 [73].

En générale, les systèmes utilisés pour produire un jet en spray se classent en trois catégories [74]:

➤ Technique d'un **Spray Ultrasonique (USP)** : dans ce cas, l'atomisation du liquide est produite par des ondes ultrasoniques.

Cette nouvelle technique présente plusieurs avantages : possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, facilité de dépôt sur des substrats de grandes surfaces et de forme complexe, à des basses températures [75], le processus la vitesse de sortie du bec est nul mais la taille des gouttelettes est très fine et homogènes et avec un faible coût.

➤ Technique d'un **Spray Electrostatique (ESP)** : l'atomisation du liquide par des forces électriques.

Cette méthode est un procédé de pulvérisation dans lequel des champs électriques sont utilisés pour attirer des particules de matériau de revêtement atomisé vers le substrat, en raison de l'attraction de charges électriques opposées [76]. Elle a été couramment utilisée pour synthétiser des particules nanométriques de matières oxydables [77].

➤ Technique d'un **Spray Pneumatique (PSP)** : dans ce cas, c'est l'effet de la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelette.

La décomposition par spray pneumatique peut préparer une couche mince à l'aide d'un équipement simple [78] (figure II.10), et peut contrôler la composition du film avec précision et améliorer sa qualité en contrôlant des paramètres tels que la température, la distance entre la buse et le substrat, la concentration des matériaux précurseurs, débit du convoyeur, temps de pression et types de gaz [79].

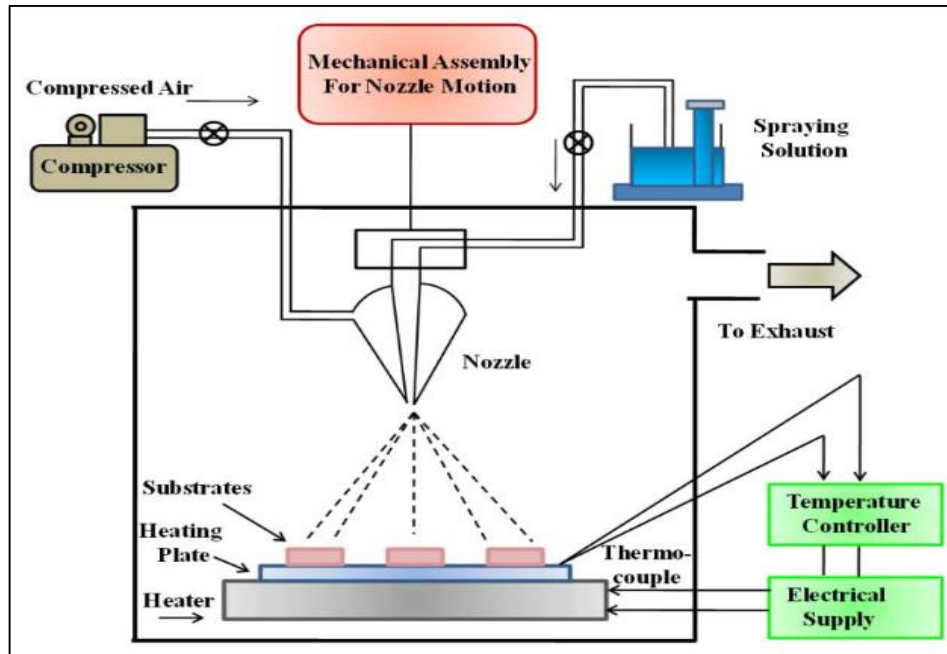


Figure II. 10. Schéma de la technique de spray pyrolyse pneumatique [80].

II.3.Méthodes de caractérisations de couches minces de Co_3O_4

Dans ce qui suit on va présenter les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier l'influence de la molarité et la nature des précurseurs sur les propriétés structurale, optique et électrique des couches minces de Co_3O_4 élaborées par spray pyrolyse.

II.3.1. Diffraction de rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X, ou DRX, est une technique d'analyse de la structure atomique ou moléculaire des matériaux. Il fonctionne plus efficacement avec des matériaux qui sont entièrement ou partiellement cristallins. Il est utilisé pour de nombreux types d'applications, y compris l'analyse des couches minces, l'évaluation de la texture des échantillons, la surveillance de la phase et de la structure cristallines, la taille des cristaux, les défauts des cristaux, l'étude de la contrainte et de la déformation des échantillons [81]. La technique est souvent connue sous le nom de diffraction de poudre de rayons X parce que le matériau analysé est généralement un finement broyé à un état uniforme [82].

L'analyse XRD est effectuée avec une source de rayons X de rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Lorsque les rayons X monochromatiques entrent dans le matériau, ils sont dispersés par les nuages d'électrons autour des atomes. La périodicité des plans en treillis donne lieu à une interférence constructive des rayons X résultant en une forte DRX dans certaines directions

spéciales. L'orientation et l'intensité des lignes de diffraction dans l'espace sont étroitement liées à la structure cristalline. En comparaison avec les spectres DRX de substances cristallines connues fournies par les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), la composition et la structure de l'échantillon peuvent être analysées qualitativement. De plus, en analysant et en calculant l'intensité de diffraction de l'échantillon, la composition de phase de l'échantillon peut être analysée quantitativement. [83, 84].

II.3.1.1. Principe de la technique "DRX"

Le principe général de l'analyse présenté sur la figure II.11 est le suivant : Un faisceau de rayons X frappe l'échantillon, s'il est cristallisé les plans réticulaires vont diffracter suivant la loi de Bragg [85] :

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

Où

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

λ : La longueur d'onde du faisceau incident.

d_{hkl} : Distance inter planaire du plan hkl.

θ : Angle du faisceau diffracté par rapport au plan du réseau cristallin

Ici, **h**, **k**, et **l** sont appelés les indices de Miller, et peut être pensé comme le nombre de fois qu'un plan particulier coupe à travers un bord donné de la cellule de l'unité.

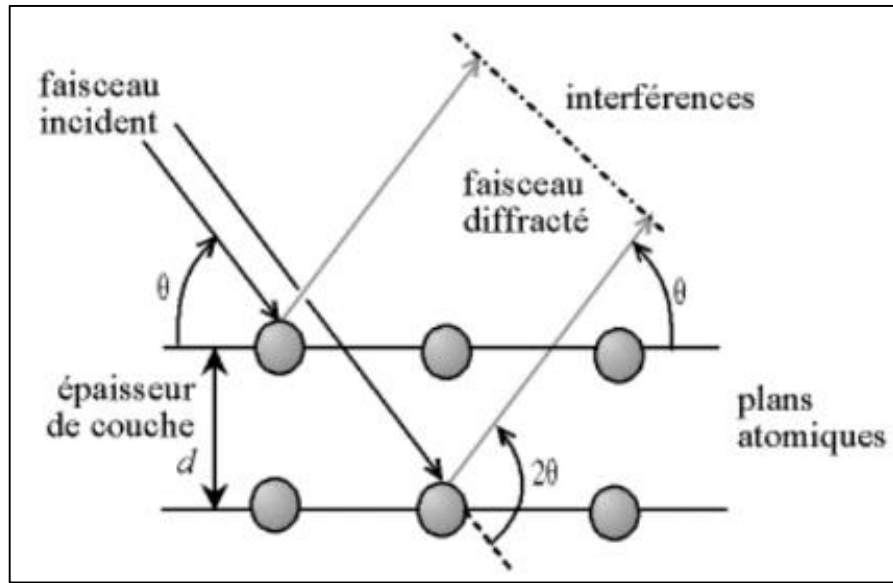


Figure II. 11. Réflexion des rayons X suivant la loi de Bragg [86].

II.3.1.2. Détermination des paramètres de maille

La technique DRX permet aussi d'évaluer les paramètres de maille du réseau cristallin qui s'expriment dans le cas d'un réseau cubique, à partir des distances inter-réticulaire d_{hkl} par [87]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{II. 2})$$

En appliquant la loi de Bragg, nous trouvons :

$$a = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II. 3})$$

II.3.1.3. Détermination de la taille moyenne des cristallites

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions X en utilisant la relation de Scherrer [88]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{II. 4})$$

λ : Longueur d'onde du rayonnement de cuivre (1,5406 Å).

k : Constante de Scherrer (0,9).

θ : Angle de diffraction (en degré).

β : Largeur à mi-hauteur exprimée (en radian).

II.3.1.4. Détermination des contraintes

L'influence des contraintes se traduit directement sur le déplacement des pics de diffraction.

La relation qui relie les contraintes σ_{ij} [Pa], les tenseurs de déformation (ϵ_{hkl}), et les constantes d'élasticité (C_{ij}) est donnée par la loi de Hooke:

$$\sigma_{ij} = C_{ij} * \epsilon_{hkl} \quad (\text{II. 5})$$

Les constantes d'élasticité ne sont pas toujours disponibles dans la littérature (comme dans le cas de notre matériau) et comme il existe une relation reliant les contraintes à la déformation on peut avoir une idée sur la variation de ces dernier en calculons la déformation à partir de l'équation suivante[80] :

$$\epsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (\text{II. 6})$$

II.3.1.5. Densité de dislocation δ

La densité de dislocation (δ) est définie par la longueur des lignes de dislocation par unité de volume (lignes/m²). Pour le pic (110), la densité de dislocation (δ) du film est estimée à partir de l'équation suivante [89] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II. 7})$$

II.3.1.6. Nombre de cristallites

Le nombre de cristallites par unité de surface N des films minces est calculé en utilisant la relation suivante [90] :

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (\text{II. 8})$$

II.3.1.7. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance :

Pour déterminer l'épaisseur on a choisi la méthode de pesée (différence de masse) qui donne l'épaisseur d en fonction de la masse déposée m selon la relation :

$$d = \frac{m_B - m_A}{\rho \cdot s} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot s} \quad (\text{II. 9})$$

Ou :

m_A : Masse de substrat avant le dépôt (g).

m_B : Masse de substrat après le dépôt (g).

Δm : Masse de couche mince (g).

ρ : Densité de la matière (g/cm³).

s : Surface de la couche mince (cm²).

La vitesse de croissance de la couche mince est calculée à partir de la division de l'épaisseur de la couche sur le temps de dépôt (nm/min).

$$V_c = \frac{d}{t} \quad (\text{II. 10})$$

II.3.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible est la plus ancienne et la plus utilisée des méthodes d'analyse dans les laboratoires. Elle permet notamment des applications quantitatives par application de la loi de Beer-Lambert. Cependant, elle ne fournit que peu d'informations structurales (Analyse qualitative) comparées aux autres méthodes spectroscopiques (IR, RMN et SM).

II.3.2.1. Principe de technique

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un électron d'un atome ou d'une molécule depuis un état fondamental vers un état excité sous l'effet d'une excitation par une onde électromagnétique.

Le principe du spectromètre UV/Visible consiste en une source munie de deux lampes.

- Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes λ de 180 à 400 nm (UV).
- Lampe au tungstène qui émet des longueurs d'ondes λ de 400 à 800 nm (Visible).

Un monochromateur (prisme, ou réseau ou les deux à la fois) permet de n'envoyer à travers la cuve qu'un faisceau monochromatique. Le faisceau de photons à la longueur d'onde λ sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon ou la référence, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [91].

Dans notre cas on a utilisé le spectrophotomètre enregistreur du laboratoire de physique des couches minces et applications LPCMA (Université de Biskra) de type JASCO V-770.

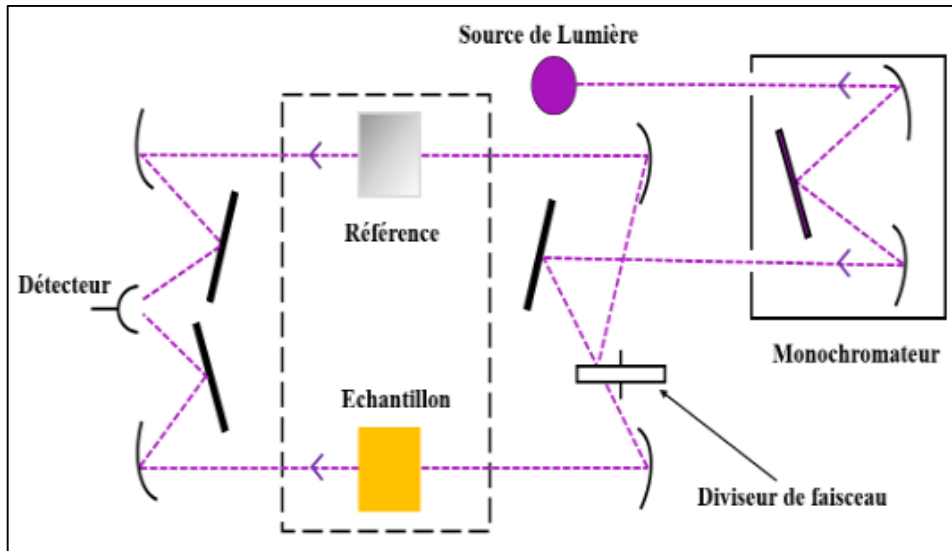


Figure II. 12.Principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible [92].

Cette technique vise à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe de lumière dans les limites de proportionnalité fixées par la loi de Beer-Lambert [93].

$$I = I_0 e^{-\alpha \cdot d} \quad (\text{II. 11})$$

Ou :

I : Intensité de la lumière transmise (sortante).

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

α : Coefficient d'absorption.

d : Epaisseur de matière traversée par la source lumineuse.

II.3.2.2. Caractérisation Optique

A partir des mesures par spectroscopie on peut tracer les courbes de la variation de la transmittance(T) en fonction de la longueur d'onde (λ) d'où on peut déterminer différentes propriétés telles que :

- La transmission

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot d} \quad (\text{II. 12})$$

• **L'absorption**, L'épaisseur de l'échantillon est connue et la perméabilité est mesurée par le dispositif afin que nous puissions calculer le facteur d'absorption [94] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(T) \quad (\text{II. 13})$$

II.3.2.2.1. Détermination de la largeur de la bande interdite :

La largeur de la bande interdite est une propriété fondamentale des matériaux semi-conducteurs et des isolants. La relation entre le coefficient d'absorption (α) et l'énergie photonique incidente ($h\nu$) peut être déterminée en utilisant la relation de Tauc dans la région d'absorption élevée du semi-conducteur, comme suit [95] :

$$\alpha h\nu = \alpha_0 (h\nu - E_g)^n \quad (\text{II. 14})$$

Où

α_0 : Constante et parfois appelé le paramètre de bande de résidus et il est une constante d'énergie indépendante.

E_g : Gap optique en eV.

Les valeurs de (n) pour les transitions directes autorisées, indirectes autorisées, directes interdites et indirectes interdites sont $n = 1/2, 2, 3/2$ et 3 , respectivement. Après le tracé de toutes les probabilités de puissance par rapport à l'énergie photonique ($h\nu$), il a été constaté que le tracé le plus approprié et adéquat est celui où $n = 1/2$. Par conséquent et selon l'argument de Tauc [96].

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0 (h\nu - E_g) \quad (\text{II. 15})$$

Expérimentalement, pour déterminer l'écart d'énergie optique E_g , on peut dessiner $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à l'énergie photonique ($h\nu$) en utilisant des données obtenues à partir de spectres d'absorption optique et extrapoler la partie linéaire (intersection de la ligne divisée avec l'axe des virgules) du graphique [97]. Comme le montre la figure II.13.

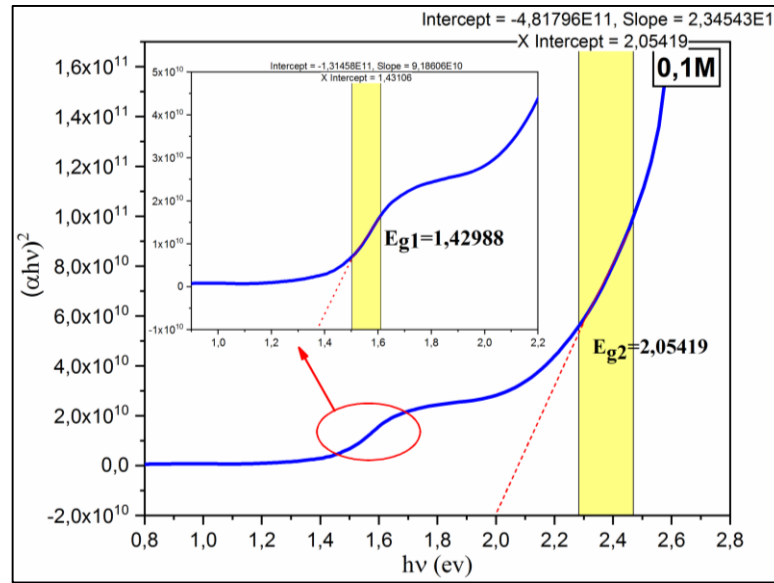


Figure II. 13. Détermination du gap d'énergie.

II.3.2.2.2. Détermination de l'énergie d'Urbach :

Les spectres d'absorption optique du semi-conducteur peuvent être divisés en trois régions principales : (1) région d'absorption faible, qui résulte de défauts et d'impuretés, (2) région de bord d'absorption, qui se pose en raison de perturbation de la structure et du désordre du système et (3) la région d'absorption forte qui détermine l'écart d'énergie optique. Le long de la courbe du coefficient d'absorption et près du bord du gap optique il y a une partie exponentielle appelée la queue d'Urbach. Se manifeste dans les matériaux faiblement cristallins, les mauvais matériaux cristallins, et les matériaux turbulents et amorphes [97].

Dans la gamme d'énergie photonique basse, la dépendance spectrale du facteur d'absorption (α) et de l'énergie photonique ($h\nu$) est connue comme la base expérimentale d'Urbach, qui est donnée par l'équation suivante :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot e^{(h\nu/E_u)} \tag{II. 16}$$

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + (h\nu/E_u) \tag{II. 17}$$

Par conséquent, l'énergie de queue de bande ou l'énergie Urbach (E_u) peut être obtenue à partir de la pente de la ligne droite de tracer $\ln(\alpha)$ contre l'énergie photonique incidente ($h\nu$) [98].

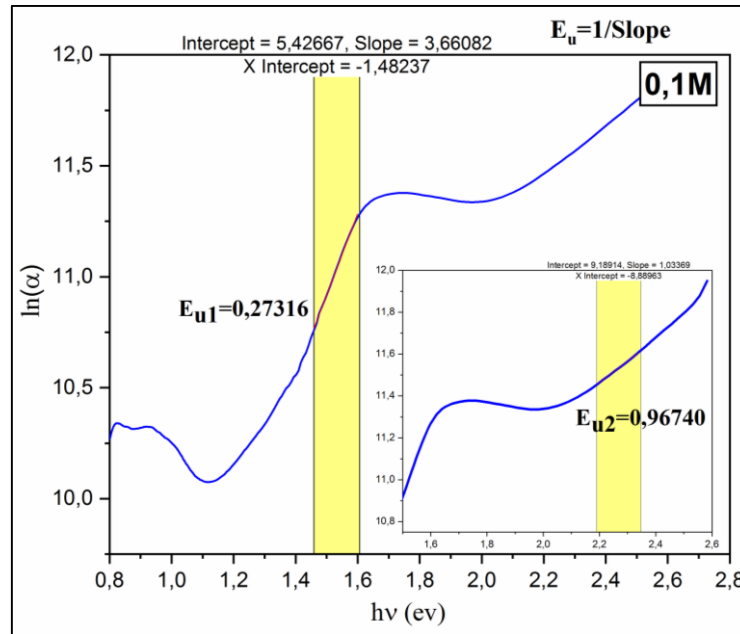


Figure II. 14. Détermination d'énergie d'Urbach à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction $h\nu$.

II.3.3. Dispositif quatre points

En électronique la mesure en quatre points, ou mesure à quatre sondes, est une méthode très simple mais importante pour la mesure de résistivité électrique d'une couche mince conductrice. La principale limite de 4 points est que, pour les mesures en couche mince, le courant doit être confiné à l'intérieur de la couche, ce qui nécessite habituellement une couche isolante ou une jonction en dessous pour empêcher la fuite de courant à travers le substrat [99, 100].

La sonde à quatre points se compose de quatre électrodes disposées dans un réseau linéaire équidistant. Dans la configuration standard, un courant est alimenté par l'échantillon via les deux électrodes extérieures. Cela génère une chute de tension à travers les deux électrodes internes, qui est mesurée par un voltmètre à haute impédance [101].

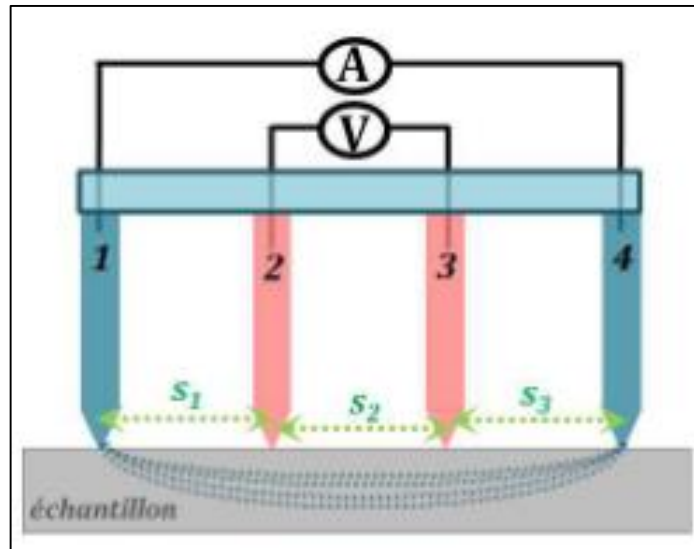


Figure II. 15. Présentation schématique de la sonde à 4 pointes alignées [102].

Plusieurs hypothèses sont nécessaires à l'obtention du résultat. Ainsi, les résistances de contact entre pointes et échantillon sont considérées négligeables, le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit par rapport à la distance entre les pointes, la conductivité du matériau est supposée isotrope et homogène et le courant uniformément réparti à travers la section de l'échantillon. L'utilisation de 4 pointes (et non pas 2 pointes) permet de minimiser les résistances de contact parasite car alors un faible courant circule dans les pointes de mesure (pointes intérieures) [103].

II.3.3.1. Caractérisation Electriques :

- **Résistivité de surface**

En mesurant la différence de potentiel, la résistance carré de la couche peut être calculée à l'aide de l'équation [104]

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} = 4.53236 \frac{\Delta V}{I} \quad (\text{II. 18})$$

Ou :

R_s : Résistance de la couche (exprimée en Ω).

ΔV : Différente de potentiel mesuré à travers les sondes internes.

I : Courant appliqué aux sondes externes.

En plus du facteur $\pi/\ln(2)$, c'est un facteur de correction qui est nécessaire, ce qui tient compte de la limitation des voies actuelles dans l'échantillon, et ce facteur est basé sur la taille, la forme et l'épaisseur de l'échantillon, et la position des sondes [105].

- **Résistivité** : Si l'épaisseur du matériau mesuré est connue, la résistance de la feuille peut être utilisée pour calculer sa résistivité en utilisant l'équation [104] :

$$\rho = R_s \cdot d \quad (\text{II. 19})$$

- **Conductivité électrique** est définie comme l'inverse de la résistivité. Cela signifie qu'une résistivité élevée est identique à une faible conductivité et le contraire est vrai [105].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II. 20})$$

II.4. Effet de la méthode de dépôt sur les propriétés de l'oxyde de cobalt :

Dans le tableau II.1, nous avons résumé certaines caractéristiques des films minces d'oxyde de cobalt préparés avec différentes techniques.

Tableau II. 1. Propriétés typiques de Co₃O₄ élaboré avec différentes méthodes.

Techniques	Source de cobalt	Dimensions du cristal (Å°) ou FWHM (°)	Taille des grains (nm)	Epaisseur (nm)	Résistivité (Ω.cm) Ou conductivité (Ω.cm) ⁻¹	E _{g1} (eV)	E _{g2} (eV)	Année	Réf
Spray pneumatique	CoCl ₂ 6H ₂ O	7.89-8.11	/	505.29 - 869.22	2.4*10 ⁻³ - 8.76*10 ⁻²	1.41-1.45	1.47 - 2.02	2020	[106]
Spray pneumatique	C ₄ H ₆ CoO ₄	8.09	49	1060-1310	10 ⁴ -10 ⁵	/	2 - 2.24	2015	[107]
Spray ultrasonique	CoCl ₂ 6H ₂ O	/	22-37	54-113	1.08*10 ⁴ - 1.46*10 ²	1.24 - 1.42	1.90 - 2.02	2015	[108]
Spray électrostatique	CoCl ₂ 6H ₂ O	/	12.45-85.31	122-74	/	1.4 - 1.5	1.80 - 1.84	2016	[76]
Sol-Gel spin-coating	C ₄ H ₆ CoO ₄	/	53.40-68.50	774.8-599.8	10 ⁻⁴ - 10 ⁻² (Ω.cm) ⁻¹	/	2.07 - 2.58	2011	[109]
Sol-Gel dip-coating	Co(NO ₃) ₂	/	6.09-14.55	910-1180	/	/	2.04 - 2.46	2018	[110]
CVD	Co (AA)	/	16-40	650	14.2	1.51	1.90	1998	[111]
MOCVD	Co (dmp) ₃	/	20-50	140	28.28-87.54	1.50 - 1.51	2.02 - 2.07	2019	[112]
PLD	Co ₃ O ₄ poudre	8.0834-8.0850	32-44	(200±50)	/	/	2.63 - 2.76	2019	[113]
RF Sputtering	Cobalt Métallique	8.09-8.13	8.74-10.93	800-1200	(1.31-9.12)*10 ²	1.46 - 1.50	1.87 - 2.17	2021	[114]

Chapitre III

Résultats expérimentaux & discussions

Dans ce dernier chapitre nous allons étudier l'influence de la molarité et la nature des précurseurs sur les propriétés des couches minces des Co_3O_4 élaborées par spray pneumatique. Nous décrivons les conditions et les étapes expérimentales suivant lesquelles ce travail s'est déroulé. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques : la diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la spectrophotométrie UV- VIS pour la caractérisation optique et enfin, la technique des quatre points pour les propriétés électriques.

III.1.Procédure expérimentale :

III.1.1. Montage expérimentale utilisé :

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

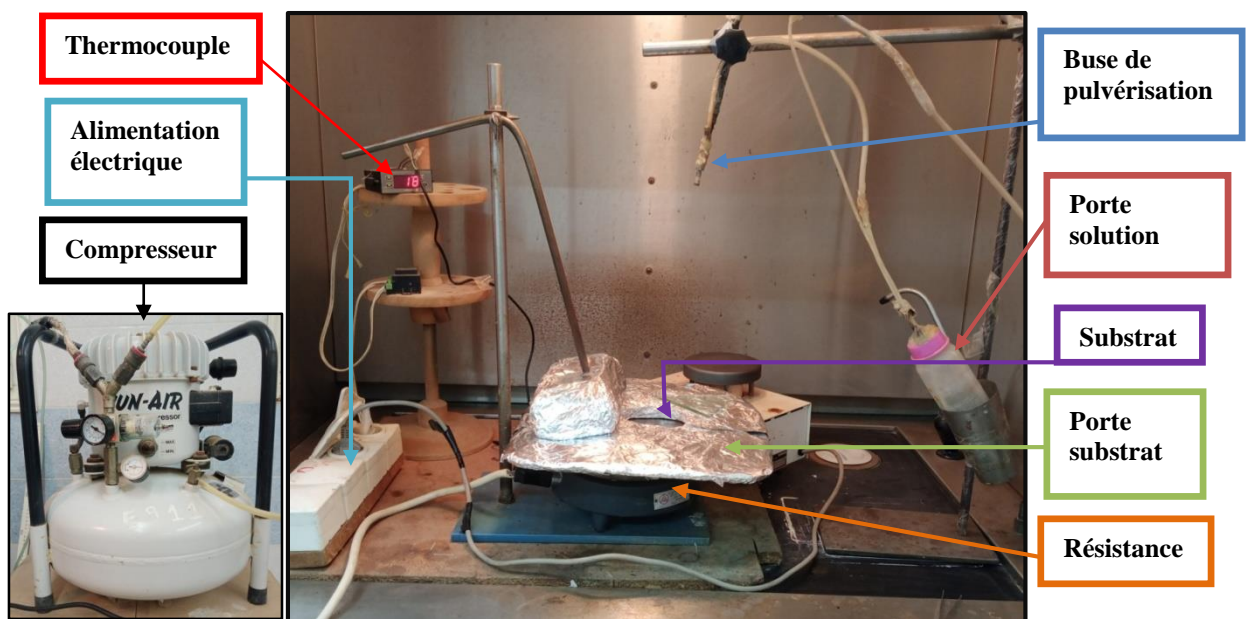


Figure III. 1.Montage expérimental du système de Spray pneumatique

Les principaux éléments du montage sont :

- 1- **Flacon porte solution** : c'est une burette 100 ml contenant la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur pneumatique avec un faible débit qui peut être contrôlé. (dans notre cas le débit est 6ml/min)
- 2- **Porte substrat** : plateau métallique de diamètre 20 cm, chauffé par effet Joule, dont la température est régulée à l'aide d'un régulateur de température relié à un thermocouple.
- 3- **Résistance** : source de chauffage pour le substrat ;

- 4- **Régulateur de température** : il sert à contrôler les variations de la température
- 5- **Atomiseur** : l'emplacement où se déroule la transformation de la solution en gouttelettes. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat ;
- 6- **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.
- 7- **Compresseur** : qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable .celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

III.1.2. Choix du substrat de dépôt

Le choix des substrats est une étape essentielle dans notre travail. Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée $2.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$. Ce choix de verre est dû à plusieurs des raisons les plus importantes :

- **Transparence optique** : Le verre offre une excellente transparence optique, ce qui le rend idéal pour les applications nécessitant des propriétés optiques claires.
- **Planéité** : Le verre présente généralement une surface plane et lisse. Il permet d'obtenir des revêtements homogènes et de haute qualité, réduisant ainsi les défauts et les variations d'épaisseur.
- **Stabilité thermique** : Le verre est un matériau stable thermiquement, capable de résister à des températures élevées sans se déformer ou se détériorer.
- **Compatibilité chimique** : Le verre est généralement compatible avec de nombreux matériaux utilisés dans les processus de dépôt de couches minces, tels que les oxydes, les métaux et les semi-conducteurs. Il permet une bonne adhérence des couches minces
- **Disponibilité et coût** : Le verre est un matériau couramment utilisé, disponible dans une grande variété de formes, de tailles et d'épaisseurs à des coûts relativement bas.

III.1.3. Préparation des substrats

Avant d'appliquer la déposition, les substrats en verre doivent être préparés et nettoyés. Ceci est pour le dépôt exempt d'impuretés et une bonne adhésion, et donc des résultats plus

précis. Le procédé qu'on a utilisé pour le nettoyage des substrats est décrit par les étapes suivantes :

1. Les substrats sont coupés à l'aide d'un coupe-verre.
2. Nettoyage au savon et l'eau après rinçage à l'eau distillée.
3. Nettoyage à l'acétone (CH_3COCH_3) pendant 15 min et plus .Rinçage à l'eau distillée.
4. Nettoyage avec l'éthanol pendant 10 min au moins.
5. Couverture les substrats par un papier.


III.1.4. Préparation des solutions

Dans notre travail, nous avons utilisé deux types de précurseurs : Chlorure de cobalt hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et nitrate de cobalt($\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) hexahydraté comme matériaux source de cobalt qui sont dissous dans 60 ml d'eau distillée (solvant), pour obtenir des solutions homogènes de différentes molarités de 0.02 à 0.1 mol/litre.

Les différentes propriétés physico-chimiques d'éléments utilisés à la préparation de nos échantillons sont récapitulées dans les tableaux III.1 et tableau III.2.

❖ Chlorure de cobalt

Tableau III. 1: Propriétés physico-chimiques du chlorure de cobalt.

Nom	Chlorure de cobalt hexa hydraté
Formule	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire	237,93 g/mol
Densité	1.92 g/cm^3
Température de fusion	86°C
Température d'ébullition	104°C
Apparence	Rose cristal 

❖ Nitrate de cobalt

Tableau III. 2. Propriétés physico-chimiques du nitrate de cobalt.

Nom	Nitrate de cobalt hexa hydraté
Formule	$\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire	291.02 g/mol
Densité	1.330 g/cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	57°C
Température d'ébullition	100°C
Apparence	rouge brun cristal 

Les mesures prises pour préparer une solution sont les suivantes :

1. Mesurer la quantité de substance que nous voulons faire fondre en utilisant un équilibre. Obtenir la masse nécessaire de la relation :

$$m = C \cdot M \cdot V \quad \text{(III. 1)}$$

Où : C est Concentration molaire (mol/l), M est masse molaire du matériau (g/mol), et V est le volume de la solution est estimé à 60ml.

2. Préparer la quantité d'eau distillée (60 ml).
3. Ajouter 3 gouttes d'acide dilué et un peu d'eau, puis bien mélanger.
4. Ajouter de l'eau dans un bol approprié, puis ajouter la matière dissoute, en remuant jusqu'à ce que la matière soit complètement dissoute.
5. Pour homogénéiser la solution, nous avons utilisé un agitateur thermique pendant 30 minutes (cela peut exiger un temps différent selon le type et la quantité de la substance).
6. Après avoir préparé la solution, conservez-la dans un contenant propre et scellé, de préférence dans un endroit frais et sec pour la garder stable.

III.1.5. Conditions expérimentales :

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches de Co_3O_4 sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau III. 3. Conditions expérimentales.

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt				
	CoCl ₂ .6H ₂ O		CoN ₂ O ₆ .6H ₂ O		
La solution					
La concentration de la solution (mol/l)	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1
Volume de la solution (ml)	60				
température du substrat (°C)	400				
temps de dépôt (min)	3				
La pression (bar)	1				
distance bec-substrat (cm)	30				

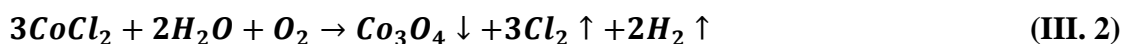
Les paramètres de température, du temps de dépôt, de la pression et de la distance bec substrat sont optimisés dans des études précédentes. [115]

III.1.6. Étapes d'élaboration des couches minces :

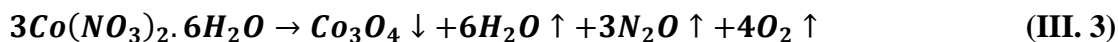
Après avoir préparé à la fois le substrat et la solution, nous commençons directement le processus de dépôt en utilisant la technique de spray pneumatique. Cette dernière subit une série d'étapes :

-Le substrat doit être placé sur le support de substrat et chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts 400°C afin d'éviter le choc thermique des substrats. La réaction chimique possible pour la formation du Co_3O_4 est la suivante :

- Pour le chlorure de cobalt :



- Pour le nitrate de cobalt :



- Après le chauffage, à l'aide d'un compresseur des fines gouttelettes sont pulvérisées sur le substrat chauffé ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composants de la solution, où le solvant s'évapore en raison de la température élevée.

- En fin du processus de dépôt effectué dans un temps fixe (**3min**), on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante.

Ces étapes sont résumées dans la figure ci-dessous :

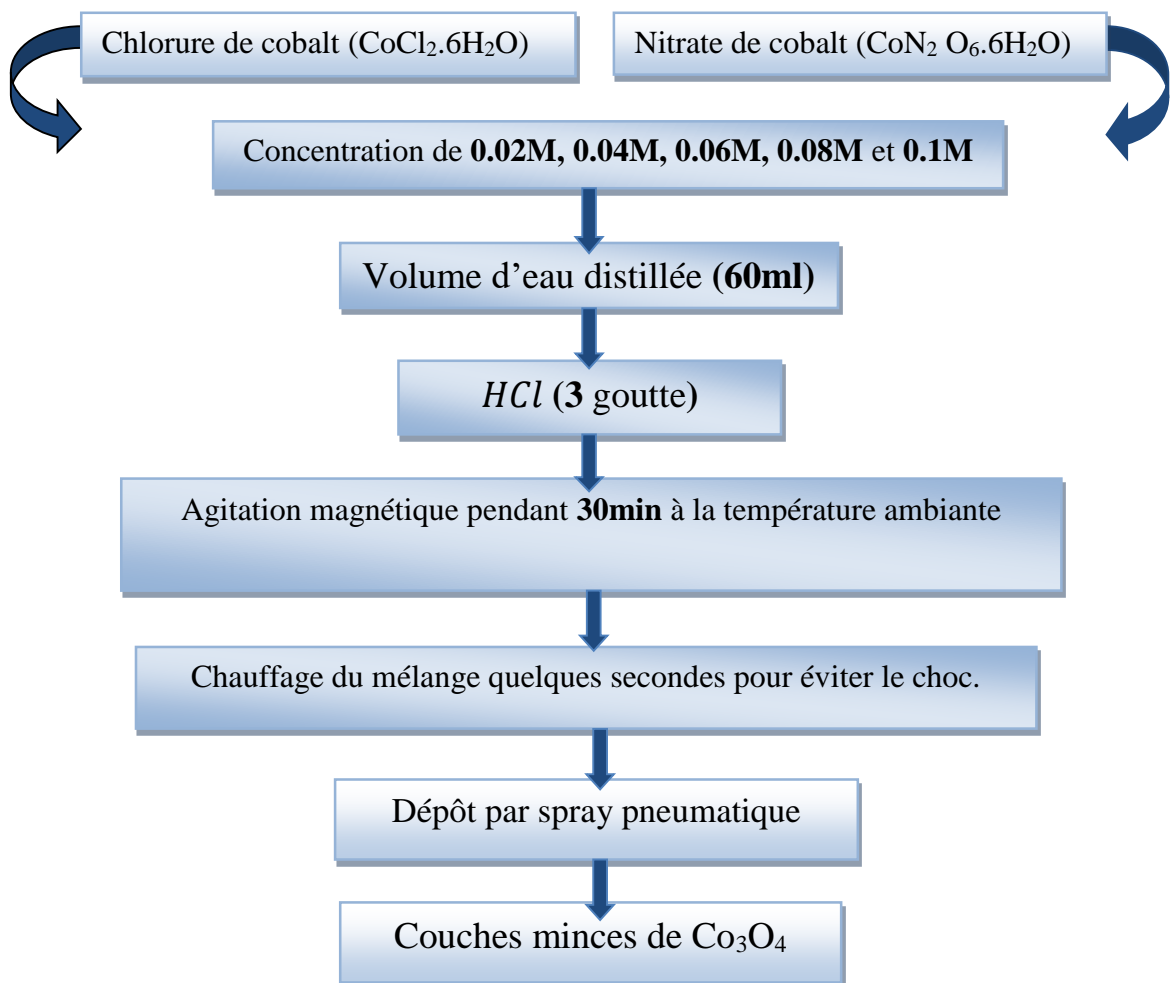


Figure III. 2. Représente les étapes de déposition des couches minces

III.2. Résultats expérimentaux et discussions :

III.2.1. Adhérence des couches :

Parmi les propriétés de base de la couche mince sont l'adhésion. Il existe plusieurs façons de s'assurer qu'une couche mince est fermement fixée au substrat. On a utilisé un test de ruban adhésif après avoir testé les couches restent collés au substrat.

III.2.2. Mesure de l'épaisseur d et vitesse de croissance V_c :

Pour déterminer l'épaisseur des couches élaborées, on a choisi la méthode de pesée (différence de masse) qui donne l'épaisseur d en fonction de la masse déposée m selon la relation (II.9) (mentionnée dans le chapitre II). Pour mesurer la vitesse de croissance on a utilisé la relation (II.10). Les résultats sont regroupés dans le tableau (III.4).

Tableau III. 4. Evolution de l'épaisseur et la vitesse de croissance avec la variation de molarité des couches minces de Co_3O_4 pour les deux types de précurseurs.

Molarité (mol/l)	$d * 10^{-5}$ (cm)	d (nm)	V_c (nm/min)
Chlorure de cobalt			
0.02	0.8264	82,64	27,5482
0.04	2.0343	203,43	67,8109
0.06	3.0514	305,14	101,7164
0.08	6.1029	610,29	203,4329
0.1	7.1201	712,01	237,3384
Nitrate de cobalt			
0.02	2.3334	233,34	77,7831
0.04	3.8891	388,91	129,6386
0.06	6.2226	622,26	207,4218
0.08	7.0004	700,04	233,3495
0.1	8.1672	816,72	272,2411

La variation de la vitesse de croissance et l'épaisseur de nos échantillons en fonction de la molarité sont illustrée dans la (Figure III.3) pour le chlorure de cobalt et pour le nitrate de cobalt.

D'après le Tableau III.4 et les Figures (III.3), on peut remarquer que l'épaisseur a la même variation que la vitesse de croissance en fonction de la molarité de précurseur. Comme on peut le voir, les deux grandeurs augmentent avec l'augmentation de la molarité, de 82 à 712 nm pour l'épaisseur et de 27 à 237 nm/min pour la vitesse de croissance pour les films préparés avec le chlorure de cobalt (figure III-3(a)) et de 233 à 816 nm pour l'épaisseur et de 77 à 272 nm/min pour la vitesse de croissance pour les couches élaborés avec le nitrate de cobalt pour les molarités de précurseur allant de 0.02 mol/l à 0.1 mol/l (figure III-3(b)) respectivement. Ceci est dû à une augmentation de la quantité de substances entraînant une augmentation de la dynamique de la réaction avec l'oxygène qui constitue l'oxyde de cobalt Co_3O_4 . Nos résultats sont similaires à ceux rapportés par la littérature [107].

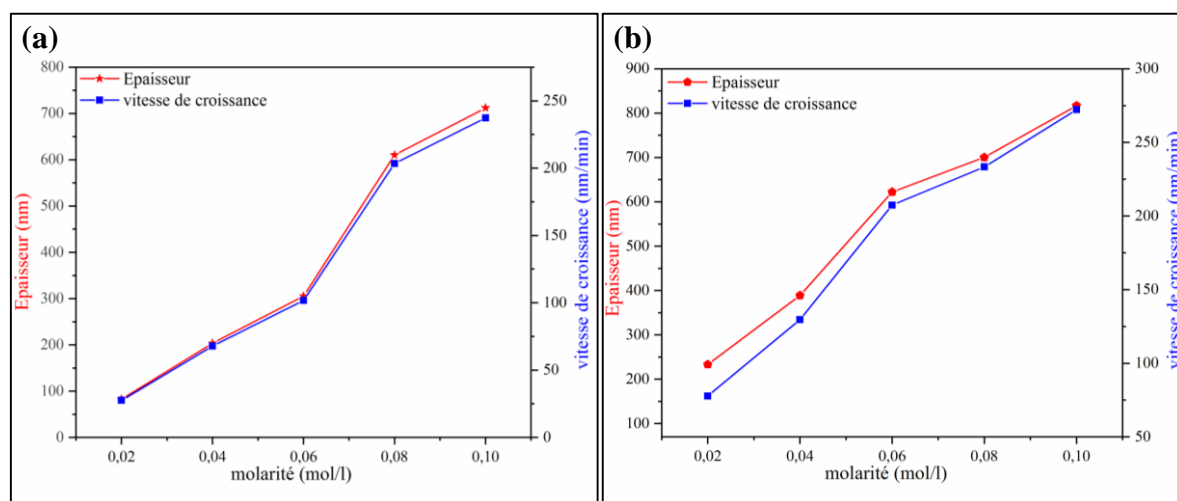


Figure III. 3. Variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance des couches minces de Co_3O_4 pour différentes molarités (a) Chlorure de cobalt et (b) de Nitrate de cobalt.

Les échantillons obtenus par la solution de chlorure sont plus minces que ceux obtenus par la solution de nitrates. Ceci est sûrement dû à la contribution de plusieurs facteurs physico-chimiques entrant dans les mécanismes de croissance des films, tels que la nature de la solution (viscosité, densité, volatilité, tension superficielle, réactivité,...)[116], ainsi que l'enthalpie de dissociation de chaque sel.

III.2.3. Etude structurale

III.2.3.A. Diffraction des rayons X

Les propriétés structurales des films Co_3O_4 ont été caractérisées à l'aide d'un diffractomètre Rigaku-Type Mini Fle 600 (LPCMA Univ-Biskra), avec anode en cuivre ayant

un faisceau de rayons X de longueur d'onde $K\alpha$ (Cu) = 1.5418Å avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 30mA.

L'analyse des spectres de DRX est réalisée par la comparaison de nos spectres de rayon X avec les fiches JCPDS N° de carte (00-042-1467) d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) qui est représenté dans la Figure III.6. 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.

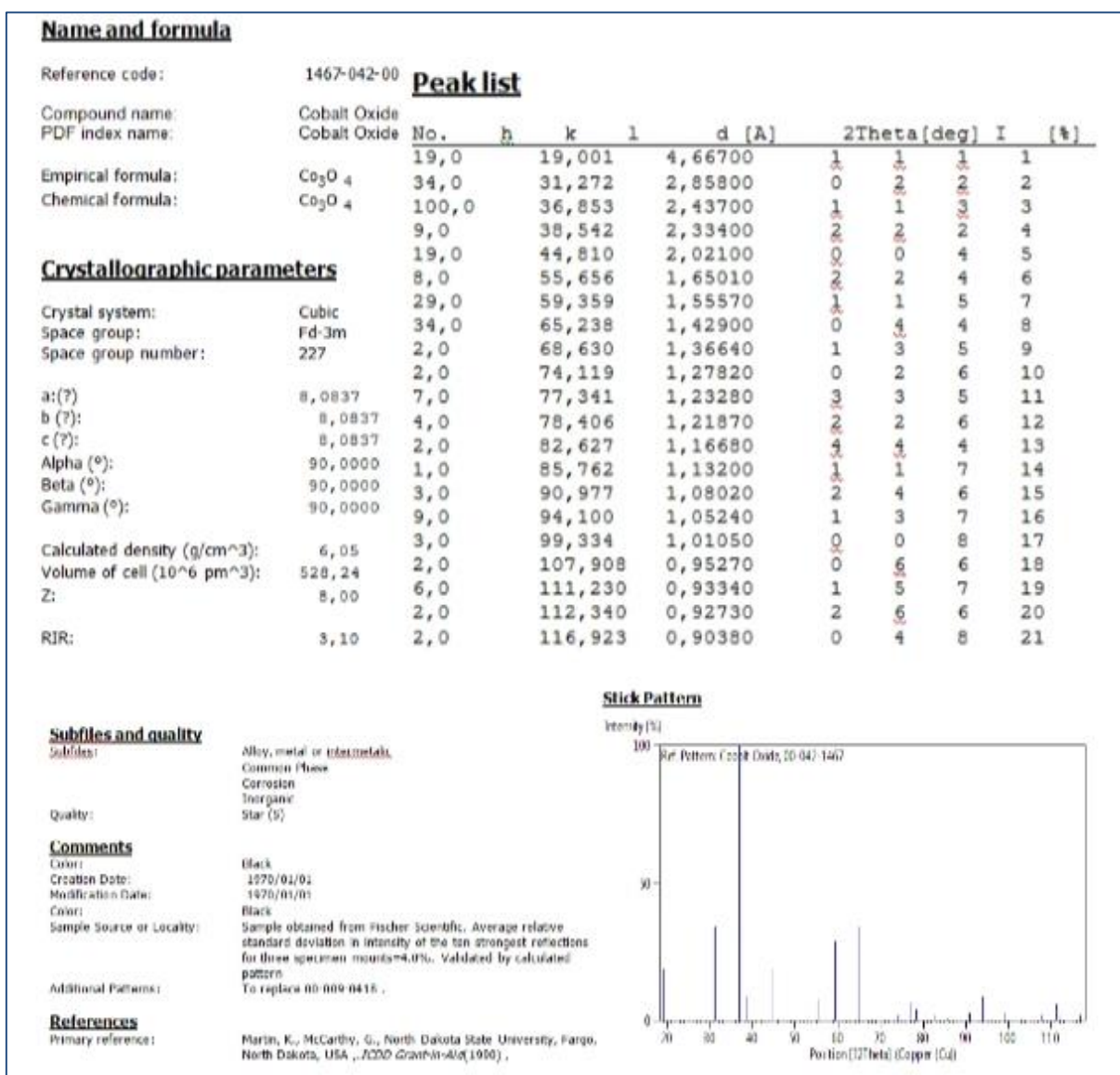


Figure III. 4.JCPDS N° de carte (00-042-1467) d'oxyde de cobalt Co_3O_4 .

Les spectres de diffraction des rayons X de nos couches minces de Co_3O_4 sont présentés dans la (Figure III.5) pour le Chlorure de cobalt et la (Figure III.6) pour le Nitrate de cobalt respectivement.

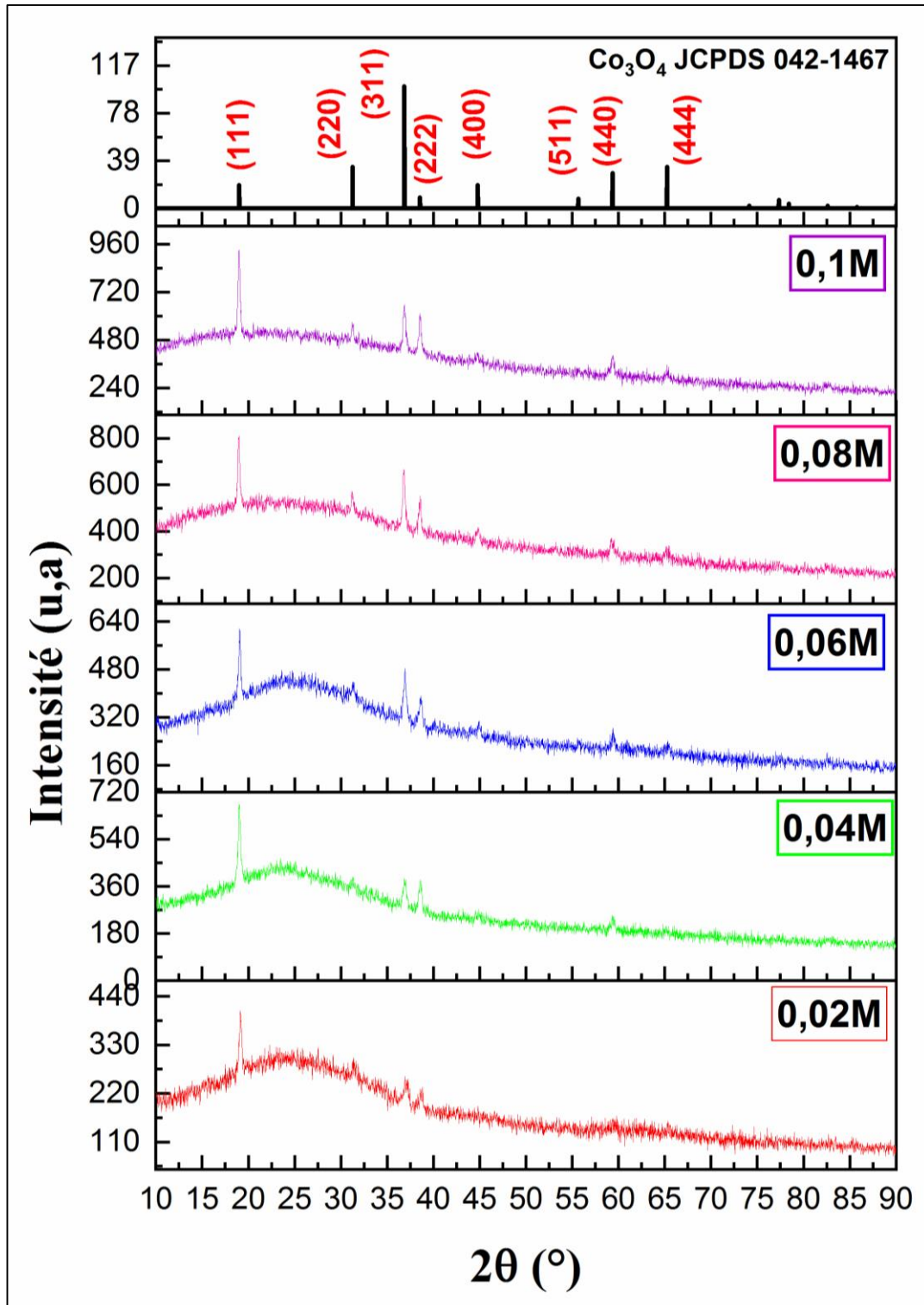


Figure III. 5. Spectres de diffraction des rayons X du Co_3O_4 à différentes molarités préparé avec le chlorure de cobalt.

Les figures III-5 et III-6 présentent les spectres de diffraction des rayons X des films minces de Co_3O_4 déposés avec différentes molarités de solutions avec le chlorure de cobalt et le nitrate de cobalt comme précurseurs respectivement. Les spectres de diffraction montrent

que les films sont polycristallins, avec une structure cubique de type spinelle appartenant au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. (en comparant les résultats avec le JCPDS n° 00-042-1467).

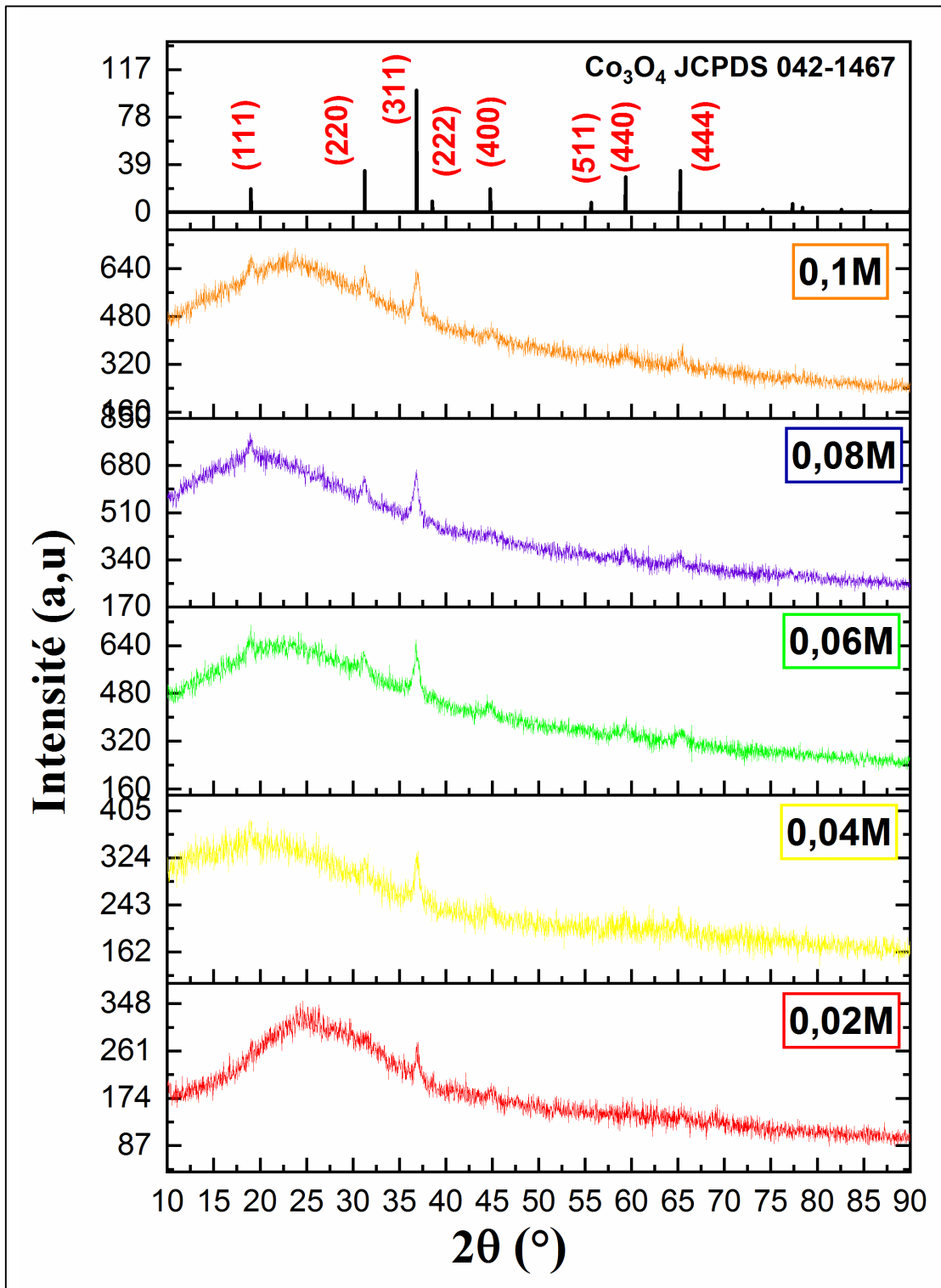


Figure III. 6. Spectres de diffraction des rayons X du Co_3O_4 à différentes molarités préparé avec le nitrate de cobalt.

La figure III-5 montre clairement que tous les films présentent une orientation préférentielle (111) autour de l'angle 19° . L'augmentation des concentrations de la solution entraîne une augmentation continue de l'intensité du pic (111), ce qui confirme l'amélioration de la cristallinité ce qui est en accord avec les résultats obtenues par Manicham et al[117] ainsi que la présence d'autres pics tels que (220), (311), (222), (400) et (440) autour de 31° , 36° , 38° , 45° , 60° et 65° respectivement. La figure III-6 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces préparées avec le nitrate de cobalt. Il est clair que les films ont une orientation préférentielle suivant (311) ou les atomes tendent à s'orienter suivant la direction qui présente la plus faible énergie de surface [118]. En augmentant la molarité, d'autres pics apparaissent autour de 19° , 31° , 60° et 65° qui sont attribués au pic de diffraction (111), (220), (440) et (444) respectivement.

L'intensité du plan (111) a augmenté en même temps que d'autres plans tels que (222) et le (311) avec l'augmentation de la concentration molaire. L'amélioration de la nature cristalline des films pourrait être due à l'une ou l'autre des deux raisons suivantes (1) croissance des grains en raison de l'augmentation de l'épaisseur ou (2) l'augmentation du niveau de cristallisation en raison de la plus grande quantité d'espèces de Co présente dans la solution de départ [119].

Cependant, nous avons remarqué la présence d'un pic large situé entre 10 et 35° pour de faibles concentrations (0,02M) pour les films préparés avec le précurseur de chlorure et pour presque tous les échantillons obtenus en utilisant des précurseurs de nitrates. Cela indique la présence d'une phase amorphe dans le réseau des films. Nous en avons déduit que les films déposés avec du nitrate sont composés de petites cristallites noyées dans une phase amorphe. (Ce qui est justifié par l'élargissement du pic (311)).

On peut noter qu'aucune phase de Co_2O_3 ou CoO ont été détectées pour les deux précurseurs ce qui confirme que la phase Co_3O_4 est la phase la plus stable.

En comparant les résultats des rayons X du chlorure de cobalt et du nitrate de cobalt, la cristallisation du chlorure est meilleure que celle de nitrate.

III.2.3.B. Paramètre de maille :

Pour déterminer les distances inter réticulaires d_{hkl} on utilise la loi de Bragg(II.1). À chaque angle θ de diffraction correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance inter réticulaire d_{hkl} . Ces grandeurs sont reliées aux paramètres de maille de l'échantillon. Et pour calculer les

paramètres de maille a de la maille cubique de Co_3O_4 nous avons appliqué la relation (II.5 et II.6). Pour le pic le plus intense qui correspond à l'orientation préférentielle selon la direction (111) pour les films préparés avec le chlorure de Co et le pic (311) pour les couches élaborées avec les nitrates de Co de la maille cubique spinelle de Co_3O_4 .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III-5.

Pour le chlorure de cobalt :

$$d_{\text{hkl}} = \frac{a}{\sqrt{1^2+1^2+1^2}} = 4.6482 \text{ \AA} \quad a = 8.0509 \text{ \AA}$$

Pour le nitrate de cobalt :

$$d_{\text{hkl}} = \frac{a}{\sqrt{3^2+1^2+1^2}} = 2.4365 \text{ \AA} \quad a = 8.0812 \text{ \AA}$$

Tableau III. 5. Valeur du paramètre de maille et la distance inter réticulaire pour différentes molarités des couches minces de Co_3O_4 .

Molarité (mol/l)	2θ (°)	d (Å)	a (Å)	$ \Delta a $ (Å)
Chlorure de cobalt (111)				
0.02M	19.1572	4.6291	8.0179	0.0657
0.04M	19.0201	4.6622	8.0752	0.0084
0.06M	19.1055	4.6416	8.0394	0.0442
0.08M	18.9721	4.6739	8.0954	0.0117
0.1M	19.0780	4.6482	8.0509	0.0327
Nitrate de cobalt (311)				
0.02M	36.9247	2.4324	8.0673	0.0163
0.04M	36.9100	2.4333	8.0704	0.0132
0.06M	36.7933	2.4407	8.0952	0.0115
0.08M	36.8242	2.4388	8.0886	0.0049
0.1M	37.0217	2.4262	8.0469	0.0367

Nous avons comparé nos résultats expérimentaux (Tableau III.5) avec la fiche JCPDS d'oxyde de cobalt (Figure III.4), on a constaté que la valeur du paramètre de maille qui peut être supérieure ou inférieure la valeur théorique ($a_0=8.0837\text{Å}$). On a constaté qu'il-y-a une différence de positions des pics et des constantes de maille (tableau III.4). Ceci est

probablement dû à des contraintes lors de la formation de la couche ce qui a entraîné des modifications de paramètre de maille qui sont supérieures ou inférieures aux valeurs théoriques.

III.2.3.C. Détermination de la taille des cristallites (D) et la déformation (ϵ) :

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des cristallites "D" des films.

Nous avons calculé la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics (111) pour les couches préparées avec le chlorure et (311) pour les films déposés avec le nitrate de cobalt pour les différentes molarités en utilisant la relation de Scherrer donnée par l'équation (II.4) et la déformation par la relation (II.6). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.5)

La largeur à mi-hauteur (FWHM, Full Width at Half Maximum) est une mesure de la largeur d'une distribution ou d'une courbe à mi-hauteur de son pic.

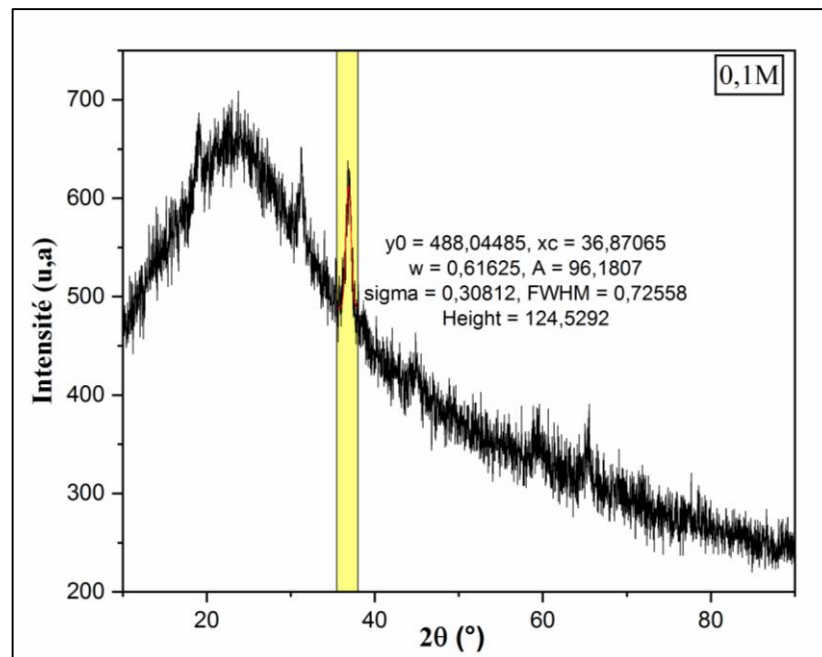


Figure III. 7. Calcul de la largeur à mi-hauteur (FWHM) pour l'échantillon préparé avec 0.1M de nitrate de cobalt.

Tableau III. 6. Valeurs de taille des cristallites, la déformation et la densité des dislocations pour différentes molarités des couches minces de Co_3O_4 .

Molarité (mol/l)	2θ ($^\circ$) (111)	FWHM β ($^\circ$)	Taille des grains (nm)	Déformation ($\times 10^{-4}$)	Dislocation (lines $\times 10^{14}/\text{m}^2$)
Chlorure de cobalt					
0.02M	19.1572	0.3967	20.3054	17.071	24.25
0.04M	19.0201	0.3147	25.5949	13.543	15.26
0.06M	19.1055	0.3104	25.9477	13.359	14.85
0.08M	19.9721	0.2931	27.4745	12.616	13.24
0.1M	19.0780	0.2836	28.4050	12.203	12.39
Nitrate de cobalt					
0.02M	36.9247	0.4513	18.5558	18.68	29.04
0.04M	36.9100	0.5981	14.0010	24.75	51.01
0.06M	36.7933	0.7047	11.8804	29.17	70.84
0.08M	36.8242	0.7175	11.6695	29.70	73.43
0.1M	37.0217	0.7255	11.5462	30.02	75.00

Les variations de la taille moyenne des cristallites (D) et de la déformation (ϵ) avec la variation de la concentration des solutions sont illustrées dans la figure III.8 (a) pour la chlorure de cobalt (b) pour le nitrate de cobalt.

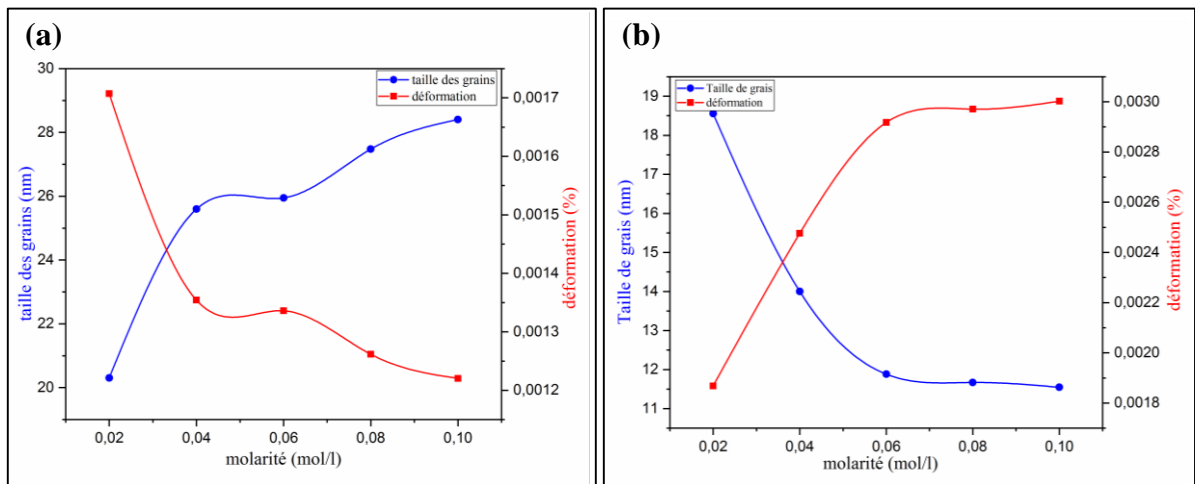


Figure III. 8. Variation de la taille des cristallites et la déformation des films de Co_3O_4 avec différentes molarités pour (a) Chlorure de cobalt et (b) Nitrate de cobalt.

D'après la figure III-8 (a) on peut remarquer que la taille des cristallites varie de 20.30 à 28.40 nm pour les couches préparées par le chlorure de cobalt. Il est clair que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration des solutions. Une interprétation possible est que : le nombre d'ions de cobalt atteignant le substrat augmente avec l'accroissement de la molarité des solutions, où les atomes de cobalt se condensent à un taux plus élevé et une nucléation plus rapide des cristallites qui se traduit par la formation de grains plus gros qui confirme également l'augmentation de la vitesse de croissance et par la suite l'augmentation de l'épaisseur [112].

Contrairement aux couches préparées avec le chlorure de cobalt on peut remarquer que la taille des cristallites de celles préparées avec le nitrate de cobalt varie de 18.55 à 11.54 nm (figure III-8 (b)) ou une diminution de la taille des cristallites est observée avec l'augmentation de la molarité du précurseur cela est due probablement à l'augmentation des centres de nucléation[118].

D'autre part, on observe une relation inverse entre la taille des cristallites et les défauts de structure. Lorsque la taille des grains diminue, cela entraîne une augmentation des défauts et des espaces vides dans la structure cristalline, ce qui se traduit par une augmentation des déformations et affecte le niveau de cristallisation, entraînant ainsi une détérioration de la structure des films. On peut remarquer que le film présentant les meilleures caractéristiques de structure a une valeur plus petite de la déformation moyenne, ce qui est le cas des couches élaborées avec du chlorure.

La valeur de la densité des 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 II.7

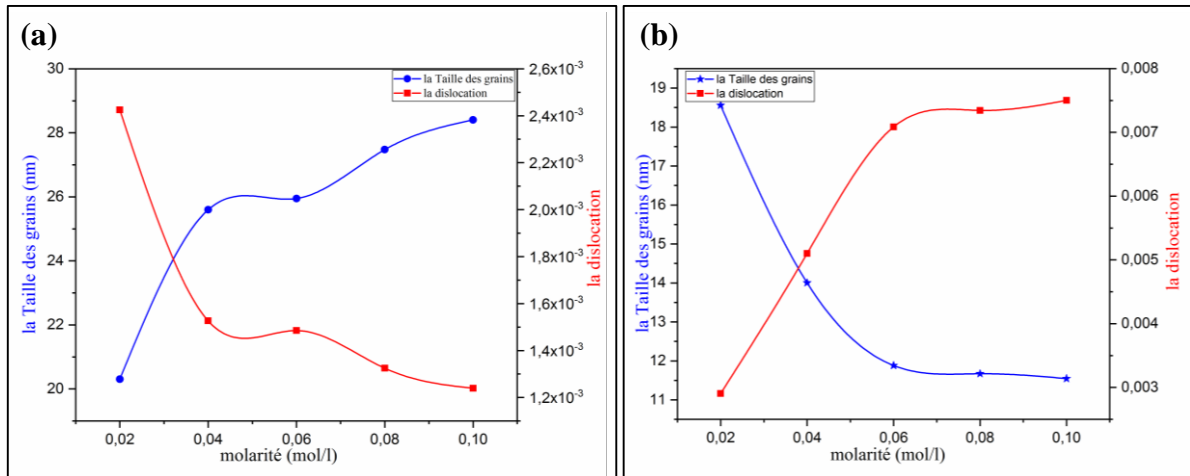


Figure III. 9. Variation de la taille des grains et la dislocation des films de Co_3O_4 avec différentes molarités de chlorure de cobalt(a) et nitrate de cobalt(b).

La densité de dislocation diminue avec l'augmentation de la concentration molaire pour les couches préparées avec le chlorure de cobalt (figure III-9 (a)) et augmente pour celles déposées avec le nitrate de cobalt (figure III-9 (b)), et nous notons qu'il existe un accord dans la variation de la déformation et de la densité des dislocations et ayant une relation inverse avec la taille des grains.

Lorsque la taille des grains diminue, la densité de dislocation a tendance à augmenter. Les dislocations peuvent rencontrer plus de blocages, tels que les limites et les joints de grains (ils sont des zones de discontinuité et renferment une très grande densité de défauts cristallins et d'impuretés), ce qui réduit leur mobilité et les maintient confinées à l'intérieur du grain. Si la taille des cristallites diminue, le nombre du joint de grains augmente, de sorte que les défauts augmentent fortement.

III.2.4. Propriétés optiques

III.2.4.1. Analyse des spectres UV-Visible

Les propriétés optiques des films Co_3O_4 ont été caractérisées à l'aide d'un Spectrophotomètre (UV-Visible) de type JASCO V-770 dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 300 nm à 1600 nm.

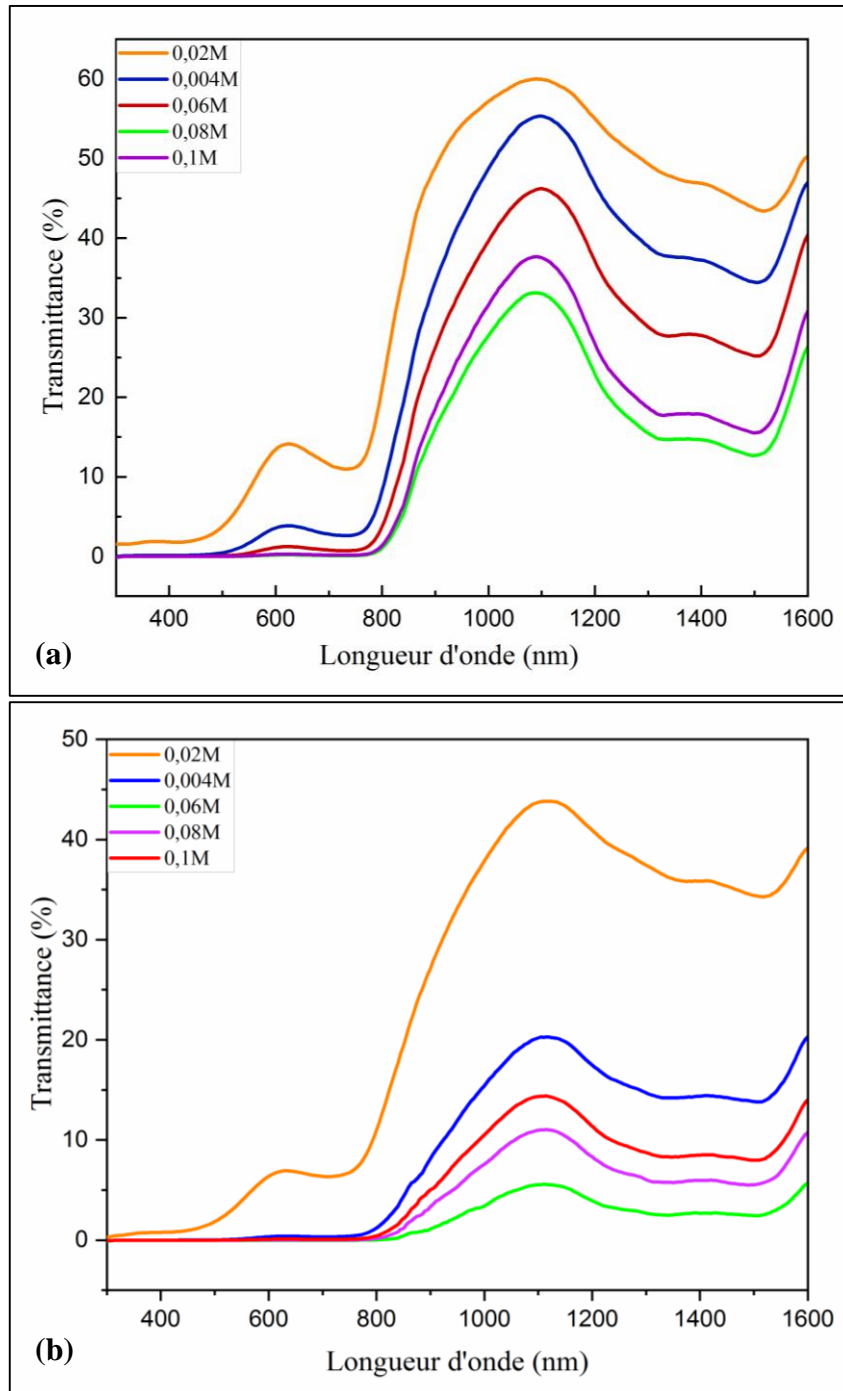


Figure III. 10. Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour différentes de molarités (a) Chlorure de cobalt, (b) Nitrate de cobalt.

L'ensemble des spectres de transmission obtenus dans nos échantillons se ressemble. Ils contiennent essentiellement trois régions :

- ❖ La première dans le domaine du U.V ($350 < \lambda < 500$): Une région de forte absorption.
- ❖ La deuxième région dans le domaine du visible ($500 < \lambda < 800$) : Une région de faible transmittance ou elle varie de 0 à 14% et de 0 - 7% avec la variation de la molarité 0.02 -

0.1mol/l pour les films déposés avec le chlorure et ceux préparés avec le nitrate de cobalt respectivement.

- ❖ La troisième région correspond à une forte transmittance ($\lambda > 800\text{nm}$) : pour les couches préparés avec le chlorure elle atteint **33% - 60%** et pour celles déposées avec le nitrate de cobalt elle varie entre **7% - 44%**.

Il est possible de constater, en se référant à la Figure III.10, que la transmittance optique des films diminue que lorsque la molarité de la solution augmente. Cette diminution peut être expliquée par la variation de l'épaisseur des films déposés, qui est liée à la transmittance selon la loi de Beer-Lambert (relation II.11). En effet, la transmittance est une fonction de l'exponentielle négative de l'absorption moléculaire multipliée par l'épaisseur du film. Par conséquent, une augmentation de l'épaisseur du film entraîne une réduction de la transmittance. Vu que les couches préparées avec le nitrate sont plus épaisses que celle préparées avec le chlorure, on observe une plus forte absorbance de ces dernières par rapport à celle préparées avec le chlorure. D'autre part, le Co_3O_4 est connu pour avoir une forte absorption dans la région UV-Visible. Ainsi, l'augmentation de sa teneur dans les films (confirmée par DRX) augmente l'absorption des films minces préparés avec les deux sources justifiés par leur couleur noire.

III.2.4.3. Energie de gap et énergie d'Urbach

En utilisant les spectres de transmittance, nous avons pu déterminer le gap optique E_g et le désordre E_u de nos films, en suivant les méthodes décrites en détail dans le chapitre précédent. En se basant sur la valeur calculée de $\alpha(\lambda)$ dans cette plage, nous avons déduit la valeur du gap optique en observant la courbe de variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.

Tableau III. 7. Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach du Co_3O_4 .

Molarité (mol/l)	Chlorure de cobalt				Nitrate de cobalt			
	E_{g1}	E_{g2}	E_{u1}	E_{u2}	E_{g1}	E_{g2}	E_{u1}	E_{u2}
0.02M	1.4781	2.0701	0.1922	0.7820	1.4017	2.0481	0.3192	1.0000
0.04M	1.4846	2.0665	0.1894	0.7942	1,4257	2.0638	0.2950	0.9891
0.06M	1.4917	2.0610	0.1758	0.7794	/	1.8865	/	0.9066
0.08M	1.4931	2.1355	0.1708	0.7767	/	1.9289	/	0.8526
0.1M	/	2.09061	/	0.7873	/	1.9640	/	0.9674

L'énergie de gap représente l'écart d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, tandis que l'énergie d'Urbach mesure l'élargissement de la queue des états électroniques localisés près du gap. L'énergie d'Urbach est utilisée pour évaluer le niveau de désordre ou de défauts dans un matériau, qui peut affecter l'énergie du gap du matériau.

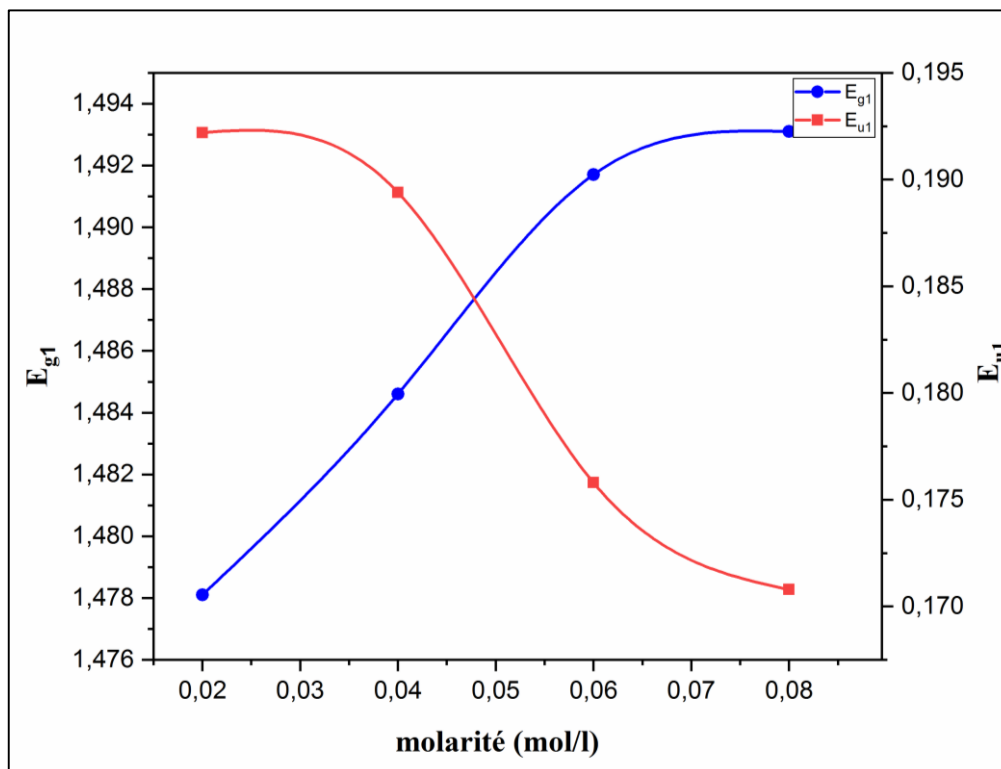


Figure III. 11. Variation du gap optique et du désordre en fonction des différentes molarités de solution pour les couches déposées avec le chlorure de cobalt.

D'après la figure III-11, tous les spectres obtenus montrent la présence de deux bords d'absorption nets dans la région visible. Le premier, comme indiqué dans de nombreuses recherches, est associé au processus de transfert de charge O^{2-} et Co^{3+} , tandis que l'autre, observé entre 500 et 600 nm, est dû au transfert de charge O^{2-} et Co^{2+} . Cela indique la présence de deux énergies de bande interdite, E_{g1} et E_{g2} en accord avec la littérature[120,121].

D'après le tableau III-7 on peut remarquer que l'énergie de gap E_{g1} varie de 1.46 à 1.49eV et E_{g2} qui varie de 2.06 à 2.09 eV pour les films préparés avec le chlorure et de 1.40-1.42eV et de 1.88 -2.06 eV pour E_{g1} et E_{g2} respectivement pour les couches préparées avec le nitrate ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par[122-124].

On remarque l'existence d'une variation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach (figure III.11), Le gap optique augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution,

suivi d'une réduction du désordre ceci est peut être expliqué par l'augmentation de la taille des grains et la diminution de la déformation. (Résultat confirmé par les résultats de DRX).

III.2.5. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces de Co_3O_4 , déposées à différentes molarités pour les deux type de précurseurs ont été caractérisées par la technique de quartes pointes (voir le chapitre précédent) sont regroupées dans le tableau (III.8).

Tableau III. 8. Valeurs des paramètres électriques des couches minces de Co_3O_4 déposées avec le chlorure et le nitrate de cobalt pour différentes molarités.

Molarité (mol/l)	L'épaisseur d (nm)	résistance de surface R_s (Ω)	la résistivité (ρ) * 10^2 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	La conductivité ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹
Chlorure de cobalt				
0.02M	82.64462	$3.55 \cdot 10^5$	0.0293	$3.40 \cdot 10^{-1}$
0.04M	203.43293	$6.04 \cdot 10^5$	0.1228	$8.13 \cdot 10^{-2}$
0.06M	305.14939	$7.15 \cdot 10^5$	0.2181	$4.58 \cdot 10^{-2}$
0.08M	610.29879	$6.34 \cdot 10^6$	3.8692	$2.58 \cdot 10^{-3}$
0.1M	712.01525	$3.97 \cdot 10^6$	2.8267	$3.53 \cdot 10^{-3}$
Nitrate de cobalt				
0.02M	233.34953	$8.18 \cdot 10^4$	1.91	0.524
0.04M	388.91589	$6.65 \cdot 10^3$	0.259	3.87
0.06M	622.26543	$3.63 \cdot 10^3$	0.226	4.43
0.08M	700.04861	$5.18 \cdot 10^3$	0.363	2.76
0.1M	816.72338	$5.24 \cdot 10^3$	0.428	2.34

Il est à noter que la conductivité électrique à température ambiante diminue avec l'augmentation de la molarité des solutions pour les couches préparées avec le chlorure (de $3,40 \cdot 10^{-1}$ à $3,53 \cdot 10^{-3}$ ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹). Cependant on observe que la conductivité des couches préparées avec le nitrate, augmente avec l'augmentation de la concentration molaire des solutions ou elle varie entre 0.52 et 4.43 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹. Pour les résultats obtenue des films déposés avec le chlorure, on trouve qu'ils sont en accord avec la littérature, tandis que ceux préparés par le nitrate leurs valeurs de conductivité sont supérieurs à ceux reportés par [111, 125, 126].

Cette variation de la conductivité avec la variation de la molarité des solutions pour les deux types de précurseurs, peut être expliquée par le fait que cette propriété physique est affectée par plusieurs facteurs tels que la microstructure et l'homogénéité de la surface des couches, le nombre de particule, les défauts structuraux ainsi que la non stœchiométrie en oxygène (sous ou sur stœchiométrie). Ce dernier paramètre incontrôlable dans la technique utilisée dans ce travail (Spray Pneumatique) joue un rôle crucial dans le changement du nombre de porteurs de charge (trous dans notre cas), et par conséquent influe sur la variation de la conductivité électrique.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'effet de la molarité et le type de précurseurs sur les propriétés des couches minces d'oxyde de cobalt déposées par spray pneumatique.

Dans le but d'étudier l'influence de la molarité de solution des différents précurseurs sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de Co_3O_4 , afin d'améliorer les propriétés optoélectronique de ces derniers, nous avons élaboré des couches minces de Co_3O_4 à différentes molarité (0.02 mol/l à 0.1mol/l) et une température de substrat fixée à 400°C

Par la suite ces échantillons ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisation tel que : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Vis pour l'étude des propriétés optiques et on a mesuré la résistivité par la méthode de quatre points.

- L'étude structurale des films par DRX a montré que les échantillons de Co_3O_4 sont de nature polycristalline, avec une orientation préférentielle suivant la direction **[111]** pour les couches préparés avec le chlorure et suivant la direction **[311]** pour ceux déposées avec le nitrate de cobalt, cristallisant dans une structure cubique de type spinelle du Co_3O_4 . L'analyse de ces derniers pics a montré que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la molarité des solutions et qui varie dans l'intervalle de **20.30 à 28.40nm** pour les coches préparées avec le chlorure et de diminue de **18.55 à 11.54nm** pour celle préparées avec le nitrate de cobalt.
- La caractérisation optique sur une gamme de **350 à 1600nm** a montré que nos films ont une moyenne d'absorbance de l'ordre de **86% à 100%** et de **93% à 100%** pour les couches préparées avec le chlorure et le nitrate de cobalt respectivement. A partir des mesures de transmission nous avons déduis le gap optique et le désordre des films. Les valeurs d'énergie du gap optique (E_{g1}) varient entre (**1.478-1.494ev**) et (**1.401-1.425ev**) et la valeur d'énergie du gap optique (E_{g2}) varient entre (**2.061-2.135ev**) et (**1.886-2.063ev**) pour les films préparés avec le chlorure et le nitrate de cobalt respectivement. On peut conclure que la nature et la molarité des précurseurs influents sur la structure électronique des couches de Co_3O_4 .

Conclusion générale

- Les mesures électriques nous ont permis de déterminer la conductivité des films Co_3O_4 , nous avons trouvé des valeurs de la conductivité de $3.5.10^{-3}$ à $3.4.10^{-1} (\Omega.cm)^{-1}$ pour les couches préparées avec le chlorure et de $5.2.10^{-1}$ à $4.43(\Omega.cm)^{-1}$ pour celle préparés avec le nitrate de cobalt.

Enfin et à partir des résultats obtenus lors des caractérisations menées on peut conclure que la couche déposé à une température de 400°C et une molarité de **0.06 mol/l** avec le nitrate de cobalt, a les meilleures propriétés, est considéré comme le film semi-conducteur le plus prometteur pour des applications technologiques tel que la couche absorbante dans les cellules solaire.

Références

- [1] M. Halka & B. Nodstrom, «Transition Metals». 2nd Edition, *Copyright*, 2019.
- [2] I. B. Bersuker, « Electronic structure and properties of transition metal compounds: introduction to the theory», 2nd ed. Hoboken, *N.J: Wiley*, 2010.
- [3] « <https://www.nagwa.com/en/explainers/487127860782/> »
- [4] N. Coleman, « Synthesis and characterization of metal doped titanium dioxide, transition metal phosphides, sulfides and thiophosphates for photocatalysis and energy applications », PhD Thesis, , University of Iowa, ProQuest Dissertations Publishing, USA,2015.
- [5] F. A. d. S. LIMA, « Application of Transition-Metal-Oxide-Based Nanostructured Thin Films on Third Generation Solar Cells », PhD Thesis, Univrsidad Federal Do Ceara, Brazil, 2015.
- [6] S. Terny, M. C. Molina, & M. A. Frechero, « Transition metal ions in solid electrolytes. Ceramics and glasses », *Metal Oxide Defects*, Elsevier, 2023, p. 1-25. doi: 10.1016/B978-0-323-85588-4.00015-5.
- [7] D. Nicholls, « The chemistry of iron, cobalt and nickel: Comprehensive Inorganic Chemistry », Pergamon Press, 1973.
- [8] « <https://www.britannica.com/science/cobalt-chemical-element> »
- [9] A. G. Blackman, « Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry Based in part on the article Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry by David A. Buckingham», *First Edition. Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2006.
- [10] M. Molina Ruiz, « Growth and characterization of CoO ultra thin films », Final project, Universitat Autònoma de Barcelona, 2011.
- [11] M. Cataldi, « Cobalt », in *xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference*, Elsevier, 2010, p. 1-26. doi: 10.1016/B978-008055232-3.63511-1.
- [12] O. Pourret & M.-P. Faucon, « Cobalt », *Encyclopedia of Earth Sciences*, Springer International Publishing, 2016, p. 1-3. doi: 10.1007/978-3-319-39193-9_271-1.
- [13] M. Cataldi, « Cobalt », in *xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference*, Elsevier, 2010, p. 1-26. doi: 10.1016/B978-008055232-3.63511-1.

- [14] A. Jain & S. R. Agnew, « Modeling the temperature dependent effect of twinning on the behavior of magnesium alloy AZ₃₁B sheet », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 462, n° 1-2, p. 29-36, juill. 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.03.160.
- [15] Y. Deng, Y. Zhang, L. Peng, X. Jing, & H. Chen, « Synthesis of Cubic Phase-Co Microspheres by Mechanical Solid-State Reaction-Thermal Decomposition and Research on Its Growth Kinetics », *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, p. 1-10, 2016, doi: 10.1155/2016/9564394.
- [16] A. S. Bhatt, D. K. Bhat, C. Tai, & M. S. Santosh, « Microwave-assisted synthesis and magnetic studies of cobalt oxide nanoparticles », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 125, n° 3, p. 347-350, févr. 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.11.003.
- [17] S. C. Petitto, E. M. Marsh, G. A. Carson, & M. A. Langell, « Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO(100), Co₃O₄(110) and Co₃O₄(111) with oxygen and water », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 281, n° 1-2, p. 49-58, févr. 2008, doi: 10.1016/j.molcata.2007.08.023.
- [18] S. Saito, K. Nakahigashi, & Y. Shimomura, « X-Ray Diffraction Study on CoO », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 21, n° 5, p. 850-860, 1966, doi: 10.1143/JPSJ.21.850.
- [19] Y. Jugnet & T. M. Duc, « Structure électronique des oxydes de cobalt CoO et Co₃O₄ », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 40, n° 1, p. 29-37, 1979, doi: 10.1016/0022-3697(79)90091-X.
- [20] T. Iivonen, « Atomic Layer Deposition of Cobalt Oxide and Copper Oxide Thin Films », PhD Thesis, Finland, 2020.
- [21] H. Med. Garad, « L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique : de la structure au magnétisme », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble Français, 2012.
- [22] V. R. Shinde, S. B. Mahadik, T. P. Gujar, & C. D. Lokhande, « Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis », *Applied Surface Science*, vol. 252, n° 20, p. 7487-7492, août 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.09.004.
- [23] P. N. Shanbhag, R. K. Biswas, S. K. Pati, A. Sundaresan, & C. N. R. Rao, « Elusive Co₂O₃ : A Combined Experimental and Theoretical Study », *ACS Omega*, vol. 5, n° 45, p. 29009-29016, nov. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c03397.

- [24] Z. Seidov, M. Açıkgoz, S. Kazan, & F. Mikailzade, « Magnetic properties of Co_3O_4 polycrystal powder », *Ceramics International*, vol. 42, n° 11, p. 12928-12931, août 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.05.063.
- [25] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Wen, L. Gao, J. Zhao, ..., & H.-M. Cheng
« Graphene Anchored with Co_3O_4 Nanoparticles as Anode of Lithium Ion Batteries with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance », *ACS Nano*, vol. 4, n° 6, p. 3187-3194, juin 2010, doi: 10.1021/nn100740x.
- [26] M.-S. Wu, B. Xu, & C.-Y. Ouyang, « Manipulation of spin-flip in Co_3O_4 : a first principles study », *J Mater Sci*, vol. 51, n° 9, p. 4691-4696, mai 2016, doi: 10.1007/s10853-016-9786-x.
- [27] « <https://www.americanelements.com/cobalt-ii-iii-oxide-1308-06-1> »
- [28] L. Abdelhak, « Synthèse et Caractérisation des TCO par Voie Sol-gel et leurs Applications dans le Domaine Optoélectronique », Thèse de doctorat, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, 2019.
- [29] X.-L. Xu, Z.-H. Chen, Y. Li, W.-K. Chen, & J.-Q. Li, « Bulk and surface properties of spinel Co_3O_4 by density functional calculations », *Surface Science*, vol. 603, n° 4, p. 653-658, févr. 2009, doi: 10.1016/j.susc.2008.12.036.
- [30] M. Iliev, S. Angelov, I. Z. Kostadinov, V. Bojchev, & V. Hadjiev, « Critical behaviour of Co_3O_4 conductivity near the antiferromagnetic phase transition », *phys. stat. sol. (a)*, vol. 71, n° 2, p. 627-632, juin 1982, doi: 10.1002/pssa.2210710240.
- [31] G., Salek, « Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 3$) et Cu_2O », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [32] C.-S. Cheng, M. Serizawa, H. Sakata, & T. Hirayama, « Electrical conductivity of Co_3O_4 films prepared by chemical vapour deposition », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 53, n° 3, p. 225-230, juin 1998, doi: 10.1016/S0254-0584(98)00044-3.
- [33] A. A. Yadav & U. J. Chavan, « Electrochemical supercapacitive performance of spray deposited Co_3O_4 thin film nanostructures », *Electrochimica Acta*, vol. 232, p. 370-376, avr. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.02.157.
- [34] P. Y. Keng., « Colloidal Polymerization of Polymer-Coated Ferromagnetic Nanoparticles into Cobalt Oxide Nanowires », *ACS Nano*, vol. 3, n° 10, p. 3143-3157, oct. 2009, doi: 10.1021/nn900483w.

- [35] D. Barreca & C. Massignan, « Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition », *Chem. Mater.*, vol. 13, n° 2, p. 588-593, févr. 2001, doi: 10.1021/cm001041x.
- [36] J. Tauc, « Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si », *Materials Research Bulletin*, vol. 3, n° 1, p. 37-46, janv. 1968, doi: 10.1016/0025-5408(68)90023-8.
- [37] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhoo, J. Wang, T. Regier & H. Dai , « Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction », *Nature materials*, Vol.10, p. 780-786, 2011.
- [38] J. A. Koza, Z. He, A. S. Miller, & J. A. Switzer, « Electrodeposition of Crystalline Co₃O₄ A Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 18, p. 3567-3573, sept. 2012, doi: 10.1021/cm3012205.
- [39] M. Luser, A. Forés, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, & G. Monrós, « Colour analysis of some cobalt-based blue pigments », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, n° 8, p. 1121-1130, août 2001, doi: 10.1016/S0955-2219(00)00295-8.
- [40] N. Yan, L. Hu, Y. Wang, Y. Zhong, H. Hu, & X. Chen, « Co₃O₄ Nanocages for High-Performance Anode Material in Lithium-Ion Batteries », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 12, p. 7227-7235, mars 2012, doi: 10.1021/jp2126009.
- [41] S. Farhadi, S. Sadeghinejad, , & K. Pourzare, , « Simple preparation of ferromagnetic Co₃O₄ nanoparticles by thermal dissociation of the [Co II (NH₃)₆](NO₃)₂ complex at low temperature. », *journal of Nanostructure in Chemistry*, Vol. 3, 2013.
- [42] L. Yu, Zhang, H. Dai, L. Chen, H. Ma, M. Lin, , & , D. Shen « An electrochemical sensor based on Co₃O₄ nanosheets for lead ions determination », *RSC Adv.*, vol.7, n°63, p.39611-39616, 2017, doi: 10.1039/C7RA06269A.
- [43] K. Majhi, L. Bertoluzzi, , D. A. Keller, , H. N. Barad, A. Ginsburg, , A. Y. Anderson, , & A. Zaban, « Co₃O₄ Based All-Oxide PV: A Numerical Simulation Analyzed Combinatorial Material Science Study », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 17, p. 9053-9060, mai 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b01164.

[44] M. Harry, M. Chowdhury, F. Cummings, & C. J. Arendse, « Elemental Cu doped Co_3O_4 thin film for highly sensitive non-enzymatic glucose detection », *Sensing and Bio-Sensing Research*, vol. 23, p. 100262, avr. 2019, doi: 10.1016/j.sbsr.2019.100262.

[45] T. Zhou, T. Zhang, J. Deng, R. Zhang, Z. Lou, & L. Wang, « P-type Co_3O_4 nanomaterials-based gas sensor: Preparation and acetone sensing performance », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 242, p. 369-377, avr. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.11.067.

[46] T. Mousavand, T. Naka, K. Sato, S. Ohara, M. Umetsu, S. Takami, T. Nakane, A. Matsushita, & T. Adschiri, « Crystal size and magnetic field effects in Co_3O_4 antiferromagnetic nanocrystals », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 14, p. 144411, avr. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.144411.

[47] Moon, J. Kim, T. K. VanSaders, B. Choi, C. Liu, Z. Jin, S. & Chen, R « Black oxide nanoparticles as durable solar absorbing material for high-temperature concentrating solar power system », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 134, p. 417-424, mars 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2014.12.004.

[48] S. Gražulis, D. Chateigner, R. T. Downs, A. F. T. Yokochi, M. Quirós, L. Lutterotti, & A. Le Bail, « Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures », *J. Appl. Crystallography*, vol. 42, n° 4, p. 726-729, août 2009, doi: 10.1107/S0021889809016690.

[49] A. Merkys, A. Vaitkus, J. Butkus, M. Okulič-Kazarinas, V. Kairys, & S. Gražulis, « *COD::CIF::Parser*: an error-correcting CIF parser for the Perl language », *J. Appl Crystallography*, vol. 49, n° 1, p. 292-301, févr. 2016, doi: 10.1107/S1600576715022396.

[50] K. Wasa, M. Kitabatake, & H. Adachi, « *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials* ». Springer Science & Business Media, 2004.

[51] K. Saker, « Etude des propriétés des couches minces Co_3O_4 : Al élaborées par spray pneumatique », Mémoire de Master, Université Med Khider-Biskra, 2021.

[52] A., Hafdallah, « Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique ». Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, 2017.

[53] بن الضب، فضيلة؛ حجاج، رميساء. « دراسة مقارنة بين زمن الترسيب وتركيز المحاليل على الخواص البصرية لأغشية رقيقة لأكسيد الكوبالت بواسطة رذاذ الانحلال الحراري ». جامعة قاصدي مرباح ورقلة. , 2021.

- [54] F. Meddah, H., Hamed, «L'influence du taux du Nickel sur les propriétés des couches minces du Co_3O_4 élaborées par spray Pneumatique». Mémoire Master, Université Med Khider, Biskra, 2021.
- [55] A., Mennad, « Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications », *Journal of Renewable Energies*, Vol. 8, p. 713-719, 2015.
- [56] M. Sylvia, « Techniques de dépôt de couches minces », Université Paris-Sud, 2017.
- [57] C. Lynde, « Développement d'un imageur neutron portable », Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg., 2019.
- [58] « <https://www.neyco.fr/nos-produits/couches-minces> ».
- [59] L., Tomasini, « Les traitements de surface sous vide», *Revue de Métallurgie Cahier D'informations Techniques* , vol. 98, n° 4, p. 411-418, 2001.
- [60] H. Soonmin & S.A., Valanakar., A., Galal, & N. S., Vidya, «A review of nanostructured thin films for gas sensing and corrosion protection». *Mediterranean Journal of Chemistry*, Vol. 7, p 433-451, 2019.
- [61] S. Rahmane, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces par Spray Pyrolyse et Pulvérisation Magnétron. », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra., 2008.
- [62] J. Avice, « Etudes des propriétés physico-chimiques de revêtements sol-gel par spectroscopie, optoacoustique et endommagement laser. », Thèse de Doctorat., Le Mans Université, 2018.
- [63] V. Trannoy, « Vers l'Elaboration de Pistes Magnétiques Enregistrables : De la Molécule au Matériau. », Thèse de Doctorat, Université Paris Saclay, 2015.
- [64] « https://fr.wikipedia.org/wiki/Procédé_sol-gel ».
- [65] Y. Ben Osman, « Traitement électrochimique des eaux usées chargées en polluants émergents utilisant des anodes innovantes à coût maîtrisé », Thèse de Doctorat, Université de Carthage, 2022.
- [66] B. J., Mooney & S. B., Radding, «Spray pyrolysis processing». *Annual review of materials science*, Vol., 12, p 81-101, 1982.

- [67] L. Bertus, M. Enesca, A. A. Duta, «Influence of spray pyrolysis deposition parameters on the optoelectronic properties of WO₃ thin films». *Thin Solid Films*, 520.13: 4282-4290 , 2015.
- [68] M. Mousavi, A. Kompany, N. Shahtahmasebi, & M. M. Bagheri-Mohagheghi, « The effect of solution concentration on the physical and electrochemical properties of vanadium oxide films deposited by spray pyrolysis », *J. Semicond.*, vol. 34, n° 10, p. 103001, oct. 2013, doi: 10.1088/1674-4926/34/10/103001.
- [69] J. Denayer., G.Bister, P., Simonis, P.Colson, , A., Maho, P.Aubry, & R. Cloots, « Surfactant-assisted ultrasonic spray pyrolysis of nickel oxide and lithium-doped nickel oxide thin films, toward electrochromic applications », *Applied Surface Science*, vol. 321, p. 61-69, déc. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.09.128.
- [70] S. S. Mahajan, S. H. Mujawar, P. S. Shinde, A. I. Inamdar, & P. S. Patil, « Structural, morphological, optical and electrochromic properties of Ti-doped MoO₃ thin films », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, n° 2, p. 183-187, févr. 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2008.09.025.
- [71] S. I. Park, Quan, Y. J. Kim, S. H. Kim, H. Kim, S. Chun, ... , & S. H. Ahn, « A review on fabrication processes for electrochromic devices ». *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 3: 397-421. , 2016.
- [72] C. E. Patil, N. L. Tarwal, P. S. Shinde, H. P. Deshmukh, & P. S. Patil, « Synthesis of electrochromic vanadium oxide by pulsed spray pyrolysis technique and its properties », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, n° 2, p. 025404, janv. 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/2/025404.
- [73] N. Djahra & L. Drici, « Etude des propriétés des couches minces Co₃O₄: Ag élaborées par spray pneumatique. », *Mémoire de Master, Université Mohamed Khider- Biskra*, 2016.
- [74] Y. Z. Choi, S. H. Fan, X. Shin, J. Ma, Z. Zachariah, M. R., & C. Wang, « Recent Progress on Spray Pyrolysis for High Performance Electrode Materials in Lithium and Sodium Rechargeable Batteries », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, p. 1601578, avr. 2017, doi: 10.1002/aenm.201601578.
- [75] S. Abbas, A. Haoua, B. Haoua, & A. Rahal, « Caractérisation Spectroscopique des Couches Minces du SnO₂ non Dopées et Dopées Fluore Elaborées Par Spray Ultrasonique », vol. 6, n° 1, p. 25-32, mai 2014, doi: 10.12816/0010623.
- [76] T., A., Abbas, L. H., Slewa, H. A., Khizir, & S. A., Kakil, «Synthesis of cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by electrostatic spray pyrolysis technique (ESP) ». *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28: 1951-1957.

- [77] K. S., Hwang, Jeon, K. O., Jeon, Y. S., & Kim, B. H. « Hydroxyapatite forming ability of electrostatic spray pyrolysis derived calcium phosphate nanopowder». *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2007, 18: 619-622. .
- [78] Z. Tang, Y. Ou, C. Ma, C. Yao, L.Liu, & J. Cheng, «Nickel oxide thin film electrode synthesized by pneumatic spray pyrolysis with different NiCl₂ concentration». *Ionics*, Vol.28, p 5129-5140, 2022.
- [79] G., Regmi, A.Ashok, P.Chawla, P.Semalti, S. Velumani, S. N.Sharma, & Castaneda, H. «Perspectives of chalcopyrite-based CIGSe thin-film solar cell: a review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* », p. 7286-7314, 2020.
- [80] M., Waghmare, Sonone, P., Patil, P., Kadam, V., Pathan, H., & Ubale, A. « Spray Pyrolytic Deposition of Zirconium Oxide Thin Films: Influence of Concentration on Structural and Optical Properties », *Eng. Sci.*, 2018, doi: 10.30919/es8d622.
- [81] N. Raval, R. Maheshwari, D. Kalyane, S. R. Youngren-Ortiz, M. B. Chougule, & R. K. Tekade, « Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development », in *Basic Fundamentals of Drug Delivery*, Elsevier, p. 369-400, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8.
- [82] M. Gumustas, C. T. Sengel-Turk, A. Gumustas, S. A. Ozkan, & B. Uslu, « Effect of Polymer-Based Nanoparticles on the Assay of Antimicrobial Drug Delivery Systems », in *Multifunctional Systems for Combined Delivery, Biosensing and Diagnostics*, Elsevier, 2017, p. 67-108. doi: 10.1016/B978-0-323-52725-5.00005-8.
- [83] V. Vishwakarma & S. Uthaman, « Environmental impact of sustainable green concrete », in *Smart Nanoconcretes and Cement-Based Materials*, Elsevier, 2020, p. 241-255. doi: 10.1016/B978-0-12-817854-6.00009-X.
- [84] P. P. Pednekar, S. C. Godiyal, K. R. Jadhav, & V. J. Kadam, « Mesoporous silica nanoparticles: a promising multifunctional drug delivery system », in *Nanostructures for Cancer Therapy*, Elsevier, 2017, p. 593-621. doi: 10.1016/B978-0-323-46144-3.00023-4.
- [85] S. Abou Dargham, « Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS. », Thèse de Doctorat, Université Libanaise, 2016.
- [86] D. Lahcen, « Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes type M_xO_y-TiO₂ (M= V, Zr et Si) par voie sol-gel. Application à l'époxydation du cyclohexène », Thèse de Doctorat, Université Abou Baker Belkaid, Telemcen, 2013.

- [87] C. Stan, C. Beavers, M. Kunz, & N. Tamura, « X-Ray Diffraction under Extreme Conditions at the Advanced Light Source », *QuBS*, vol. 2, n° 1, p. 4, janv. 2018, doi: 10.3390/qubs2010004.
- [88] K. Zhu, Y. Yang, & W. Song, « Effects of substrate temperature on the structural, morphological, electrical and optical properties of Al and Ga co-doped ZnO thin films grown by DC magnetron sputtering ». *Materials Letters*, 2015, 145: 279-282. .
- [89] U. Ilyas, R. S. Rawat, T. L., Tan, P. Lee, R. Chen, H. D. Sun, & S. Zhang, « Enhanced indirect ferromagnetic p-d exchange coupling of Mn in oxygen rich ZnO:Mn nanoparticles synthesized by wet chemical method », *Journal of Applied Physics*, vol. 111, n° 3, p. 033503, févr. 2012, doi: 10.1063/1.3679129.
- [90] Q. P. Wang, D. H. Zhang, H. L. Ma, X. H. Zhang, & X. J. Zhang, « Photoluminescence of ZnO films prepared by rf sputtering on different substrates », *Applied Surface Science*, vol. 220, n° 1-4, p. 12-18, déc. 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(03)00751-7.
- [91] M. Ider, « Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à base de métaux nobles », Université du Maine ; Thèse de Doctorat, Université Hassan II, Maroc, 2017.
- [92] A. Yangui, « Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb: émission de lumière blanche. », Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE)., 2016.
- [93] J. Piard & J. Randon, « L'absorbance: comment rendre sa compréhension plus lumineuse aux yeux des apprenant », *Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie*, Vol. 15, 2021.
- [94] K. A. Aly, A. M. Abd Elnaeim, N. Afify, & A. M. Abousehly, « Improvement of the electrical properties of Se_3Te_1 thin films by In additions », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, n° 20, p. 2759-2763, oct. 2012, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.06.029.
- [95] A. A. Yadav & E. U. Masumdar, « Preparation and characterization of indium doped $\text{CdS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ thin films by spray pyrolysis », *Materials Research Bulletin*, vol. 45, n° 10, p. 1455-1459, oct. 2010, doi: 10.1016/j.materresbull.2010.06.034.
- [96] N. Benaissa, , H. Bentour, , T. Garmim, , Z. El Jouad, , A. Louardi, , B. Hartiti, & A. Benyoussef, « Experimental and DFT TB-mBJ calculations studies of structural, morphological, electronic, optical and electrical properties of copper oxide thin films », *Optical Materials*, vol. 136, p. 113433, févr. 2023, doi: 10.1016/j.optmat.2023.113433.

- [97] J. Melsheimer & D. Ziegler, « Band gap energy and Urbach tail studies of amorphous, partially crystalline and polycrystalline tin dioxide », *Thin Solid Films*, vol. 129, n° 1-2, p. 35-47, juill. 1985, doi: 10.1016/0040-6090(85)90092-6.
- [98] A. S. Hassanien & A. A. Akl, « Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films », *Superlattices and Microstructures*, vol. 89, p. 153-169, janv. 2016, doi: 10.1016/j.spmi.2015.10.044.
- [99] S. Sadhukhan, T. Panda, N. C. Mandal, S. Bose,...., & H. Saha, « Evolution of high efficiency passivated emitter and rear contact (PERC) solar cells », *Sustainable Developments by Artificial Intelligence and Machine Learning for Renewable Energies*, Elsevier, 2022, p. 63-129. doi: 10.1016/B978-0-323-91228-0.00007-0.
- [100] V.-M. Airaksinen, « Silicon Wafer and Thin Film Measurements », in *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*, Elsevier, 2015, p. 381-390. doi: 10.1016/B978-0-323-29965-7.00015-4.
- [101] T. M. Hansen, K. Stokbro, O. Hansen, T. Hassenkam, I. Shiraki, S. Hasegawa, & Bøggild, P. « Resolution enhancement of scanning four-point-probe measurements on two-dimensional systems », *Review of Scientific Instruments*, vol. 74, n° 8, p. 3701-3708, août 2003, doi: 10.1063/1.1589161.
- [102] L., Arbenz, «Caractérisation non destructive de la conductivité électrique locale d'une pièce en acier forgé de géométrie non triviale ». *Journées JCGE'2014-SEEDS*, 2014 .
- [103] M. Naftaly, S. Das, J. Gallop, K. Pan, F. Alkhalil, D. Kariyapperuma, S. Constant, C. Ramsdale, & L. Hao, « Sheet Resistance Measurements of Conductive Thin Films: A Comparison of Techniques », *Electronics*, vol. 10, n° 8, p. 960, avr. 2021, doi: 10.3390/electronics10080960.
- [104] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, & C. Tegenkamp, « The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 27, n° 22, p. 223201, juin 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/22/223201.
- [105] M. B., Heaney, «Electrical conductivity and resistivity». Electrical measurement, signal processing, and displays, *CRC Press, Jhon G. Webster*, Chapter 7, p 1-14, 2003.
- [106] N. Kouidri , and S. Rahmane , “Effect of Cobalt Chloride Concentration on Structural, Optical and Electrical Properties of Co₃O₄ Thin Films Deposited by Pneumatic Spray,” *J. New Technol. Mater.*, vol. 10, no. 1, pp. 56–62, 2020, doi: 10.12816/0058152.

[107] S. G. Victoria, A. M. Ezhil Raj, & C. Ravidhas, « An insight in the structural, morphological, electrical and optical properties of spray pyrolysed Co_3O_4 thin films », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 162, p. 852-859, juill. 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.07.015.

[108] O., Gençylimaz, T. Taskopru, F. Atay, & L. Akyuz, « Synthesis, characterization and ellipsometric study of ultrasonically sprayed Co_3O_4 films». *Applied Physics A*, 2015, 121: 245-254.

[109] V. Patil, P. Joshi, M. Chougule, & S. Sen, « Synthesis and Characterization of Cobalt Oxide Thin Film », *SNL*, vol. 02, n° 01, p. 1-7, 2012, doi: 10.4236/snl.2012.21001.

[110] Z. N. Kayani, A. Shahzadi, S. Riaz, & S. Naseem, « Preparation and characterization of dip coated cobalt oxide thin films », *Materials Research Innovations*, vol. 23, n° 5, p. 253-259, juill. 2019, doi: 10.1080/14328917.2018.1449339.

[111] C.-S. Cheng, M. Serizawa, H. Sakata, & T. Hirayama, « Electrical conductivity of Co_3O_4 films prepared by chemical vapour deposition », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 53, n° 3, p. 225-230, juin 1998, doi: 10.1016/S0254-0584(98)00044-3.

[112] A. Miquelot, M. Despotopoulou, C. Vahlas, C. Villeneuve, N. Dragoë, N. Prud'Homme, & O. Debieu, « Morphological, structural, optical, and electrical study of nanostructured thin films: Charge transport mechanism of p-type Co_3O_4 », *Materials Chemistry and Physics*, vol.240, p.122059, janv. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122059.

[113] A. T. Salih, K. R. Gbashi, A. A. Najim, & M. A. H. Muhi, « Study of structural phase transition in nanocrystalline Cobalt Oxide thin films by pulsed laser deposition », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 7, p. 076415, avr. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab1354.

[114] H. El Aakib, J. F. Pierson, M. Chaik, C. S. Vall, H. A. Dads, A. Narjis, & A. Outzourhit, « Evolution of the structural, morphological, optical and electrical properties of reactively RF-sputtered cobalt oxide thin films with oxygen pressure », *Vacuum*, vol. 159, p. 346-352, janv. 2019, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.10.065.

[115] N. Kouidri, « Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et de cobalt par spray pneumatique», Thèse de Doctorat, Université Med Khider , Biskra, 2019.

- [116] B. Saadi, S. Rahmane, M. Laidoudi, & A. Kater, « Influence of concentration of different chemical precursors on the physical properties of Cr₂O₃ thin films elaborated via pneumatic spray », *MGC*, vol. 22, n° 1, p. 93-103, avr. 2023, doi: 10.3233/MGC-210137.
- [117] M. Manickam, V. Ponnuswamy, C. Sankar, & R. Suresh, « Cobalt oxide thin films prepared by NSP technique: Impact of molar concentration on the structural, optical, morphological and electrical properties », *Optik*, vol. 127, n° 13, p. 5278-5284, juill. 2016, doi: 10.1016/j.ijleo.2016.03.008.
- [118] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, N. Abdelmalek, & G. Brahim, « Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis », *Optik*, vol. 127, n° 5, p. 2653-2658, mars 2016, doi: 10.1016/j.ijleo.2015.11.232.
- [119] C. R. Dhas, R. Venkatesh, R. Sivakumar, A. M. E. Raj, & C. Sanjeeviraja, « Effect of solution molarity on optical dispersion energy parameters and electrochromic performance of Co₃O₄ films », *Optical Materials*, vol. 72, p. 717-729, oct. 2017, doi: 10.1016/j.optmat.2017.07.026.
- [120] J. Pal and P. Chauhan, « Study of physical properties of cobalt oxide (Co₃O₄) nanocrystals, » *Mater. Charact.*, vol. 61, no. 5, pp. 575–579, 2010, doi: 10.1016/j.matchar.2010.02.017.
- [121] H. Yamamoto, S. Tanaka, & K. Hirao, « Effects of substrate temperature on nanostructure and band structure of sputtered Co₃O₄ thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 93, n° 7, p. 4158-4162, avr. 2003, doi: 10.1063/1.1555681.
- [122] A. Louardi, A. Rmili, T. Chtouki, B. Elidrissi, E. H. Bachiri, & H. Mejbri, « Effect of annealing treatment on Co₃O₄ thin films properties prepared by spray pyrolysis ». *J. Mater. Environ. Sci*, 8: 485-493, 2017.
- [123] E. Turan, E. Zeybekoğlu, & M. Kul, « Effects of bath temperature and deposition time on Co₃O₄ thin films produced by chemical bath deposition », *Thin Solid Films*, vol. 692, p. 137632, déc. 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.137632.
- [124] W. Daranfed, N. Guermat, & K. Mirouh, « Experimental Study of Precursor Concentration the Co₃O₄ Thin Films Used as Solar Absorbers », *ACSM*, vol. 44, n° 2, p. 121-126, mai 2020, doi: 10.18280/acsm.440207.

[125] L. D. Kadam & P. S. Patil, « Thickness-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 68, n° 1-3, p. 225-232, févr. 2001, doi: 10.1016/S0254-0584(00)00367-9.

[126] M. A. Chougule, S. G. Pawar, P. R. Godse, R. D. Sakhare, S. Sen, & V. B. Patil, « Retraction Note to: Sol-gel derived Co_3O_4 thin films: effect of annealing on structural, morphological and optoelectronic properties », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 32, n° 19, p. 24584-24584, oct. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06919-x.

Résumé

Dans ce travail expérimental nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de cobalt Co_3O_4 à différentes concentrations, par la technique spray pneumatique sur des substrats en verre, à partir de deux types de précurseurs : chlorure de cobalt hexahydraté et nitrate de cobalt hexahydraté dissous dans l'eau pour différentes molarités de **0.02 à 0.1M**. Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisés plusieurs techniques, tel que la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible, et la méthode de quatre pointes.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que les couches élaborée ont une structure cubique de type spinelle avec une orientation préférentielle selon la direction **(111)** avec une taille des cristallites entre **(20.30 à 28.40nm)** pour les couches préparées avec le chlorure de cobalt et suivant **(311)** avec une taille des cristallites entre **(11.55 à 18.54nm)** pour celle préparées avec le nitrate de cobalt. Les mesures optiques ont montré que les échantillons présentent une forte absorbance comprise entre **86% et 100%** dans le domaine visible. Les couches déposées avec le chlorure de cobalt avait une meilleure cristallinité tandis que celles préparées avec le nitrate de cobalt possédait une meilleur conductivité.

Mots-clés : Couches minces, Spray pneumatique, (Co_3O_4), Molarité, Précurseurs.

المخلص

في هذا العمل التطبيقي قمنا بترسيب شرائح رقيقة لأكسيد الكوبالت مختلفة التراكيز باستعمال طريقة الرش بالهواء المضغوط على مساند زجاجية، انطلاقاً من نوعين من المصادر: كلوريد و نترات الكوبالت المذابين في الماء من أجل دراسة خصائص العينات استعملنا العديد من التقنيات بما في ذلك انعراج الأشعة السينية، المطيافية فوق البنفسجية المرئية و تقنية الأربع نقاط.

أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن الشرائح الرقيقة المترسبة ذات بنية بلورية مكعبة من نوع سينال وفق الاتجاه المفضل **(111)** وحجم حبيبي يتراوح ما بين **20.30 إلى 28.40 نانومتر** بالنسبة للعينات المحضرة بكلوريد الكوبالت، ووفق الاتجاه **(311)** بحجم حبيبي يتراوح ما بين **11.54 إلى 18.55 نانومتر** بالنسبة للعينات المحضرة بنترات الكوبالت. أظهرت القياسات البصرية أن العينات تملك إمتصاص عالي ينحصر بين **86% و 100%** في المدى المرئي. الشرائح المحضرة انطلاقاً من كلوريد الكوبالت كانت أكثر تبلوراً بينما الشرائح المحضرة بنترات الكوبالت كانت الأحسن ناقلية.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، الرش بالهواء المضغوط، أكسيد الكوبالت، المولارية، مصادر.

