



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

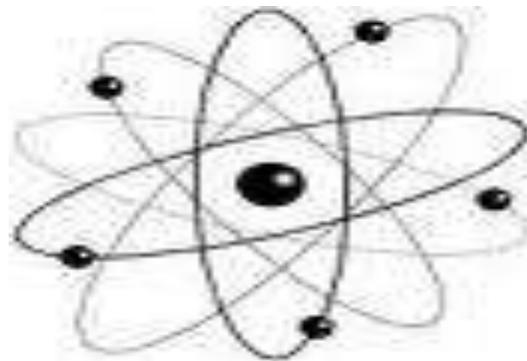


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

*L'influence du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  élaborée par spray pneumatique*

Présenté par:

**Souici Hafidha**

Devant le Jury Composé par :

*Benramache said*

*Saâd Rahmane*

*Bencharef Zahia*

*Professeur*

*M.C. « A »*

*M.C. « B »*

*Université Med Khider- Biskra*

*Université Med Khider- Biskra*

*Université Med Khider - Biskra*

*Président*

*Rapporteur*

*Examineur*

Année Universitaire

2017-2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١٤٣٨

# Remerciement

*Avant tout, nous remercions LE BON DIEU le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience pour terminer ce travail.*

*Nos remerciements et notre profonde gratitude s'adressent à :*

*Pr Saâd Rahmane .Pour, avoir encadré ce travail, pour son aide, ses conseils et sa patience.*

*Pr. AIADI Kamel Din pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury*

*Nous voudrions également exprimer nos vifs remerciements à Mme BELAKROUM Karima d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail..*

*J'exprime mes sincères remerciements à mes collègues du laboratoire en particulier, Kouidri Nabila ,Attouche Hafida ,Khaira , pour leurs soutiens et leurs conseils , pour leur aide précieuse et leurs encouragements .*

*Trouve ici les termes de nos profonds remerciements et gratitude.*

*Nous remercions notre famille pour leurs aides durant nos études et leurs soutiens.*

*Nos remerciements vont également à tous qui ont participé de près ou de loin pour que nous arrivions à ce merveilleux instant.*

*A tous un grand merci.*

# Dédicace

**Je dédie ce travail :**

**Aux deux personnes les plus proches de mon âme et cœur, Mes Chères  
parent qui ont sacrifié toute leur Vie pour me soutenir et  
m'encourager à réaliser mes rêves ambitions.**

**C'est grâce à vous que je suis là, et Grace à vous que je serais loin.**

**Vous resterez toujours dans mon cœur.**

**A ma chère Fiancé Abde Rahmane Ghanem**

**A mes chères sœurs Sonia, Sofia et la petite-fille la plus chère de la famille  
est ma nièce Djouri.**

**A mes chère frère Laid, Marwane, Alla el dine.**

**A toute ma grande famille.**

**A mon encadreur Saâd Rahmane.**

**A mes amis et collègue.**

**Pour tous les bons moments passés ensemble qui ont rendu cette thèse  
tellement agréable.**

**A tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin lors de la réalisation  
de ce travail.**

**Et tous ceux que j'ai connus et aimés.**

**Hafidha souici.**

# Sommaire

**Remerciement**

**Dédicace**

**Sommaire**

**Introduction général.....I**

## **Chapitre I : Etude Bibliographique sur les oxydes des métaux conducteurs**

I.1-Généralités sur les couches minces..... 2

I.2.Mécanisme de formation d'une couche mince..... 2

I.2.1.Nucléation..... 2

I.2.2.Coalescence ..... 2

I.2.3.Croissance..... 3

I.3. Métaux de transitions ..... 4

I.4. Ferromagnétisme des métaux de transition..... 5

I.5. Bref historique sur le cobalt ..... 6

I.5.1.Propriétés chimiques et physiques du cuivre, cobalt et nickel ..... 7

I.5.2. Propriétés structurales ..... 7

I.6.Structure spinelle..... 8

I.7.Oxyde de cobalt..... 9

I.7.1.L'oxyde de cobalt type CoO..... 9

I.7.2.L'oxyde de cobalt type Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 10

I.7.3.L'oxyde de cobalt type Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>..... 10

I.7.3.1.Structure cristalline ..... 11

I.7.3.2.Magnétisme et conduction électrique ..... 12

I.7.3.3. Propriétés optoélectroniques..... 13

I.8.Applications d'oxyde de cobalt (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)..... 13

I.9.La couche absorbante ..... 14

## **Chapitre II : Elaboration et caractérisation des couches minces**

**II.1 -Techniques de dépôts ..... 16**

II.1.1-Procédés physiques ..... 16

II .1.1.1.Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) .....	16
II.1.1.2.Dépôts par pulvérisation cathodique .....	17
II.1.1.3.Dépôts par évaporation .....	17
II.1.2.Procédés chimiques .....	18
II.1.2.1.Le sol gel .....	18
II.1.2.2.Dépôts chimique en phase vapeur (CVD) .....	19
II.1.2.3.Technique de spray pyrolyse .....	21
II .1.2.4.Principe général du procède spray .....	21
II.1.2.4.1. Les avantages.....	24
II.1.2.4.2.Les applications de spray pyrolyse .....	24
<b>II.2.Techniques de caractérisation .....</b>	<b>24</b>
II.2.1.Caractérisation structurales .....	25
II .2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	26
II.2.1.2. Détermination de la taille des grains .....	27
II.2.1.3.Estimation du paramètre de maille.....	28
II .2.1.4. Détermination des contraintes .....	28
II.2.1.5.Mesure de l'épaisseur .....	29
II.2.2.Caractérisation microstructurale .....	30
II.2.2.1. Microscopie électronique à balayage et l'EDX.....	30
<b>II.2.3.Caractérisation optique.....</b>	<b>31</b>
II.2.3.1. Spectrophotomètre UV-Vis .....	32
II.2.3.2. Méthode de détermination de coefficient d'absorption .....	33
II.2.3.3. Méthode de détermination du seuil d'absorption optique (Eg).....	33
II.2.2.4.Détermination de l'énergie d'Urbach .....	35
II.2.2.5. Détermination de l'indice de réfraction.....	35
<b>II.2.4.Caractérisation électrique.....</b>	<b>36</b>
<b>Chapitre III : Résultats expérimentale et discussion</b>	
<b>III.1.Procédures expérimentales .....</b>	<b>39</b>
III.1.1.Choix du substrat de dépôt.....	39
III.1.2.Nettoyage des substrats.....	40
III.1.3. Préparation des solutions .....	41
III.1.4. Dépôt de la couche de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	42
III.1.5. Conditions expérimentales.....	43
<b>III.2.Résultats expérimentaux .....</b>	<b>43</b>
III.2.1.L'adhérence des film .....	43

III.2.2. Mesure de l'épaisseur .....	44
III.2.3. Caractérisation structurale des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	45
III.2.3.1. Les paramètres de maille.....	48
III.2.3.2.Détermination de la taille des grains D et la déformation $\epsilon$ .....	49
III.2.4.Caractérisation microstructurales .....	50
III.2.4.1.Microscope électronique à balayage et l'EDX.....	51
III.2.5.Propriétés optique .....	52
III.2.5.1.L'énergie de gap et l'énergie d'Urbach.....	53
III.2.6.Propriétés électrique.....	55

**Conclusion générale**

<b><u>Référence bibliographique</u></b> .....	<b>III</b>
---	------------

**Résumé**





# Liste de Tableaux

<b>Chapitre I</b>		
<b>Tableau I.1</b>	Propriétés chimique et physiques du Co,Cu et Ni	Page 7
<b>Tableau I.2</b>	Structure cristalline et paramètres de maille de Co	Page 8
<b>Tableau I.3</b>	Quelque oxyde des métaux des transitions	Page 11
<b>Tableau I.4</b>	Données cristallographiques de $\text{Co}_3\text{O}_4$ à température ambiante.	Page 12
<b>Chapitre II</b>		
<b>Tableau II.1</b>	<i>Comparaison qualitative du dépôt par PVD et par CVD.</i>	Page 20
<b>Chapitre III</b>		
<b>Tableaux III.1</b>	: Les propriétés physico-chimiques de la source d'oxyde de cobalt.	Page 41
<b>Tableau III.2</b>	Les conditions expérimentales.	Page 43
<b>Tableau III.3</b>	Evolution de l'épaisseur avec le temps de dépôt.	Page 44
<b>Tableau III.4</b>	Les valeurs des paramètres de maille et la distance inter réticulaire pour différentes temps de dépôt.	Page 48
<b>Tableau III.5</b>	Valeurs de taille des grains et la déformation pour différentes temps de dépôt.	Page 49

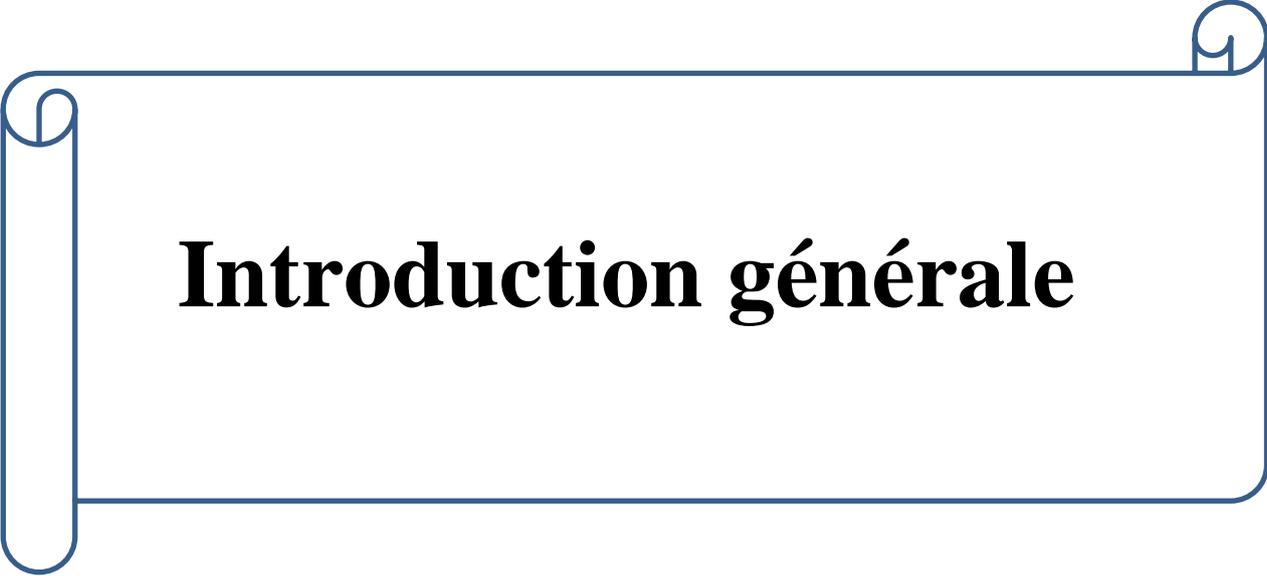
# Liste de Tableaux

## Liste de figure

<i>Figure.I.1 : Les étapes ultérieures de la croissance</i> .....	3
<i>Figure I.2 : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince</i> .....	3
<i>Figure I.3: La passerelle des métaux de transition</i> .....	4
<i>Figure. I.4 : Différentes configurations des spins dans les matériaux magnétiques</i> .....	5
<i>Figure (I.5) : Système hcp à gauche, système cfc à droite</i> .....	7
<i>Figure I.6 : Schémas de l'électronique du cobalt</i> .....	8
<i>Figure I.7 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes</i> .....	9
<i>Figure I.8 : Cellule de CoO, où les atomes O et Co sont cubique face centré (fcc)</i> .....	10
<i>Figure I.9 : La structure cellulaire unitaire de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i> .....	11
<i>Figure I.10: Absorbance de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infra-rouge</i> .....	13
<i>Figure II.1 : principaux procédés de dépôts de couches minces</i> .....	16
<i>Figure (II.2) : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique</i> .....	17
<i>Figure (II.3) : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique</i> .....	18
<i>Figure II.4 : Schéma des deux techniques de dépôt par la voie sol-gel : a) spin-coating, b) dip-coating</i> .....	19
<i>Figure II.5 : Schéma du principe de dépôt par le procédé CVD</i> .....	20
<i>Figure II.6 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse</i> .....	21
<i>Figure(II.7) : spray pneumatique</i> .....	23
<i>Figure (II.8) : spray ultrasonique</i> .....	23
<i>Figure (II.9) : Famille de plans cristallins en condition de Bragg</i> .....	25
<i>Figure (II.10) : Schéma d'un diffractomètre</i> .....	26
<i>Figure (II.11) : diffractomètre de type (D8 ADVANCE)</i> .....	27
<i>Figure (II.12) : illustration montrant la définition de <math>\beta</math> à partir de la courbe de diffraction des rayons</i> .....	28

<b>Figure II.13.</b> Shéma des processus mis en jeu par le microscope électronique à balayage.....	30
<b>Figure. II.14:</b> Image de la spectroscopie (UV-VIS) (JASCO V-770) de LPCMA-Univ. Biskra .....	32
<b>Figure (II.15) :</b> Représentation schématique du spectrophotomètre.....	32
<b>Figure II.16:</b> Valeurs de gap de $Co_3O_4$ sous forme de films obtenues par les intersections des extrapolations linéaires de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des abscisses ( $h\nu$ ).....	34
<b>Figure(II.17) :</b> Variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ .....	35
<b>Figure (II.18) :</b> Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes.....	36
<b>Figure III.1 :</b> les substrats des verres.....	39
<b>Figure III.2 :</b> Chlorure de Cobalt (II) Hexahydrate.....	40
<b>Figure III. 3 :</b> Représente les étapes de déposition des films de $Co_3O_4$ .....	42
<b>Figure III.4 :</b> Représente la déposition des couches minces $Co_3O_4$ (a : avant le dépôts, b : après le dépôts).....	43
<b>Figure III.5 :</b> L'épaisseur de nos couches de $Co_3O_4$ en fonction de temps de dépôts.....	44
<b>Figure III.6 :</b> Taux de croissance de nos couches de $Co_3O_4$ en fonction de temps.....	45
<b>Figure III.7 :</b> Fiche ASTM de $Co_3O_4$ .....	46
<b>Figure III.8 :</b> spectres de la diffraction des rayon X du $Co_3O_4$ avec déférentes temps de dépôts.....	47
<b>Figure III.9 :</b> Taille des grains $D$ et les déformation $\epsilon$ en fonction du temps de dépôts pour films de $Co_3O_4$ .....	49
<b>Figure III.11 :</b> Clichés de MEB des monocouches d'oxydes d'cobalt(a :2min),(b :4min),(c :6min).....	51
<b>Figure III.12 :</b> Spectres de transmission de $Co_3O_4$ en fonction de la longueur d'onde.....	52

<b>Figure III.13</b> : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour la couches de $Co_3O_4$ pour 2 min.....	53
<b>Figure III.14</b> : Présentation de la variation des deux grandeurs (gap optique et désordre) avec le temps de dépôt.....	54
<b>Figure III.15</b> : Image de l'appareil de quatre points (Université Med Khider Biskra).....	55
<b>Figure III.16</b> : La variation de la conductivité électrique de $Co_3O_4$ en fonction du temps de dépôts.....	55

A decorative border in a dark blue color, shaped like a scroll. It has a vertical section on the left side that is wider at the top and bottom, with rounded ends. The main horizontal section is narrower and has rounded corners on the right side. Small circular motifs are placed at the top-left and top-right corners of the horizontal section, resembling the ends of rolled-up paper.

# **Introduction générale**

# Introduction générale

Les oxydes métalliques jouent un rôle très important dans de nombreux domaines de la science et de la technologie [1].

Le développement de ces matériaux est lié à leurs propriétés physiques intéressantes, qui combinent la conduction électrique et l'absorbance optique dans le domaine spectral de l'UV-VIS. Les oxydes métalliques sont l'un des plus abondants dans la croûte terrestre. Presque tous les métaux peuvent former leurs oxydes par l'oxydation par l'oxygène de l'air à la température et la pression appropriées [2].

L'oxyde de métal de transition a beaucoup attiré vers une large gamme d'application dans l'absorbeur solaire durable, capteur de glucose, batterie lithium-ion comme matériau d'électrode, super condensateur ....etc.

Parmi le groupe de métaux de transition, l'oxyde de cobalt est un des matériaux les plus importants en raison de ses propriétés fascinantes et de sa stabilité thermique.

Le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en couches minces a connu ces dernières années une importance considérable pour divers applications. L'oxyde de cobalt cristallise dans la structure de type spinelle, semi-conducteurs de type p avec une stabilité chimique à haute température, une résistance mécanique élevée et une bande interdite directe [3].

Les films minces peuvent être préparés par différentes manières tels que : PVD (dépôt physique en phase vapeur), CVD (dépôt chimique en phase vapeur)...etc. Parmi ces méthodes on trouve la méthode spray pneumatique (pyrolyse) c'est une technique simple et peu coûteuse, et permet la possibilité d'obtention des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec les propriétés requises pour différentes applications.

L'objectif de ce travail de mémoire est de maîtriser la synthèse des films d'oxyde de cobalt par la technique spray pneumatique et d'étudier l'effet de temps de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films, afin d'optimiser ce paramètre.

Cette mémoire est organisée autour de trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre donne une représentation des OMC d'une manière générale, ainsi qu'au matériau étudié dans ce travail qui est le  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , les principales propriétés physico-chimiques seront décrites ainsi que ses diverses applications.

- ❖ Le deuxième chapitre décrit quelque technique de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches d'oxyde de cobalt, et en particulier la technique de synthèse « spray ». Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques de caractérisations utilisées au cours de ce travail de mémoire tel que : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-Visible et la technique quatre pointes.
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous exposons les paramètres et les conditions importantes qui vérifient les propriétés et la croissance de la couche, ainsi nous discutons les résultats expérimentaux obtenus lors de travail concernant les propriétés structurales, optiques et électriques.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans la quelle nous notons tous les résultats significatifs que nous avons obtenus au cours du travail.

Le premier chapitre comprend un aperçu sur les oxydes des métaux de transitions, et consacre la plus grande partie à l'oxyde de cobalt. Les propriétés structurales, physique, chimique, électriques, optique et les applications.

## **I.1-Généralités sur les couches minces**

Une couche mince d'un matériau donné, est par définition un empilement d'atomes déposés sur une surface appelée substrat et dont l'une des dimensions à savoir l'épaisseur est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres [4].

## **I.2.Mécanisme de formation d'une couche mince**

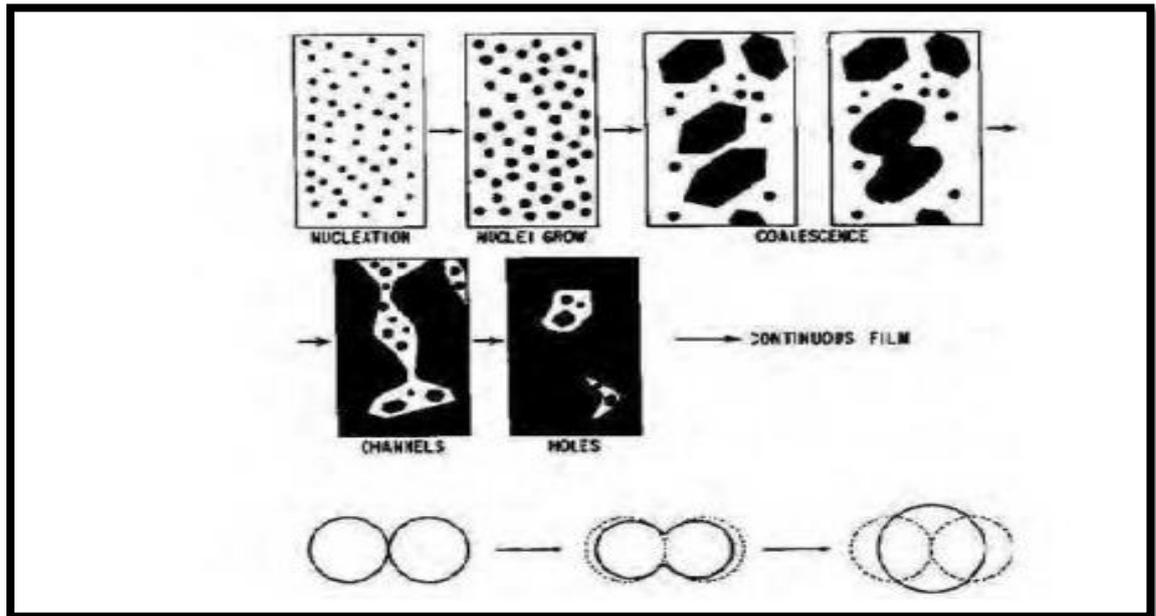
La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de Nucléation de Coalescence et de croissance [5].

### **I.2.1.Nucléation**

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement stables et se déplacent sur toute la surface du substrat. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters». Ou "amas" appelés également nuclide, sont instables et tendent à se résorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables [5]. On dit que le seuil de nucléation a été franchi cette première étape est la nucléation.

### **I.2.2.Coalescence**

Le mécanisme de la coalescence est indiqué en bas de la figure (I-1) (mûrissement d'Ostwald). Elle se caractérise par une diminution de la surface projetée des noyaux sur le substrat (et une augmentation de leur hauteur). Ceci conduit à une augmentation de la surface non recouverte et à une reprise du mécanisme de germination (germination secondaire), qui vont à leur tour coalescer avec les îlots déjà formés. Ce mécanisme est responsable de l'augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur du film [6].



*Figure.I.1 : Les étapes ultérieures de la croissance [6].*

### I.2.3.croissance

Dans la dernière étape les îlots commencent par se regrouper pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat. En d'autres termes, les îlots deviennent des îles. Cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat, qui augmentera à son tour la mobilité des surfaces des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent. Le processus de croissance d'une couche mince peut être décrit par trois types ou modèles [5].

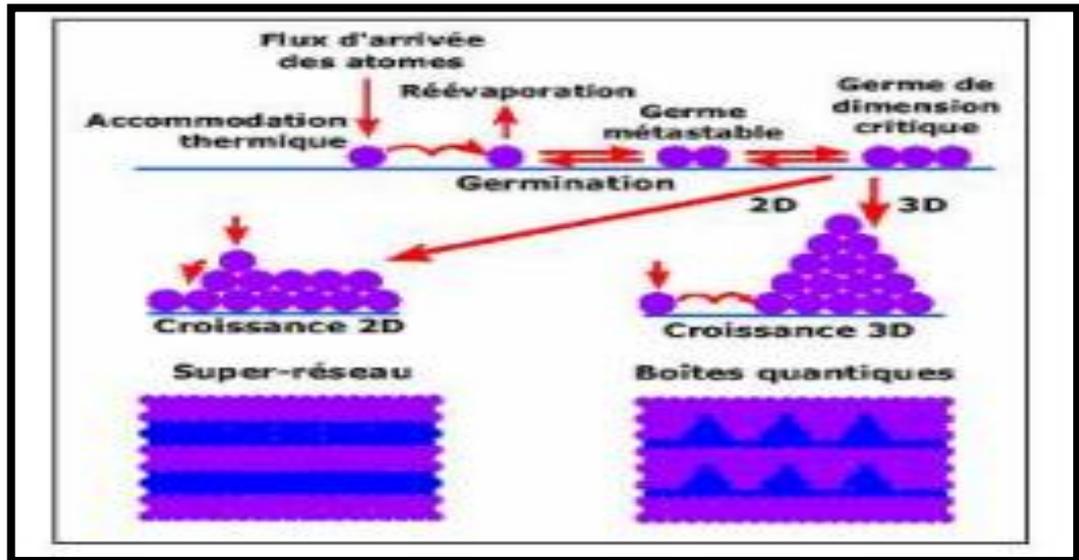
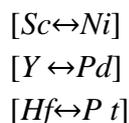


Figure I.2 : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince [5].

### I.3. Métaux de transitions

Les lignes du tableau périodique constituant les éléments ci-dessous et "La" sont appelés "Métaux De Transitions", situés entre les terres alcalines et les métaux nobles [7].



Ces métaux à l'état stable et à température ambiante, se structurent soit en réseaux de **Bravais** monoatomiques "cfc" ou "cc", soit ils forment des structures "hcp" [7]. La structure de bandes de ces éléments montre que la bande "d" est au-dessus de la bande de conduction et s'étend à travers l'énergie de Fermi ce qui confère à ce type de métaux des propriétés magnétiques et magnéto-électriques à parts [7].

Cette particularité des métaux de transitions est due au fait que la couche "d" soit partiellement remplie.

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement métalloïdes). Dans le tableau de Mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments [8].

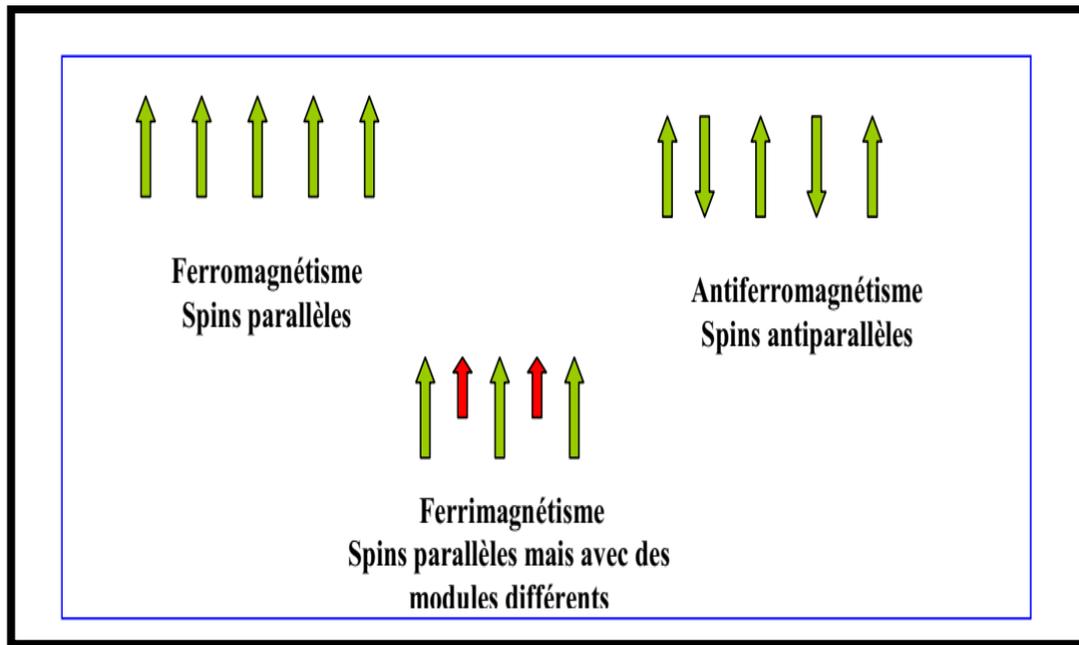
transition-metallgroup									
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112

Figure I.3: La passerelle des métaux de transition [8].

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales **d** incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales **d** se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund .

#### I.4. Ferromagnétisme des métaux de transition

L'une des propriétés des métaux de transition est que l'orbitale "d" soit incomplète, ce qui confère à certains éléments de cette série, du point de vue magnétique, des caractéristiques à part, telles que la nature ferromagnétique de Co et l'antiferromagnétisme de Cr en dessous d'une certaine température, respectivement de Curie et de Néel. Pour considérer le magnétisme des métaux de transition, on parlera alors du magnétisme des électrons itinérants, expliqué par la théorie des bandes. Dans le cas des terres rares, les atomes ont un moment magnétique, on dit qu'ils sont localisés. Les trois éléments (Co, Fe et Ni) ne possèdent pas de moments magnétiques propres à haute température [7]. Les trois éléments de la première série des métaux de transition (**Co**, **Fe** et **Ni**) ont une nature ferromagnétique, formant ainsi une exception. En fait, ces trois éléments satisfont la condition de *Stoner* ; forte intégrale d'échange et une forte densité d'états au niveau de l'énergie de *Fermi* [7].



*Figure. I.4 : Différentes configurations des spins dans les matériaux magnétiques [9].*

### I.5. Bref historique sur le cobalt

Le cobalt (Co) a été découvert par Georg Brandt vers 1735, est un élément chimique de la série des métaux de transitions. C'est un métal dur, gris, brillant et ferromagnétique. Il ne réagit ni avec l'eau, ni avec l'air à température ambiante. Le cobalt est un élément utilisé dans les batteries, dans les alliages résistants à l'usure. En solution, le cobalt peut exister aux états d'oxydation + II et + III, l'état + II ( $\text{Co}^{+2}$ ) étant considéré comme le plus stable dans la plupart des conditions environnementales [10].

La plupart du cobalt sur terre est répandu dans les roches. On le trouve également dans le charbon et des sols, et aux concentrations de trace chez les animaux et les plantes. C'est un élément essentiel pour des plantes et des animaux (comme vitamine B<sub>12</sub>). Son absence chez les animaux peut causer la croissance, l'anémie et la perte retardée d'appétit. L'élément a été détecté en météorites et dans les atmosphères du soleil et d'autres étoiles. Il est un métal Argenté-blanc ; se produit dans deux modifications allotropique au dessus d'un large COBALT 231 la gamme des températures de la forme fermé-emballer hexagonale cristalline est connue comme alpha forme et forme cubique face au centre est la bêta (ou gamma) forme. L'alpha forme prédomine aux températures jusqu'à 417°C et transforme à la bêta forme allotropique au-dessus de cette température ; densité 8.86 g/cm<sup>3</sup> ; dureté de fonte (Brinell) 124 ; fontes à 1,493°C ; se vaporise à 2,927°C ; La température de

curie 1,121°C ; résistivité électrique 5.6 microhm-cm à 0°C ; Module de Young 211 Gpa (3.06x10<sup>7</sup>psi) ; Le coefficient de Poisson 0.32 ; soluble en acides dilués. L'utilisation importante du cobalt est dans la fabrication de divers résistant à l'usure et des superalliages. Ses alliages ont montré de haute résistance à la corrosion et oxydation à températures élevées. Le Cobalt-60 radioactif est employé dans la radiographie et la stérilisation de la nourriture. Le Cobalt Dans des complexes de Co (III) contenant moutarde-comme des ligands ont été décrits en tant qu'élément d'un programme pour concevoir les prodrogues hypoxie-activées pour le traitement contre le cancer. Les complexes sont conçus pour libérer les groupes actifs de moutarde d'azote lors de la réduction (sélectivement dans le tissu hypoxique) de la Co cinétiquement inerte (III) à Co labile (II) [11].

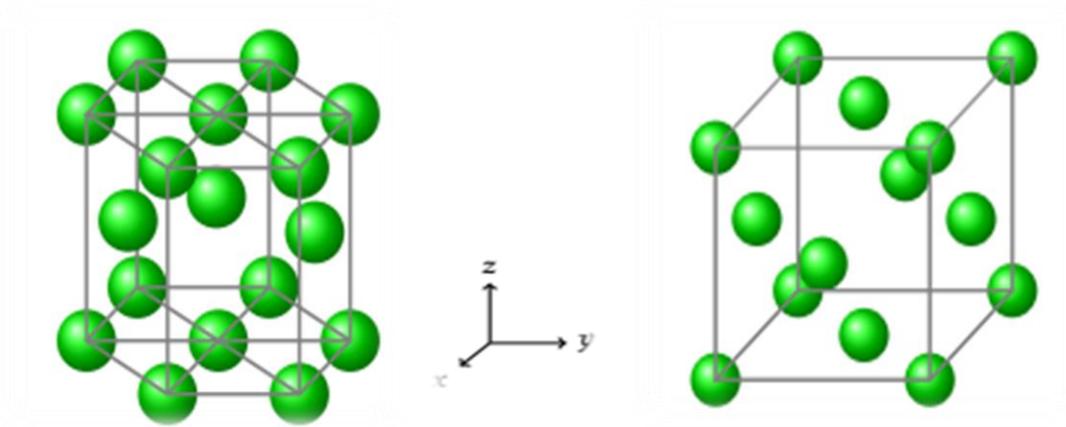
### I.5.1. Propriétés chimiques et physiques du cuivre, cobalt et nickel

Tableau (I.1) : propriétés chimique et physiques du Co, Cu et Ni [10].

Symbole chimique	Co	Cu	Ni
Numéro atomique	27	29	28
Masse atomique ( g.mol <sup>-1</sup> )	58.9332	63.546	58.71
Masse volumique g.cm <sup>-3</sup> à 20°C	8.9	8.96	8.902
Température de fusion °C	1495	1084.62	1452
Température d'ébullition °C	2927	2562	2732
Configuration électronique	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>9</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Conductivité électrique (S/m)	17.2*10 <sup>6</sup>	59.6*10 <sup>6</sup>	14.3*10 <sup>6</sup>

### I.5.2. Propriétés structurales

Le Cobalt peut cristalliser en une structure hexagonale compacte ou en cubique à face centré [7], comme représenté par la fig(I.5).



**Figure (I.5) :** Système hcp à gauche, système cfc à droite. [10].

On peut résumer les propriétés structurales de ces matériaux par le tableau I.2.

**Tableau(I.2) :** Structure cristalline paramètres de maille de Co. [7].

Elément	Structure	a ( $\text{Å}^\circ$ )	c ( $\text{Å}^\circ$ )	c/a
Cobalt	Cfc	3.55	~	~
	Hcp	2.51	4.07	1.62

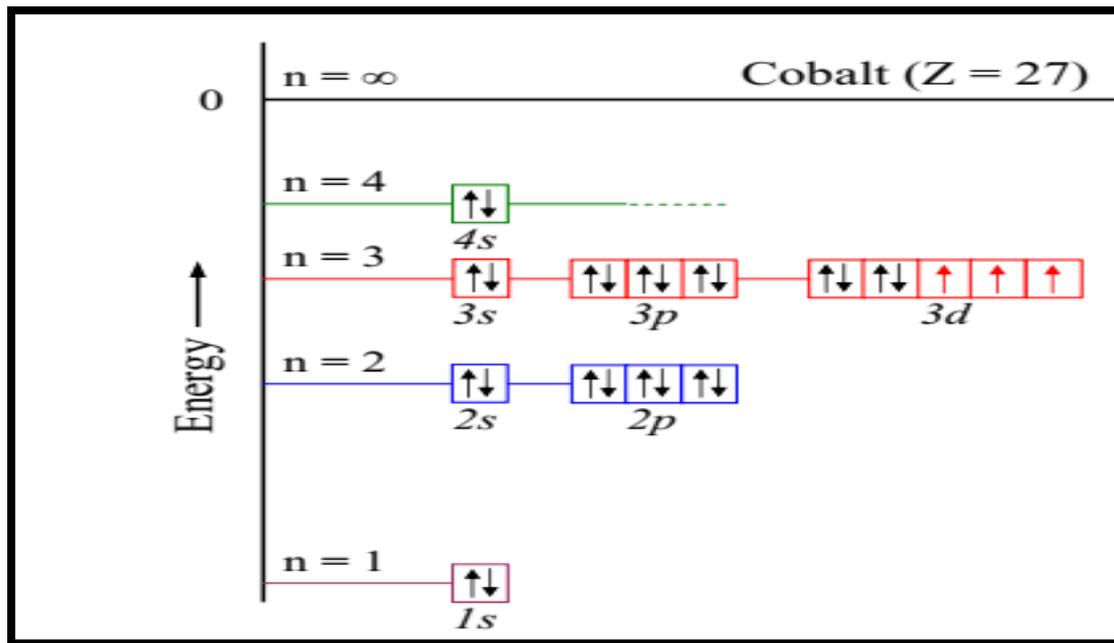
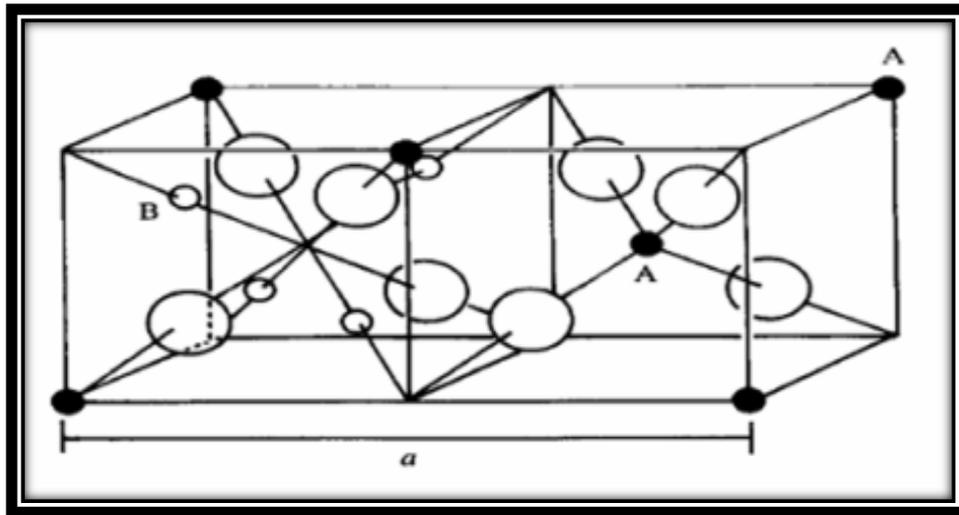


Figure I.6 : Schémas de l'électronique du cobalt. [12].

## I.6. Structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915), une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation **A** et les sites octaédriques par la notation **B**. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient **32** atomes d'oxygène, qui définissent **32** sites **B** et **64** sites **A**. Seulement **8** sites **A** et 16 sites **B** sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$ . On note **a** le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre **a** en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes **a/2**. La fig(1.7) montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête **a/4**. Les sites **A** occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants [13].



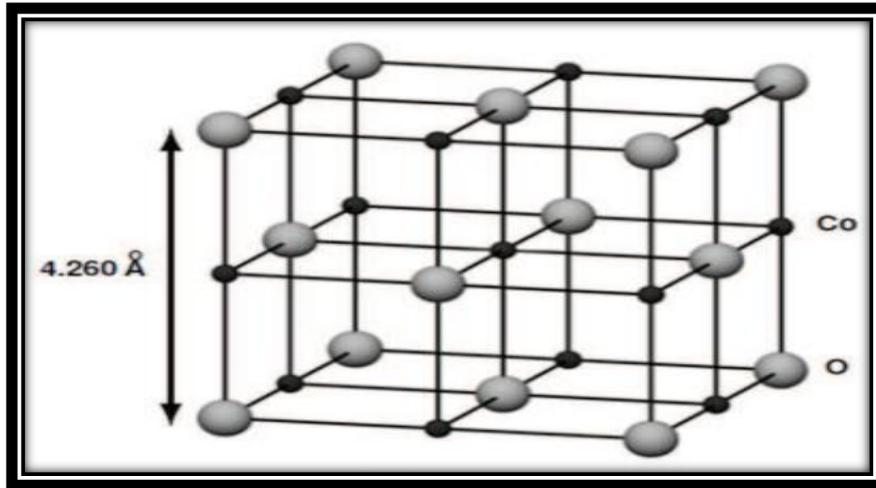
*Figure I.7 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes [13].*

## I.7.Oxyde de cobalt

L'oxyde de Cobalt peut exister sous trois formes:  $\text{CoO}$  (II),  $\text{Co}_2\text{O}_3$ (II) et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (II, III) [14].

### I.7.1.L'oxyde de cobalt type CoO

$\text{CoO}$  (**monoxyde de cobalt**) a un comportement antiferromagnétique avec une température Néel (TN) de 290K. Toutefois la valeur de TN dans les structures en film varie légèrement suivant l'épaisseur de l'oxyde  $\text{CoO}$ . Sa structure cristallographique est de type **cfc** (structure type **NaCl**) (voir figure I.8) et se présente comme une interpénétration de réseaux de  $\text{Co}^{+2}$  et  $\text{O}^{-2}$ . Le paramètre de maille de cette structure de  $\text{CoO}$  est de **4.260 Å**. La configuration électronique du  $\text{CoO}$  est  $\text{Co } 3d^7 \text{O } 2p^6$ . Cependant, des expériences ont révélé que  $\text{CoO}$  est un isolant avec une bande interdite de 2.5 eV [14].



**Figure I.8 :** Cellule de CoO, où les atomes O et Co sont cubique face centré (fcc) [14].

### I.7.2.L'oxyde de cobalt type $\text{Co}_2\text{O}_3$

Ce type d'oxyde est très métastable, son existence dans l'état solide n'est pas encore vérifiée de façon claire. Dans la littérature,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  est supposé être dans un état structural hexagonal **hcp** avec des paramètres de maille  $a=4.640 \text{ \AA}$  et  $c=5.750 \text{ \AA}$ . Brundle et al. ont étudié l'interaction de l'oxygène et l'air avec des surfaces propres de cobalt, par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et n'ont pas pu mettre en évidence l'existence d'un tel alliage  $\text{Co}_2\text{O}_3$  [14].

### I.7.3.L'oxyde de cobalt type $\text{Co}_3\text{O}_4$

L'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (tricobalt tetraoxide), qui cristallise dans la structure spinelle cubique de la même manière que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Le paramètre de maille est de  $8.080 \text{ \AA}$  [14]. Le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est un semi-conducteur magnétique de type p important ayant des bandes interdites optique directes de 1.48 eV et 2.19 eV, mais 1.6 eV est littérature. On pense que les oxydes de métaux de transition sont de bons candidats comme matériaux d'électrode [15]. A température ambiante, le comportement de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est de type paramagnétique classique. En revanche, en dessous d'une température d'ordre (Néel) égale à  $T_N = 40\text{K}$ . elle présente un caractère antiferromagnétique, principalement dû au léger couplage entre les ions voisin  $\text{Co}^{+2}$ . Par contre, il n'y aura aucune interaction antiferromagnétique entre l'état tétraédrique ( $\text{Co}^{+2}$ ) et octaédrique ( $\text{Co}^{+3}$ ) [14].

Le tableau I.3 : *quelque oxyde des métaux des transitions.*

Matériau	Type de conduction	Band de gap (eV)	Référence
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	P	2.0-0.2	[16].
CuO	P	1.2-1.8	[16].
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Métallique	0.1	[17].
CoO	P	2.4	[17].

### I.7.3.1. Structure cristalline

L'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, stable à température ambiante, cristallise dans la structure spinelle cubique et le groupe d'espace **Fd 3 m**. Le paramètre de maille de la structure ainsi que le volume de la maille valent respectivement **8,085 Å** et **528,5 Å<sup>3</sup>** [18].

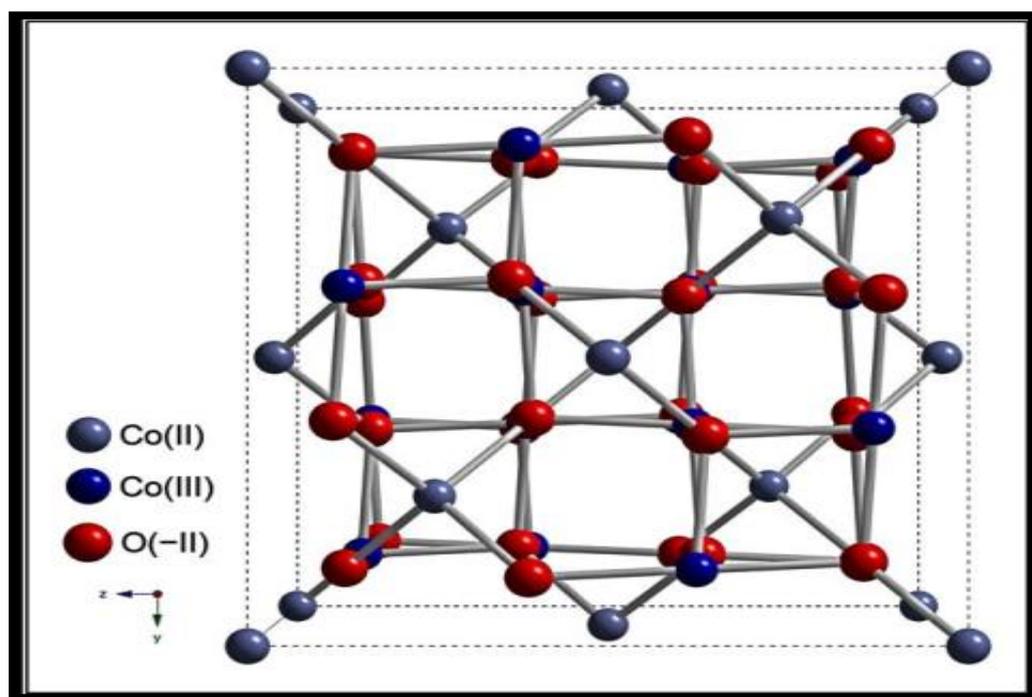


Figure I.9 : La structure cellulaire unitaire de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [18].

Les positions atomiques dans la structure sont répertoriées dans le Tableau I.4

**Tableau I.4 :** Données cristallographiques de  $Co_3O_4$  à température ambiante [18].

Atome	Position Wychoff	X	Y	Z
Co(A)	8a	-0,125	-0,125	-0,125
Co(B)	16d	0,500	0,500	0,500
O	32 <sup>e</sup>	0,263	0,263	0,263

### I.7.3.2. Magnétisme et conduction électrique

#### ✚ Magnétisme :

A température ambiante, le comportement de  $Co_3O_4$  est de type paramagnétique classique. En revanche, en dessous d'une température d'ordre (Néel) égale à  $T_N = 40^\circ K$ , elle présente un caractère antiferromagnétique, principalement dû au léger couplage entre les ions voisins  $Co^{+2}$ . Par contre, il n'y aura aucune interaction antiferromagnétique entre l'état tétraédrique ( $Co^{+2}$ ) et octaédrique ( $Co^{+3}$ ) [14]. Les propriétés magnétiques de  $Co_3O_4$  sont dues au moment magnétique du cation  $Co^{2+}$  dont la valeur est telle que  $\mu_{Co^{2+}} = 3,26 \mu B$  les cations  $Co^{2+}$  se trouvent donc dans une configuration haut spin en environnement tétraédrique [18].

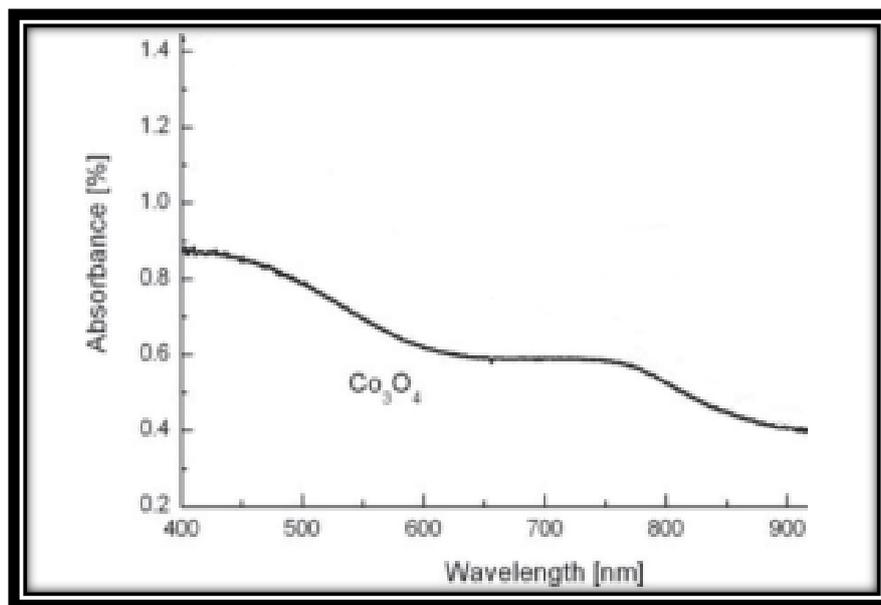
#### ✚ Conductivité

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. Le polaron étant une entité constituée d'un trou ou un électron piégé accompagné de la polarisation qu'il induit lors de son introduction dans un solide ionique.  $Co_3O_4$  est isolant à température ambiante. La distribution est telle qu'aucun cation n'a de degré de valence différent sur un même site cristallographique pour permettre le transfert de charge par *hopping*. Les mesures de résistivité sur un monocristal sont de l'ordre de  $10^6 \Omega.cm$  [18]. Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de  $5,1 * 10^4 \Omega.cm$  ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous-stoechiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de  $Co^{3+}$  en  $Co^{2+}$  en site octaédrique pour retrouver l'électroneutralité du composé; une conduction par *hopping* est alors possible.  $Co_3O_4$  est généralement un semi conducteur de type p à l'ambiante. Suivant le mode d'élaboration (film ou céramique), la conductivité électrique peut varier. Des valeurs de

conductivité sur films minces jusqu'à quatre fois supérieures à celle observée sous forme de céramiques ont pu être observées [18].

### I.7.3.3. Propriétés optoélectroniques

Le spectre d'absorption de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est caractérisé par deux bandes d'absorption dont l'une est située dans l'Ultra-Violet (UV) et l'autre dans le Visible (VIS).figure ( I.10).



**Figure I.10:** Absorbance de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infra-rouge [13].

La première bande d'absorption située à 400 nm est attribuée à un transfert de charges interatomiques (anion-cation) « mixte », des orbitales  $\text{O}^{2-}$  ( $2p^6$ ) vers les orbitales  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) et aussi vers les orbitales  $\text{Co}^{3+}$  ( $3d^6$ ). La présence de la bande d'absorption vers 700 nm peut être expliquée par le transfert de charges inter-atomiques (cation-cation) entre les orbitales  $d(t_2g)$  du cation  $\text{Co}^{3+}$  en site octaédrique et les orbitales  $d(t_2)$  du cation  $\text{Co}^{2+}$  en site tétraédrique [13].

### I.8.Applications d'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )

L'oxyde de métal de transition ont grandement attiré vers une large gamme d'application dans l'absorbeur solaire durable :

- Capteur de glucose. [18].
- Pigment pour verres et céramiques [19].
- Capteurs et anodes électrochimiques [20].

- Capteur de gaz. [18].
- Supercondensateur. [18].

### I.9. La couche absorbante

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1,1-1,7 eV. Sa conductivité doit être de l'ordre de  $1 \text{ à } 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Sa conductivité est de **type p** [21].

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces utilisé dans notre étude en définissant le principe de base et son fonctionnement.

### II. 1-Techniques de dépôts

Selon, le type du matériau utilisé comme source (solide, gaz, liquide) pour déposer une couche mince, et suivant le procédé de transport vers le substrat, on distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la décomposition en phase vapeur ou CVD (Chemical Evapore Déposition) [22].

Le diagramme ci-dessous montre quelques méthodes chimiques et physiques, pour l'élaboration des couches minces.

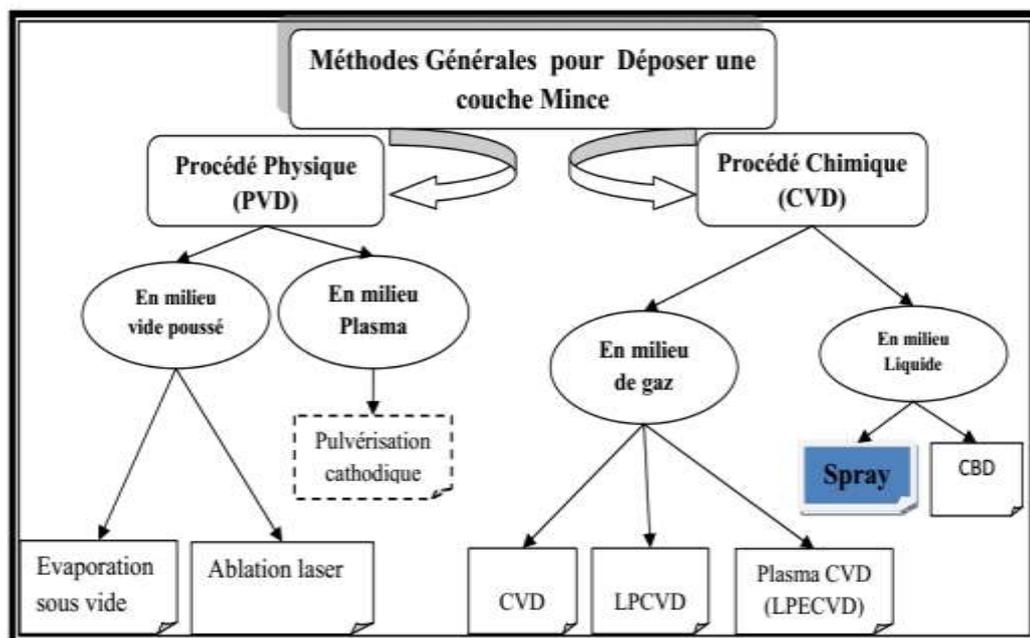


Figure II.1 : principaux procédés de dépôts de couches minces [23].

#### II.1.1-Procédés physiques

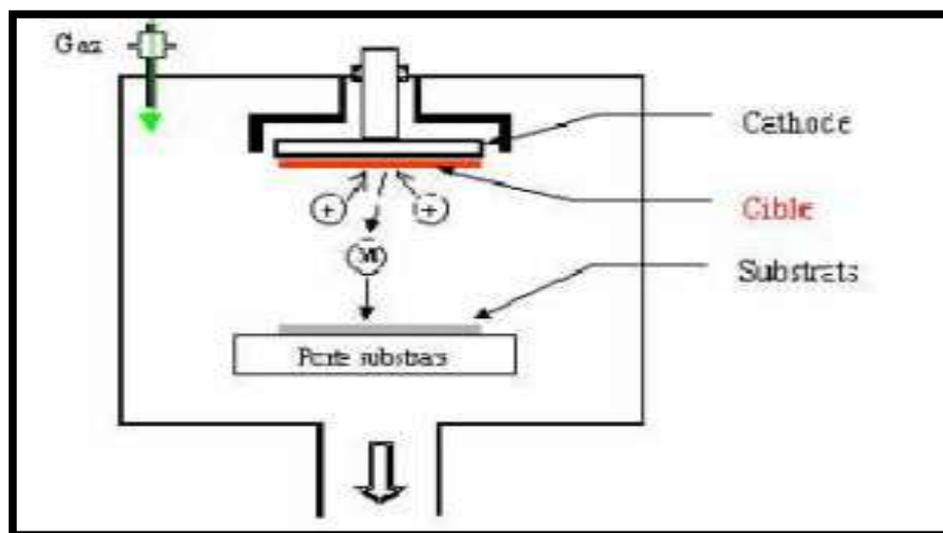
##### II .1.1.1.Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur PVD( Physical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt sous vide poussé et sous basse pression (de  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  mbar). La production de la phase vapeur est assurée par deux mécanismes basés sur deux phénomènes physiques : *la pulvérisation*

*cathodique et la vaporisation.* Cette technique permet de déposer des matériaux sous la forme monocristalline (croissance épitaxiale) ou poly-cristalline. La vaporisation des substances à déposer est obtenue à partir d'un matériau que l'on peut chauffer par plusieurs techniques : un faisceau laser, un arc électrique, un faisceau d'électrons, un plasma, des électrodes, un rayonnement, une résistance, une décharge au gaz, etc... [24].

### II.1.1.2. Dépôts par pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [24].



*Figure (II.2) : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [25].*

### II.1.1.3. Dépôts par évaporation

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (généralement en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique. La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la

température de fusion du creuset. La figure (II-3) montre le principe de cette technique. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on fait tourner en permanence les substrats. Dans le but d'augmenter la vitesse du film mince l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) [26].

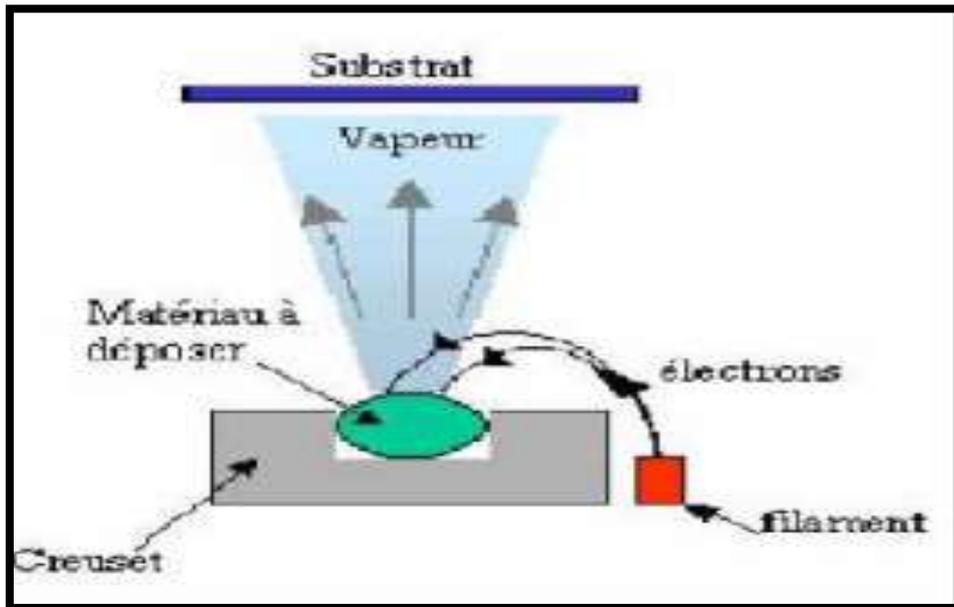


Figure (II.3) : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [26].

### II.1.2.Procédés chimiques

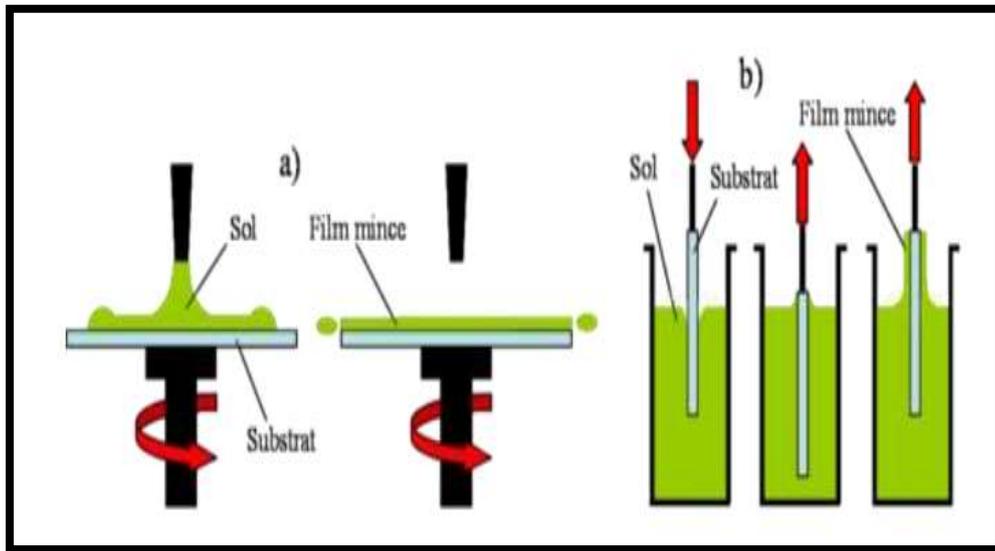
#### II.1.2.1.Le sol gel

Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes sous forme de couches minces. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ «*le sol*» polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes «*le gel*». Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former un oxyde inorganique [27].

Ce procédé utilise deux techniques de dépôt :

➤ **La centrifugation** (en anglais : spin-coating) : consiste à verser la solution sur un substrat mis en rotation. Le liquide en excès s'étale sur le substrat sous l'action de la force centrifuge [28]. Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante, néanmoins les épaisseurs des couches obtenues sont faibles.

➤ **L'émersion** (en anglais : dip-coating) : consiste à tremper puis retirer avec une vitesse constante le substrat dans une solution [28]. Cette technique offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées.



**Figure II.4 :** Schéma des deux techniques de dépôt par la voie sol-gel : a) spin-coating , b) dip-coating [29].

### II.1.2.2. Dépôts chimique en phase vapeur(CVD)

Le procédé CVD (en l'anglais : Chemical Vapor Deposition) consiste à mettre un ou plusieurs composés volatils ; précurseurs du matériau à déposer ; en contact soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer directement une réaction chimique sur le substrat, donnant ainsi une couche solide. Ensuite, les sous-produits de la réaction sont éliminés du réacteur [30].

Il existe plusieurs procédés d'utilisation de cette technique :

- CVD statique ou dynamique.
- CVD à pression atmosphérique
- CVD à basse pression (**LPCVD**)
- CVD assistée par plasma (**PACVD**) ou laser (**LACVD**) [31].

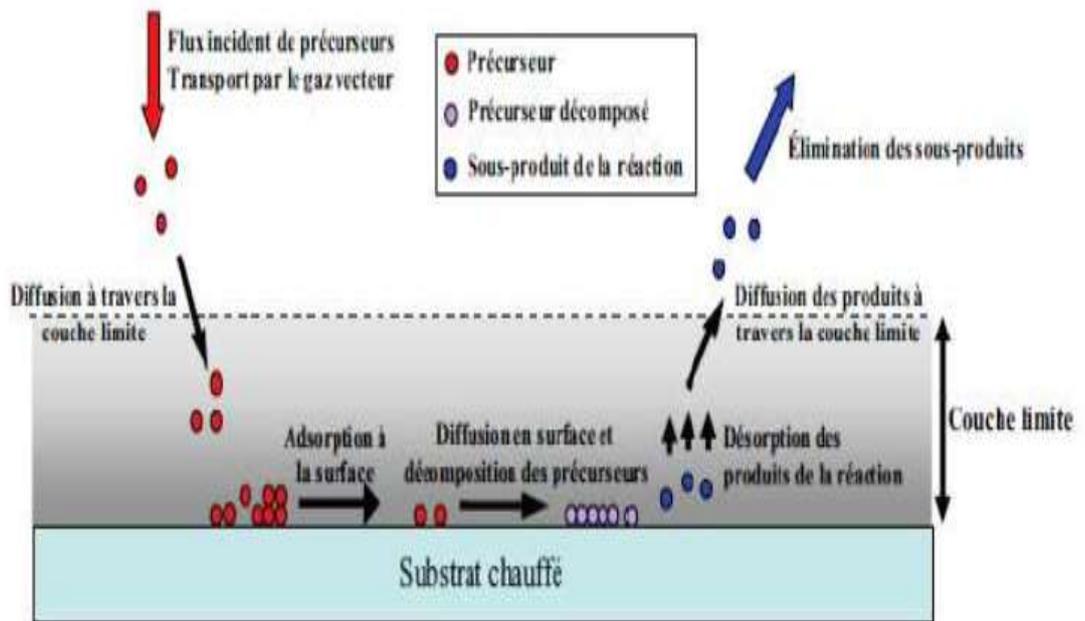


Figure II.5 : Schéma du principe de dépôt par le procédé CVD [32].

Le tableau (II.1) présente une comparaison entre quelques caractéristiques propres aux deux méthodes PVD et CVD.

Tableau II.1 : Comparaison qualitative du dépôt par PVD et par CVD [27].

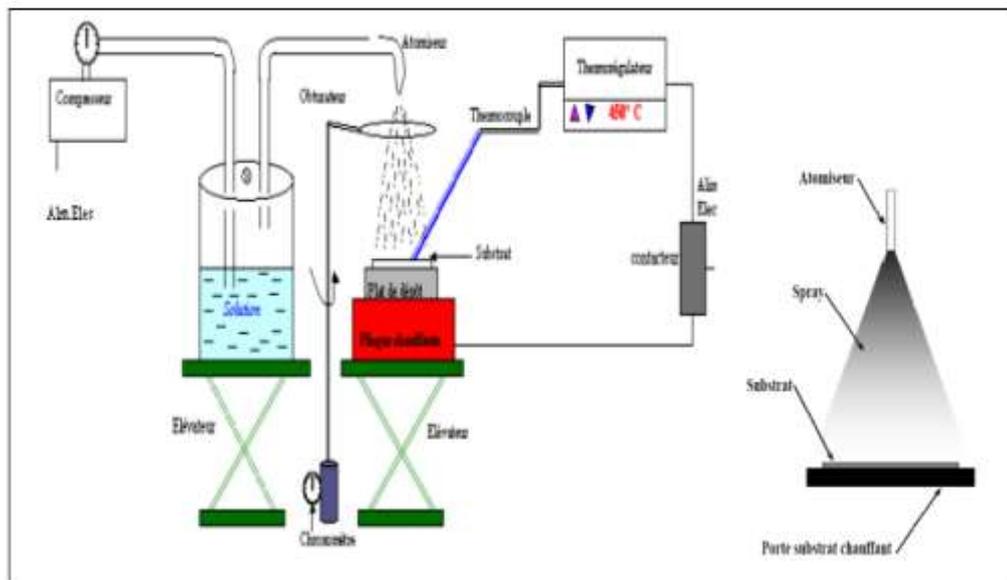
Procédé	PVD	CVD
Conditions thermodynamiques	Vide poussé Nécessite pas (ou peu) le chauffage du substrat	De l'ultra vide à la pression atmosphérique, Substrat chauffé à des hautes températures (~1000 °C)
Morphologie du matériau	Polycristallin ou amorphe	Monocristallin et polycristallin
Contrôle de l'épaisseur	Correcte	Bon (en cours de croissance)
Uniformité de l'épaisseur	Moyenne	Bonne
Qualité de la couche	Correcte	Bonne
Coût financier	Correct mais faible rendement	Correct avec fort rendement

D'après cette comparaison, le dépôt par CVD semble donner le meilleur compromis entre exigences industrielles et exigences micro-électroniques.

### II.1.2.3. Technique de spray pyrolyse

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : spray et pyrolyse.

- **Spray** est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.
- **La pyrolyse**, on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est: "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" [33].



*Figure II.6 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse. [35].*

### II .1.2.4.Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ de 50 Torr [34].

Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat [34].

## Chapitre II      Elaboration et caractérisation des couches minces

---

Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs. Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit :

1. Changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat.
2. Changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique;
3. Changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat [33]. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

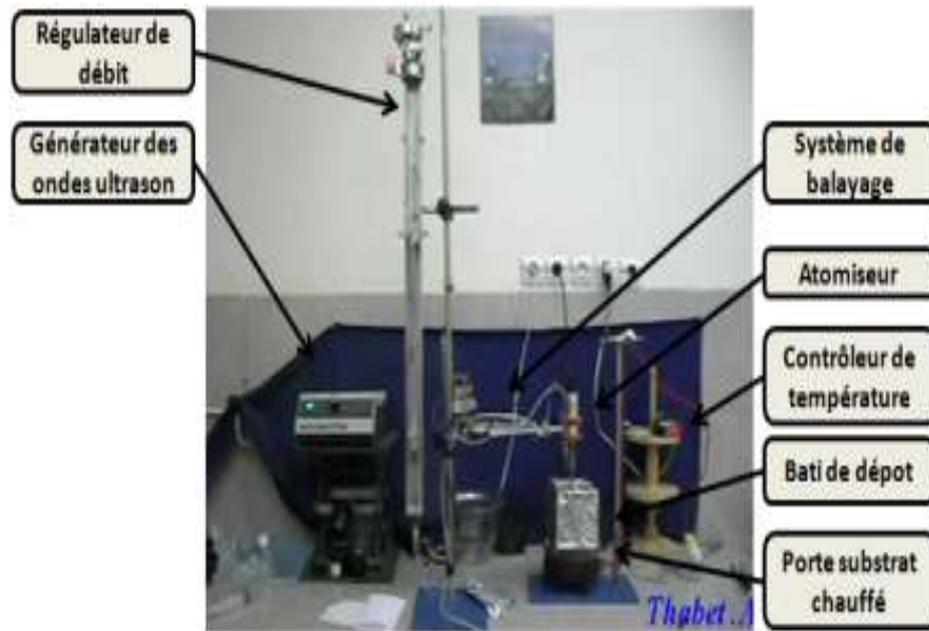
- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat. Dans la pulvérisation chimique réactive, le matériau source est utilisé sous forme liquide [34].

De fines gouttelettes contenant les espèces à déposer sont obtenues par nébulisation ou pulvérisation, d'une solution liquide. L'aérosol formé est ensuite transporté par un gaz vecteur jusqu'à proximité du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseur vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène. Le processus de dépôt se déroule en deux étapes: la pulvérisation et la pyrolyse [36].

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

Technique d'un **spray pneumatiques** : dans ce cas, c'est l'effet de la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelettes [37].

Technique d'un **spray ultrasonique**: dans ce cas, l'atomisation du liquide est produite par des ondes ultrasoniques.



Figure(II.7) : spray ultrasonique[38].

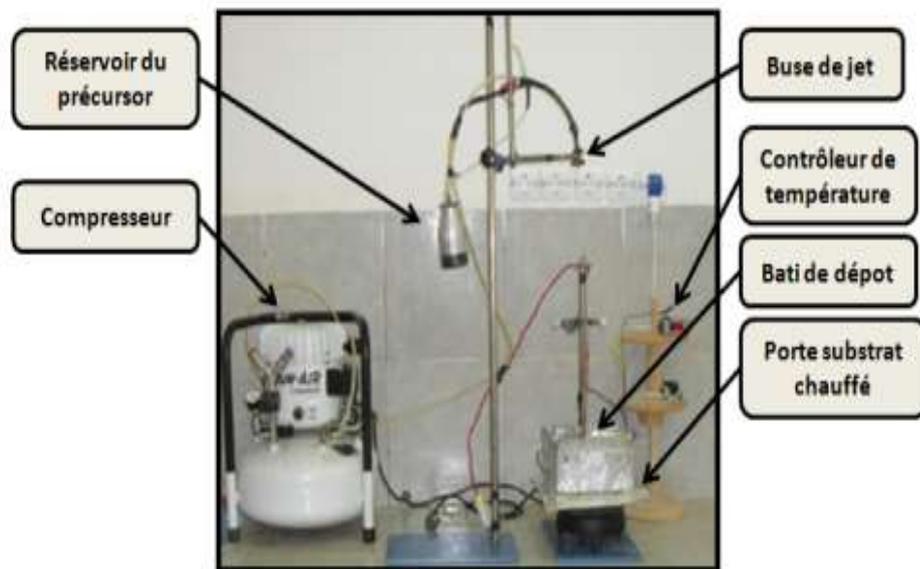


Figure (II.8) : spray pneumatique[38].

### II.1.2.4.1. Les avantages

✓ Elle présente un avantage important qui est le faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre [39].

✓ C'est une technique très peu coûteuse et économique.

✓ Elle est industrialisable.

### II.1.2.4.2. Les applications de spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxydes semi-conducteurs pour des applications dans les cellules photovoltaïques. Cette technique consiste en la pulvérisation d'une solution ionique, qui contient les éléments du matériau à déposer, sur un substrat porté à une température appropriée. La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche [39].

## II.2. Techniques de caractérisation

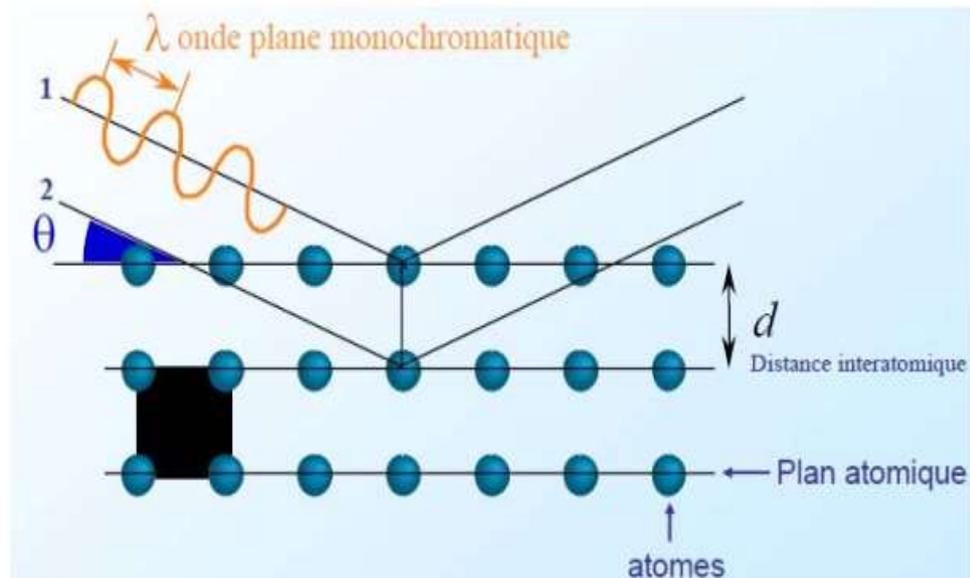
Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de cobalt par des méthodes variées : la diffraction de rayons (DRX) pour étudier les propriétés structurales, la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques et pour étudier les propriétés électriques nous avons utilisé la technique de quatre points.

### II.2.1. Caractérisation structurales

#### II.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse physico-chimique de matériaux sous forme massive, poudre ou couches minces fondée sur la diffraction des rayons X a pour objectif de déterminer, la cristallinité de la structure et l'orientation cristallographique. Les données collectées sont présentées sous forme de spectre, dit spectre de diffraction des rayons X. Rappelons, que l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente dans toutes les directions. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome. En revanche, la diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, induit une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Afin que la diffraction des photons X soit une entité mesurable, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Effectivement, il faut que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées

par le détecteur sous forme de spectres de diffraction. Ces derniers, sont comparés avec ceux de références catalogués dans les bases de données (fichier J.C.P.D.S : Joint Comité for Powder Diffraction Standards) ou dans la littérature, pour confirmer ou infirmer la formation d'une phase cristalline [40].



**Figure (II.9) :** Famille de plans cristallins en condition de Bragg [41].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [41] :

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

$\theta$  : Moitié de déviation (angle de Bragg), c'est-à-dire l'angle entre une onde plane incidente d'une famille de plan hkl.

$d_{hkl}$  : Distance réticulaires.

$\lambda$  : Longueur d'onde de rayon X.

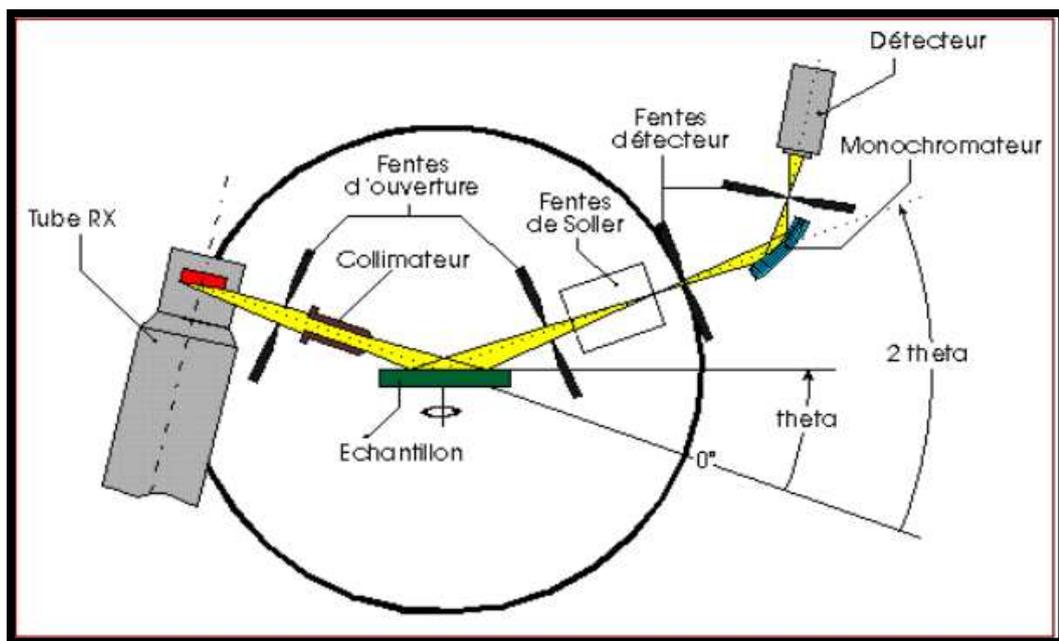
$n$  : Nombre entier appelé ordre d'interférence.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- la ou les phases cristallines (position des pics);
- la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- les défauts d'empilement (forme des pics);
- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions) [42].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de la maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de plupart des matériaux connus ont été étudiées et elle répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [43].



*Figure (II.10) : Schéma d'un diffractomètre [44].*

L'identification de ces composés et/ou phase est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes  $d_{hkl}$  et  $I_{hkl}$  fournies par la diffraction des rayons X à celles des références fournies par les fiches JCPDF. Cette technique permet aussi d'évaluer les paramètres de maille du réseau cristallin qui s'expriment dans le cas d'un réseau tétragonal, à partir des distances inter-réticulaire

$d_{hkl}$  par [44]

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

$d_{hkl}$  : Distance inter réticulaire.

$a$  : Paramètre cristallin.

(**hkl**) : Indices de Miller.

Donc les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, et ils permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de mailles. Autrement dit ; lorsqu'on travaille avec une longueur d'onde du faisceau incidente bien définie, les familles de plans du cristal (**hkl**) diffractent en des angles  $2\theta_{hkl}$ .

Dans notre étude, on a utilisés: un diffractomètre **Bruker D8 ADVANCE** (fig.II.11); les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation *CuK $\alpha$*  à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de  $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ .



*Figure (II.11) : diffractomètre de type (D8 ADVANCE) [44].*

### II.2.1. 2. Détermination de la taille des grains:

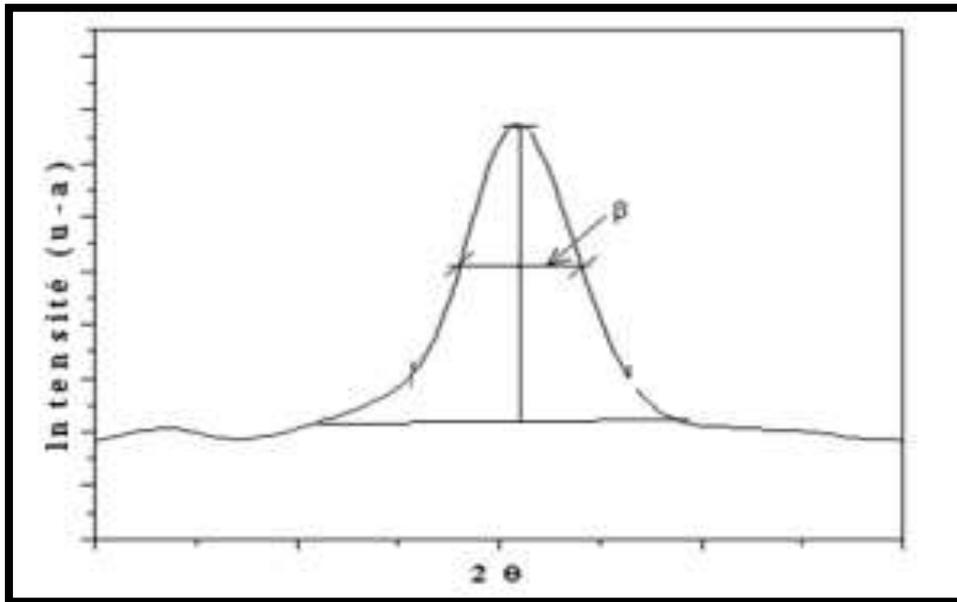
La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [45]:

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

Où: D est la taille des grains.

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayon X

$\theta$  est l'angle de diffraction et  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur (exprimes en radian) .



*Figure (II.12) : illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons [45].*

### II.2.1.3. Estimation du paramètre de maille

L'estimation doit être précise car les variations de paramètre engendrées par le dopage par exemple ou les impuretés ou bien les défauts peuvent être faibles. Lors de la synthèse d'échantillons dopés, l'estimation du paramètre de maille de la phase en présence est l'une des méthodes permettant de vérifier que le dopage a été effectif. Si l'échantillon présente des défauts (lacunes, interstitiels...), des déplacements légers de la position des angles ( $2\theta$ ) dus à une modification des distances interréticulaires (variation de paramètre de maille) sont observés. La détermination de cette variation permet éventuellement de déterminer également les contraintes résiduelles présentes sur l'échantillon lorsqu'il est massif. La détermination des intensités relatives de diffraction des raies permet de remonter sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon [46].

### II .2.1. 4. Détermination des contraintes

Les contraintes, ce sont des forces internes dans la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition des pics voisins

qui se superposent. et si ces derniers induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires  $\mathbf{d}$ , et donc décaler la position des pics. Si on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections. La relation qui relie les contraintes ( $\sigma_{ijk}[Pa]$ ), les tenseurs de déformation  $\epsilon_{ijk}$ , et les constantes d'élasticité ( $C_{ijkl}$ ) est donnée par la loi de **Hooke** [47]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} * \epsilon_{kl} \dots \dots \dots (II.4)$$

Les constantes d'élasticité ne sont pas toujours disponibles dans la littérature (comme dans le cas de notre matériau), et tant que la déformation varie d'une manière proportionnelle avec la contrainte, on peut utiliser cette relation entre ses deux variables pour avoir une idée sur la variation des contraintes des couches étudié et cela a l'aide de la formule de la déformation suivante [46] :

$$\epsilon = \frac{\beta * \cos \theta}{4} \dots \dots \dots (II.5)$$

Où :

$\beta$  : largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses ;

$\theta$  : l'angle de diffraction.

On peut aussi évaluer le nombre de cristallites par unité de surface ( $n_c$ ) en utilisant la formule suivante [47].

$$n_c = \frac{d}{D^3} \dots \dots \dots (II.6)$$

Où  $d$  : l'épaisseur de la couche.

### II.2.1.5. Mesure l'épaisseur

On calcule l'épaisseur ' $\mathbf{d}$ ' en utilisant la méthode gravimétrique [48].

$$\mathbf{d} = \frac{\mathbf{m}}{\rho * \mathbf{s}} \dots \dots \dots (II.7)$$

Où :

$\mathbf{m}$  : est la masse de la couche déposée.

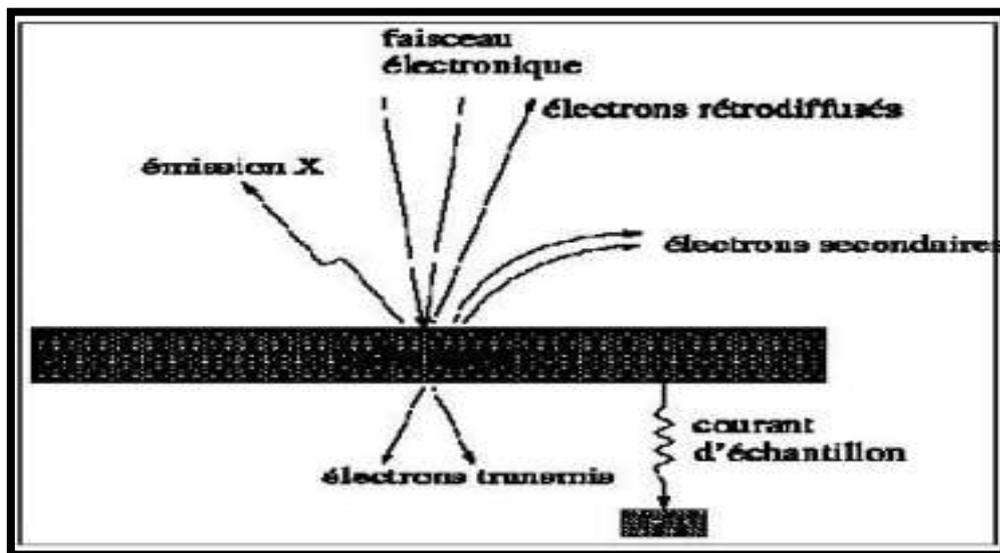
$\mathbf{S}$  : est la surface de l'échantillon.

$\rho$  : est la densité de la couche.

### II.2.2.Caractérisation microstructurale

#### II.2.2.1. Microscopie électronique à balayage et l'EDX

La morphologie des couches minces a été observée avec un microscope électronique à balayage (MEB). L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits « primaires » monocinétique de quelques keV sont focalisés sur la surface de l'échantillon. L'interaction électron–matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. Les photographies présentées dans ce travail sont des images en électrons secondaires, leur détection, associée à un dispositif de balayage, renseigne la morphologie de surface de l'échantillon analysé. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.



*Figure II.13. Schéma des processus mis en jeu par le microscope électronique à balayage [50]*

La composition chimique des films déposés a été estimée par microanalyse X dite EDS: spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (ou EDX : X-rays Energy Dispersive Spectroscopy), couplée au MEB. Le MEB utilisé est: un TESCAN VEGA3 (LPCMA-Biskra). La zone analysée par EDX est la taille de la zone imagée par le MEB, généralement comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}^2$ .

Cette technique permet à la fois la détermination et la quantification des éléments chimiques présents dans un échantillon. Ce sont les photons X émis lors de l'interaction des électrons avec le film qui permettent de faire l'analyse chimique

### II.2.3. Caractérisation optique

Les principales propriétés obtenues par une caractérisation optique d'une couche mince transparente conductrice (TCO) sont: la transmittance, l'énergie de gap, l'énergie d'Urbach, et le coefficient d'absorption,...

#### II.2.3.1. Spectrophotomètre UV-Vis

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

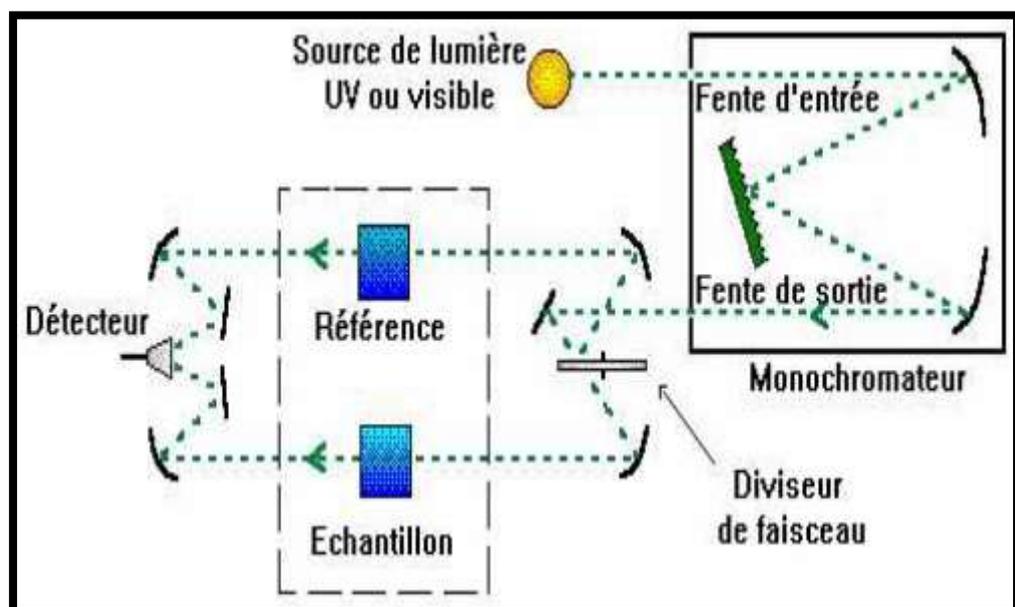
Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [51].

Les mesures de transmission effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV-Visible JASCO V-770 (LPCMA- Univ. Biskra) -Le spectrophotomètre UV visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure .



*Figure. II.14: Image de la spectroscopie (UV-VIS) (JASCO V-770) de LPCMA-Univ. Biskra.*

Le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (II.14). A la sortie de la source, la lumière est poly chromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traverse ensuite soit l'échantillon soit la référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur puis vers un enregistreur.



*Figure (II.15) : Représentation schématique du spectrophotomètre [51].*

Le type de spectres obtenu est en fait l'évolution de la transmittance  $T$  (%), en fonction de la longueur d'onde. Donc à partir du spectre de transmission d'une couche il est possible d'estimer son épaisseur et porosité, il est possible de calculer le coefficient d'absorption,

coefficient d'extinction, largeur de gap interdit, l'indice de réfraction et l'énergie d'Urbach...  
ect.

### II.2.3.2. Méthode de détermination des coefficients d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, si on connaît l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance. La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis et l'épaisseur de la couche "d" avec le coefficient d'absorption [52]:

$$T = \frac{I}{I_0} * 100 \dots \dots \dots (II.8)$$

$$\frac{I}{I_0} = \frac{T}{100} = \exp(-\alpha d) \dots \dots \dots (II.9)$$

Où :

$I_0$ : Intensité de la lumière incidente.

$I$ : Intensité lumineuse transmise.

$\alpha$  : Coefficient d'absorption.

$d$  : Epaisseur de la couche déposée.

Dans le cas où la transmission  $T$  est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule: [41].

$$\alpha(\text{cm})^{-1} = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln \frac{100}{T(\%)} \dots \dots \dots (II.10)$$

Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces air/couche, air/substrat et couche/substrat [41]. Connaissant l'épaisseur  $d$  de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmission correspondante à une valeur de l'énergie.

### II.2.3.3. Méthode de détermination du seuil d'absorption optique (Eg)

Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du photon transmis et le gap  $E_g$  dans le cas d'un semi-conducteur par la relation suivante [53]:

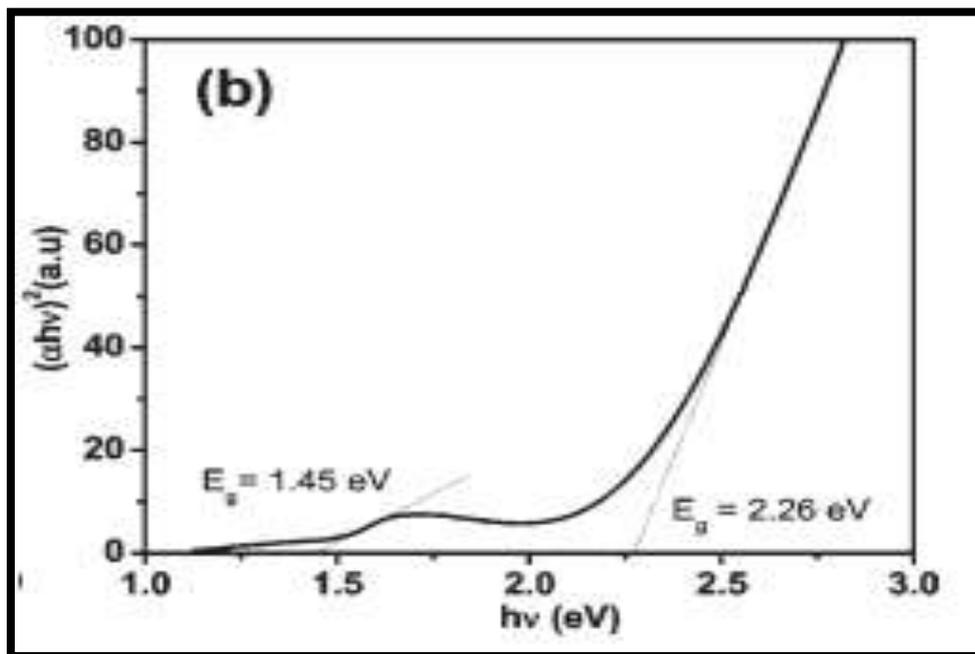
$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^p \dots \dots \dots (II.11)$$

Où :

$\alpha$ : Coefficient d'absorption ;  $d$  : Epaisseur de films ;  $T$  : Transmission de films ;  $B$  : Constante;  
 $E_g$ : Gap optique exprimé en eV ;  $h\nu$ : est l'énergie d'un photon en eV, [54]:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \dots\dots\dots \text{(II.12)}$$

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. Suivant la meilleure interpolation exponentielle de la courbe  $(\alpha h\nu)^x$  en fonction de  $h\nu$ , il est alors possible de déterminer la nature du *gap* : **pour  $x = 1/2$**  la transition sera indirecte et **pour  $x= 2$**  la transition sera directe. En outre, il est possible de déterminer la valeur de  $E_g$  par l'intersection de l'extrapolation linéaire de  $(\alpha h\nu)^x$  avec l'axe des abscisses ( $h\nu$ ). Deux *gap* directs sont associés aux deux fronts d'absorption observés (Figure II.16).



**Figure II.16:** Valeurs de *gap* de  $Co_3O_4$  sous forme de films obtenues par les intersections des extrapolations linéaires de  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe des abscisses ( $h\nu$ ) [55].

Des valeurs proches et inférieures à 1,5 eV, sont ainsi généralement associées à un transfert de charges  $Co^{3+} d(t_{2g}) \geq Co^{2+} d(t_2)$  alors que des valeurs proches et inférieures à 2 eV, observées pour le *gap* de plus haute énergie sont associées à des transferts de charges  $O^{2-} (2p^6) \geq Co^{2+} (3d^7)$  et  $O^{2-} (2p^6) \geq Co^{3+} (3d^6)$  [55].

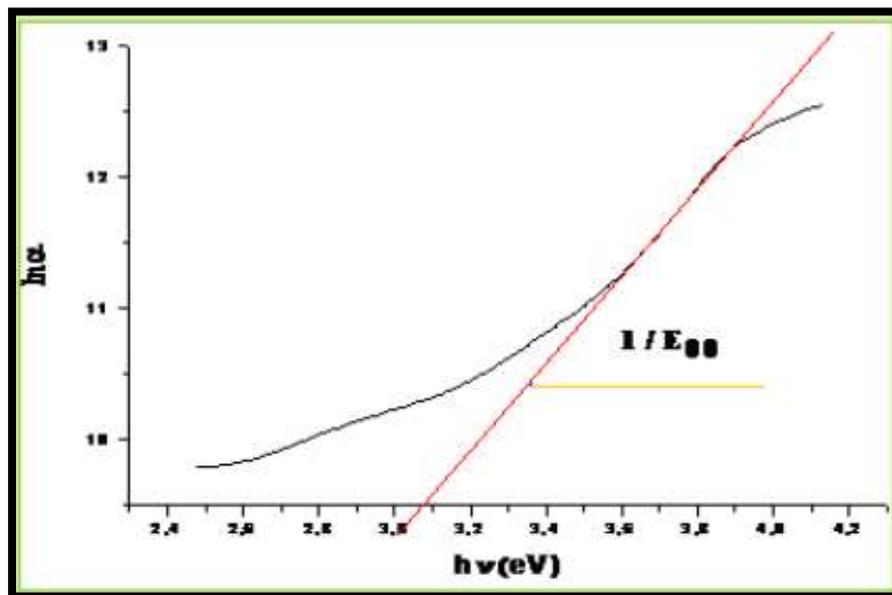
Cependant, certains auteurs ont obtenus des valeurs de *gap* supérieures correspondant à un décalage des fronts d'absorption vers le bleu [55]. Un effet de confinement quantique lié à la diminution progressive de la taille des particules pourrait être à l'origine de ce décalage du *gap* et, par là même, du front d'absorption correspondant.

### II.2.3.4. Détermination de l'énergie d'Urbach

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach ( $E_{00}$ ). D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [47]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \dots \dots \dots (II.13).$$

En traçant  $(\ln\alpha)$  en fonction de  $(hv)$ , on peut déterminer la valeur de  $(E_{00})$  comme il est indiqué sur la figure suivante :



Figure(II.17) : Variation de  $\ln\alpha$  en fonction de  $hv$  [47]

### II.2.3.5. Détermination de l'indice de réfraction

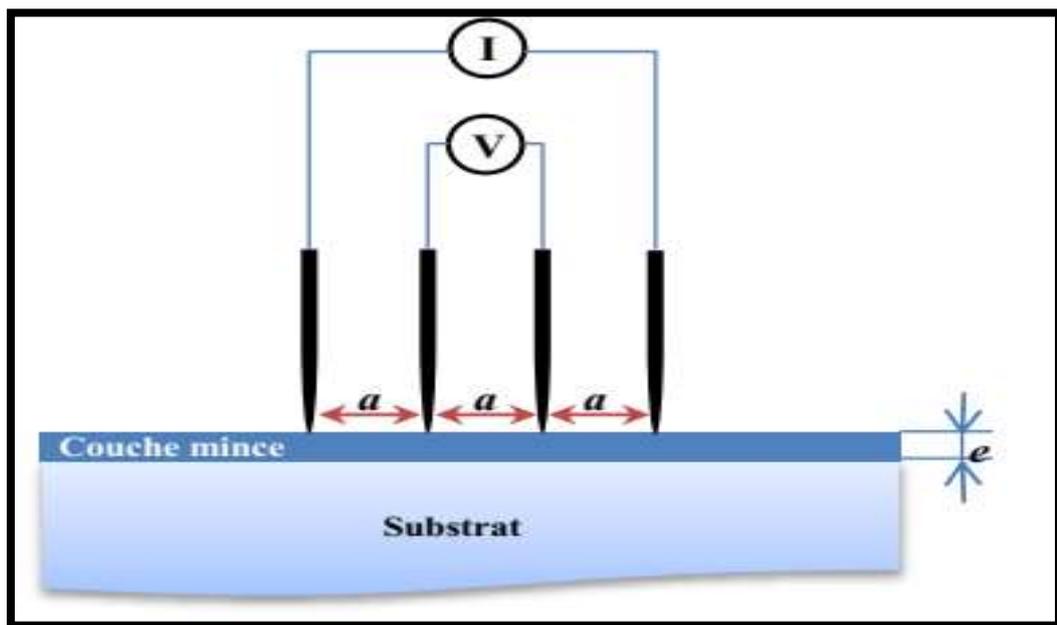
On peut aussi évaluer l'indice de réfraction, De nombreuses études suggèrent qu'il existe une corrélation directe entre l'indice de réfraction et de la bande d'énergie. L'indice de réfraction ( $n$ ) est calculé en utilisant le modèle d'Hervé-Vandamme. La relation Hervé-Vandamme est le suivant [56] :

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2 \dots\dots\dots (II.14)$$

Avec A et B des constantes ; A=13.6 eV, B=3.4 eV et  $E_g$  : la valeur expérimentale de la bande d'énergie.

**II.2.4. Caractérisation électrique**

La méthode des quatre pointes est une méthode simple et rapide qui mesure la résistivité des couches minces. Elle est basée sur l'utilisation de quatre pointes (sondes) équidistantes en contact direct avec la surface de l'échantillon, placées soit linéairement, soit sous forme d'un carré. Le principe de la mesure est simple, il suffit d'injecter un courant (I) aux deux pointes extrêmes et de mesurer la tension (V) au niveau des deux pointes internes (figure II.18).



*Figure (II.18) : Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes [56].*

Puis, en exploitant la loi d'Ohm, nous pouvons déterminer directement la résistance carrée pour ensuite déduire la valeur de la résistivité. La formule utilisée pour le calcul est la suivante [56] :

$$R_{sh}[\Omega] = C_f \frac{V}{I} \dots\dots\dots (II.15).$$

## Chapitre II      Elaboration et caractérisation des couches minces

---

$C_f$ : est un facteur qui traduit la dispersion des lignes de courant entre deux pointes, il dépend de la géométrie et les dimensions des matériaux.

Dans le cas général:  $C_f = 4.532$  si les quatre pointes sont alignées, et  $C_f \cong 9.06$  si les 4 pointes forment un carré [56].

Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne [56] :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{d} \dots \dots \dots (II.16).$$

où :  $\rho$  : la résistivité de la couche et  $d$  l'épaisseur.

Le rapport caractérisant la couche se note  $R_s$  et s'exprime en  $\Omega$ . A un coefficient  $K$  prêt,  $R_s$  est le rapport entre la tension  $U$  et le courant  $I$ . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient  $K$  vaut  $(\ln 2 / \pi)$ . D'après la relation (II.15), nous avons la formule (II.16) pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur :

$$\rho = \left[ \frac{\pi U}{\ln 2 I} \right] d = R_s d \dots \dots \dots (II.17).$$

Dans le dernier chapitre, nous exposerons et nous commenterons les résultats expérimentaux essentiels concernant l'étude de l'influence du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  élaborées par spray pneumatique, obtenues à l'aide de différentes caractérisations, qui sont : la technique de diffraction des rayons X(DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-VIS et la méthode de quatre points.

### III.1.Procédures expérimentales

#### III.1.1.Choix du substrat de dépôt

Le choix du substrat est lié à la nature de l'application recherchée, les propriétés des films dépendent beaucoup de l'état de la nature du substrat et de la préparation de sa surface. En effet le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface. Le choix du verre est à cause du bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [58], pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible ainsi qu'il s'adapte bien pour les mesures électrique.

✚ Le choix des substrats est dicté par:

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

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

**Les propriétés physiques :** les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde, il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués [51].

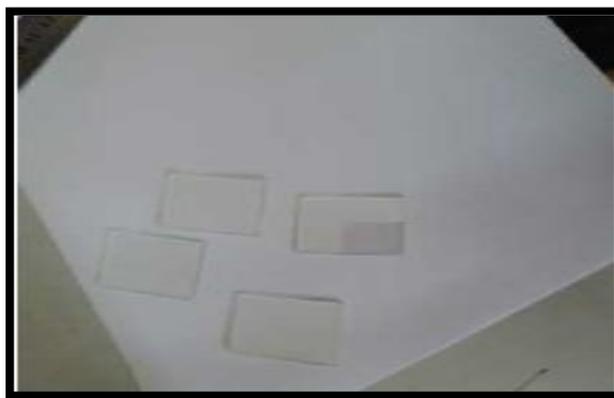


Figure III.1 : les substrats de verre.

### III.1.2. Nettoyage des substrats

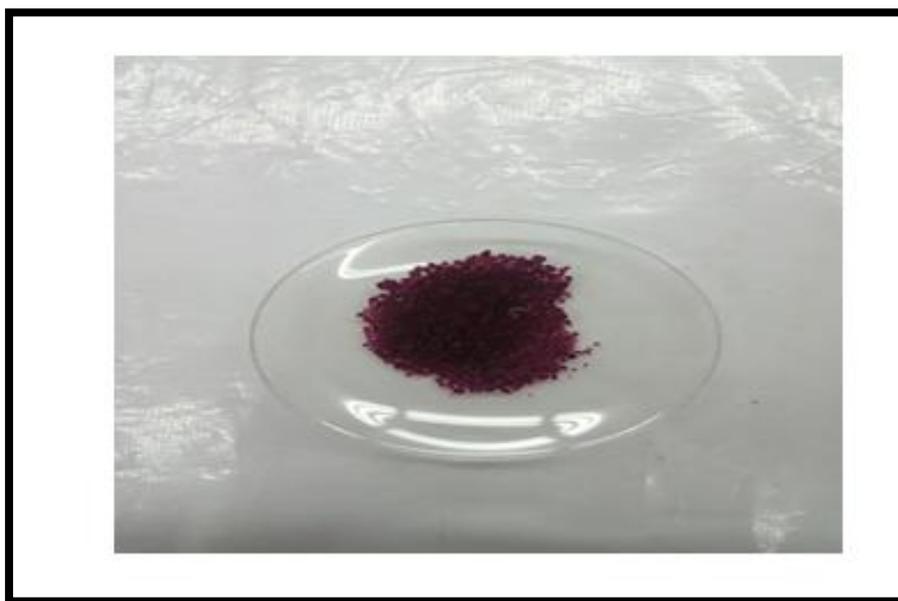
Cette étape est très importante avant l'opération de dépôt pour l'obtention des couches minces de bonne qualité car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées.

Les substrats de verre ont été nettoyés come suit :

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée (**5 min**) et puis à l'acétone (**5 min**).
- ✓ Rinçage à l'eau distillée (**5 min**) et puis à l'éthanol (**5 min**).
- ✓ Rinçage à l'eau distillée (**5 min**).
- ✓ Séchages des substrats.

### III.1.3. Préparation des solutions

Dans notre travail, nous avons utilisé le chlorure de Cobalt(II) hexa hydraté ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) c'est une source de cobalt qui est soluble dans l'eau distillée (dissolvant).



*Figure III.2 : Chlorure de Cobalt (II) Hexahydraté.*

Dans le Tableaux **III.1**, nous présentons les différentes propriétés physico-chimiques de la source d'oxyde de cobalt.

**Tableaux III.1 :** *Les propriétés physico-chimiques de la source d'oxyde de cobalt [59].*

<b>Nom systématique</b>	Chlorure de cobalt hexahydrate
<b>Formule moléculaire</b>	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
<b>Masse molaire</b>	237.93 g/mol
<b>Apparence</b>	rose cristal
<b>Densité</b>	1,924 g/cm <sup>3</sup> à 20 °C
<b>Solubilité dans l'eau</b>	43.6 g/100 ml (0 °C), 45 g/100 ml(7 °C) , 52.9 g/100 ml (20 °C),
<b>Point fondant</b>	86 °C
<b>Solubilité</b>	L'EAU ; ETHER ; ACETONE ; ALCOLE
<b>Pureté (%)</b>	98

#### III.1.4. Dépôt de la couche de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Le processus de dépôt de la couche d'oxyde de cobalt « Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> » passe par plusieurs étapes :

- Préparation des substrats.
- Placez le substrat au –dessus de la plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température.
- Le substrat acquiert progressivement la température de la résistance jusqu'à ce qu'il soit chauffé et atteigne la température requise pour le dépôt (pour éviter le choc thermique des substrats).
- Lorsque nous atteignons la température requise pour le processus de dépôt, on ouvre la vanne d'air du compresseur à une pression choisie sur la solution qui subit des agitations et remontée jusqu'au bec.



- Ajuster le temps de la minuterie (temps de dépôt = 2 ,4,6,8,10 min), pour commencer le dépôt.

- Lorsque le processus de sédimentation est terminé, nous arrêtons le temps et le système de travail.
- À la fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante.

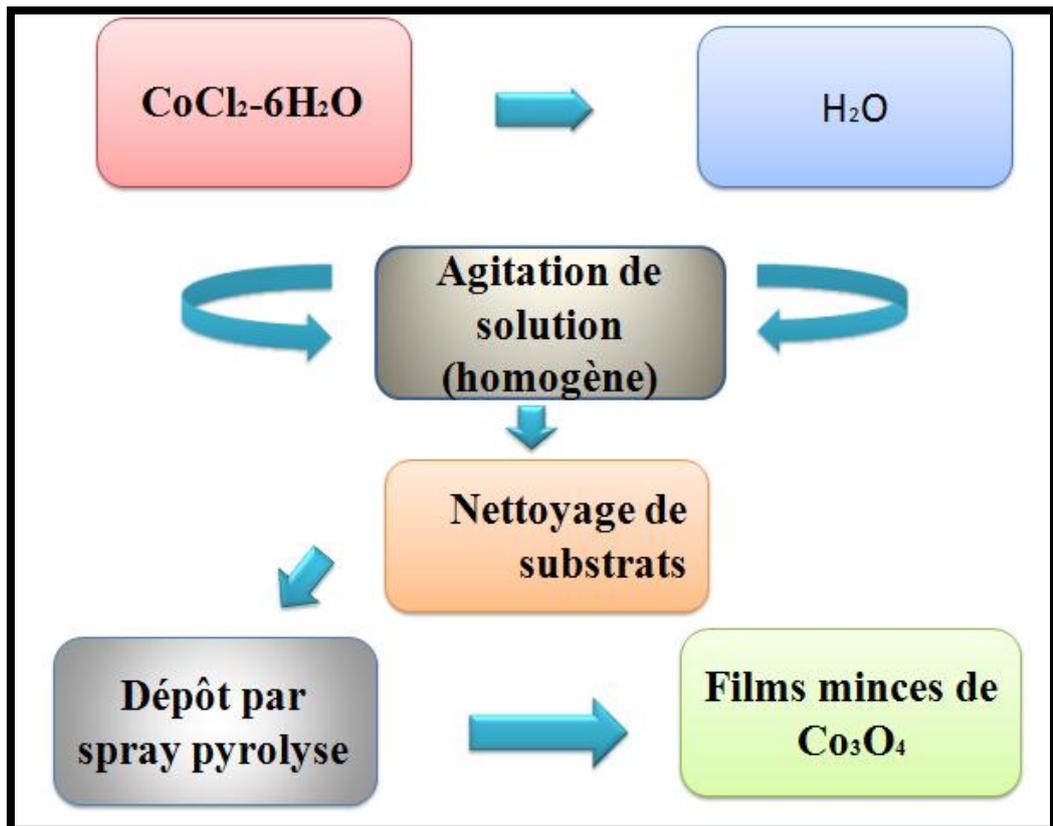


Figure III.3 : Représente les étapes de déposition des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

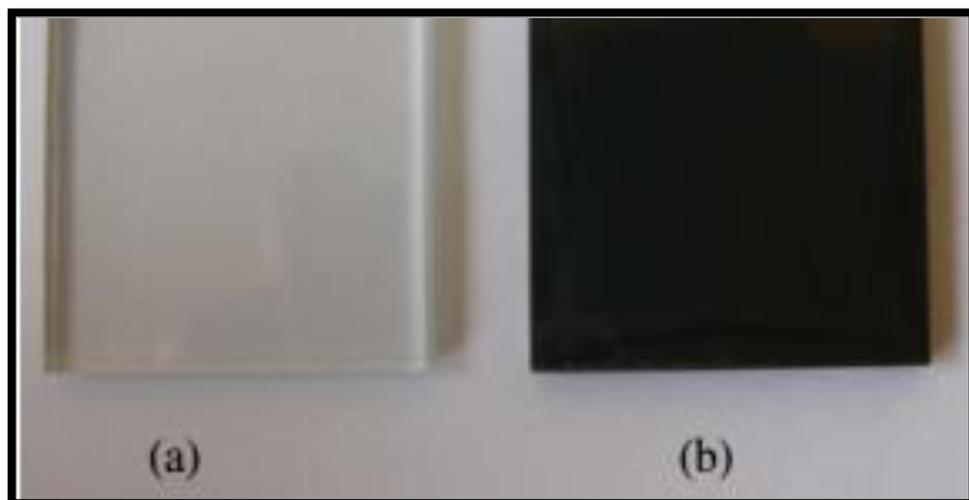


Figure III.4 : Représente un substrat (a : avant le dépôt, b : après le dépôt de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

### III.1.5. Conditions expérimentales :

Les conditions expérimentales d'élaboration des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont représentées sur le tableau suivant :

**Tableau III.2** : les conditions expérimentales.

La solution	CHLORURE DE COBALT (II) HEXAHYDRATE+ L'EAU DISTILLEE				
	2	4	6	8	10
Temps de dépôt (min)					
La molarité (mol/l)	<b>0.15</b>				
Température du substrat (°C)	<b>350</b>				
La Quantité de la solution (ml)	<b>100</b>				
Distance Bec-Substrat (cm)	<b>30</b>				
Pression (bar)	<b>1</b>				
Débit (ml/min)	<b>10</b>				

## III.2. Résultats expérimentaux

### III.2.1. L'adhérence des films:

Parmi les caractéristiques essentielles d'une couche mince étant son adhérence. Pour assurer l'adhérence de nos couches on a utilisé un teste de ruban adhésif, après le teste les couches reste adhérer avec le substrat.

### III.2.2. Mesure de l'épaisseur

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

$$d = \frac{m}{\rho \cdot S}$$

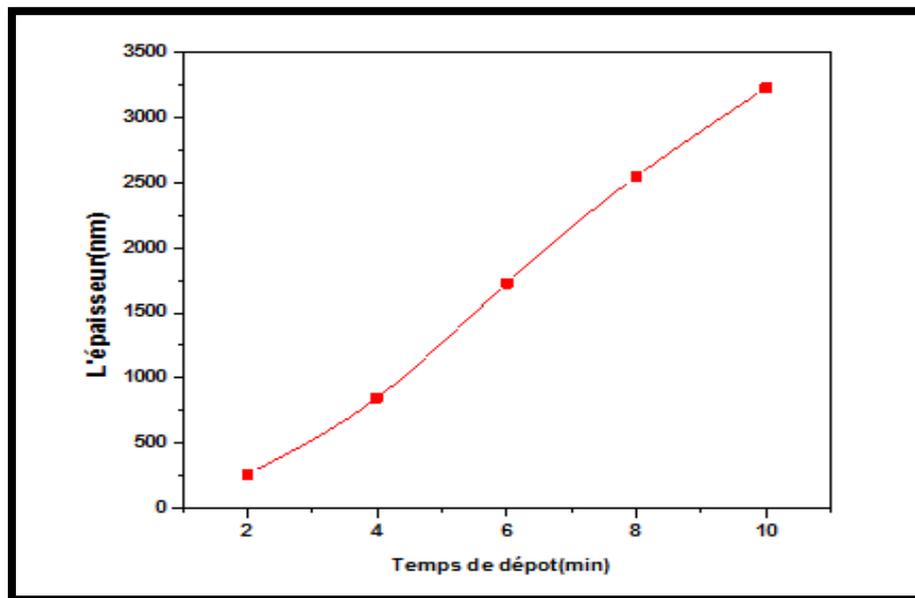
où,  $S$  : surface ,  $\rho$  : masse volumique de la couche mince étudiée et  $m$ : la masse de dépôt.

Les résultats de l'épaisseur de nos échantillons de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont regroupés dans le tableau III.3.

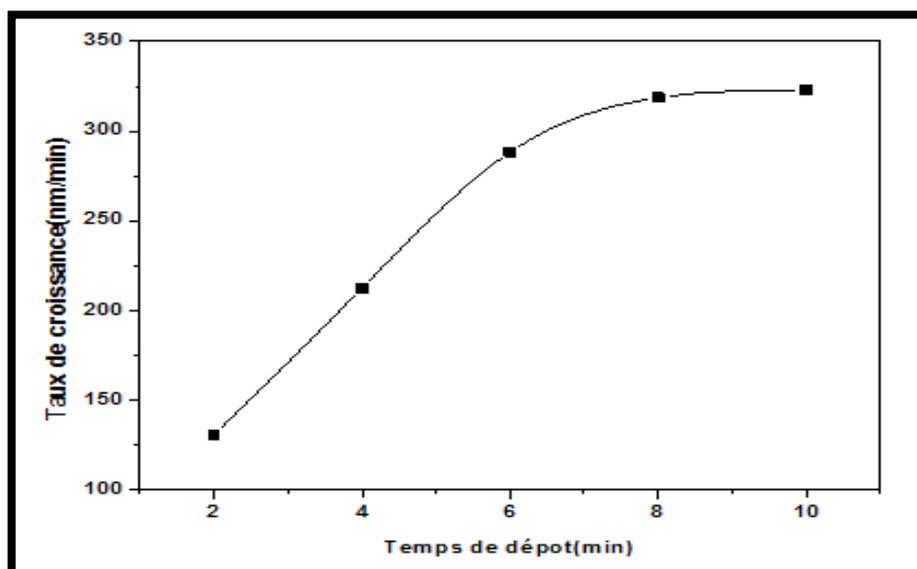
**Tableau III.3** : Evolution de l'épaisseur avec le temps de dépôt.

Temps de dépôt (min)	L'épaisseur (nm)	Taux de Croissance (nm/min)
2	261	130.5
4	850	212.5
6	1730	288.3333
8	2550	318.75
10	3230	323

La variation de l'épaisseur de nos échantillons de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est illustrée dans la figure **III.5**



**Figure III.5** : L'épaisseur de nos couches de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de temps de dépôts.



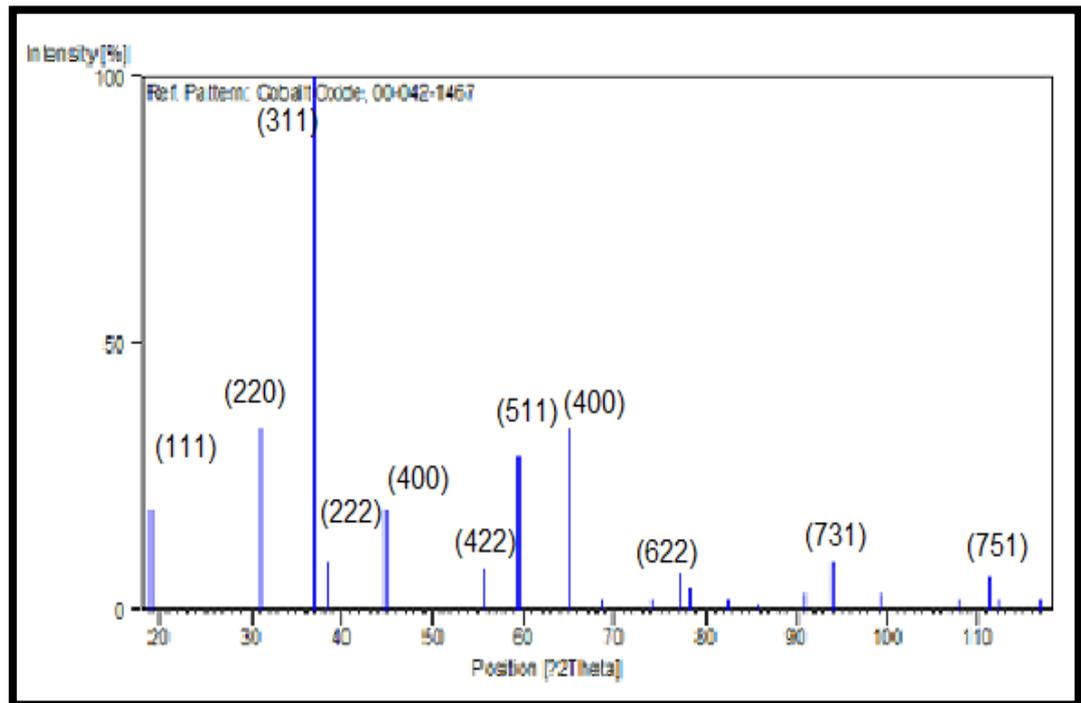
*Figure III.6 : Taux de croissance de nos couches de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de temps.*

D'après le tableau (III.3) et la figure (III.5), on peut remarquer que l'épaisseur augmente avec le temps de dépôts. Les informations générales du processus de croissance des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  peuvent être déduites de la variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt comme le montre la figure (III.5). La pente de la courbe de cette variation est liée au taux de croissance (vitesse de croissance) de ces films. Le temps de dépôt que nous avons utilisé pour élaborer nos échantillons varie de (2 ,4,6,8,10) minutes voir paragraphe ci-dessus.

D'après la figure (III.5) et (III.6), on peut observer que l'épaisseur et le taux de croissance augmentent avec le temps de dépôt. Cette augmentation est due probablement à l'influence du nombre des atomes (Co et O), et donc l'interaction électrostatique entre les particules de Co et  $\text{O}_2$  deviennent plus grandes ce qui augmente la probabilité de la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [46].

### III.2.3. Caractérisation structurale des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$

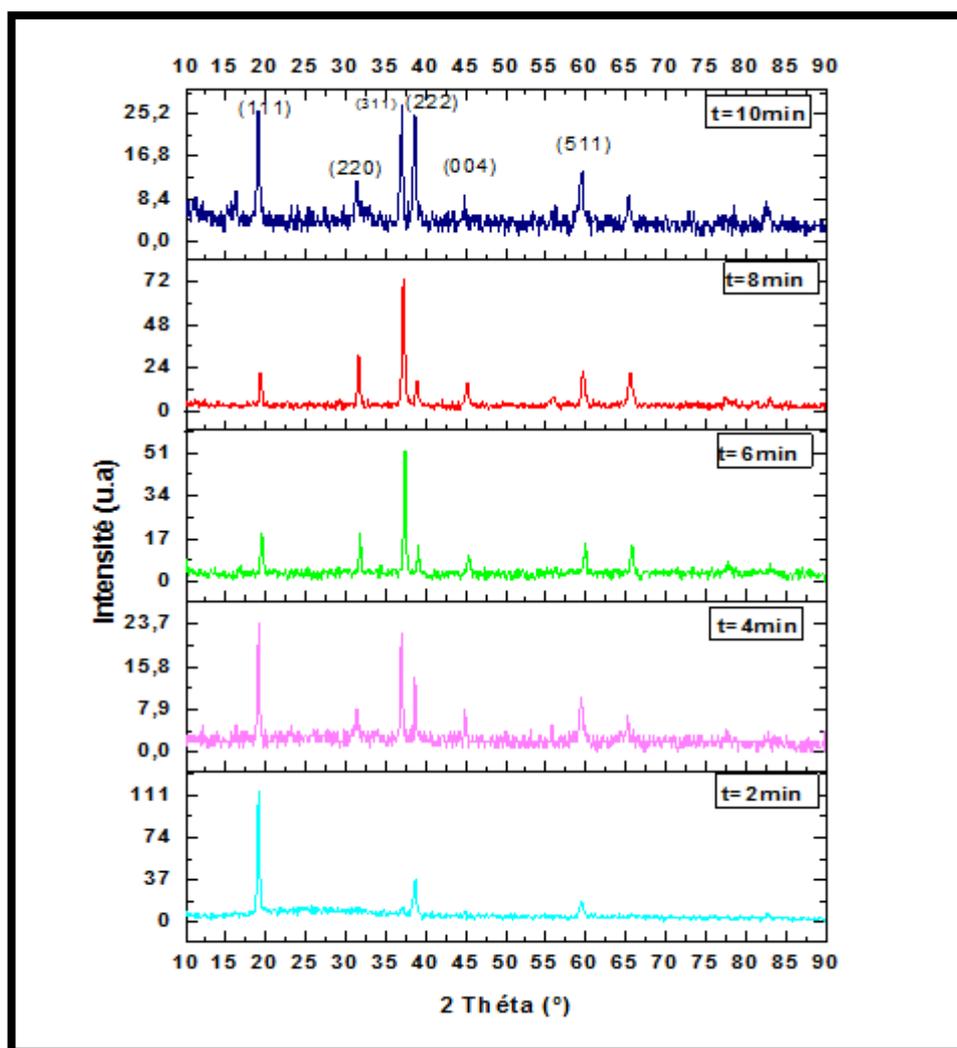
A l'aide de diffractométrie de rayons X, nous pouvons extraire les spectres pour différentes couches d'Oxyde de cobalt en fonction de temps de dépôts, et par comparaison de nos spectre de rayon X avec la fiche ASTM, N° : 42-1467 d'oxyde de cobalt qui est présentée dans la figure (III.7), on peut distinguer les pics de diffraction, les (hkl), ainsi que le type du réseau cristallin....Etc.



g

**Figure III.7** : Fiche ASTM (n° : 42-1467) de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

La figure (III.8) montre une série de diffractogrammes des rayons X des films de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> avec la variation du temps de dépôts.



**Figure III.8** : spectres de la diffraction des rayons X du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de temps de dépôts.

Après la comparaison entre les résultats obtenus (figure III.8) et la fiche ASTM de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Figure III.7), il est clair que tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure cubique de type spinelle direct. Dans l'ensemble des films, on observe plusieurs directions de croissance **(111)**, **(220)**, **(311)** et **(511)** avec différentes intensités. Mais aussi les pics les plus intense sont cèle relatif à l'orientation **(111)** et **(311)**, qui sont situés autour de l'angle **19.001°** et **36.853°**, ce qui est trouvé par d'autre auteurs [61]. Il est a noté aussi que le film déposé à 2 minutes a une intensité plus grande et est mieux défini, ce qui dénote une bonne cristallinité

D'autre part, avec l'augmentation du temps de dépôt de plus 4min, nous remarquons que l'orientation préférentiel change de **(111)** à **(311)**.

### III.2.3.1. Les paramètres de maille

Pour déterminer les distances inter réticulaire  $d_{hkl}$  on utilise la loi de Bragg (II.2).

Le type de réseau de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est cubique. Les pic les plus intenses sont situés à  $2\theta = 19.001^\circ$  et  $2\theta = 36.853^\circ$ , et les directions correspondantes sont  $[hkl] = [111]$  et  $[hkl] = [311]$  respectivement. Pour calculer le paramètre de maille  $a$ , on utilise cette relation :

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}} \dots\dots\dots (III.1)$$

Pour  $t=2 \text{ min}$  :

$$d = \frac{a}{\sqrt{(1^2+1^2+1^2)}} = 4.649 \leftrightarrow a=8.0533 \text{ \AA}$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{(3^2+1^2+1^2)}} = 2.425 \leftrightarrow a= 8,04527 \text{ \AA}$$

**Tableau III.4 :** les valeurs de paramètre de maille et la distance inter réticulaire pour différentes temps de dépôts.

Temps de Dépôt (min)	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{hkl}$ (111) ( $\text{\AA}$ )	Paramètre de Maille ( $\text{\AA}$ )	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{hkl}$ (311) ( $\text{\AA}$ )	Paramètre de Maille ( $\text{\AA}$ )
2	19.090	4.64958	8.0533	37.056	2.425	8.045
4	19.082	4.64958	8.0533	36.949	2.432	8.068
6	19.519	4.54808	7.8775	37.392	2.404	7.975
8	19.347	4.58869	7.9478	37.190	2.418	8.020
10	19.061	4.65519	8.0630	36.966	2.431	8.065

Nous avons comparé nos graphes avec les résultats des fiches ASTM (figure III.7) on a constaté qu'il y a une différence de positions des pics et des constantes de maille (comme il est indiqué dans le tableau III.4), entre ces deux là. Ceci est probablement dû à des contraintes déformant la maille ce qui a entraîné des modifications des paramètres de maille qui décalent plus ou moins la position des pics.

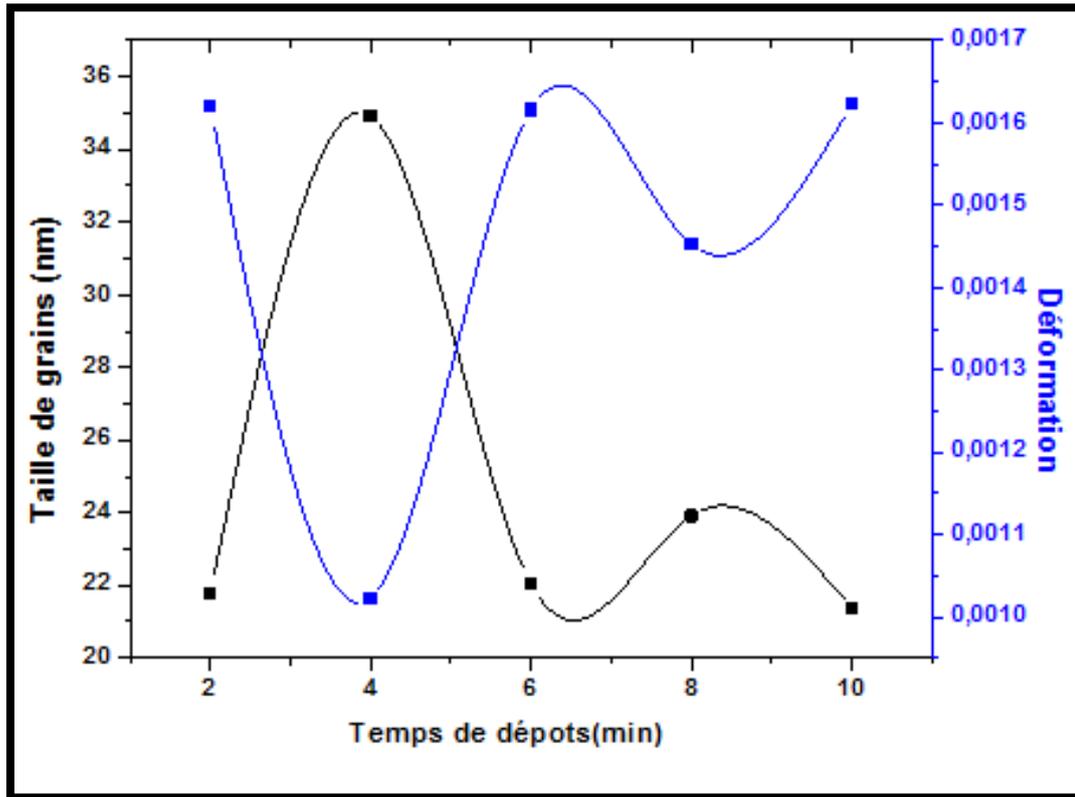
### III.2.3.2. Détermination de la taille des grains $D$ et la déformation $\epsilon$

Nous avons calculé la taille des cristallites par la relation (II.3) et la déformation par la relation (II.5) avec différents angles de diffraction dont ils possèdent une forte intensité.

**Tableau III.5:** valeurs de taille des grains et la déformation pour différentes temps de dépôts.

Temps de dépôts (min)	$2\theta(^{\circ})$	D (nm)	$\varepsilon(10^{-3})$
2	19.0901	21.7841	1.6214
4	19.0829	34.9307	1.0228
6	19.519	22.0482	1.6164
8	19.3477	23.9139	1.4527
10	19.061	21.3725	1.6236

Sur la figure (III.9) nous avons rapporté l'évolution de la taille de grain et la déformation en fonction de temps de dépôts calculé à partir de la moyenne des pics relatif au plan (111), (311), (222), notons que ces pics sont les plus intense pour les couches de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La variation de la taille des grains de nos films élaborés est entre une augmentation et une diminution avec l'augmentation de temps de dépôts. Comme on peut le voit, la taille des cristallites augmente jusqu'à la valeur 34.9307 nm pour les couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposées entre 2 à 4 min, dans cette région, la valeur de la déformation est diminué. La diminution de cette valeur lorsque le temps de dépôt croît montre l'augmentation de la taille de cristallite ce qui traduit à l'amélioration de la cristallinité et l'orientation des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . L'augmentation de la déformation avec la diminution de la taille de grain des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposé entre 4 et 6 min, indique la détérioration de la cristallinité des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La diminution de la taille des cristallites dans les couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est à l'origine de la croissance des déformations, car la réduction de leurs tailles engendre l'augmentation des joints de grains ce qui fait apparaitre des contraintes dans la couche mince, en remarque qu'elle représente le minimum des défaut, il y aura une diminution des contraintes qui est en relation proportionnel a celle des déformation, et ça dû par la diminution des joints des grains et l'inverse [59].

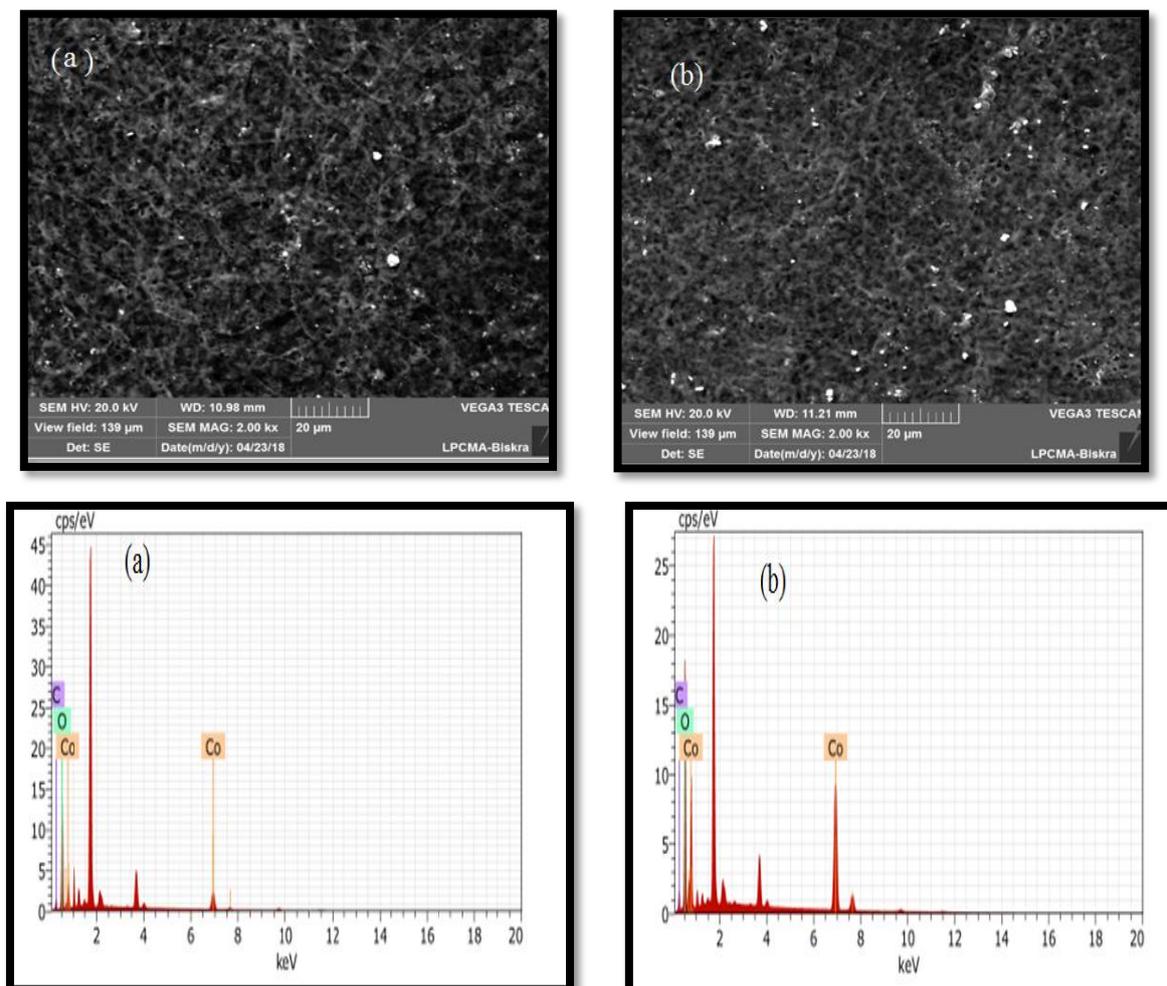


**Figure III.9 :** Taille des grains  $D$  et les déformations  $\epsilon$  en fonction du temps de dépôts pour les films de  $Co_3O_4$ .

### III.2.4.Caractérisation microstructurales :

#### III.2.4.1.Microscope électronique à balayage et l'EDX :

La figure III.10, présente des images MEB avec des spectres EDX des couches de  $Co_3O_4$  déposé à différents temps de dépôt. Comme on peut le voir, des pics associés aux éléments Co et O sont présents. Ces images MEB montrent que la surface des films élaborés sont uniforme couvrant l'ensemble du substrat du film sans défaut ni fissure.

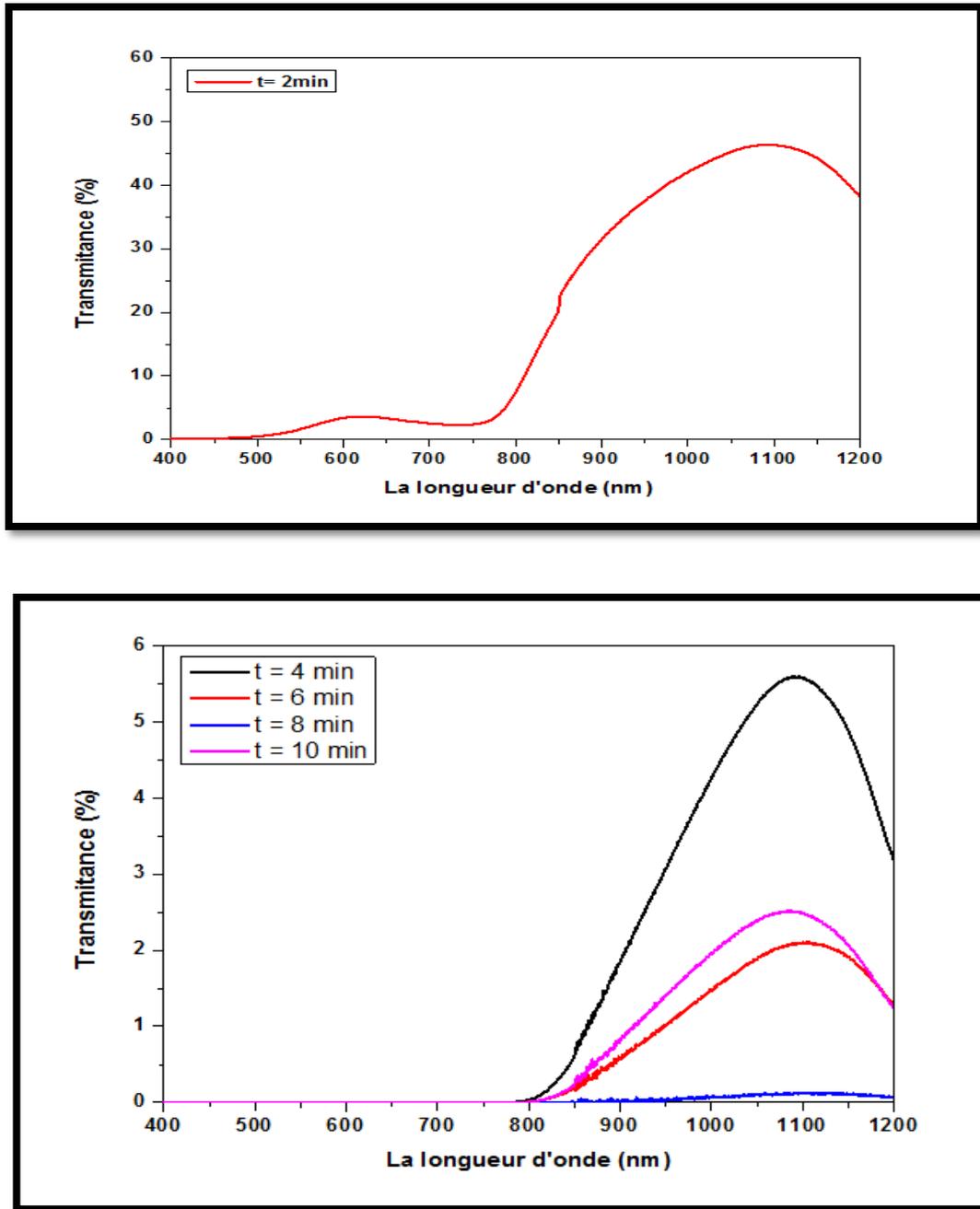


**Figure III.10** : image de MEB et EDS des couches d'oxydes de cobalt (a :2min),(b :4min) .

### III.2.4. Propriétés optique :

Les propriétés optiques des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type (JASCO V-770 LPCMA- Univ-Biskra) à double faisceau piloté par un ordinateur, travaillant dans la gamme UV-Visible de 250 à 2700 nm.

La figure **III.10** présente la variation de la transmission des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différents temps de dépôt (de 2 à 10 min). En effet, comme il a été détaillé dans (**Chapitre II**), l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique et l'énergie d'Urbach.



**Figure III.11 :** Spectres de transmission de  $Co_3O_4$  en fonction de la longueur d'onde.

La réduction de la transmittance des films déposées à  $350\text{ }^\circ\text{C}$  ( **fig. III.11** ) à des temps de dépôt de (2,4,6,8,10 min) ( **fig. III.5** ), est dû à l'augmentation de l'épaisseur. Ces effets sont conformes à la loi de Beer-Lambert qui relie la transmittance à l'épaisseur et la longueur d'onde par la relation suivante :

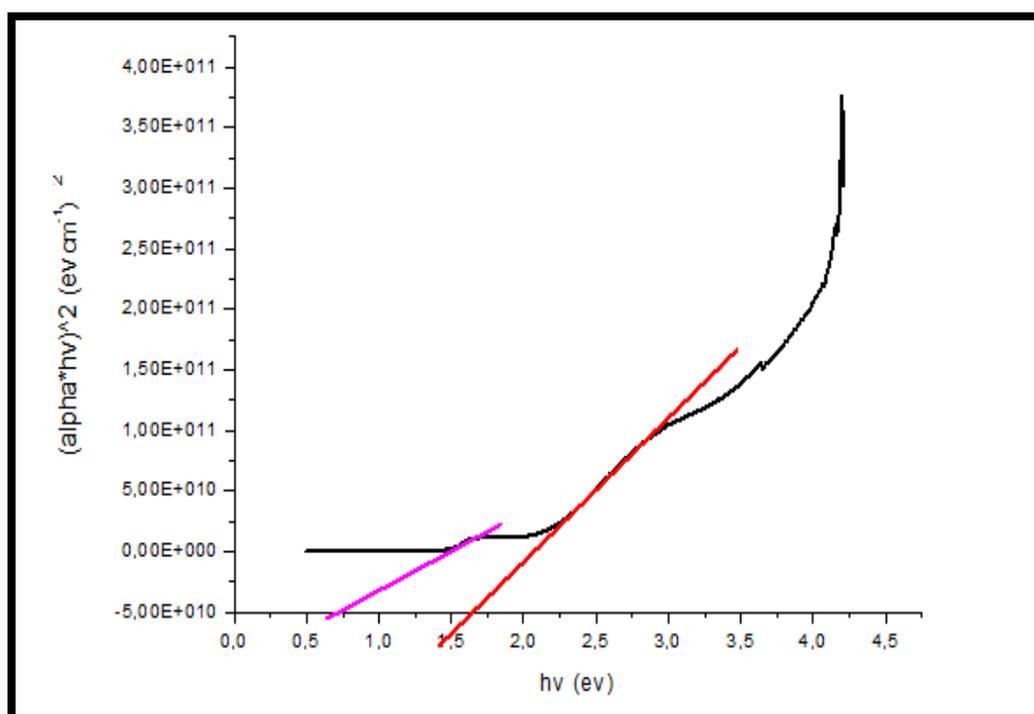
$$T \propto \exp[-\alpha(\lambda).d] \dots\dots\dots ( II.9 ) .$$

Donc cette diminution de la transmittance, observée lorsque le temps de dépôt augmente, est principalement due à l'influence de l'épaisseur qui augmente aussi avec le temps de déposition.

### III.2.4.1.L'énergie de gap et l'énergie d'Urbach

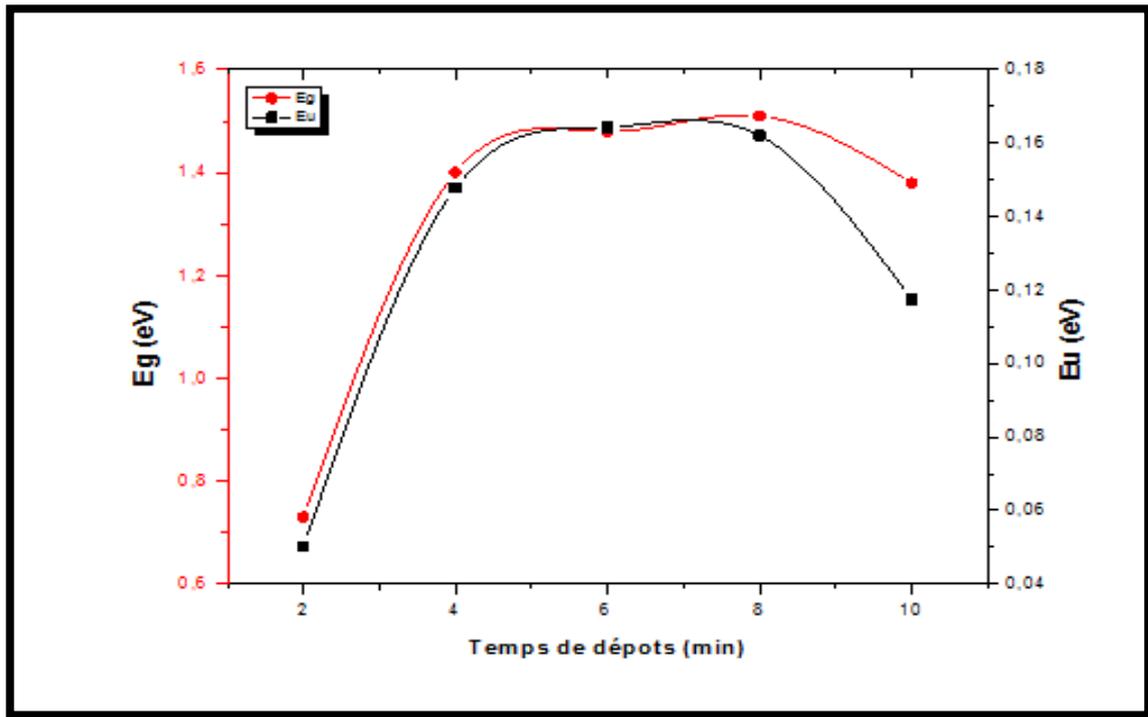
A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques  $E_g$  et le désordre  $E_{00}$  dans les films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Les calculs du coefficient d'absorption ont été faits dans la zone d'absorption ( $350 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$ ).

En utilisant la valeur de  $\alpha(\lambda)$  calculée dans cette zone, la valeur du gap optique  $E_g$  correspond aux transitions directes à été déduite a partir de la courbe de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ .



**Figure III.12 :** Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour la couche de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  élaborée à 2 min.

Sur la figure (III.13) nous avons présenté la variation du gap optique et l'énergie d'Urbach des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction du temps de dépôt.



*Figure III.13 : Présentation de la variation des deux grandeurs (gap optique et désordre) avec le temps de dépôt.*

On observe l'existence d'une variation proportionnelle entre le gap optique et l'énergie d'Urbach (figure III.13).

L'augmentation du gap optique des couches avec le temps de dépôt, cette augmentation est expliquée par l'effet « Burstein-Moss ». Les porteurs de charges induits en plus dans les couches remplissent les bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence. Donc l'augmentation du gap avec le temps est bien due à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge. On constate aussi que le désordre dans le gap optique augmente avec le temps de dépôt, cette augmentation est fort possible causée par l'augmentation avec l'épaisseur du nombre d'atomes de cobalt en position interstitielle [35].

### III.2.5. Propriétés électrique

A l'aide de la méthode quatre points, on peut mesurer la conductivité électrique de nos couches de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction du temps de dépôt.



Figure III.14 : Image de l'appareil de quatre points (Université Med Khider Biskra).

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (III.15) :

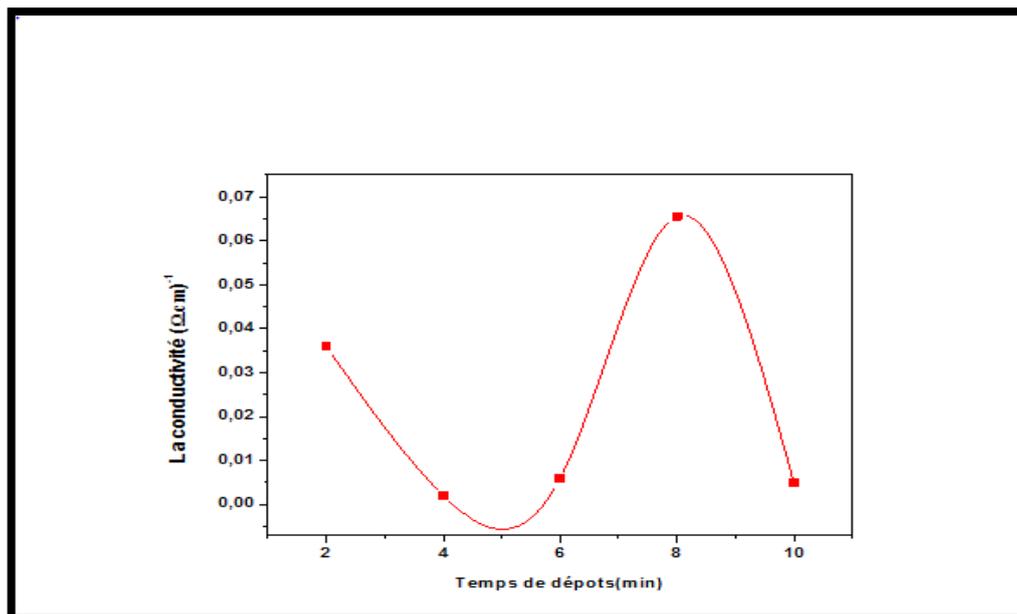
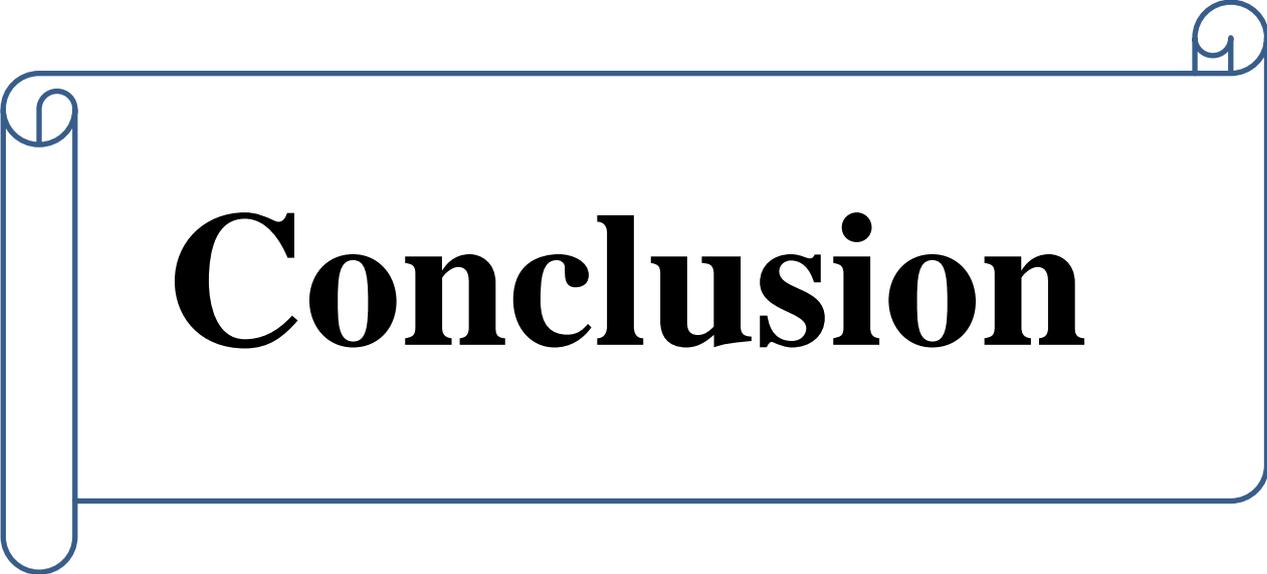


Figure III.15 : La variation de la conductivité électrique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction du temps de dépôts.

Cette courbe montre que la conductivité des échantillons diminue avec l'augmentation du temps de dépôt, la diminution de la conductivité peut être interprétée par la diminution du nombre des porteurs des charges (trous) et de la mobilité des porteurs [59]. D'autre part la diminution de la conductivité est due probablement à l'augmentation de la bande interdite ( $E_g$ ) et causée probablement par l'augmentation des particules du cobalt avec le temps de dépôt ce qui engendre une réduction des lacunes de ce dernier, qui sont responsables de la conduction par les trous dans l'oxyde de cobalt.



# Conclusion

# Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit a porté sur l'effet du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de l'oxyde de cobalt élaborées par spray pneumatique.

Dans le but d'étudier l'influence du temps de dépôts sur les propriétés structurales, microstructurales, optique et électriques des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , afin d'améliorer les propriétés optoélectronique de ces derniers, nous avons élaborées des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à différentes temps de dépôts ( $t=2\text{min}$  à  $10\text{ min}$ ) et une température de substrat fixée à  $350^\circ\text{C}$  et la molarité  $0.15\text{g/mol}$ .

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 microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude morphologique, la spectroscopie UV-Vis pour l'étude des propriétés optiques et on a examiné la résistivité par la méthode quatre points.

✓ L'étude structurale des films par DRX a montré que les échantillons de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont poly cristalline, avec une orientation préférentielle suivant le plan **(111)** et **(311)** qui correspond à la direction de la structure cubique de type spinelle du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

✓ D'autre part, l'analyse de ces derniers pics a montré que la taille des grains et les déformations varient dans l'intervalle [**21.37** à **34.93nm**] et [ **$1.02 \times 10^{-3}$**  à  **$1.62 \times 10^{-3}$** ] respectivement.

✓ L'étude microstructurale des films par MEB a montré la continuité des dépôts et l'homogénéité des particules et tailles de cristallites.

✓ La caractérisation optique montre que nos couches ont une faible transmission de l'ordre de **4%** dans la région visible et **56.58%** dans la région IR pour le dépôt de **2min**, et forte d'absorbance de l'ordre de **97%** à **100%** pour le reste des échantillons. A partir des mesures de transmission nous avons déduis le gap optique et le désordre des films. Les valeurs de  $E_g$  obtenues varie de **0.73 eV** à **1.38 eV**, et pour le désordre elles varient de **0.0503** à **0.1174 eV**.

✓ Les mesures électriques nous ont permis de déterminer la conductivité des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et l'effet des conditions d'élaborations, nous avons trouvé des valeurs de conductivité de **0.07233** à **0.00504 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>**.

Enfin et à partir des résultats obtenus lors des caractérisations menées on peut conclure que la couche déposée à une température de **350°C**, une molarité de **0.15 g/mol** et le temps de dépôts **8min**, 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.

# *Les références*

- [1] **J. L. G. Fierro**, "Metal oxides: chemistry and applications ",CRC press, 2005.
- [2] **K.F. Wadekar, K.R. Nemade and S.A.Waghuley\***,"Chemical synthesis of cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles using Co- precipitation method",*Research Journal of Chemical Sciences*, Vol. 7(1), 53-55, January (2017).
- [3] **Intissar djouda**, « Etude de propriétés structurales et magnétiques des couches minces ferromagnétiques à base de métaux de transition », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif1, 2012.
- [4] **Hannane Benelmadjat**, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2011.
- [5] **Mr. Hafri salim**, « Etude la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université d'oran, 2015.
- [6] **Noua bouhssira**, « Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés », Thèse de Doctorat, Université Constantine, 2013.
- [7] **Massinissa Tinouche**, « Elaboration et caractérisation de couches minces à base de cobalt », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif1, 2010.
- [8] **M. Gerloch et EC. Constable** ; "Transition metal chemistry, Edition VCH, Weinheim, Newyork, Tokyo, 211(2000).
- [9] **Aidi Amel**, « Etude thermodynamique de l'extraction des métaux de transition par la salicylidéneaniline », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2010.
- [10] **Mr. Fares Fenanir**, « Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules a effet thérapeutique contenant des ligands base de schiff », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abass de Sétif1, 2009.
- [11] **Manel Molina Ruiz**, « Growth and characterization of CoO ultra thin films », to apply for the degree of Materials Engineering , Université Autonomia de Barcelona Escola d'enginyeria, 2011.

- [12] **Houmed Mohamed Garad**, « L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique de la structure au magnétisme », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, 2012.
- [13] **Mushtaque Hussain**, « Synthesis, characterisation and applications of metal oxide nanostructures », Linköping Studies in Science and Technology Dissertations No. 1610.
- [14] **Sahnoune Derradji**, « Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  », Mémoire de Magister, université Mohamed Kheider Biskra, 2015.
- [15] **Guillaume 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  $\text{Cu}_2\text{O}$  », These de Doctorat, Université Toulouse III- Paul Sabatier, 2013.
- [16] **A. Louardi, T.Chtouki, A. Ramili, B. Elidrissi, H. Erguig**. International Journal of Applied Engineering , vol. 11, Number 2(2016)pp 1432-1435.
- [17] **M. Lamri, Zeggar**, « Cupric oxide thin films deposition for gas sensor application », Thèse de Doctorat, Université Frère Mentouri Constantine, 2016.
- [18] **Amina Bejaoui**, « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre(II) (CuO) optimisation et modilisation en vue de la détectin de gaz », Thèse de Doctorat, Université de Carthage INSAT , 2013.
- [19] **T. Seike and J. Nagai**, "Electrochromism of 3d transition metal oxides," *Solar energy materials*, vol. 22, pp. 107-117, 1991.
- [20] **T. Kaboyashi and M. Ando**, "Nano-size effects in chimical sensor materials,"*Electrochemistry*, vol. 69, pp. 872-875, 2001.
- [21] **Sana Hariech**, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CBD) », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2009.
- [22] **H. Amani Hamedani**, "Investigation of deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis for fabrication of solid oxide fuel cell cathode,"Doctorate, Georgia Institute of Technology, 2008.
- [23] **Boulmelh Salah**, « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse », Mémoire de Magister, Université de Frères Mentouri Constantine, 2015.

- [24] **M. Amara Saâd**, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2015.
- [25] **Elhelli Saliha**, « Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues avec la méthode sol-gel », Mémoire master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2014.
- [26] **Safa Besra et Soumia Afif**, « Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse », Mémoire Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2017.
- [27] **C. Mastail**, « Modélisation et simulation du dépôt des oxydes à forte permittivité par la technique du Monte-Carlo cinétique », Thèse de Doctorat, Université Toulouse III- Paul Sabatier, 2010.
- [28] **Fayssal Ynineb**, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [29] **A. Gana**, "l'effet de la pression sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse," Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2014.
- [30] **Kaïs Daoudi**, « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'étain obtenus par voie Sol-Gel Potentialité pour la réalisation d'electrodes sur silicium poreux », Université Claude Bernard - Lyon I, France, 2003.
- [31] **Othmane Mohamed**, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra, 2010.
- [32] **I. Gelard**, « Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO<sub>3</sub>-Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques », Thèse de Doctorat, l'Institut Polytechnique de Grenoble, France (2009)46.
- [33] **Adem**, « Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : perfectionnement du système de dépôt », Mémoire de Magister, Université d'Oum El-Bouaghi, 2007.
- [34] **Mr.A. Bouras**, « Caractérisation des matériaux organiques pour la réalisation des cellules solaires », Mémoire de Magister, Université Med Chérif Messadia-Soukahrmas, 2012.
- [35] **S. Rahmane**, « Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron », Thèse de Doctorat, Université Med Khider Biskra, 2008.
- [36] **Hafdallah Abdelkader**, « Etude du dopage es couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2007
- [37] **A. Derbali**, « L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO) », Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, 2011.

- [38] **Tabet Abdelaziz**, « Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray », Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, 2013.
- [39] **Melle Boussoum Ouiza**, « Etude de l'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule solaire au silicium », Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, 2011.
- [40] **L. Yang**, « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu », Thèse de Doctorat, Université Littoral Côte D'opale, 2012.
- [41] **Amel Djadai**, « L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, 2012.
- [42] **Derbal Sabrina**, « Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn », Mémoire de Magister, Université Ferhat ABBAS- Setif1, 2014.
- [43] **Mme Kherchaoui née Ghomrani Fatma-Zohra**, « Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO :Al et ZnO :Al /TiO<sub>2</sub> », Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012.
- [44] **Kouidri Nabila**, « Influence de la température du substrat sur les propriétés de SnO<sub>2</sub> déposée par spray pneumatique à partir de SnCl<sub>2</sub> », mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, 2015.
- [45] **Boubrik Nacer**, « Comparaison des effets antireflets du SnO<sub>2</sub> et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.
- [46] **Maache Mostafa**, « Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel », Thèse de Doctorat, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [47] **K. Kamli**, « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain », Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, 2013.
- [48] **P.S.Patil, R.K. Kwar, T.Seth, D.P.Amalnerkar, P.S. Chigare**, *Ceramics International* 29(2003) 725-734.
- [49] **Hafdallah Abdelkader**, « Dépôt et caractérisation des électrodes en couches minces transparentes et conductrices », Thèse de Doctorat, Université Des Frères Mentouri Constantine, 2016.
- [50] **Mohamed Amine BELKHIR**, « Élaboration et Caractérisation des couches minces d'oxyde de Vanadium déposées sur microbalance à cristal de Quartz (QCM) : application pour capteur de gaz toxique », Diplôme d'Ingenieur, École Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie ENSMM - Annaba, 2016.

- [51] **Chahmat Nadia**, « *Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles* », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2014.
- [52] **Attallah Mourad**, « *Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel* », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [53] **Baghriche Lilie**, « *Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique* », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2006.
- [54] S. A. Mahadic, M. S. Kavale, S. Mukherjee, and A. V. Rao, " Transparent superhydrophobic silica coatings on glass by sol-gel method, " *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 333-339, 2010.
- [55] **C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang**, "Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp.6263-6267, 2000.
- [56] **D.K. Schroeder**, "Semiconductor Material and Device Characterization," Wiley 1990.
- [57] **M. Thomson**, "The Modification of Thin Film Surface Structure via Low Temperature Atmospheric Pressure CVD Post Process Treatment," Magister, University of Salford Greater Manchester, 2005.
- [58] **R. Singh, K. Rajakarana, D. E. Brodie**, "Optimization of oxide semi-conductor Base semi-conductor solar cells ," *IEEE Transaction on electron devices*, vol. 27, pp.656-662(1980)
- [59] **S. Benramache**, « *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium* », Thèse de Doctorat, Université Med Khider Biskra, 2012.
- [60] **V.R.Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande**, *Applied Surface Science* 252(2006) 7487-7492.
- [61] **A. Bouhdjer**, " Study of thin Layers of Indium Oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Elaborated by Chemical Means," doctorat, Université Mohamed Khider- Biskra, 2016.

## Résumé

Dans ce travail expérimental nous avons élaboré des films minces d'oxydes de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à différentes temps de dépôt, par la technique spray pneumatique sur des substrats en verre, à partir de chlorure de cobalt hexahydraté dissous dans l'eau distillé. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de temps de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films, afin d'optimiser ce paramètre. Nous avons ensuite effectué des analyses sur les échantillons élaborés par différentes techniques de caractérisation tel que : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie UV-Visible et la méthode quatre points.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que les couches déposées ont une structure cubique de type spinelle avec une orientation préférentielle selon la direction (111), (311), ainsi, on a trouvé la taille des grains de nos couches dans l'intervalle 21.78 - 34.93 nm. Le microscope électronique à balayage a montré une morphologie de surface uniforme couvrant l'ensemble du substrat du film sans défaut ni fissure des couches déposées. Les mesures optiques ont montré que les couches déposées de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présente une forte absorbance dans la région visible avec une bande interdite de 0.73 eV à 1.38 eV. La conductivité maximale mesurée est  $0.072 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

**Mots –clés:** Couches minces, Spray pneumatique,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Temps de dépôt, propriétés.

## ملخص:

قمنا في هذا العمل التطبيقي بترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت على مساند زجاجية عند أزمنة مختلفة باستعمال طريقة الرش بالهواء المضغوط انطلاقاً من كلوروهيدرات الكوبالت المذابة في الماء المقطر. الهدف من هذا العمل التطبيقي هو دراسة تأثير الزمن على الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية لأكسيد الكوبالت وذلك لتحسينها و لدراسة هذه الخصائص قمنا باستعمال انعراج الأشعة السينية، الماسح الإلكتروني، المطيافية في المجال المرئي و فوق البنفسجي و تقنية اربع نقاط.

أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن الشرائح المحضرة هي لأكسيد الكوبالت المتعدد البلورات ببنية "سبينال" مع اتجاه مفضل (111) و(311)، كذلك وجدنا أن حجم الحبيبات يتراوح ما بين ( 21.78 - 34.93 نانومتر). أظهر المجهر الإلكتروني الماسح مورفولوجية منتظمة تغطي سطح الشريحة بالكامل بدون عيوب أو تشققات. بينت نتائج المطيافية أن الشرائح تمتاز بامتصاص عالي في المجال المرئي و طاقة النطاق ممنوع تتراوح ما بين 0.73 و 1.38 إلكترون فولط. الناقلية العظمى المقاسة هي  $0.072 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  أوم\*سم<sup>-1</sup>.

**الكلمات المفتاحية:** الشرائح الرقيقة، الرش بالهواء المضغوط، أكسيد الكوبالت، زمن الترسيب، الخصائص.