



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique
Spécialité Physique des Matériaux
Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
HEMEIR Wassila-KHAMOULI Achouak
Le : Jeudi 27 juin 2019

L'effet du taux de dopage par In sur les propriétés des couches minces d'oxyde de cobalt élaborées par spray pneumatique

Jury :

LAKEL Abdelghani	M.C.B	Université Med Khider- Biskra	Président
BENCHAREF Zahia	M.A.A	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
BELAHSEN Okba	M.C.A	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018/2019

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله والصلاة والسلام على رسول الله

نحمد الله ونشكره على كل نعمه وعلى توفيقه لنا في مشوارنا الدراسي

إلى من أروضتني الحب والحنان، إلى رمز المحبة وبلسم الشفاء " أمي الحبيبة "

إلى من كلت أمانه لي قدم لنا لحظة سعادة، ويمهد لنا درب العلم " أبي العزيز "

إلى القلوب الطاهرة البريئة " إخوتي "

إلى أساتذتنا الكرام: " بن شارف زهية "، " بلحسن محبة "، " العاقل عبد الغني "

وإلى كل من أثار عقولنا منذ بداية طريقنا لطلب العلم وكل من قدم لنا النصيحة

إلى كل الأهل والأصدقاء

أشواق _ وسيلة

SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique sur les couches minces	
I.1.Introduction :	2
I.2.Définition d'une couche mince :.....	2
I.3.Mécanismes de formation et la croissance de la couches minces :.....	2
I.3.1.Nucléation.....	2
I.3.2.La Coalescence.....	2
I.3.3.Croissance.....	3
I.4.Classification des modes de croissance pour couches minces :.....	4
I.5.Les étapes pour déposer une couche mince :.....	5
I.6.Propriétés des couches minces :.....	7
I.7.Applications de couches minces :.....	7
I.8.Le Cobalt :	8
I.8.1.Structure du cobalt :.....	8
I.8.2.Utilisation :.....	8
I.8.3.oxyde de Cobalt :.....	9
I.8.3.1.Oxyde de Cobalt type CoO :.....	9
I.8.3.2.Oxyde de Cobalt type Co ₂ O ₃ :.....	10
I.8.3.3.Oxyde de Cobalt type Co ₃ O ₄ :.....	10
I.8.4.Structure cristalline :.....	10
I.8.5.Magnétisme et conduction électrique :.....	10
I.8.6.Propriétés optoélectroniques :.....	11
I.8.7.Application d'oxyde de cobalt Co ₃ O ₄ :.....	12
I.9.Dopage en semi-conducteur :.....	12
I.10.Techniques de dépôt des couches minces :.....	14

I.10.1. méthodes physiques:.....	15
I.10.1.1- Dépôts physiques en phase vapeur (PVD):.....	15
I.10.1.2. L'ablation laser:.....	16
I. 10.1.3. La pulvérisation cathodique:.....	16
I.10.1.4. Dépôt par évaporation:.....	17
I.10. 2. méthodes Chimiques:.....	17
I.10. 2. 1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD):.....	18
I.10. 2. 2. méthode d' électrodéposition :.....	18
I.10. 2. 3. Sol gel :	18
I.10. 2. 4. dépôts par spray pyrolyse:.....	19
A . principe général du spray :.....	21
A.1. Solutions de départ (source) :.....	21
A.2. Génération des gouttelettes (transport) :.....	21
A.3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :.....	22
ChapitreII: Elaboration des couches minces et techniques de caractérisation	
II.1.montage expérimentale utilisé:.....	23
II.2.procédure expérimentale :.....	23
II.2.1.choix des substrats :.....	23
II.2.2.Nettoyage des substrats :.....	24
II.2.3.Préparation des solutions :.....	25
II.2.4.Procédure de dépôt des couches minces de Co_3O_4 :	27
II.2.5.condition expérimental :.....	28
II.3.Techniques de caractérisation des couches minces :.....	28
II.3.1.Caractérisation structurelles :.....	28
II.3.1.1.diffraction de rayon X(DRX) :.....	29
II.3.1.2.Détermination des paramètres cristallins :	29
II.3.1.3.Détermination de la taille moyenne des cristallites :.....	29
II.3.1.4.Détermination de la déformation :.....	30
II.3.2.Caractérisation optique :.....	30
II.3.2.1.la spectroscopie UV-Visible :.....	30
II.3.3.Caractérisation électrique :.....	34

II.3.3.1.détermination de la résistivité électrique :.....	34
--	----

Chapitre III: Résultats et discussions

III. Résultats et discussions:.....	36
III .1. Caractérisation structurale :.....	36
III .1.1. Détermination de la taille des grains (D) :	39
III .1. 2. La déformation (ϵ) :.....	40
III .1.3. La variation de paramètre de la maille (a) :.....	41
III.2 . Caractérisation optique :.....	42
III.2.1. L'énergie de gap (E_g) :.....	42
III.2.2. Le désordre (énergie d'Urbach) :.....	44
III.2.3. Transmittance :.....	47
III.3. Caractérisation électrique :.....	47

Liste de figure

Chapitre I

Figure	Titre	Page
I.1	Les étapes ultérieures de la croissance	3
I.2	Les différentes étapes de croissance d'une couche mince	4
I.3	Les modèles de croissance	4
I.4	Diagramme des étapes du procédé de déposition de couches minces	5
I.5	Système hcp à gauche, Système cfc à droite	8
I.6	Cellule de CoO, où les atomes O et Co sont cubique face centré (fcc)	9
I.7	Absorbance de Co_3O_4 sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infra-rouge	12
I.8	Dopage du silicium par du Phosphore (N) et du Bore (P)	13
I.9	représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p	14
I.10	Techniques de dépôt de couches minces	15
I.11	Principe du dépôt de couches minces par ablation laser	16
I.12	Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	17
I.13	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique	17
I.14	Méthode électrodéposition	18
I.15	Le dispositif complet de déposition de couche mince par la technique de Spray ultrasonique de l'université Mohamed Khaider-Biskra	20
I.16	Pulvérisation pneumatique	20

Chapitre II

Figure	Titre	Page
II.1	Montage expérimentale du système de spray pneumatique	23
II.2	les substrats des verres	24
II.3	les moyens utilisés pour la préparation des couches minces	25
II.4	la source de cobalt	26
II.5	1er étape de préparation de la solution	26
II.6	Représente les étapes déposition des couches minces par la méthode	28

	de spray pneumatique	
II.7	Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X	30
II.8	Représentation schématique du spectromètre UV-Visible	31
II.9	Image de la spectroscopie (UV-VIS) de l'université de Biskra	31
II.10	Détermination de gap d'énergie	33
II.11	Détermination d'énergie d'Urbach de la courbe	34
II.12	méthode des quatre points	35

Chapitre III

Figure	Titre	Page
III.1	Fiche ASTM de Co_3O_4	37
III.2	Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de cobalt pour différents pourcentages d'indium	38
III.3	la variation de la taille de grain de la couche mince de l'oxyde de cobalt en fonction des pourcentages d'indium	40
III.4	la taille de grains D et les déformations ε en fonction les pourcentages du dopage du Indium	41
III.5	la variation du paramètre de maille en fonction les pourcentages du dopage du indium	42
III.6	Variation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour déterminer le gap d'énergie des couches minces d'oxyde de cobalt	43
III.7	Les variations de l'énergie de gap en fonction du pourcentage d'Indium (%)	44
III.8	la variation du désordre en fonction de pourcentage d' Indium (%)	45
III.9	(a) : La relation entre E_{g1} et E_{u1} est variable en fonction de concentration du dopant In (%). (b) : La relation entre E_{g2} et E_{u2} est variable en fonction de concentration du dopant In (%)	46
III.10	Spectres de transmission optique d'oxyde de cobalt en fonction de la longueur d'onde.	47
III.11	La variation de la conductivité électrique d'oxyde de cobalt en fonction les pourcentages du dopage du Indium	48

Liste des tableau

Tableau	Titre	Page
I.1	les propriétés structurales de Cobalt.	8
I.2	Données cristallographiques de Co_3O_4 à température ambiante.	10
II.1	Les différentes propriétés physico-chimiques de la source d'oxyde de Cobalt	27
III.1	Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour de la taille des grains(D).	39
III.2	Variation des déformations des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage d'Indium.	40
III.3	Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour Les paramètres de maille (a).	41
III.4	Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie de gap.	44
III.5	Variation du désordre (E_u) en fonction du pourcentage d'Indium.	45
III.6	les résultats électriques.	47

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides: TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique

. Nous concentrons dans ce recherche sur les films minces d'oxyde de cobalt en raison de leurs bonnes propriétés structurales, optiques et électriques

En raison du développement scientifique, les méthodes de préparation des couches minces ont été développées et deviennent très précises pour déterminer l'épaisseur et l'homogénéité des couches minces. Ses méthodes étaient nombreuses et chaque méthode avait ses caractéristiques et ses avantages pour atteindre l'objectif pour lequel elle avait été utilisée, y compris la méthode de pulvérisation appliquée dans cette étude, des couches minces d'oxyde de cobalt déposé par différents pourcentages d'indium afin d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches minces. Ceux-ci, on peut se demander: quel est l'effet de différents pourcentages d'indium sur des couches minces d'oxyde de cobalt.

La réponse à ce travail que nous avons divisé en trois chapitres est:

CHAPITRE I a été intitulé « Etude bibliographique sur les couches minces » nous avons alloué au général autour des membranes minces et nous avons parlé brièvement de l'oxyde de cobalt et de ses applications et les méthodes de dépôt de fines membranes.

Chapitre II intitulé « Préparation des couches minces et méthodes de caractérisation ».

Chapitre III « des constatations et la discussion » dans laquelle nous avons obtenu les résultats et analysé et discuté.

Nous avons fait cela dans un recueil résumant nos conclusions les plus importantes, et nous avons formulé quelques suggestions pour de nouvelles recherches à ce sujet.

Chapitre I:

*Etude Bibliographique sur
les couches minces*

I.1. Introduction :

Le premier chapitre comprend un aperçu sur les couches minces, et consacre la plus grande partie à types d'oxyde de cobalt, et propriétés structurales, physiques, chimiques, électriques, optique et les applications.

I.2. Définition d'une couche mince:

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé « substrat ». Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue mécanique), par exemple :

- conductivité électrique : métallisation de la surface, par exemple ; pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.

- optique : tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement [1].

I.3 Mécanismes de formation et la croissance de la couches minces :

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de Nucléation de Coalescence et de croissance[2].

I.3.1. Nucléation :

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composant 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 nuclei, 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. On dit que le seuil de nucléation a été franchi cette première étape est la nucléatio [2].

I.3.2. La Coalescence:

Les clusters ou îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite la saturation. Cette densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation,

d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire [3].

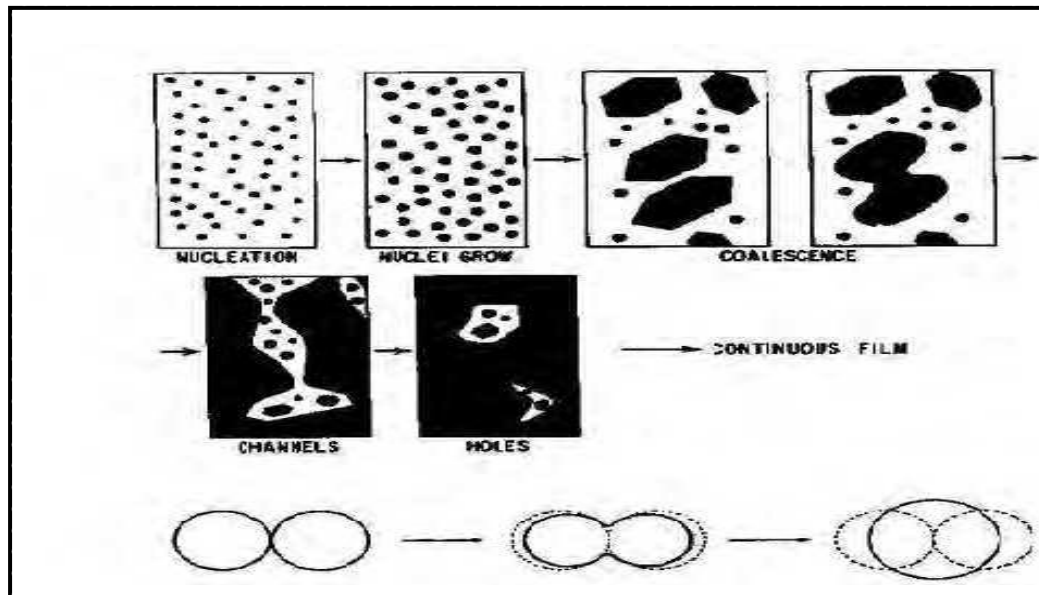


Figure (I.1): Les étapes ultérieures de la croissance [2].

I.3.3. 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 de la surface 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 [2].

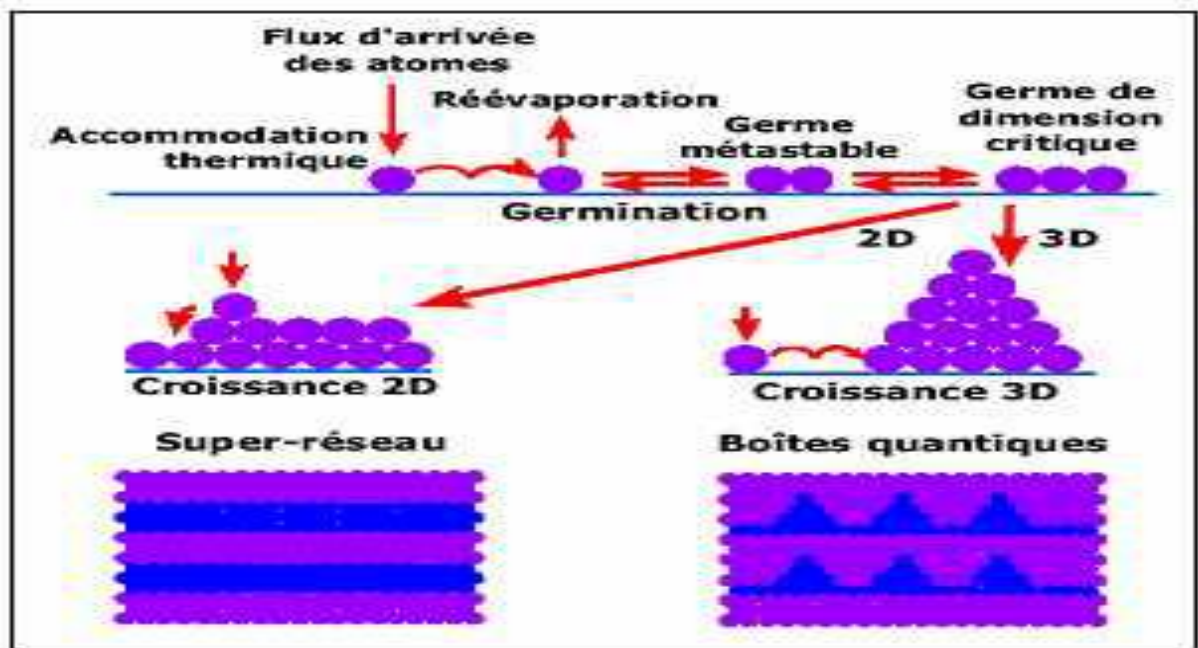


Figure (I.2) : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince [2].

I.4. Classification des modes de croissance pour couches minces:

Les modèles de croissance ont été classés par Ernest Muir en 1958 en trois sections, comme le montre la figure(I.3).

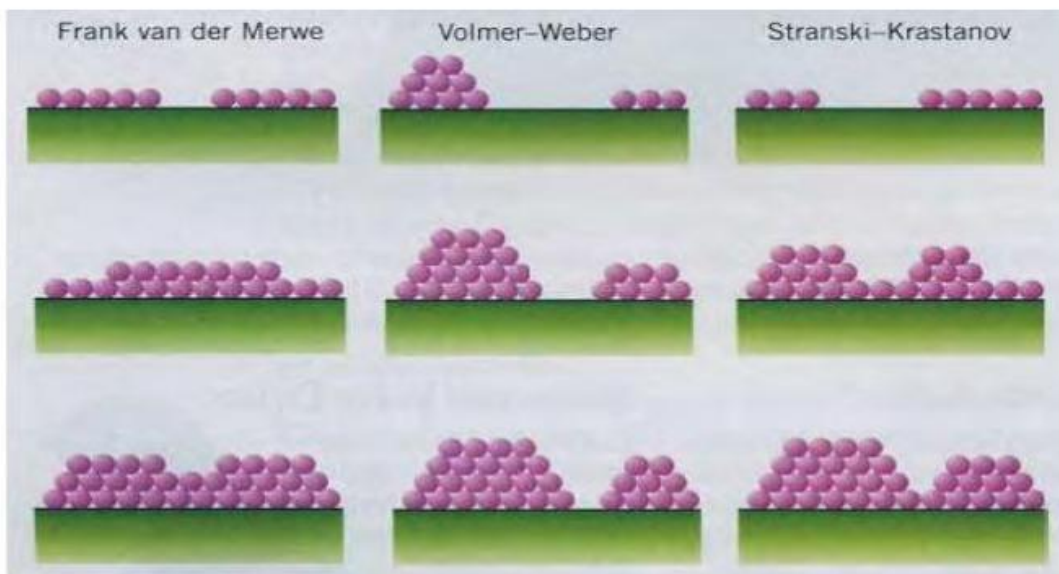


figure I.3: Les modèles de croissance [4].

la croissance en couches minces (**mode Frank-Vander Merw**) Se produit lorsque l'énergie de la liaison entre les atomes placés est inférieure ou égale à l'énergie entre la couche

mince et le substrat. Les premiers atomes qui atteignent la surface du substrat se condensent et forment une monocouche qui couvre toute la surface, puis la plaque de croissance [4].

la croissance en îlots (**mode Volmer-Weber**) Dans ce schéma de croissance, de petits noyaux se forment à la surface du substrat, puis grossissent pour former les carottes, puis se combinent pour former une couche continue. Ce type de croissance est généralement préféré, car les atomes qui forment la couche sont fortement collés avec un substrat tel que la croissance d'une couche de métal sur un substrat diélectrique [4].

la Croissance mixte (**mode Stranski-Krastanov**) Il s'agit d'une combinaison de la première, de la première croissance en deux dimensions de la formation de la première couche ou des couches, mais comme l'énergie de l'interaction entre les atomes situés à la surface et le substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation de carottes.

En réalité, la couche mince se situe dans l'approximation de toutes les conditions pratiques nécessaires à la croissance de la couche, qui est constituée d'îlots, puis de la surface continue. Uniquement dans le cas des conditions particulières du placement (température du substrat, nature et type d'énergie reçue, nature chimique du substrat, La topographie des îles est distribuée de manière aléatoire, ce qui signifie que lorsque les îles s'accumulent au cours du processus de croissance, les limites des granules, les défauts et les différences seront incluses dans la couche en raison des différences de directions géométrique et cristalline.

I.5. Les étapes pour déposer une couche mince :

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure(I.4)

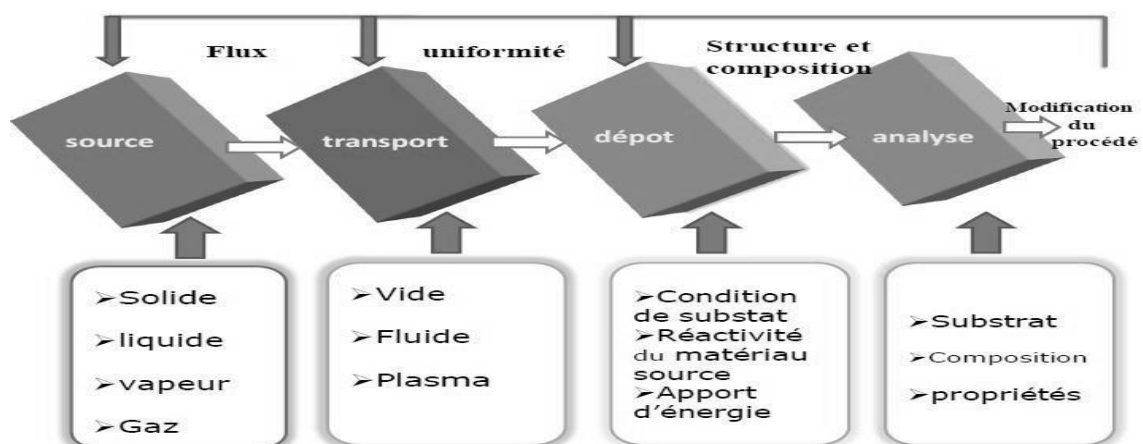


Figure .I .4:Diagramme des étapes du procédé de déposition de couches minces [5]

a) La source

Qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD " physical vapor deposition ". La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD " Chemical vapor deposition " [5][6].

b) Le transport : Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz ". Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie de la réaction, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents. Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique " chemical beam epitaxy", quant elle, opère dans un vide. Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide [5],[6].

c) Le dépôt :

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le

comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs" [5],[6].

d) L'analyse : La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [13].

I. 6. Propriétés des couches minces :

Une couche dite mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible (de quelques dizaines nanomètres à quelques micromètres). Cela explique un rôle essentiel des interactions surfacique dans l'établissement des propriétés physique de ces objets .d'ailleurs c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physique des couche mince différent de manière significative de celles des corps massique. [5]

I. 7. Applications de couches minces:

Les couches minces sont introduites dans les applications technologiques modernes telles que:

- Industrie des cellules solaires.
- Dans les domaines des satellites
- Détecteurs de radiations électromagnétiques.
- Dans les lasers à semi-conducteurs.
- Utilisé comme redresseur, redresseur et résistance dans les circuits électriques.
- En plus de son utilisation dans les circuits d'ouverture, de fermeture et de mémoire, en tant que filtres hautement efficaces pour d'autres utilisations étendues, et dans les applications optiques.[7]

I. 8 . LE COBALT:

I.8.1.Structure du cobalt

Le cobalt est un élément chimique, de symbole **Co**, de numéro atomique **27** et de masse atomique **59**.

La production mondiale de cobalt en 2006 était de 55 000 tonnes. La chimie du cobalt en solution aqueuse et la formation de complexes est particulièrement riche.

Le Cobalt peut cristalliser en une structure hexagonale compacte ou en cubique à face centré .[8]

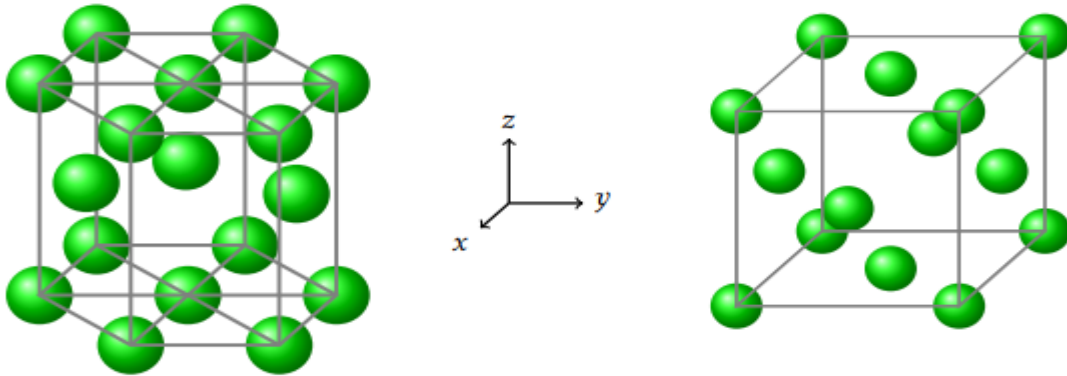


Figure .I.5 : Système hcp à gauche, Système fcc à droite . [8]

On peut résumer les propriétés structurales de ces matériaux par le tableau I.1.[2]

Élément	Structure	a (Å)	c (Å)	c/a
Cobalt	fcc	3.55	~	~
	Hcp	2.51	4.07	1.62

I.8.2 Utilisation:

Dans les alliages, tels que :

- Les superalliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz.
- Les alliages résistants à la corrosion
- Les carbures
- Les aciers rapides (pour la réalisation des outils de coupe)
- Alliage prothèse dentaire (couronne par exemple)
- Les aimants et médias d'enregistrement magnétique
- Comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière
- Comme agent séchant dans les peintures et les encres
- Comme additif alimentaire pour les animaux d'élevage, principalement les ruminants (bovins, ovins et caprins) et les lapins, pour permettre la production par leur flore digestive de vitamine B12.

➤ Comme matière première pour la production par fermentation bactérienne de vitamine B12 destinée à servir d'additif alimentaire pour animaux d'élevage ou pour l'alimentation humaine .[9]

I.8.3 Oxyde de Cobalt

L'oxyde de Co peut exister sous trois forme : CoO (II), Co₂O₃ (II) et Co₃O₄ (II, III) [10] .

I.8.3.1 Oxyde de Cobalt type CoO :

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 CoO Sa structure cristallographique est de type fcc (structure type NaCl) et se présente comme une interpénétration de réseaux de Co⁺² et O⁻². Le paramètre de maille de cette structure de CoO est de 4.260 Å . Chaque ion Co⁺² est situé dans une position **octaédrique** entourées par six ions O⁻² et vice versa Les intégrales de saut entre les orbitales Co 3d et 2p d'O sont grandes, mais la faible consommation d'énergie des orbitales d'oxygène signifie qu'il y a peu d'hybridation entre les orbitales Co et O [10] .

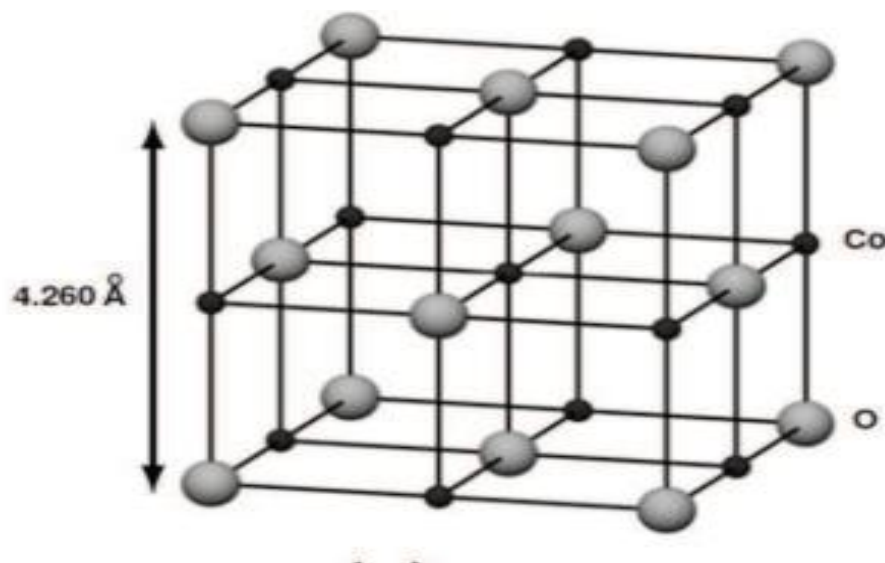


Figure. I.6: Cellule de CoO, où les atomes O et Co sont cubique face centré (fcc) [10].

I.8.3.2 Oxyde de Cobalt type Co₂O₃ :

Ce type d'oxyde est très métastable, son existence dans l'état solide n'est pas encore vérifiée de façon claire. Dans la littérature, Co₂O₃ est supposé être dans un état structural hexagonal **hcp** avec des paramètres de maille **a=4.640 Å** et **c=5.750 Å**. 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 Co_2O_3 [2].

I.8.3.3 Oxyde de Cobalt type Co_3O_4 :

L'oxyde Co_3O_4 (tricobalt tetraoxide), qui cristallise dans la structure spinelle cubique de la même manière que Fe_3O_4 . Le paramètre de maille est de $8,080\text{\AA}$. Le Co_3O_4 est un semi conducteur de type p important ayant des bandes interdites optique directes de $1,48\text{eV}$ et $2,19\text{eV}$, est littérature. On pense que les oxydes de métaux de transition sont de bons candidats comme matériaux d'électrode. 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 $T_N = 40\text{K}$ 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}) [2].

I.8.4 Structure cristalline :

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 , stable à température ambiante, cristallise dans la structure spinelle cubique et le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les données cristallographiques suivantes ont été déduites à partir de mesures par diffraction sur poudre (rayonnement synchrotron) l'origine de maille est $(0, 0, 0)$ et elle est translatée au centre de symétrie. Le paramètre de maille de la structure ainsi que le volume de la maille valent respectivement $8,085\text{\AA}$ et $528,5\text{\AA}^3$. Les positions atomiques dans la structure sont répertoriées dans le Tableau I.2 [11].

Tableau I.2 : Données cristallographiques de Co_3O_4 à température ambiante [11].

Atome	Positions de Wyckoff	X	Y	Z
Co (A)	8a	-0,125	-0,125	-0,125
Co (B)	16d	0,500	0,500	0,500
O	32e	0,263	0,263	0,263

I.8.5 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 $T_N = 40\text{K}$, elle

présente un caractère antiferromagnétisme, 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+}). Les propriétés magnétiques de Co_3O_4 sont dues au moment magnétique du cation Co^{2+} dont la valeur est telle que $\mu_{\text{Co}^{2+}} = 3,26 \mu\text{B}$ les cations Co^{2+} se trouvent donc dans une configuration haut spin en environnement tétraédrique[2].

➤ **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 $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$. Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de $5,1 \cdot 10^4 \Omega\cdot\text{cm}$ ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous-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[11].

I.8.6 Propriétés optoélectroniques :

Le spectre d'absorption de Co_3O_4 est caractérisé par deux bande d'absorption dont l'une est située dans l'Ultra-Violet (UV) et l'autre dans le Visible (VIS) (Figure I.7).

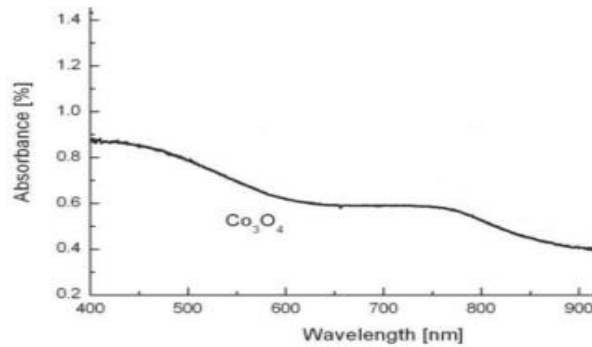


Figure I.7: Absorbance de Co_3O_4 sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infra-rouge [11]

La première bande d'absorption située à 400 nm est attribuée à un transfert de charges interatomiques (anion-cation) « mixte », des orbitales O^{2-} ($2p^6$) vers les orbitales Co^{2+} ($3d^7$) et aussi vers les orbitales 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 Co^{3+} en site octaédrique et les orbitales $d(t_2)$ du cation Co^{2+} en site tétraédrique [11].

I.8.7 Applications d'oxyde de cobalt Co_3O_4 :

les couches minces d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) ont attiré un important effort de recherche ces dernières années en raison de leur application potentielle dans divers domaines technologiques. Ils peuvent être utilisés comme absorbeurs solaires sélectifs à haute température, matériaux électrochromes anodiques dans les dispositifs de fenêtre intelligents et électrodes négatives dans les batteries lithium-ion [8].

I.9 Dopage en semi conducteur :

I.9.1. Conduction dans les semi-conducteurs :

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon). La

bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron-volt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en terme de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée n , celle des trous p .

Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous : $n = p = n_i$; n_i est la concentration intrinsèque. Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs [12].

On a toujours la loi d'action de masse $n p = n_i^2$

- le dopage de **type N**, qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont **négativement** chargés
- le dopage de **type P**, qui consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés [1] .

Les schémas suivants présentent des exemples de dopage du Silicium respectivement par du Phosphore (dopage *N*) et du Bore (dopage *P*). Dans le cas du Phosphore (à gauche), un électron supplémentaire est amené. Dans le cas du Bore (à droite), il manque un électron c'est donc un trou d'électron qui est amené

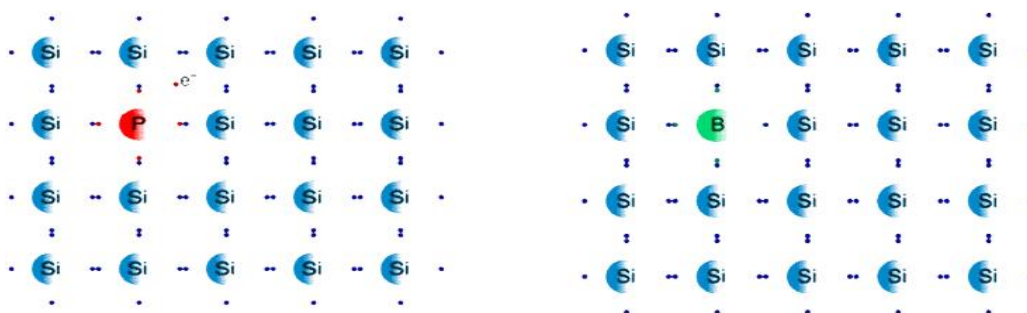


Figure I.8 : Dopage du silicium par du Phosphore (N) et du Bore (P) [12].

I.9.2. Atomes donneurs et accepteurs :

L'atome d'impureté provoque des effets qui dépendent de la colonne qu'il occupe dans la classification périodique de Mendeleïev, par rapport à la colonne de l'atome qu'il remplace.

- ✓ Si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace, ils sont **isovalents** (ou isoélectriques). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées.

✓ Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit **accepteur** (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage **P**.

✓ Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit **donneur** (d'électron). C'est un dopage **N**.

Un même atome dopant peut être à la fois donneur et accepteur : il est alors dit **amphotère**. C'est par exemple le cas du Silicium (Si, colonne IV), qui est un dopant de l'Arséniure de gallium (AsGa) : si le Si se met en substitution d'un atome de Gallium (colonne III), il est donneur d'électron. S'il est en substitution d'un atome d'Arsenic (colonne V), il est accepteur. Si l'énergie d'ionisation ΔE est inférieure à l'énergie thermique ambiante kT (où k est la constante de Boltzmann et T la température), alors les atomes d'impuretés sont ionisés à température ambiante[12].

I.9.3. Modification de la structure en bandes d'énergie:

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence.

Lors d'un dopage *N* (**Figure I.9**), l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semiconducteur intrinsèque. Lors d'un dopage *P* (**Figure I.9**), l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence. L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence [1].

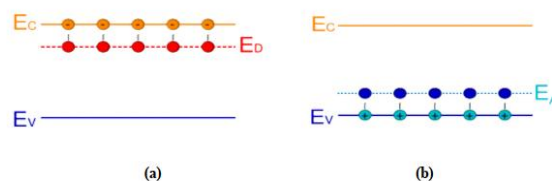


Figure I.9 : représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p[1].

I.10. Techniques de dépôt des couches minces :

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure I.10). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [23]

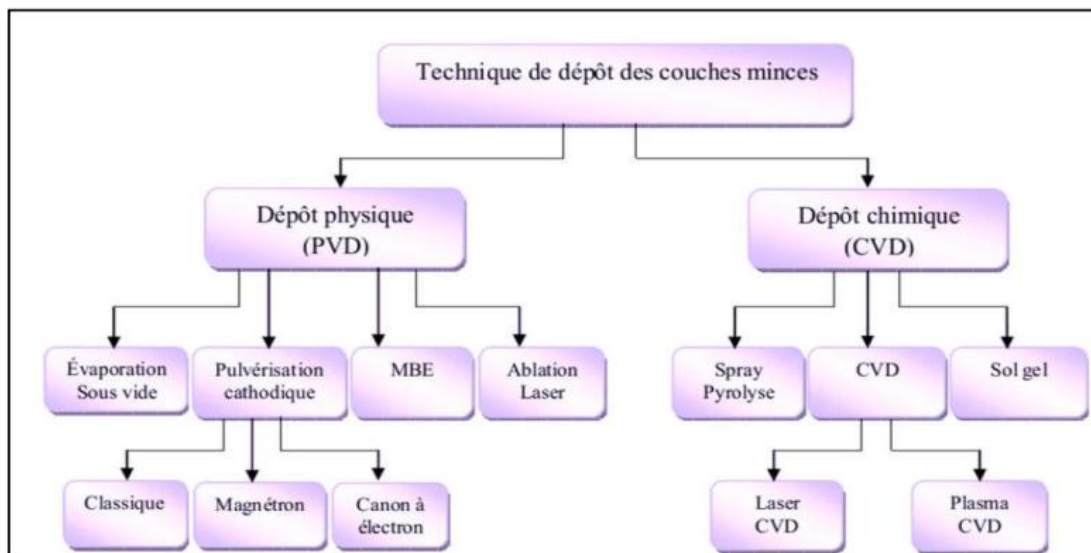


Figure I.10 : Techniques de dépôt de couches minces [25]

I.10.1. méthodes physiques:

I.10.1.1- Dépôts physiques en phase vapeur (PVD):

Les procédés de dépôts physiques en phase vapeur regroupent différentes techniques (l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes). Toutes ces techniques reposent sur le même principe dont le processus comporte trois étapes fondamentales[22]:

- la vaporisation des espèces à déposer
- le transport de ces espèces en phases vapeur de la source vers le substrat,
- la condensation de ces mêmes espèces à la surface du substrat et la croissance du film.

I.10.1.2. L'ablation laser:

Le dépôt de couche mince par ablation laser est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques.

Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure **I.11** est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impuissance sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement. [24]

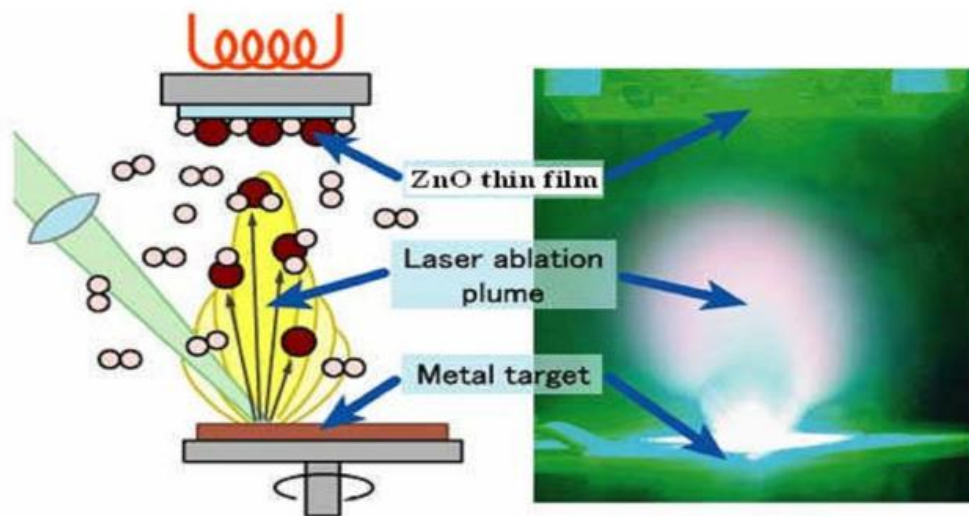


Figure .I.11: Principe du dépôt de couches minces par ablation laser[24]

I. 10.1.3. La pulvérisation cathodique:

La pulvérisation cathodique est basée sur le bombardement par des ions gazeux d'une cible dont les atomes sont arrachés et projetés sur les substrats qui sont sur leur parcours.

Dans cette méthode (Figure I.12), 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 [25].

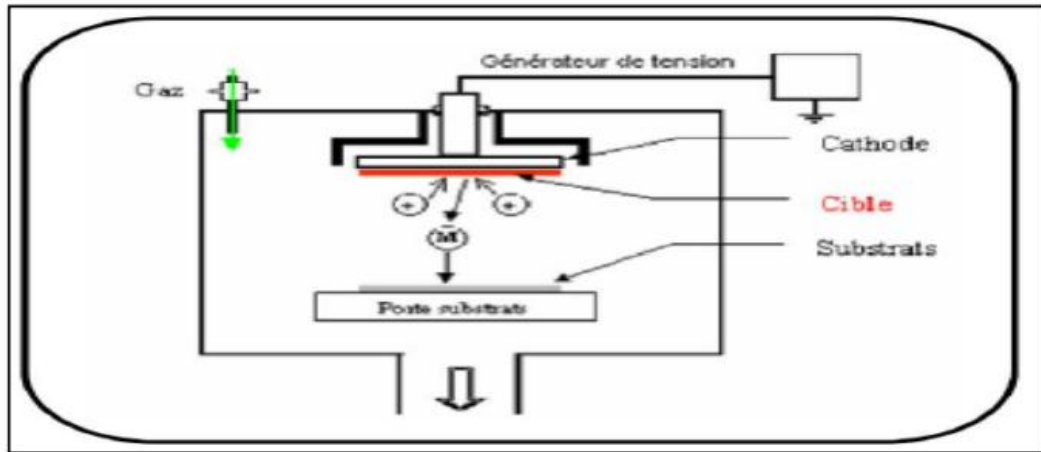


Figure I.12 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [25]

I.10.1.4. Dépôt par évaporation:

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température (voir la figure I.13). Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, à l'aide d'un laser

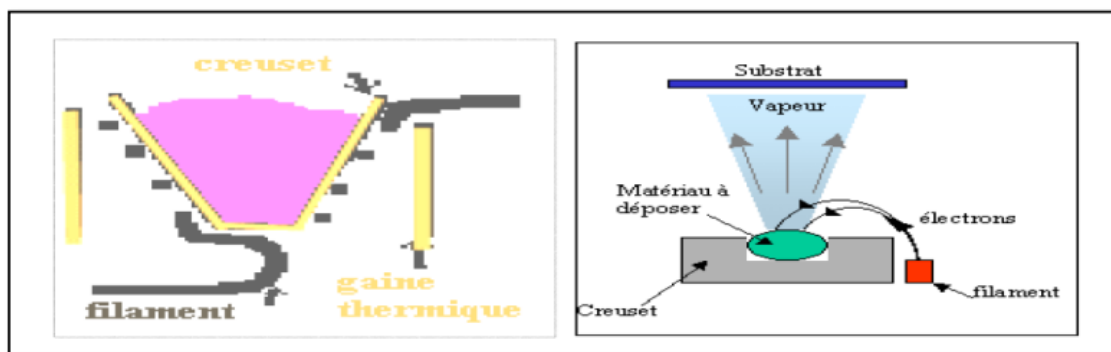


Figure I.13 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique[25]

Le premier procédé sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires[25]

I.10. 2. méthodes Chimiques:

Les méthodes chimiques CVD (Chemical Vapor Deposition). Sont plus faciles à réaliser et moins coûteuses mais la qualité des films est inférieure à la qualité des films déposés par les méthodes physiques .

I.10. 2. 1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD):

Le principe du dépôt par CVD est très proche de celui du spray pyrolyse. Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux dans un réacteur sous vide.

La réaction est activée par la température du substrat. Pour que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu, le substrat doit être chauffé à une température comprise, selon le matériau déposé, entre 500°C et 2000°C .

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- CVD à basse pression
- CVD à pression atmosphérique
- CVD assistée par plasma (PECVD) ou laser (LACVD).[27]

I.10. 2. 2. Méthode d' électrodéposition :

l'électrodéposition est une méthode que consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer . Suivant les conditions d' élaboration (bain d'électrolyse ,pH, conductivité , température ,additifs , densité ,de courant, régime continu , régime pulsé ,.....[8] .

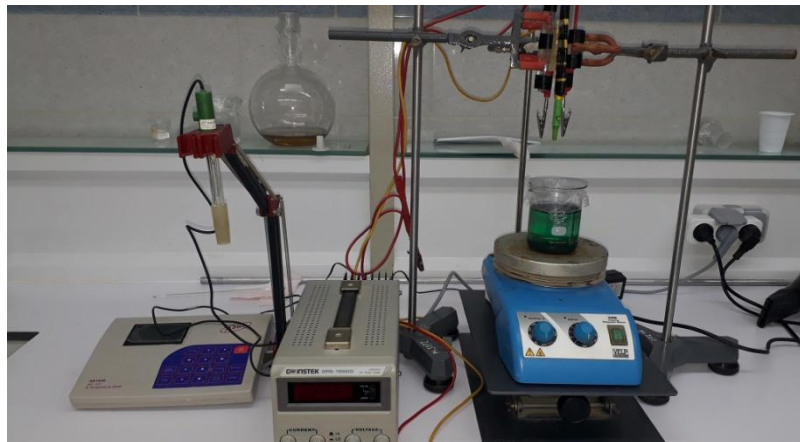


Figure I.14 : Méthode électrodéposition.

I.10. 2. 3. Sol gel :

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau

solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

a. **Le spin-coating** ou **centrifugation**: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

b. **Le dip-coating** ou **trempe** : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer. Du point de vue industriel, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées. Nous citons qu'il y a aussi d'autres techniques de déposition utilisées telles que : Dépôt par bain chimique, LPCVD, PECVD, spray pyrolytique ou pneumatique ...etc. [26]

I.10. 2. 4. Dépôts par Spray pyrolyse:

La technique de pulvérisation chimique Spray est un processus chimique de dépôt étant utilisée, dans la recherche, pour préparer les couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Elle offre une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire. Il existe deux sortes de pulvérisation . [3]

a) Pulvérisation ultrasonique:

Une des technique de pulvérisation des liquides (solutions) autre que la pulvérisation pneumatique est la pulvérisation ultrasonique, qui exploite les ondes ultrasoniques pour pulvériser les liquides par cavitation c'est cette technique qu'on a utilisé pour la réalisation de dépôts [3] .

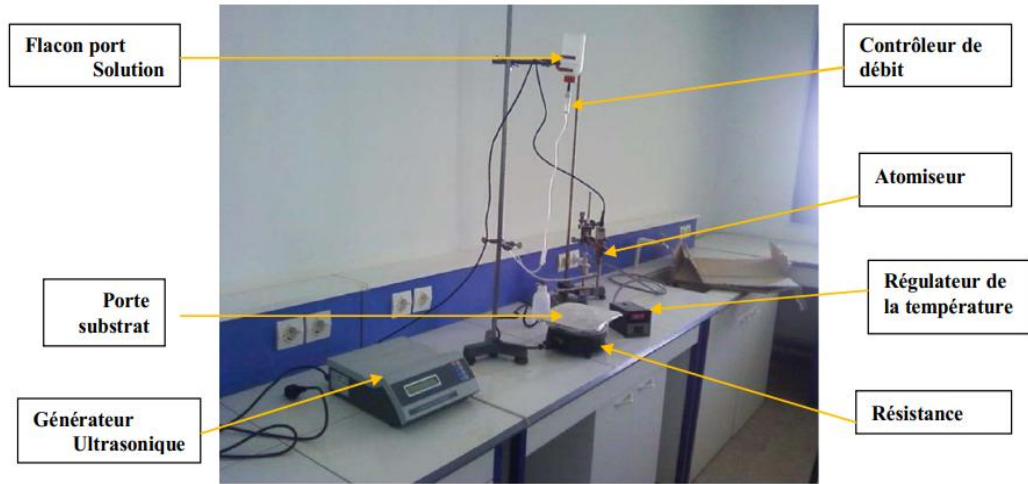


Figure I.15: Le dispositif complet de déposition de couche mince par la technique de Spray ultrasonique de l’université Mohamed Khaider-Biskra [31].

b) pulvérisation pneumatique:

Pulvérisation pneumatique ou (assistée à l’aire) ce type de pulvérisation nécessite une alimentation en air sous pression qui se rencontre avec le liquide dans une buse et lors de la sortie de ce dernier par l’orifice de la bus il en résulte un cisaillement du liquide et une pulvérisation efficace le diamètre des microgouttelettes ont un diamètre de 30(μm) pour une pression de 2 bars **Figure I.16**

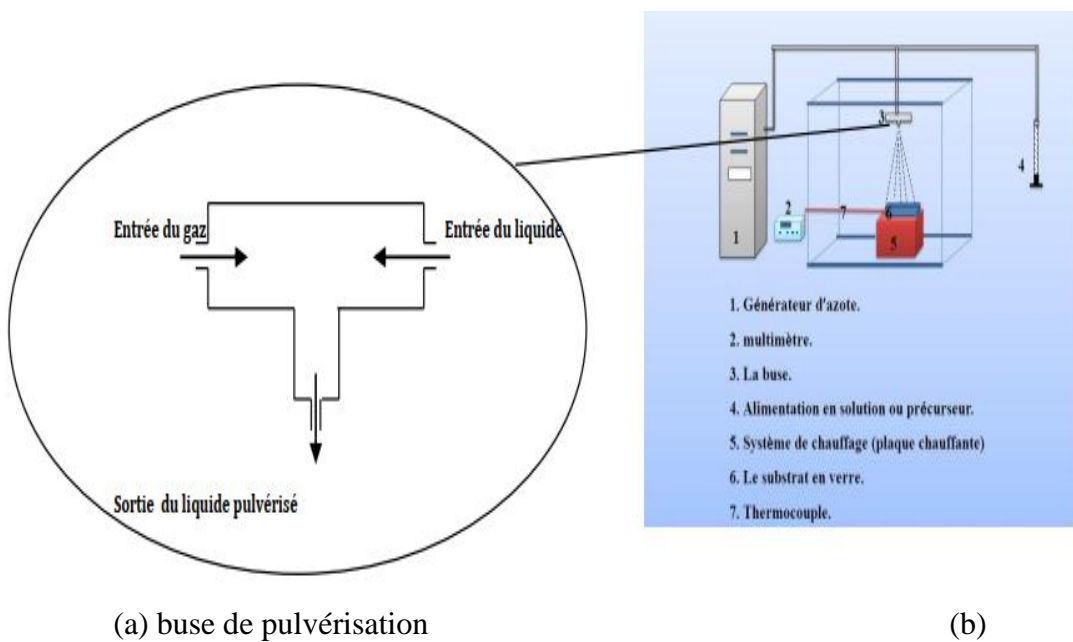


Figure I.16:Pulvérisation pneumatique [3]

A . principe général du 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. [29] Les étapes de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolyses » sont :

A.1. Solutions de départ (source) :

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

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

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

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

Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants .[28]

A.2. Génération des gouttelettes (transport) :

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

Concernant l'atomiseur ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les

études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation, etc.

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

Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur. [28]

A.3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé, dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. [30].

Les détails de cette technique seront donnés dans le deuxième chapitre contenant la partie expérimentale.

Chapitre II:

*Élaboration Des couches
minces et Techniques de
caractérisation*

II.1.Montage expérimentale utilisé:

Le spray pneumatique est une méthode de déposition des couches minces sur des surfaces planes, cette technique est basée sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air [14].



Figure II.1: Montage expérimental du système de spray pneumatique

II.1.1. Eléments du montage:

Les principaux éléments du montage sont

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

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

porte de substrat: un bol où le substrat est placé pour être chauffé.

Résistance : source de chauffage pour le substrat.

Thermocouple : est un appareil pour mesurer la température.

II.2.Procédure expérimentale :

II.2.1.Choix des substrats :

Les couches de Co_3O_4 sont déposées sur le verre comme un seul type de substrats.

Le choix du verre est à cause de bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le Co_3O_4 , de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat.

En plus de sa transparence qui s'adapte bien à la caractérisation optique des films dans le visible. Les raisons économiques ne sont pas négligées. [8]

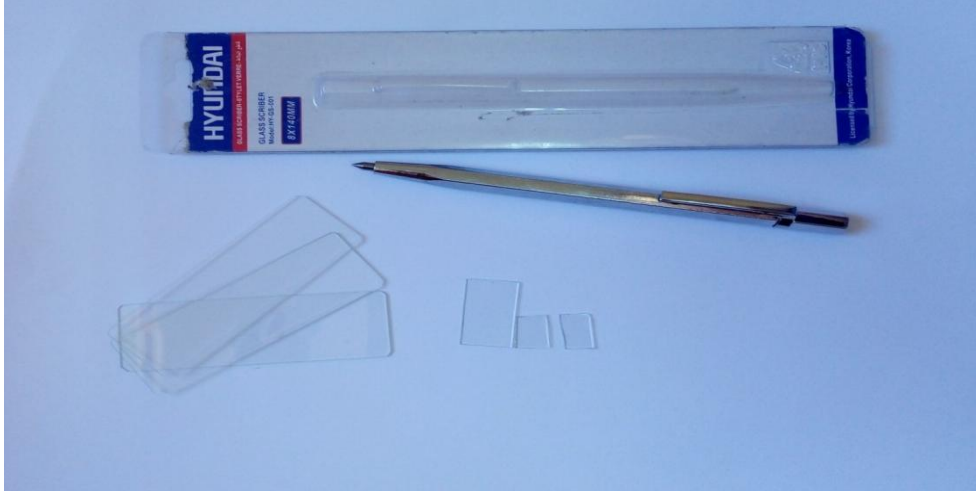


Figure II.2 : les substrats des verres.

II.2.2. Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre. Car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Le procédé qu'on a utilisé pour le nettoyage des substrats de verre est décrit par les étapes suivantes :

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Nettoyage à l'acétone pendant 5 min.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- ✓ Nettoyage à l'alcool pendant 5 min.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- ✓ Séchage à l'aide d'un séchoir.

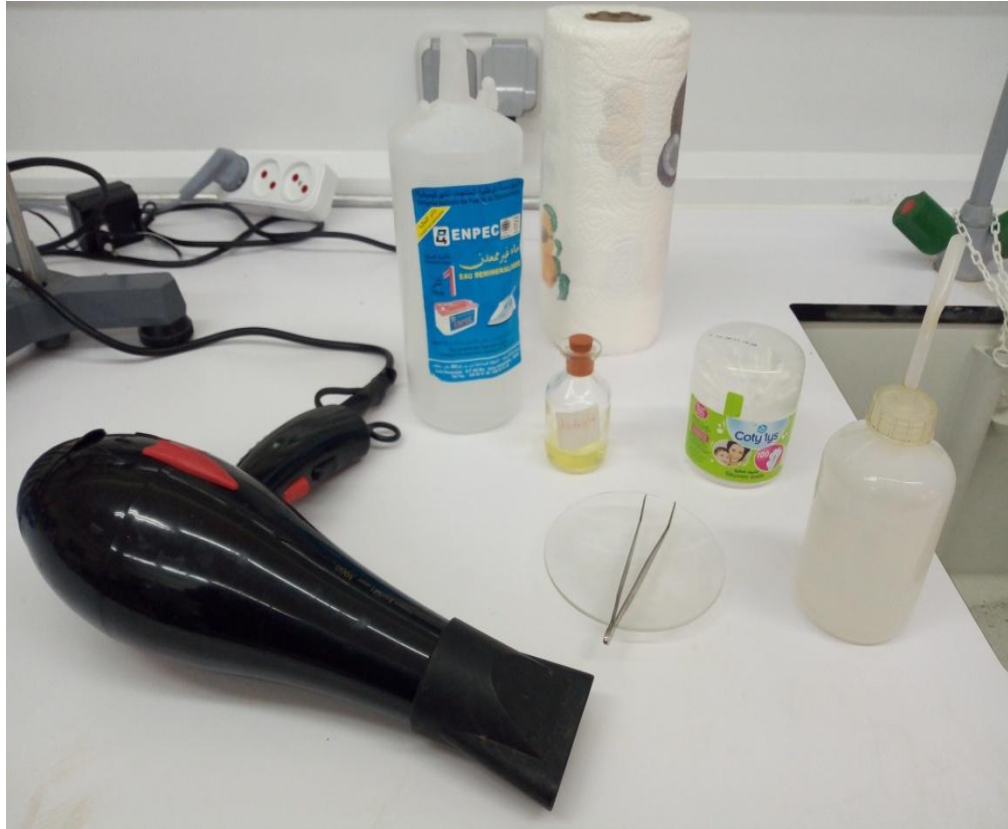


Figure II.3: les moyens utilisés pour la préparation des couches minces.

II.2.3.Préparation des solutions :

Nous avons utilisé, dans notre travail, le chlorure de Cobalt (II) hexa hydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme matériau source de Cobalt que nous avons dissous dans l'eau distillée (dissolvant) avec une concentration de (0.2M).

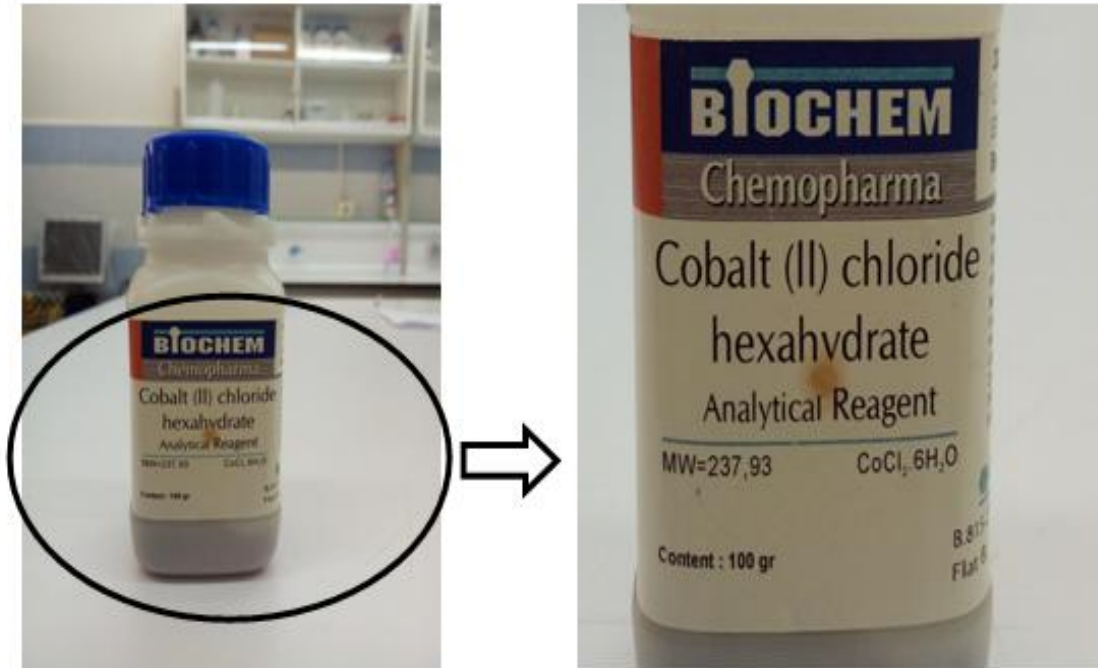


Figure II. 4 : la source de cobalt .

pour calculer, la masse m utilisée, à partir de la masse molaire $M=237.93\text{g/mol}$ et la concentration $c=0.2\text{mol/l}$, nous avons calculé la masse pour 0.2 mol/l qui se dissout dans 5 ml d'eau distillée (le solvant). nous avons utilisé la masse m pour 5 ml selon la loi exprimé dans la relation (II.1) (cette valeur est optimisée pour donner de bons résultats, voir **Figure II.5:**

$$m = M \cdot C \cdot V = 237.93 \cdot 0.2 \cdot 0.005 = 0.23793\text{g} \dots\dots\dots(\text{II-1})$$

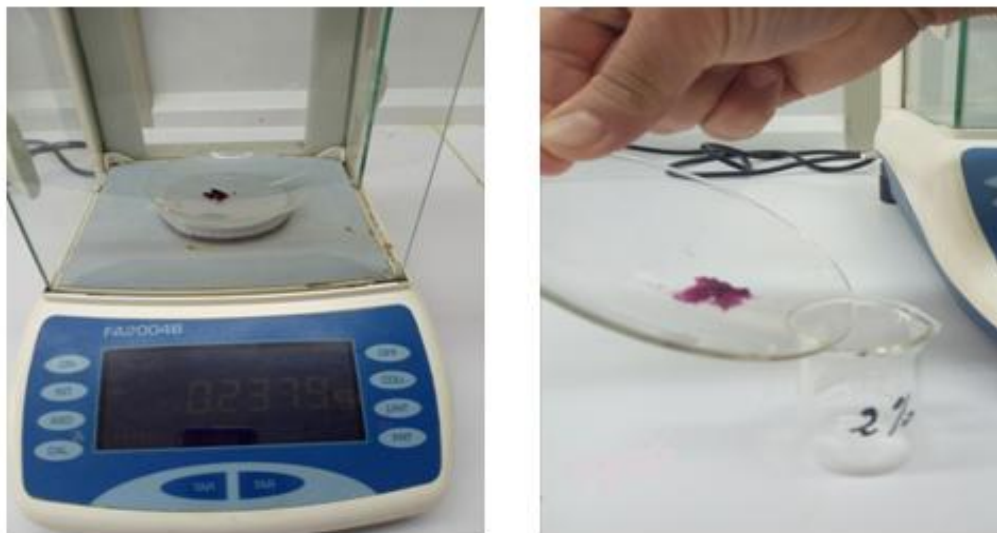


Figure II.5: 1er étape de préparation de la solution.

▪ Propriétés physico-chimiques :

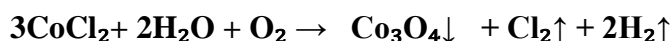
Tableaux II.1 : Les différentes propriétés physico-chimiques de la source d'oxyde de Cobalt [1] :

Nom	Chlorure de Cobalt(II) hexahydrate
Apparence	Solide cristallin, Rose fonces
Formule Moléculaire	CoCl ₂ ·6H ₂ O
Masse Molaire (g /mol)	237.93
Masse Volumique (g/cm ³)	1.924
Densité	1.924
Point de fusion (°C)	87
Point d'Ebullition (°C)	110-(6H ₂ O)
Pureté(%)	98
Classe de danger	9
Solubilité	Soluble dans l'eau ; Ether ; Acétone ;Alcool

II.2.4.Procédure de dépôt des couches minces de Co₃O₄ :

La procédure de dépôt vient tout de suit après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes :

- On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température;
- On chauffe le substrat jusqu'à la température choisie;
- Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé;
- la provocation par pyrolyse conduit à la formation d une couche mince, de telle sorte que le solvant s' évapore en raison de la réaction endothermique;



- A 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,
- Afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser les verres , la chauffage et le refroidissement doivent être réalisé progressivement . [8]

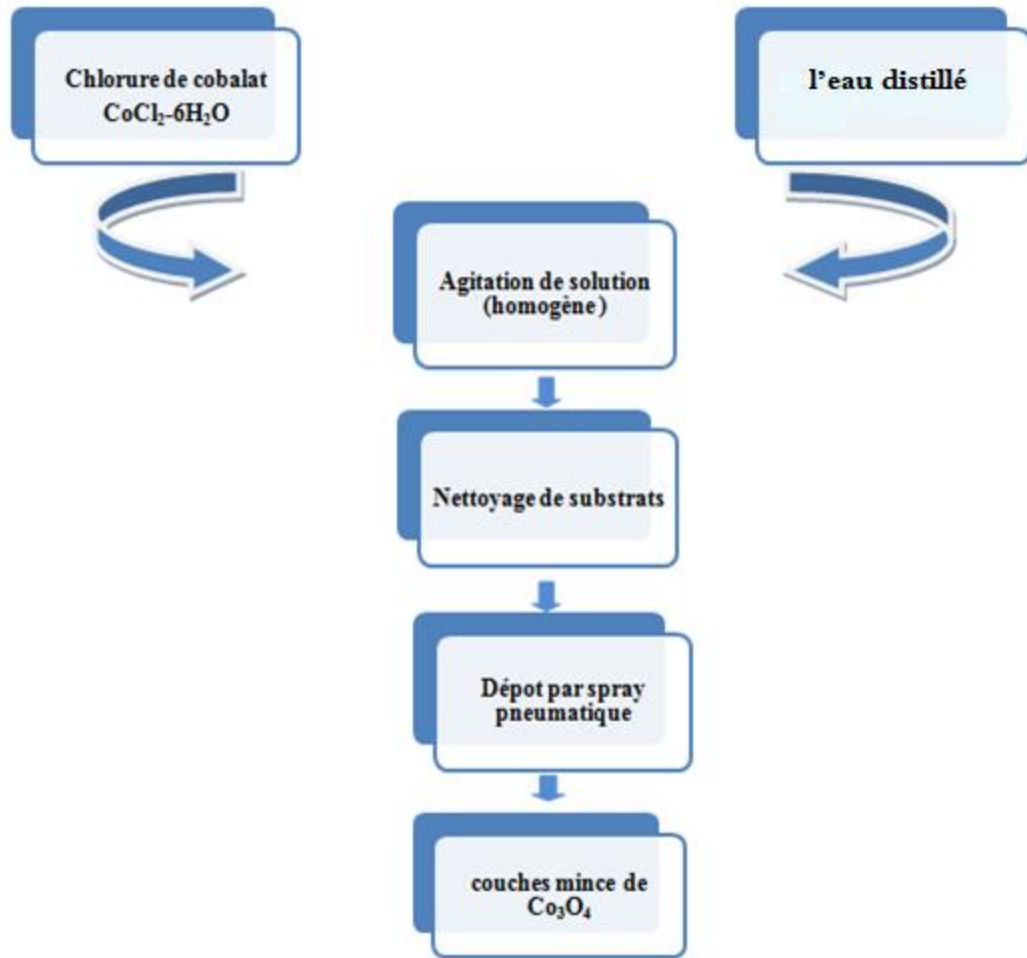


Figure II.6: Représente les étapes de dépôt des couches minces par la méthode de spray pneumatique

II.2.5. condition expérimental :

- Température du Substrat: 400 °C
- Temps de dépôt 2 (min)
- molarité 0.2 mol/l
- Dopage d'Indium 0,1,2,3,4 (%. wt)

II.3. Techniques de caractérisation des couches minces :

Les techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces réalisées sont :

- ✚ La diffraction des rayons X (DRX) : pour l'étude des propriétés structurales.
- ✚ Le spectrophotomètre UV-Visible : pour l'étude des propriétés optiques.
- ✚ La technique à quatre pointes : pour l'étude des propriétés électriques.

II.3.1. Caractérisation structurales :

Cette étude faite par la diffraction des Rayons X pour le but de préciser la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, De mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts [15].

II.3.1.1. diffraction de rayon X (DRX) :

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est 0.1 10. La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir un phénomène de diffraction, lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg est satisfaite :

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

Où :

$d_{(hkl)}$: représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

λ : est la longueur d'onde du faisceau incident.

n : est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ : représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$ est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ [16].

II.3.1.2. Détermination des paramètres cristallins :

Pour calculer le paramètre cristallin (paramètre de maille « a ») des couches minces de Co_3O_4 on a utilisé la relation reliant la distance interréticulaire des plans (hkl) au paramètre cristallographique [17] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

II.3.1.3. Détermination de la taille moyenne des cristallites :

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de

faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées.

$$D_{(hkl)} = K\lambda / (b \cos\theta) \dots\dots\dots(II.4)$$

$D_{(hkl)}$: Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å

K : Constante égale à 0,9

b : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å[18].

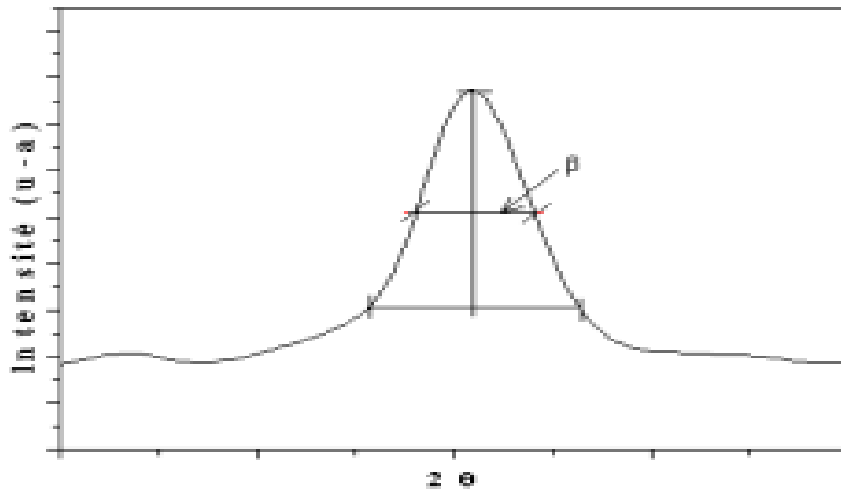


Figure II.7: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X. [1]

II.3.1.4.Détermination de la déformation :

Les constantes d'élasticité de certains matériau n'est pas disponible dans la littérature. Les déformations (ϵ) est donnée par la formule suivante de Stokes-Wilson.

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

Ou :

β : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses.

θ : L'angle de diffraction. [20]

II.3.2.Caractérisation optique :

II.3.2.1.la spectroscopie UV-Visible :

La spectrophotométrie 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 du désordre dans le réseau du film. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à l'indice de réfraction .

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident est absorbée, et une autre est réfléchie, et une autre est transmise par l'échantillon[21].

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et de l'infrarouge (200-1100nm) [19] .

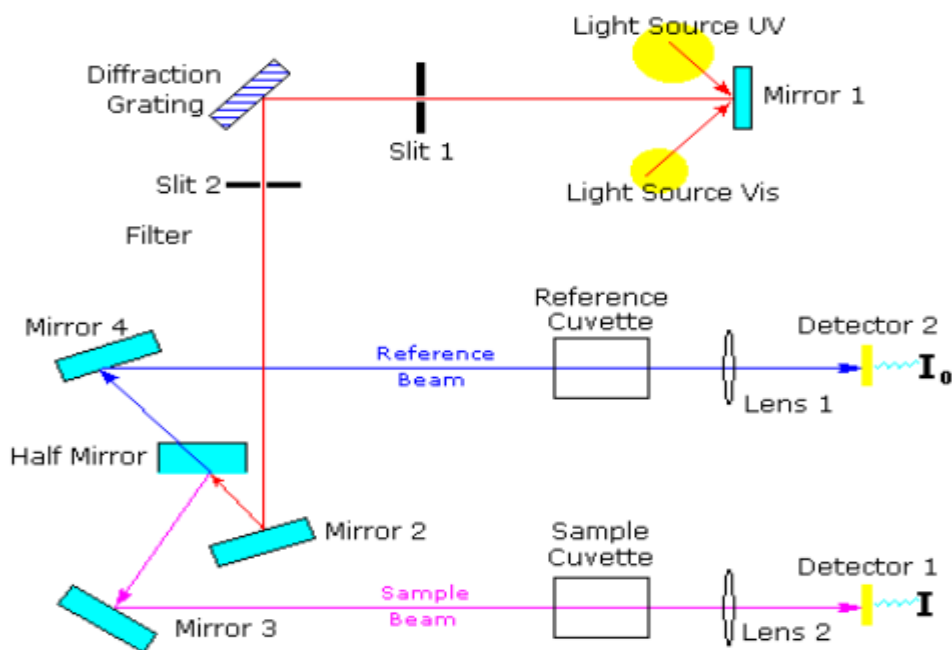


Figure II.8. Représentation schématique du spectromètre UV-Visible. [1]



Figure II.9: Image de la spectroscopie (UV-VIS) de l'université de Biskra .

Si on considère un matériau homogène, d'épaisseur d , en incidence normale, un faisceau lumière transmise en sortie s'écrit [22]:

$$I=I_0e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

II.3.2.1.1.Détermination de l'indice de réfraction :

On peu 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 [8] :

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g+B}\right)^2 \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

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

II.3.2.1.2.Détermination du coefficient d'absorption :

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer, Si en exprime la transmittance, T , en (%) [26]:

$$T=\exp(-\alpha d) \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

Le coefficient d'absorption optique α est donné par la formule (approximative) suivant [26] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

II.3.2.1.3.Le gap optique :

Pour avoir plus d'information sur la structure électronique de notre couche, On peut estimer que les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction sont données par les formules suivantes [1]:

$$A=d=-\ln T \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

$$(Ah\nu)^2=B(h\nu-E_g) \dots\dots\dots(\text{II.11}) / A=\alpha d$$

Avec:

A: est l'absorbance de films.

d : est l'épaisseur de films.

T : est la transmission de films.

B : est une constante.

E_g : est le gap optique exprimé en eV.

$h\nu$: est l'énergie d'un photon en eV.

En traçant le produit $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, et en faisant une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers $(Ah\nu)^2=0$ [1] on peut calculer la valeur de gap optique E_g , comme le montre l'exemple de la figure II.10.

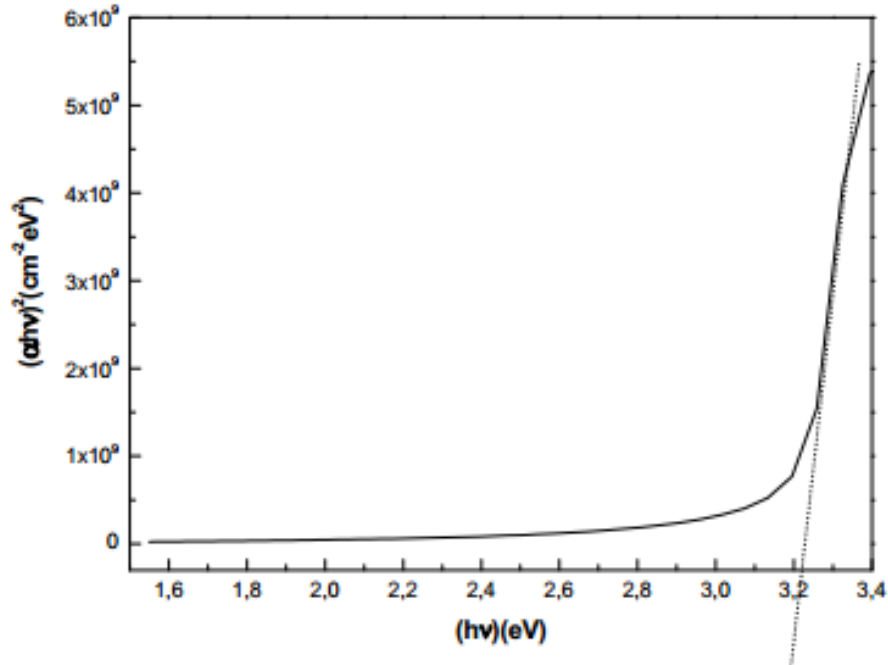


Figure II.10. Détermination de gap d'énergie [1]

II.3.2.1.4. Détermination de l'énergie d'Urbach :

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$(\alpha\nu)=\alpha_0 \exp(h\nu/E_u).....(II.12)$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_u [8]:

$$\ln\alpha=\ln\alpha_0+h\nu/E_u.....(II.13)$$

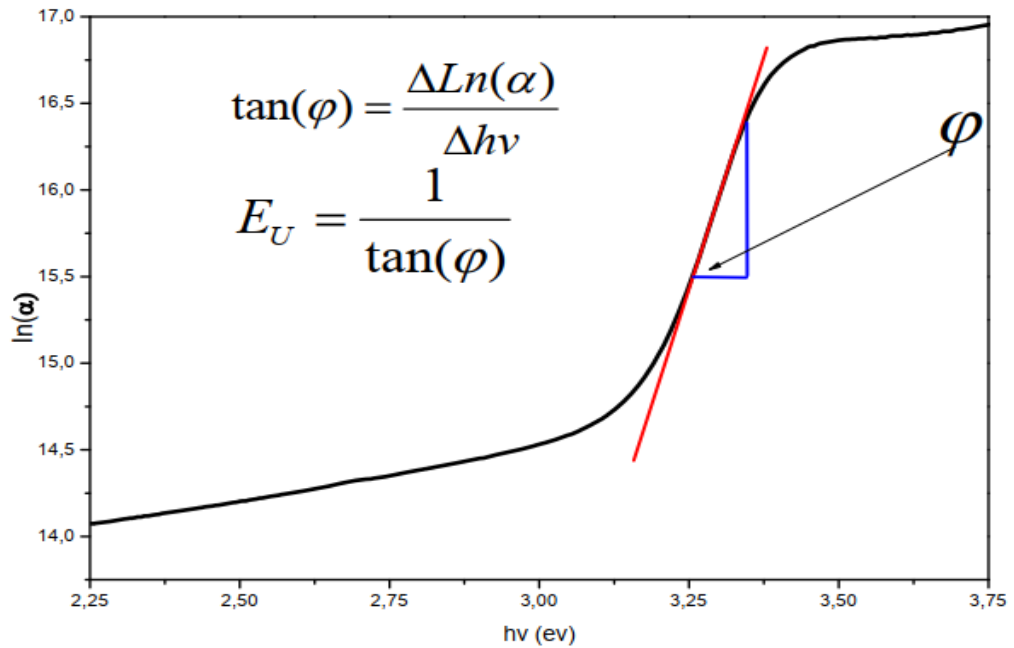


Figure II.11. Détermination d'énergie d'Urbach de la courbe [19].

II.3.3. Caractérisation électrique :

II.3.3.1. détermination de la résistivité électrique :

Un technique de caractérisation fonctionnelle électrique très courante est la mesure de résistivité ρ d'un échantillon semi-conducteur. Cette mesure s'effectue habituellement à l'aide d'un dispositif 4 points telles que celui décrit sur la figure II.12

Quatre pointes en tungstène séparées par une distance « s » sont placées à la surface de faire circulaires un courant « I ». Si l'échantillon a une épaisseur « d » telle que ($d \ll s$). la résistivité de l'échantillon est telle que ($\rho = R_s \cdot d$) ou R_s est la résistance carrée (sheet résistance en anglais) dont l'unité est (Ω/cm). Dans les conditions géométriques décrites, la résistance carrée s'exprime par [19] :

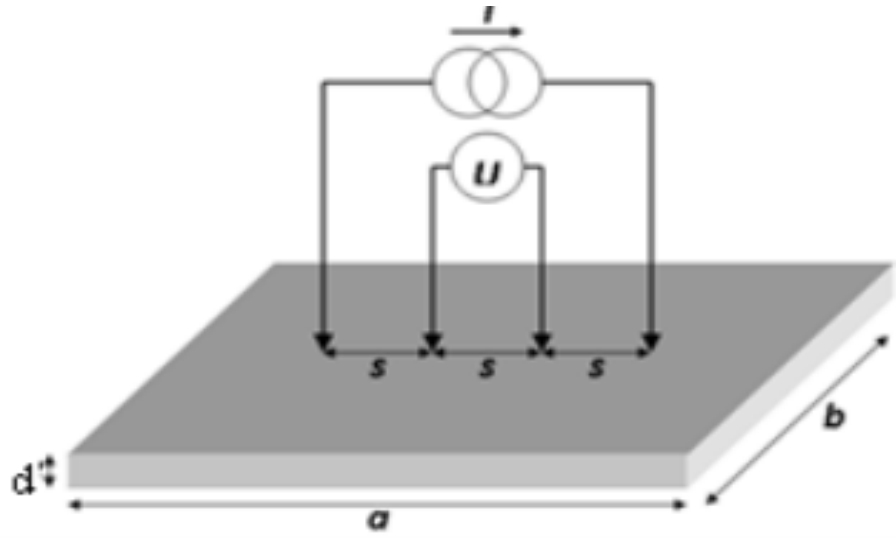


Figure II.12: méthode des quatre points [3]

Chapitre III :
Résultats et Discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) déposées par la technique de spray pneumatique.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons x pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes. La transmission optique par l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique, enfin la technique des quatre pointes pour déterminer la conductivité électrique.

III. Résultats et discussions:

Pour caractériser les films obtenus, qui ont une bonne adhérence, on a utilisé différentes techniques:

- La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes.
- La technique de quatre pointes pour déterminer la conductivité électrique.
- La spectrophotométrie UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales telle que la transmittance, le gap optique et l'énergie D'URBACH.

Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le deuxième chapitre.

III .1. Caractérisation structurale :

La température du substrat dans cette partie est fixée à 400 °C. La concentration de indium est variée de 1 wt % à 4 wt %.

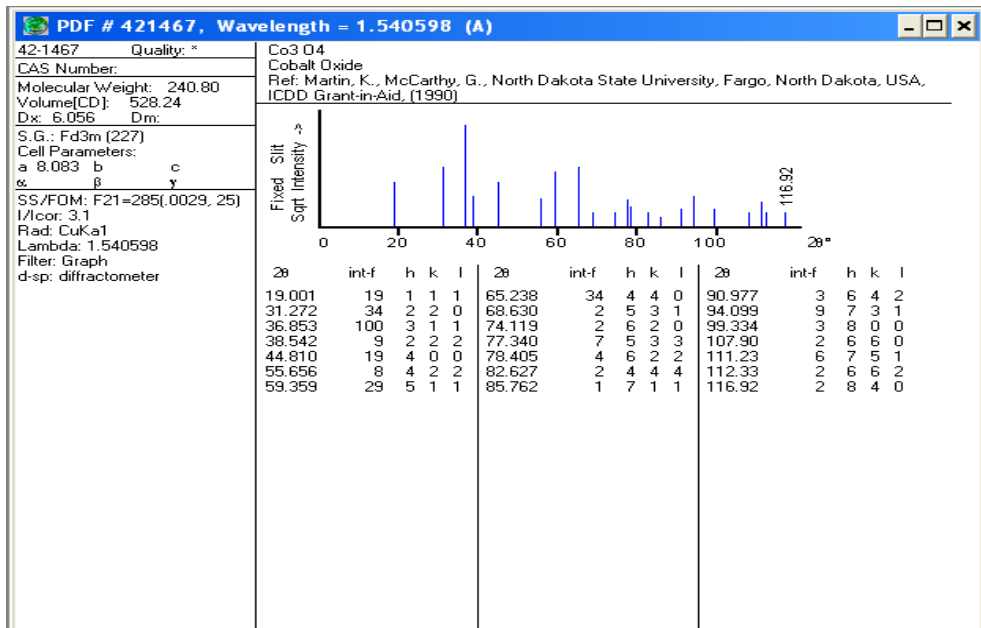
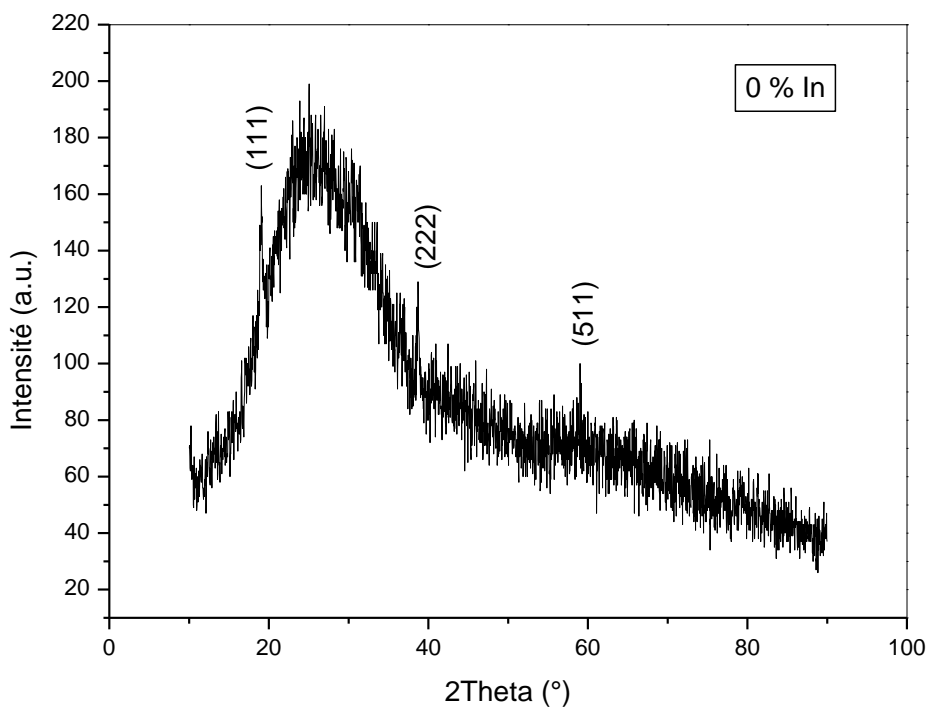


Figure III.1 : Fiche ASTM de Co₃O₄.



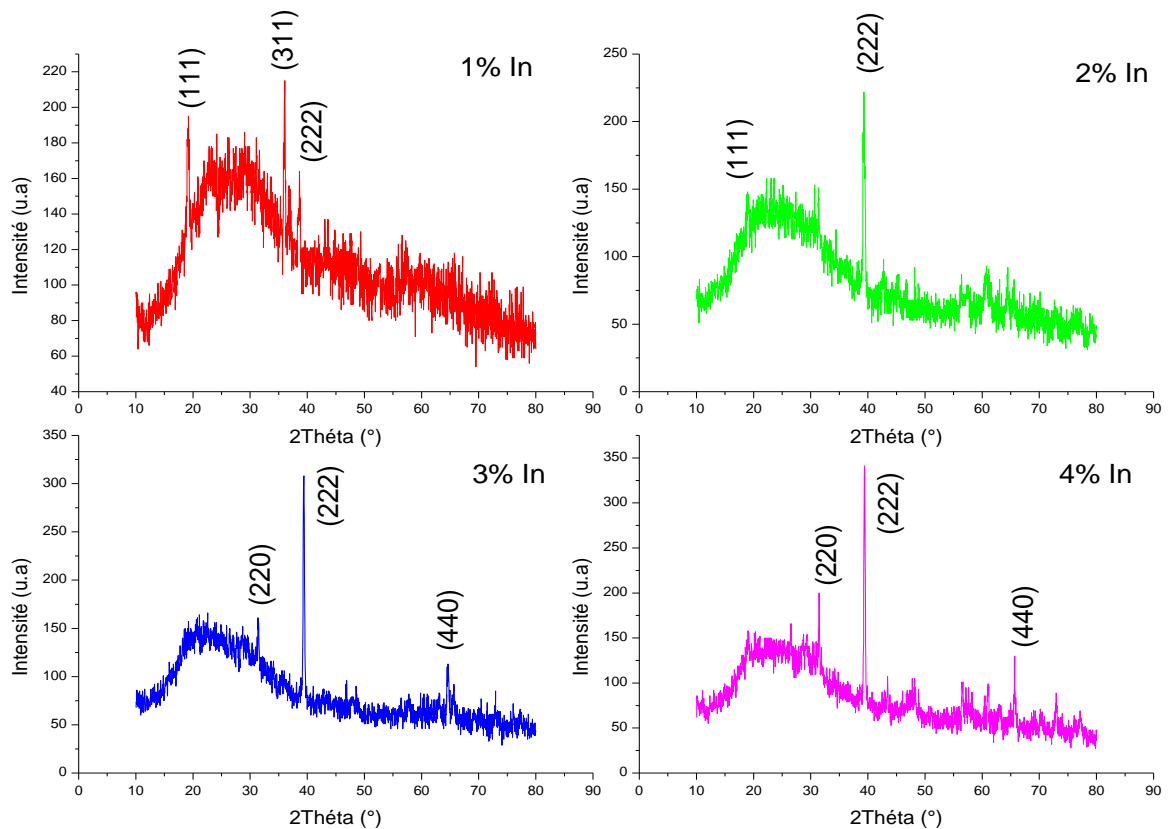


Figure III.2 : Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de cobalt pour différents pourcentages d'indium

La figure III.2 représente de diffraction des rayons X de films minces de Co₃O₄ dopée et non dopée indium déposées sur des substrats de verre. Dans tous les spectres, il est clair que de nombreux pics sont enregistrés en fonction de la concentration en indium et présentent de multiples variations, indiquant leur nature cristalline. Dans ces résultats, il existe plusieurs tendances telles que (111), (220), (311), (222), (440) et (511) par rapport à des valeurs standard pour Co₃O₄. La présence de ces tendances dans le spectre DRX confirme unilatéralement que nos films sont polycristallins et, d'autre part, indique qu'il existe de nombreuses directions possibles pour la croissance des cristaux d'oxyde de cobalt. Les valeurs de dhkl calculées et les valeurs standard confirment que les films déposés cristallisent dans la structure en cubes du spinelle de Co₃O₄ (groupe d'espace Fd3m) [32], avant la concentration 2% la direction préférée des films est de (1 1 1) . Après 2%, la direction préférée passe à (222). Ce changement préférentiel dans la direction des couches minces de Co₃O₄ peut être dû à un traitement à l'état solide. De plus, des couches minces de Co₃O₄ se sont formées en une phase, ce qui suggère que Co₃O₄ est plus stable.

III .1.1. Détermination de la taille des grains (D) :

Par l'exploitation de la relation qui a été mentionnée dans le chapitre II, on a calculé les différentes tailles des grains de nos couches minces de Co_3O_4 à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction selon l'équation de Scherrer (II.4) et la déformation par la relation (II.5). Les résultats sont représentés dans le tableau **III.1**.

Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour de la taille des grains (D).

Pourcentages du In (%)	$2\theta(^{\circ})$	FWHM (b) ($^{\circ}$)	la taille des grains D (nm)	Moyen de la taille des grains D (nm)
0%	19.0251	0.2952	27.2895797	24.279258
	38.6207	0.5760	14.6151972	
	59.0901	0.2952	30.9329971	
1%	19.1047	0.3542	22.7465351	24.9377251
	36.0773	0.2952	28.3045425	
	38.5499	0.3542	23.7620977	
2%	18.9445	0.7085	11.3690014	53.2963248
	39.3308	0.0886	95.2236481	
3%	31.4609	0.1771	46.6066835	36.3385964
	39.3513	0.2362	35.7212286	
	65.6450	0.3542	26.6878772	
4%	31.4704	0.1771	46.6077708	36.3642873
	39.3747	0.2362	35.7238351	
	65.6305	0.3532	26.7612559	

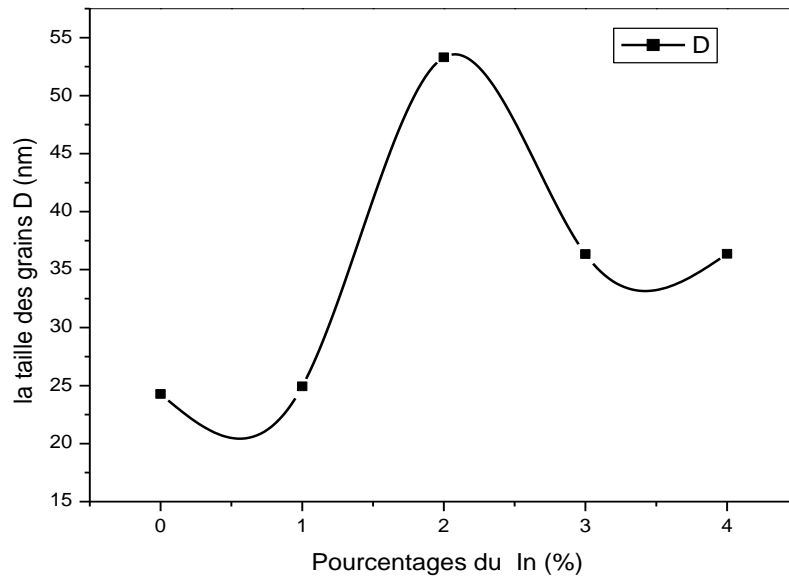


Figure III.3 : la variation de la taille de grain de la couche mince de l'oxyde de cobalt en fonction des pourcentages d'indium.

Notons dans la courbe une légère augmentation de la taille du grain avec une augmentation de la pourcentages jusqu'à la valeur de 24,9377251(nm) à la pourcentages de 1% suivie d'une forte augmentation de volume à la concentration de 2% jusqu'à 53,2963248 (nm), puis entre 2% et 4% , on note une diminution de la taille du grain de 53,2963248 (nm) à 36,3385964(nm) puis une augmentation Légèrement à 4% qui vaut 36.3642873(nm).

III .1. 2. La déformation (ϵ) :

Le tableau présente les résultats de la variation des déformations en couche mince en termes du pourcentage d' Indium.

Tableau III.2 : Variation des déformations des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage d' Indium.

Pourcentages du In (%)	0%	1%	2%	3%	4%
Déformation ϵ (10^{-3})	-0.438	-2.741	-15.966	2.0	2.005

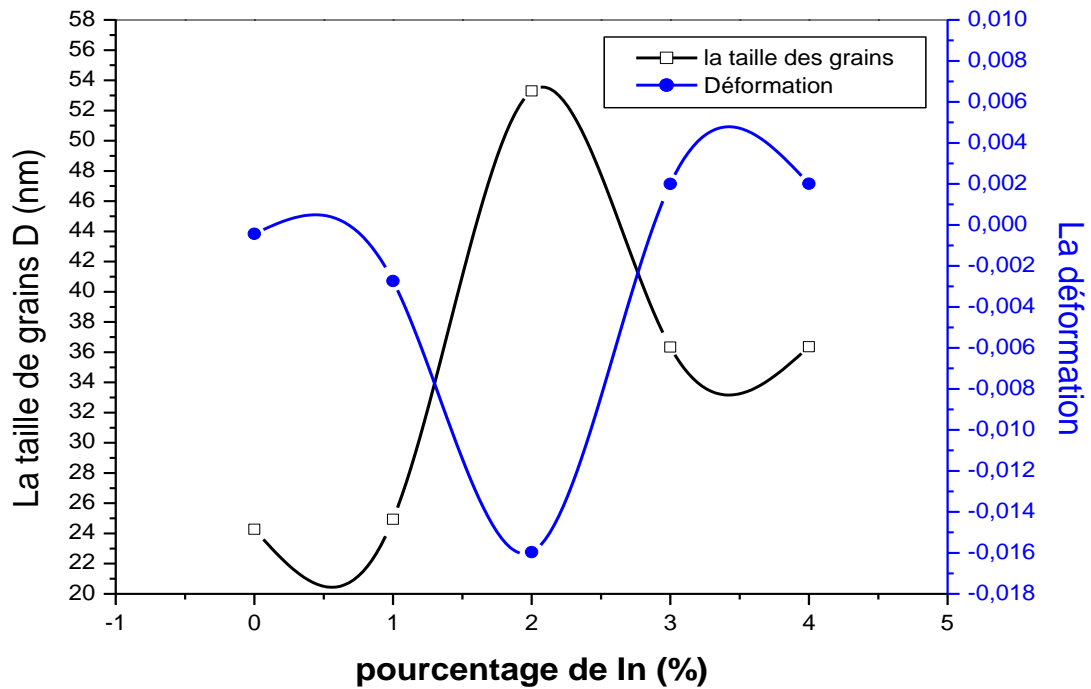


Figure III.4 : la taille de grains D et les déformations ϵ en fonction les pourcentages du dopage du Indium.

Nous observons une corrélation inverse entre la taille du grain et la déformation, l'augmentation de la déformation réduisant la taille du grain et réduisant celle-ci augmentant la taille du grain.

III .1.3. La variation de paramètre de la maille (a) :

Les différentes valeurs du paramètre de maille et nos échantillons d'oxyde de cobalt sont regroupés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour Les paramètres de maille (a) .

Pourcentage du Indium(%) . (%)	2θ (°)	d_{hkl} (Å°)	a (Å°)
0	38.6207	2.3284	8.0661
1	38.5499	2.3354	8.0901
2	39.3308	2.2908	7.93556
3	39.3513	2.2897	7.93161
4	39.3747	2.2884	7.92707

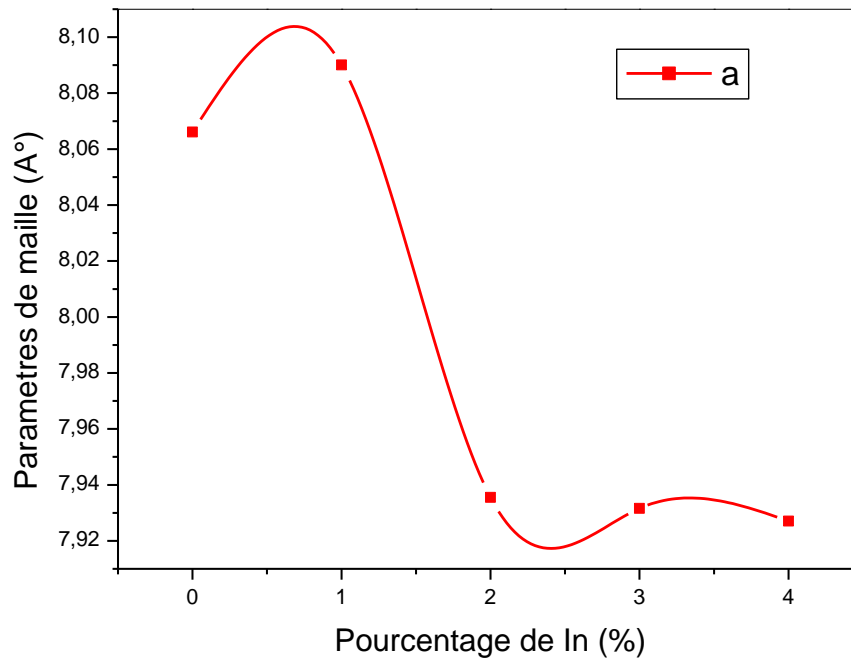


Figure III.5 : la variation du paramètre de maille en fonction les pourcentages du dopage du indium.

III.2 . Caractérisation optique :

La caractérisation optique de nos couches minces d'oxyde de cobalt a été faite avec le spectrophotomètre UV-Visible (université de Biskra), avec une plage spectrale comprise entre (350 nm à 1000 nm). En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre II, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique et l'énergie d'Urbach.

III.2.1. L'énergie de gap (E_g) :

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques suivant la méthode décrite, en traçant $(Ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$. Le gap optique E_g est calculé comme le montre la figure III.6.

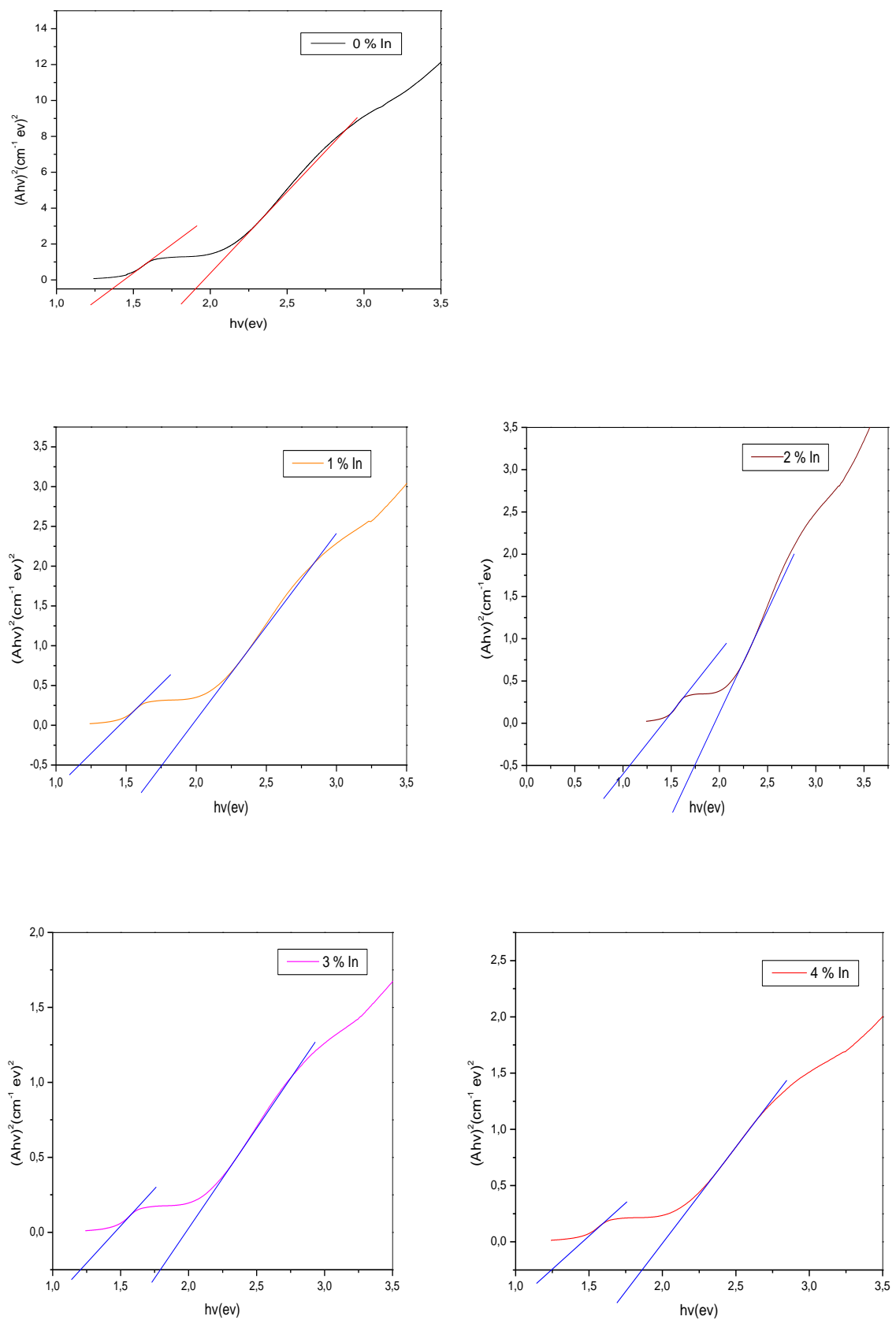


Figure III.6: Variation de $(Ahv)^2$ en fonction de $h\nu$ pour déterminer le gap d'énergie des couches minces d'oxyde de cobalt.

Le tableau III.4 représente la variation du gap optique en fonction du Pourcentages calculé à partir les courbes de la figure III.6.

Tableau III.4: Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l' énergie de gap.

Pourcentages du In (%)	Energies de gap(ev)	
	Eg ₁	Eg ₂
0 %	1.352	1.900
1 %	1.173	1.755
2 %	1.066	1.743
3 %	1.201	1.795
4 %	1.241	1.853

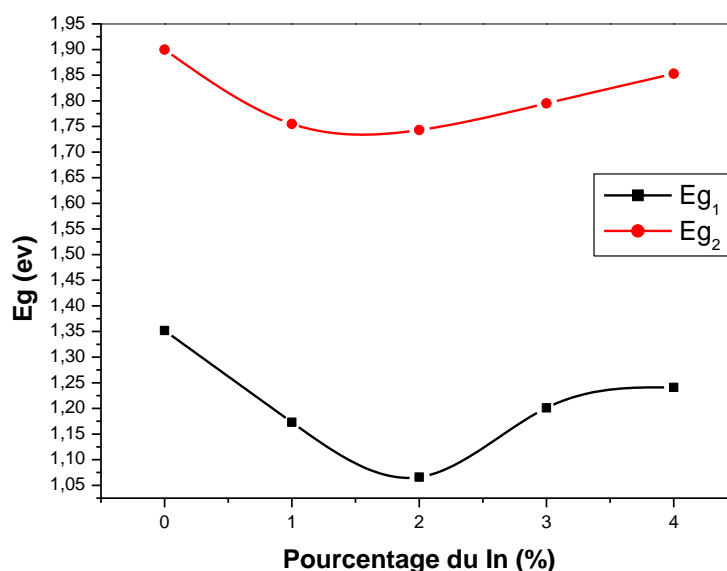


Figure III.7: Les variations de l' énergie de gap en fonction du pourcentage d' Indium (%).

La courbe III.7 montre la variation de Eg en fonction de la concentration d' Indium, ce qui montre que l' énergie du gap optique des couche minces d'oxyde de cobalt est moins intéressante (Eg₁ = 1,066eV et Eg₂ = 1 743eV) à la pourcentage de 2%.

III.2.2. Le désordre (énergie d'Urbach) :

Les valeurs du désordre (E_u) sont illustrées dans le tableau III.5:

Tableau III.5: Variation du désordre (E_u) en fonction du pourcentage d'Indium .

pourcentage du In (%)	0	1	2	3	4
$E_{u1}(ev)$	0.2717	0.2553	0.3448	0.2666	0.2874
$E_{u2}(ev)$	1.02	0.860	1.053	0.95	1.03

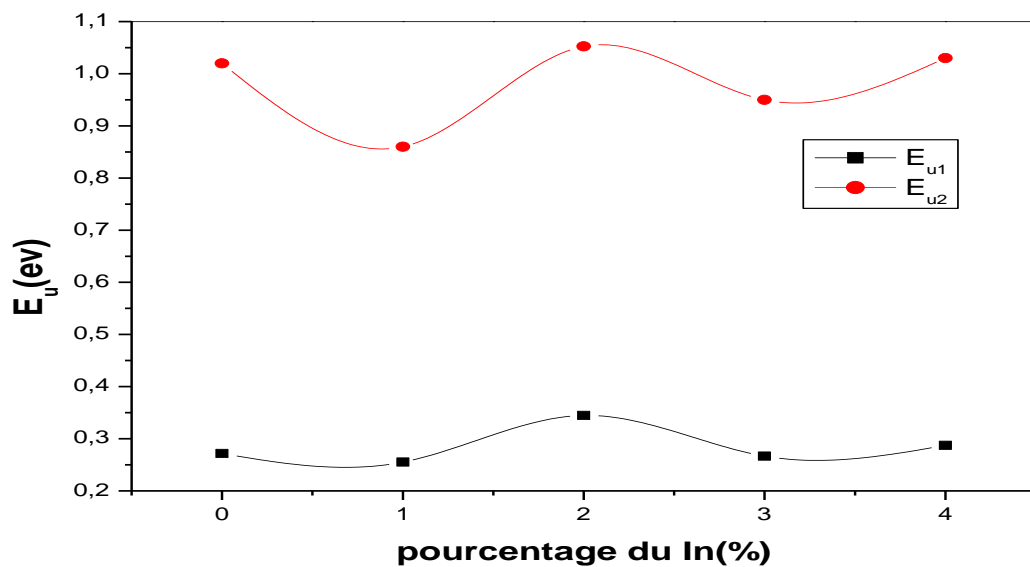
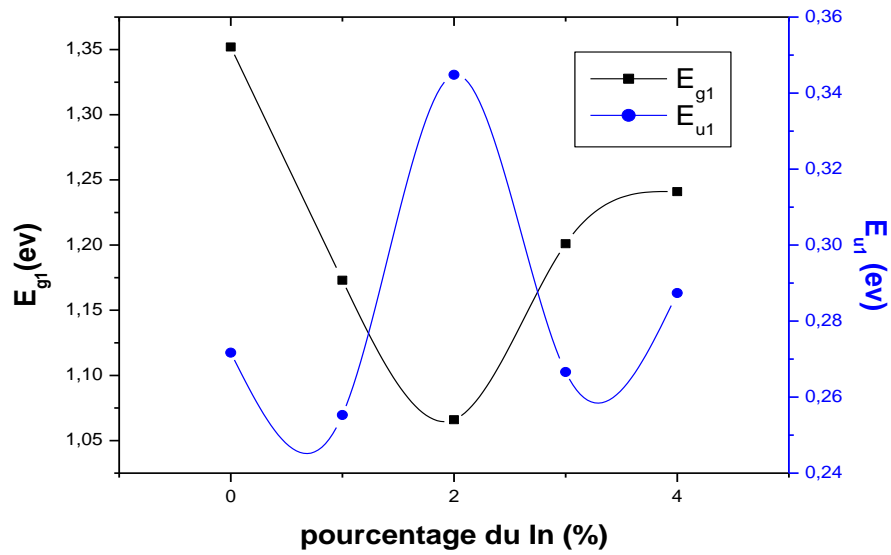
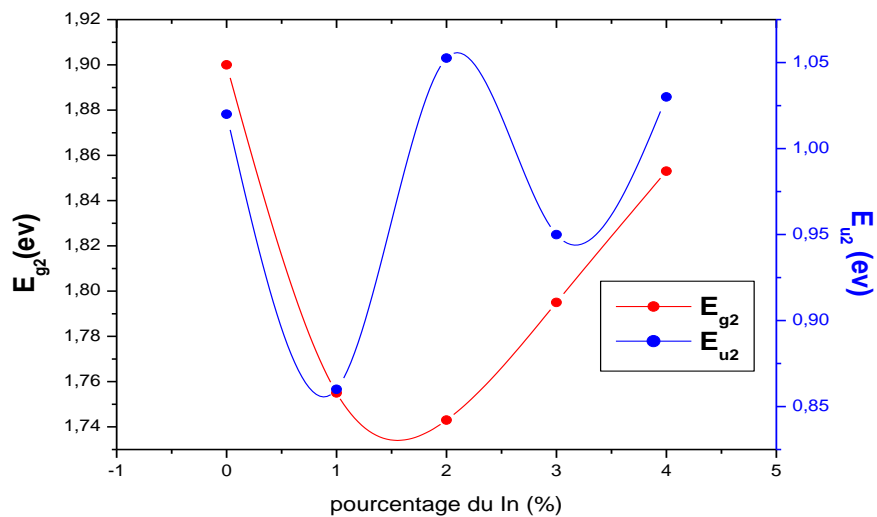


Figure III.8 : la variation du désordre en fonction de pourcentage d' Indium (%)

La courbe montre les changements de E_u en fonction de pourcentage d'Indium, où l'on observe une variation de la valeur de l'énergie, dont la valeur est supérieure ($E_{u1}= 0.3448$ eV et $E_{u2}=1.0542$ eV) au pourcentage 2% .



(a)



(b)

Figure III.9 :

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

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

Nous observons à partir de la courbe que la relation entre E_g et E_u est inverse, où à la valeur de E_g la plus basse, E_u est à sa valeur la plus grande et inversement (au pourcentage 2%).

III.2.3. Transmittance :

Les courbes de transmittance de nos échantillons d'oxyde de cobalt sont illustrées dans la figure III.10

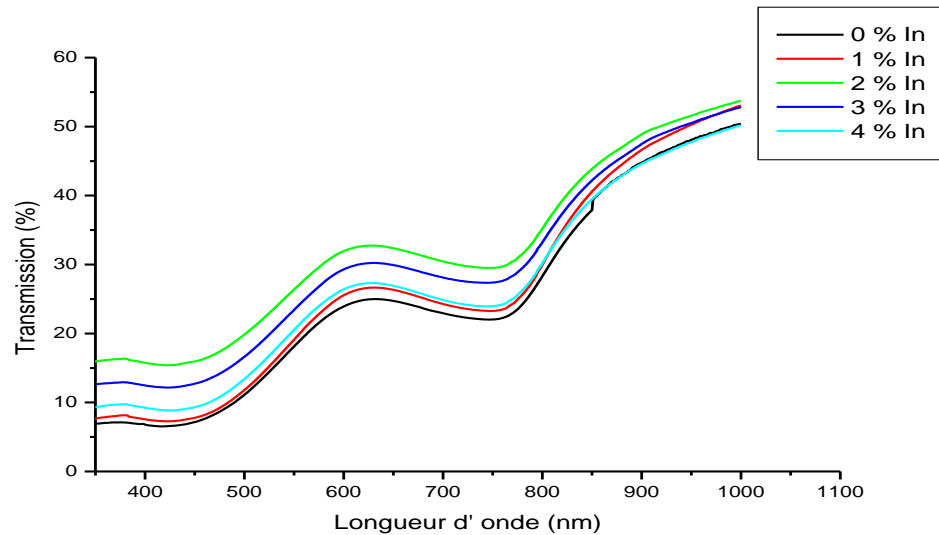


Figure III.10 : Spectres de transmission optique d'oxyde de cobalt en fonction de la longueur d'onde.

La figure III.10. Présente les spectres de transmission optique des couches de Co_3O_4 dopées In. A partir de cette figure on remarque que toutes les couches présentent une forte transmission optique dans le domaine visible au environ de 32,84 %. On note aussi que la couche dopée 2 (% wt) présente la plus grande transparence dans le visible .

III.3. Caractérisation électrique :

A l'aide de la méthode quatre pointes, on peut mesurer la conductivité électrique (σ) et la résistivité électrique (ρ) de nos couches d'oxyde de cobalt en fonction de concentration, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : les résultats électriques .

Pourcentage de In (%)	$d \cdot 10^{-6}(\text{cm})$	$R \cdot 10^5 (\Omega)$	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	$\sigma(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
0	2.51593	8.1	2.0379033	0.490700417
1	2.54634	3.7	0,9421458	1,061406844
2	2.61015	3.1	0,8091465	1,235870142
3	2.63042	1.69	0,44454098	2,249511395
4	2.68336	3.1	0,8318416	1,202151948

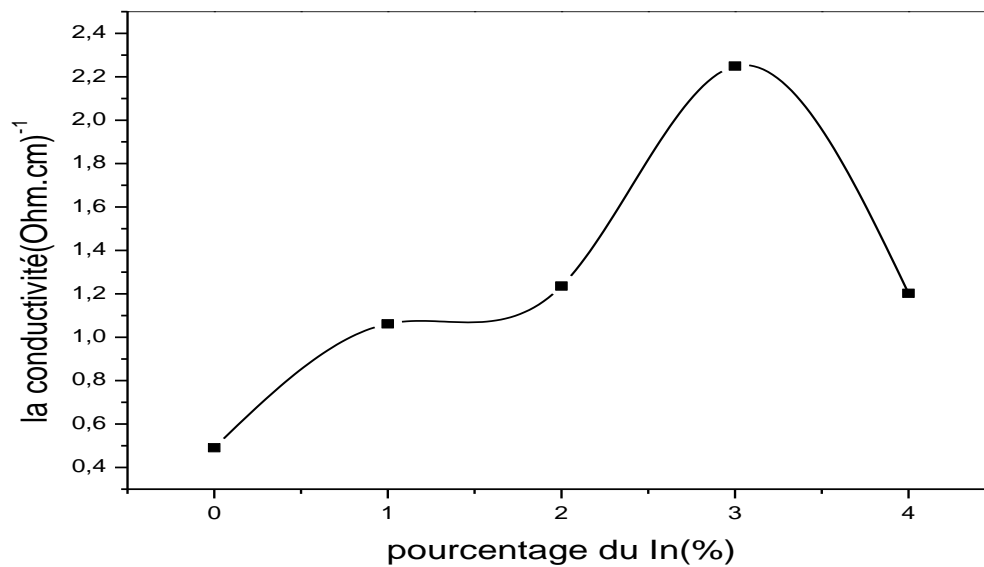


Figure III.11 : La variation de la conductivité électrique d'oxyde de cobalt en fonction les pourcentages du dopage du Indium.

La courbe montre l'évolution de la conductivité électrique des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction des différents pourcentages d'indium, où nous observons l'augmentation de la conductivité électrique avec l'augmentation des pourcentages de vaccination jusqu'à la valeur maximale de $2,249 (\text{ohm.cm})^{-1}$ à la du pourcentages 3% , est explique l'augmentation de la taille des grains.

Références

Références bibliographique :

- [1] : **Said Benramache**, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium , Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra , 2012.
- [2] : **Souici Hafidha**, l'influence du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de Co₃O₄ élaborée par spray pneumatique, Mémoire de master , Université Mohamed Khider – Biskra , 2018.
- [3] : **Mr. Hafri Salim** , Étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique" Mémoire de magister , Université d'Oran, 2015.
- [4] : **Mariam Elagen** ,Etude de l'effet du temps de dépôt de couches minces de l' oxyde de nickel NiO sur les propriétés physiques, Mémoire de master ,Université de kasdi merbah .Ouargla ,2017.
- [5] : **Allag Abdel Krim**, L'effet de la concentration du dopant sur les propriétés des couches minces de ZnO élaboré par spray, Mémoire de master ,Université Med Khider Biskra, 2013.
- [6] : **Lamri Sabah**, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopées par l'Indium , Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, 2012 .
- [7] : **Al-Khansaa Bin Sassi** et **Noura Mabruki**, Étude de l'effet de la source de nickel sur les propriétés optiques et électriques des couche minces des oxydes de nickel, Mémoire de master, Université de kasdi Marbah Ouargla , 2017.
- [8] : **Nadjwa Hammam**,Préparation et caractérisation des nano-cristallites d'oxyde de cobalt, Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, 2018.
- [9] : **Mme Bounaceur Amaria**, adsorbtion du fer, nickel et cobalt par la marne argileuse en solution aqueuse, Mémoire de master, Universite Abou bekr belkaid – tlemcen, 2014-2015.
- [10] : **Houmed Mohamed Garad**, L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique de la structure au magnétisme, Thèse de doctorat, Université de Grenoble Français, 2012.
- [11] : **Guillaume Salek**, Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes Mn_{3-x}CoxO₄

Références

- ($0 \leq x \leq 3$) et Cu₂O, Thèse de doctorat, Université de toulouse III - Paul Sabatier, 2013.
- [12] : **Hafdallah Abdelkader**, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnON Élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de magister, Université mentouri-constantine , 2007.
- [13] : **Noua Bouhssira**, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation, Mémoire de magister, Université mentouri-constantine , 2005.
- [14] : **Mohamed Lamine Djeddou**, Influence de la température de recuit sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique, Mémoire de master, Univ.biskra, (2017) .
- [15] : **K.lagh K.lagha-Menouer**, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD , Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [16] : **Benyahia El-Hachmi**, Le diplôme de magister caractérisation structurales et optique de couches minces formée par des agrégats des nanocristaux de ZnO, Mémoire de magister ,Université Constantine.
- [17] : **Goutel Yazid**, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel (NiO),Mémoire de master , Univ.Larbi tébessi-tébessa, (2016).
- [18] : **Sahnoune Derradji** , Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe₂O₄, Mémoire de magister, Univ.biskra ,2015.
- [19] : **Noui Rabab**, caractérisation des couches minces de NiO ; Cu élaborées par la technique spray pneumatique, Mémoire de master, Univ.Biskra, (2018).
- [20] : **Pannetier J.** (1994), Theory, Instruments and Method, Ed. Phys, Springer-verlag, 207.
- [21] : **Hafdallah Abdelkader**, Dépôt et caractérisation des Electrodes en couches minces transparentes et conductrices, Thèse de doctorat, Université des frères Mentouri de Constantine, 2016.
- [22] : **Saàd Rahmen**, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de doctorat, Univ. Biskra, (2008) .

Références

- [23] : **Ben khetta Youcef**, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique , Mémoire de master, Univ. Biskra,2013.
- [24] : **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, Univ.Biskra , 2012.
- [25] : **Fatima Bensmain** , Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau ,Université Abou bekr belkaid Tlemcen , Mémoire de master ,2015.
- [26] : **Fayssal Ynineb** , Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Mémoire de magister, Université mentouri constantine , 2010 .
- [27] : **Othmane Mohamed**, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, Mémoire de magister, Université Mohamed kheider-Biskra , 2010.
- [28] : **Tabet Abdelaziz** ,Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Université Mohamed kheider-Biskra , 2013
- [29] : **Benchiha Kheira** , Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray, Mémoire de magister, Université Mohamed kheider-Biskra , 2013.
- [30] : **B. Corea-Lozano, Ch. Comninellis, A. De battisti**, Journal of applied electrochemistry (1996), 83-89.
- [31] : **Derbali Ammar**, 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 Mohamed kheider-Biskra , 2011.
- [32] : **Nabila Kouidri, Saâd Rahmane, Abdelkrim Allag**, Substrate temperature-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films, Article,1153–1160, 2019.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons préparés et caractérisés des échantillons des couches minces d'oxyde de cobalt, qui ont été dopés à différents pourcentages de Indium (0%,1%,2%,3%,4%), où nous avons déposées ces couches sur des substrat de verre par la technique spray pneumatique. Le but de ce travail est d'étudier l'effet du dopage de l'oxyde de cobalt par le Indium sur les propriétés structurales, les propriétés optiques et les propriétés électriques. Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisé plusieurs techniques, telle que la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale, la spectroscopie UV-Visible pour la caractérisation optique et la méthode à quatre points pour la caractérisation électrique.

L'étude structurale des films par DRX a montré que les échantillons de Co_3O_4 sont poly cristalline, avec une orientation préférentielle suivant le plan (111) en 0 % et après 2% la orientation préférée change de (111) à (222).

Les résultats obtenus par l'analyse par spectroscopie UV-Visible nous ont permis de déterminer quelques propriétés optiques telles que, la transmittance comprise entre 27.30 et 32.84% dans le domaine visible et l'infrarouge, Les valeurs d'énergie du gap optique (E_{g1}) varient entre 1.066 eV et 1.352 eV et la valeur d'énergie du gap optique (E_{g2}) varient entre 1.743 eV et 1.900 eV et la plus petite valeur qui est $E_{g1}=1.066$ eV et $E_{g2}=1.743$ eV a été trouvée pour le dopage à 2 %. L'énergie d'Urbach varie inversement à celle du gap, elle est comprise entre 0.2553 eV et 0.3448 eV.

Concernant les propriétés électriques, les résultats obtenus par méthode à quatre points nous révèlent que la meilleure conductivité est celle qui a été obtenue pour la couche d'oxyde de cobalt dopé à 3% Indium, elle est de l'ordre de $2.2495(\text{ohm.cm})^{-1}$, les autres valeurs de la conductivité, pour les autres pourcentages de Indium, sont comprises entre 0.4907 et 1.91 $(\Omega.\text{cm})^{-1}$.

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

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé et caractérisé des échantillons des couches minces d'oxyde de cobalt, qui ont été dopés à un pourcentages de Indium (0% , 1% 2% 3% 4%), où nous avons déposé ces couches sur des substrat en verre on utilisant la technique spray pneumatique. Le but de ce travail est d'étudier l'effet du dopage d' Indium sur les propriétés structurales, propriétés optiques et propriétés électriques de l'oxyde de cobalt.

Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisé plusieurs techniques, tel que la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible la méthode à quatre points.

Les spectres obtenus par la diffraction des rayons X ont montré que la structure des couches déposées dans une structure cubique du type spinelle avec une orientation préférentielle selon la direction (111) en 0 % et après 2% l'orientation préférée est le changement de (111) à (222) . les résultats de la spectroscopie U-V ont montré que la transmittance comprise entre 27.30 et 32.84% dans le domaine visible et l'infrarouge, ainsi ,on a trouvé la plus grande valeur de la transmittance à 2% et valeur d'énergie du gap optique (E_{g1}) variant entre 1.066 ev et 1.352ev et valeur d' énergie du gap optique (E_{g2}) varient entre 1.743 ev et 1.900 ev. Les résultats obtenus par la méthode de quatre points nous révèlent que la meilleure conductivité est celle qui a été obtenue pour la couche d'oxyde de cobalt dopé à 3% indium avec des valeur $2,249 (\Omega .Cm)^{-1}$.

ملخص

في هذا العمل ، قمنا بإعداد وتوصيف عينات من أكسيد الكوبالت والتي تم تطعيمها بنسب من الإنديوم ، (0% ، 1% 2% 3% 4%) ، حيث قمنا بإيداع هذه الطبقات على مساند من الزجاج بواسطة تقنية الرش الهوائي . الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الأنديوم على الخواص البنيوية والبصرية والخصائص الكهربائية لأكسيد الكوبالت.

لتحديد خصائص هذه العينات استخدمنا العديد من التقنيات ، بما في ذلك حيود الأشعة السينية ، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية والطريقة ذات الأربع نقاط. أظهرت الأطياف التي تم الحصول عليها بواسطة حيود الأشعة السينية أن بنية الطبقة المودعة لديها بنية مكعبة من نوع الإسبنيل مع اتجاه مفضل في الاتجاه (111) عند 0% وبعد 2% يتغير الاتجاه المفضل من (111) إلى (222). وأظهرت نتائج التحليل الطيفي أن النفاذية تتراوح بين 27.30 و 32.84% في المجال المرئي والأشعة تحت حمراء حيث أكبر قيمة لنفاذية سجلت عند التطعيم 2% وطاقة النطاق الممنوع (E_{g1}) تتراوح ما بين 1.066 و 1.352 إلكترون فولط وطاقة النطاق الممنوع (E_{g2}) تتراوح ما بين 1.352 و 1.900 إلكترون فولط . والنتائج التي تم الحصول عليها بطريقة الأربع نقاط تكشف أن أفضل ناقلية هي التي تم الحصول عليها لطبقة أكسيد الكوبالت المطعمة ب 3% بقيمة $2,249 (\Omega .Cm)^{-1}$ (أوم* سم) .