



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

E

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique
Spécialité Physique des Matériaux
Réf :

Présenté et soutenu par :
Sabah Haffas – Manal Berak

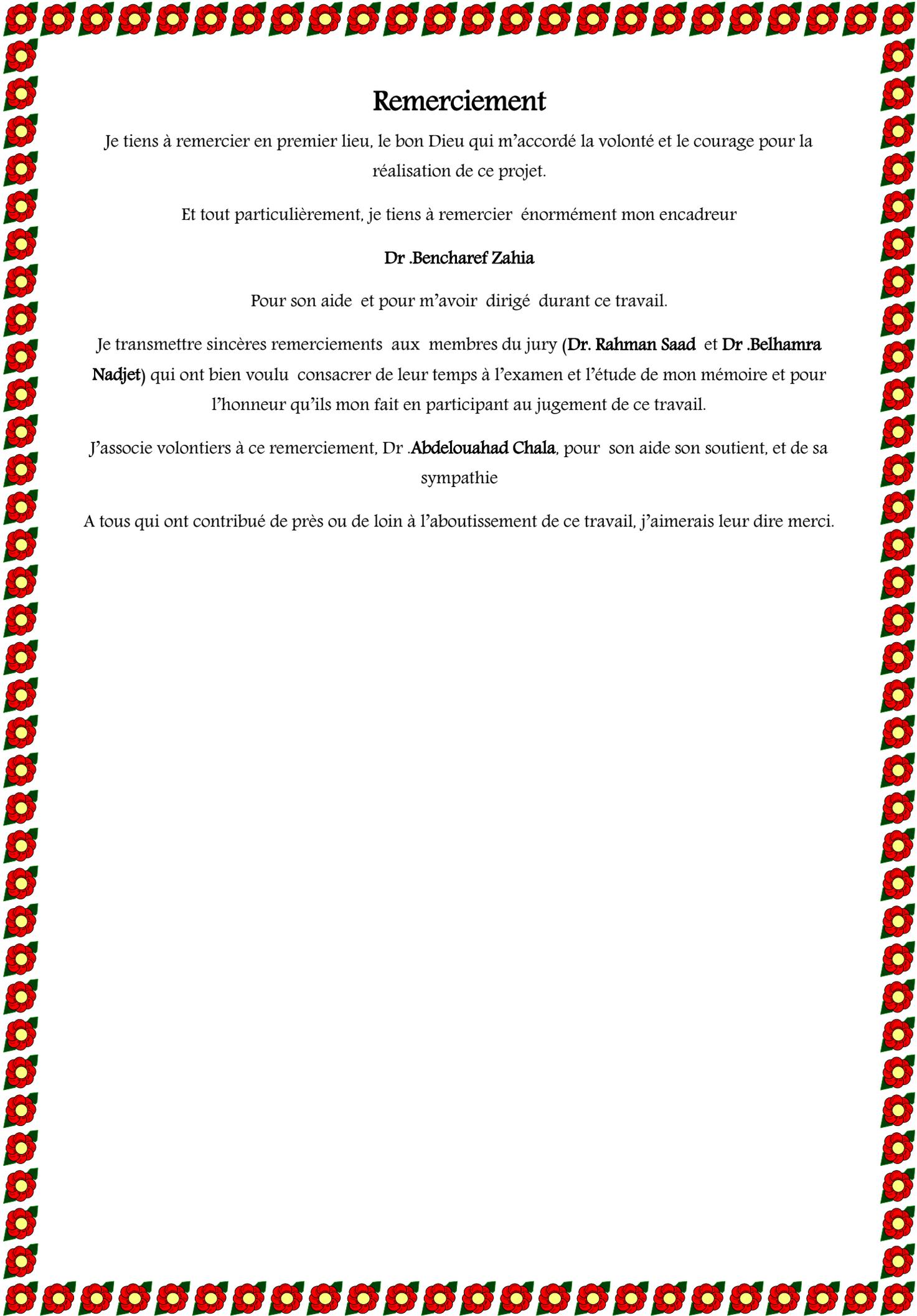
Le : 20-9-2020

Caractérisation des couches minces Co_3O_4 :Cu élaborée par la technique spray pneumatique

Jury :

| | | | | |
|-----------|----------|-------|----------------------------------|------------|
| RAHMENE | Saad | pr | Université Med Khider- Biskra | Président |
| BENCHAREF | Zahia | M.A.A | Université Med Khider- Biskra | Rapporteur |
| BELHAMRA | Nadjette | M.C.B | Universié Med Khider- Biskra | Examineur |

Année universitaire : 2020 /2021



Remerciement

Je tiens à remercier en premier lieu, le bon Dieu qui m'accordé la volonté et le courage pour la réalisation de ce projet.

Et tout particulièrement, je tiens à remercier énormément mon encadreur

Dr .Bencharef Zahia

Pour son aide et pour m'avoir dirigé durant ce travail.

Je transmette sincères remerciements aux membres du jury (**Dr. Rahman Saad** et **Dr .Belhamra Nadjjet**) qui ont bien voulu consacrer de leur temps à l'examen et l'étude de mon mémoire et pour l'honneur qu'ils mon fait en participant au jugement de ce travail.

J'associe volontiers à ce remerciement, Dr **.Abdelouahad Chala**, pour son aide son soutien, et de sa sympathie

A tous qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, j'aimerais leur dire merci.



Dédicace

Je dédie ce mémoire :

*A mes parents qui ont sacrifiés pour moi,
pour tout leur soutien qu'ils m'ont toujours
témoigné et leur dévouement pour que je réussis
dans mes études et m'À vie.*

A maman bakiya

A mes frères et mes sœurs

A mes Amis

*Et A tous ceux qui ont contribués de prêt ou de loin A la réalisation de ce
travail*

Sabah

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

*A mes chers parents ma mère Hafsia Gasmi mon père Athmane et qui
ont sacrifié leur vie pour notre réussite.*

Mes chers sœurs Fatima ; Rachida ; Djihad et asma

Mes chers frères Foucef et Dgarir

*Pour leurs affection compréhension tous simplement je voudrais leur dire je
l'aime de tous mon cours*

Mes très chers nièces Mohamed ; Kawther ; Frdaous, Lin er

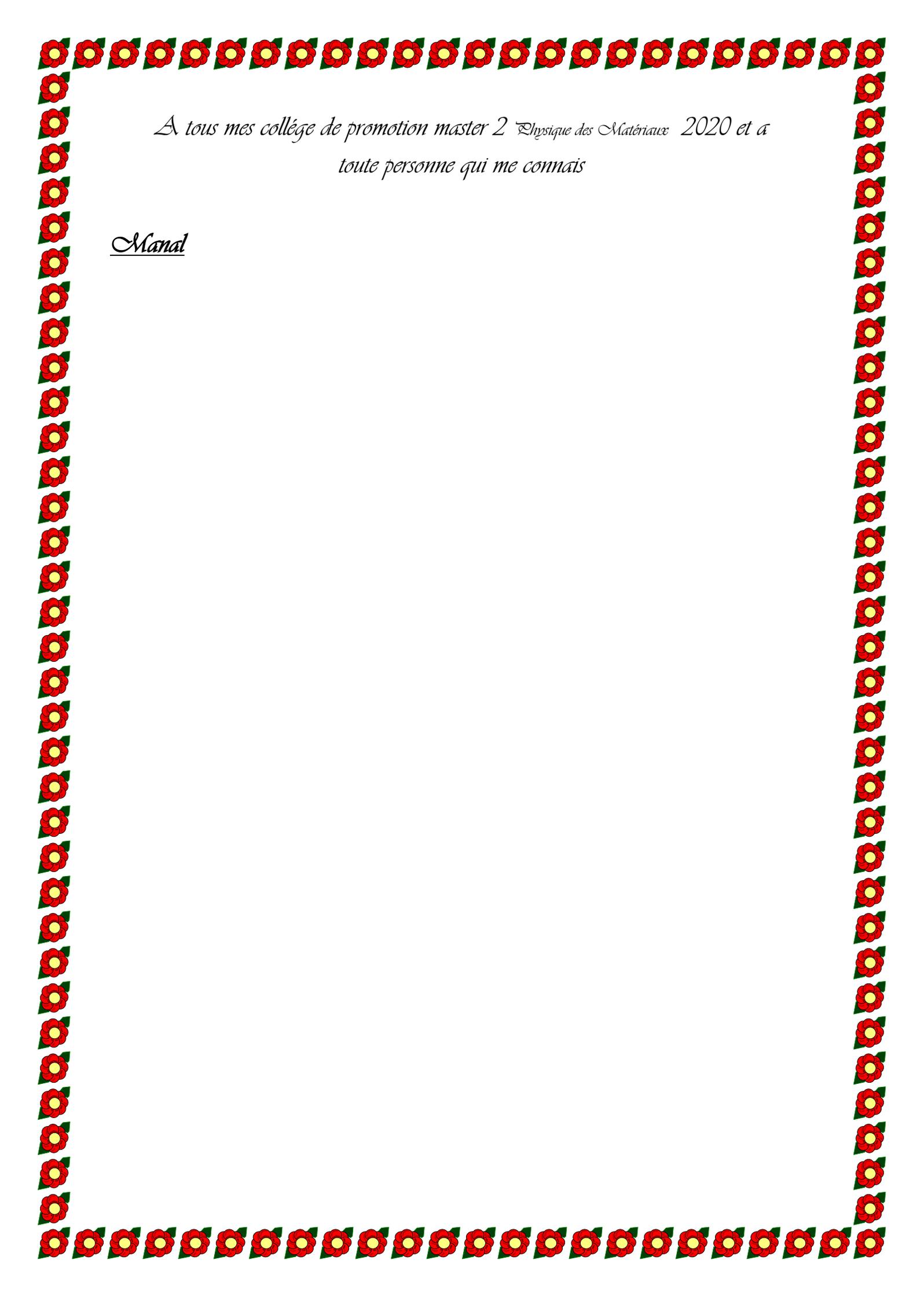
Hamza

Tous la famille Berak et Gasmi

Et spécialement Mon amie Souaziz Ilham

A mes chers amies qui j'ai partagé une vie universitaire

Aicha; Meryam ; Basma , Fozia ; Nawel ;khaoula.



*A tous mes collèges de promotion master 2 Physique des Matériaux 2020 et à
toute personne qui me connaît*

Manal

Table des matières

Remerciement

Dédicace

Liste des Figure

Liste des Tableaux.....

Introduction générale 1

Chapitre I Recherche Bibliographique

I.1. Oxydes transparents conducteurs (TCO) 2

I.1.1. Définition général 2

I.1.2. Propriétés général des TCO 4

I.1.2.1. Propriétés électriques 4

I.1.2.2. Propriétés optiques 5

I.1.3. Critères de sélection des oxydes de conducteurs transparents (TCO) 6

I.1.4. Les applications des TCO 7

I.2 .LE COBALT..... 8

I.2.1. Définition général 8

I.2.2 Structure du cobalt 9

I.2.3. Les propriétés générales le cobalt 9

I.2.4 Les oxydes de cobal : 10

I.2.4.1.L'oxyde de cobalt type CoO 10

I.2.4.2. Structure type Co₂ O₃ 11

I.2.4.3.L'oxyde de cobalt type Co₃ O₄ 11

I.3.L'oxyde de cobalt Co₃O₄..... 12

I.3.1. La phase spinelle Co₃O₄ 12

I.3.2.Propriétés magnétiques 13

I.3.3.Propriétés électriques 13

I.3.4. Propriétés optiques 13

I.3.5. Les applications de Co₃O₄ 15

I.4. Notion générale sur les couches minces 15

I.4.1. Définition 15

I.4.2. Mécanismes de croissance des couches minces 16

I.4.3 Procédure de dépôt des couches minces 16

I.4.4 Choix d'une technique de dépôts 16

I.4 .5. Techniques de dépôt des couches minces 17

| | |
|---|----|
| I.4.5.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) | 18 |
| I.4.5.1.3.L'évaporation sous vide..... | 20 |
| I.4.5.2.Dépôt chimique en phase vapeur | 20 |
| I.4.5.2.1.Méthode sol-gel..... | 21 |
| I.4.5.2.2 La méthode de spray pyrolyse..... | 22 |
| I.4.5.2.3 Principe général du procédé spray..... | 24 |

Chapitre II Etude expérimentale

| | |
|---|----|
| II.1.Montage expérimentale | 26 |
| II.2. Procédure expérimentale | 27 |
| II.2.1.Choix des substrats | 27 |
| II.2.2 Nettoyage des substrats..... | 27 |
| II.2.3.Préparation des solutions | 28 |
| II.2.4. Conditions expérimentales | 30 |
| II.2.5.Procédure de dépôt des couches minces de Co_3O_4 | 31 |
| II.3.Les techniques de caractérisation | 33 |
| II.3.1. Caractérisation structurale | 33 |
| II.3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)..... | 33 |
| II.3.2.Caractérisation optique | 35 |
| II.3.2.1. Spectrophotomètre UV-Visible. | 35 |

Chapitre III Résultats et discussion

| | |
|---|----|
| III.1.Caractérisation structural par diffraction de rayons X(DRX): | 37 |
| III.1.1.Propriétés structurales: | 37 |
| III.1.2.Détermination le paramètre de maille | 39 |
| III.1.3.Détermination de la taille de graine | 39 |
| III.1.4.Détermination de la déformation | 40 |
| III.1.5.Détermination de la densité de dislocation δ | 41 |
| III.2.Caractérisation optique | 42 |
| III.2.1. Transmittance | 42 |
| III.2.2.Détermination de l'énergie du gap (E_g) | 43 |

conclusion

Références

Liste des Figure

Chapitre I

| Figure | Titre | Page |
|--------|---|------|
| I.1 | La transparence des matériaux dans le domaine du Visible | 3 |
| I.2 | Gap d'énergie d'un TCO pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p) | 3 |
| I.3 | quelques applications des TCO | 7 |
| I.4 | Erythrite, (a) Skutterudite de Bou-Azzer (Maroc) et (b, b') Carrollite de Kambove (RDC). Photos J.F. Labbé | 8 |
| I.5 | Axe de facile aimantation : à gauche α - Co et à droite β - Co | 9 |
| I.6 | Cellule de CoO, où les atomes O et Co sont cubique face centré (fcc) | 10 |
| I.7 | <i>La structure cellulaire unitaire de Co₃O₄</i> | 11 |
| I.8 | Structure spinelle constituée d'un empilement cfc idéal d'atomes d'oxygène | 12 |
| I.9 | Variation d'absorption en fonction de | 14 |
| I.10 | Détermination du gap optique pour le Co ₃ O ₄ | 14 |
| I.11 | les étapes du procédé de fabrication de couches Mince | 16 |
| I.12 | Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces | 17 |
| I.13 | : <i>Schéma conventionnel d'une évaporation</i> | 18 |

| | <i>Thermique</i> | |
|-------------|---|----|
| I.14 | Principe de pulvérisation cathodique | 19 |
| I.15 | Schéma de principe d'ablation laser | 20 |
| I.16 | .16: Schéma du principe de dépôt par le procédé CVD | 21 |
| I.17 | : Le schéma général du dépôt par spray pyrolyse | 23 |
| I.18 | spray pneumatique | 23 |
| I.19 | spray ultrasonique | 24 |

Chapitre 2

| Figure | Titre | Page |
|---------------|--|-------------|
| II.1 | Schéma de montage expérimental du système de spray pneumatique | 26 |
| II.2 | Substrats en verre et stylo à pointe en diamant. | 28 |
| II.3 | Chlorure de Cobalt (II) Hexa hydrate | 29 |
| III.4 | Représente les étapes de déposition des couches minces de Co_3O_4 ; Cu | 32 |
| II.5 | : Schéma de diffraction de Bragg | 34 |
| II.6 | Schéma d'un diffractomètre à compteur | 35 |
| II.7 | Le principe de fonctionnement des UV-visible | 36 |

Chapitre 3

| Figure | Titre | Page |
|---------------|---|-------------|
| III.1 | : les spectres de diffraction de rayon X des couches minces de Co_3O_4 dopé Cu. | 37 |
| III.2 | Variation de la taille de grain et la déformation en fonction de pourcentages du cuivre. | 41 |
| III.3 | les spectres de transmittance des couches minces de Co_3O_4 dopées Cu. | 42 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| III.4 | L'énergie de gap (E_g) pour les couches minces de Co_3O_4 dopée Cu% | 43 |
| III.5 | Variation de la énergie de gap et la taille de grains en fonction de pourcentages du cuivre. | 44 |
| III.6 | Variation de l'énergie de gap et l'épaisseur en fonction de pourcentage de Cu. | 45 |

Liste des Tableaux

| Tableau | Titre | Page |
|--------------|--|------|
| I.1 | Structure cristalline paramètres de maille de Co | 09 |
| I.2 | Les valeurs standard relatives aux propriétés du cobalt | 9 |
| I.3 | Les principales propriétés d'oxyde de cobalt | 12 |
| II.1 | Les différentes propriétés physico-chimiques de la source d'oxyde de Cobal | 28 |
| II.2 | Les différentes propriétés physico-chimiques de la source de cuivre.[1 | 29 |
| II.3 | les masses utilisées dans dépôt. | 30 |
| .II.4 | Les pourcentages du masses sont indiqués dans le tableau suivent | 30 |
| III.1 | :présente les paramètres structures du film mince d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage de cuivre | 38 |
| III.2 | paramètre de maile a en fonction du pourcentage de cuivre. | 39 |
| III.3 | la largeur de pic à mi-hauteur (β) et de la taille de grain (D). | 40 |
| III.4 | les valeurs de la déformation en fonction du pourcentage de Cu %. | 40 |

| | | |
|--------------|--|----|
| III.5 | les valeurs de la densité de dislocation. | 42 |
| III.6 | les valeurs de la transmittance | 42 |
| III.7 | Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie de gap. | 44 |

Introduction générale

Introduction générale

Parmi les matériaux qui présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électriques et optiques on trouve, en particulier, les oxydes transparents conducteurs (OTC ou TCO).

Les oxydes transparents conducteurs sont utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans des dispositifs tels que les cellules solaires, les écrans plats. Actuellement, les meilleurs TCO sont tous de type n alors que les TCO de type p sont moins productif en raison des moindres propriétés électriques et optiques. Plus récemment, la découverte d'une conductivité électrique de type p dans ces TCO, en 1997, a ouvert de nouvelles perspectives d'applications dans le domaine de l'optoélectronique.

Le Co_3O_4 a été l'objet de très nombreux travaux de recherches ces dernières années. L'oxyde de cobalt cristallisant dans la structure de type spinelle, c'est un semi-conducteur de type p avec une forte absorbance dans le domaine UV-VIS et une bonne conductivité électrique, il est considéré comme le matériau semi-conducteur le plus prometteur pour des applications technologiques diverses comme stockage d'énergie, catalyseurs hétérogène, anodes dans des batteries rechargeables Li-ion, absorbeur d'énergie solaire [1.2].

L'objectif de ce travail de mémoire est de maîtriser des films d'oxyde de cobalt par la technique spray pneumatique et l'effet du dopage par le cuivre sur les propriétés structurales et optiques de ces films.

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 :
Recherche
bibliographique

Dans ce chapitre nous présentons un rappel bibliographique sur quelques propriétés et application des oxydes conducteurs transparents (TCO), et quelques propriétés générales sur le cobalt (Co). puis propriétés générales sur Ti.

I.1. Oxydes transparents conducteurs (TCO) :

I.1.1. Définition général :

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle c'est en 1907, quand Baedeker a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Depuis cette découverte, l'intérêt technologique de ce type de matériaux est devenu très important [3]. Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [4].

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide) sont des composés binaires ou triples contenant un ou deux des éléments métalliques qui se lient à l'oxygène, c'est-à-dire qu'ils sont similaires au transport de l'oxygène [5].

La présence simultanée d'une grande transparence optique (supérieure à 80%) dans la région du visible et d'une conductivité électrique importante (environ $10^3(\Omega \text{ cm})^{-1}$) n'est possible ni dans un matériau métallique ou diélectrique, ni dans un matériau semi-conducteur intrinsèque parfaitement stœchiométrique.[6] . Donc le seul moyen pour obtenir des matériaux transparents et en même temps conducteurs est de créer un excès d'électrons libres, Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la Stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. La coexistence de la transparence (qui nécessite une faible densité de porteurs et un fort gap) et de la conductivité (qui nécessite au contraire une forte densité des porteurs et un faible gap) semble donc impossible et inattendue (**figure I.1**). Pourtant, un petit nombre d'oxydes, les TCO, possèdent à la fois une grande transparence dans le visible et une

conductivité électrique élevée, mais leur existence nécessite certaines conditions [7].

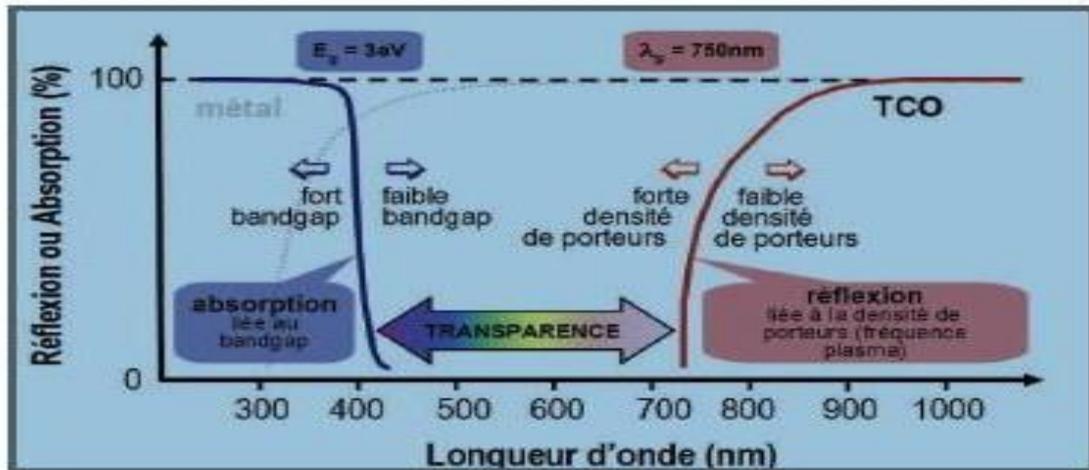


figure I.1 : La transparence des matériaux dans le domaine du visible [7].

TCO est un semi-conducteur dégénéré à large gap supérieurs à 3.1 eV, qui est à la fois, transparent dans le domaine visible, et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée. Dans ce cas, les photons du spectre visible avec des énergies entre 2 eV et 3.1 eV [400 nm- 620 nm] ne peuvent pas exciter les électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) (figure I.2), d'où ils sont transmis à travers le semi-conducteur. La conduction des TCO est liée à des niveaux d'énergie d'impuretés, situé proche de la BC (donneur d'électrons) pour un TCO de type-**n** ou de la BV (accepteur d'électrons) pour un TCO de type-**p**. Ainsi, un photon peut avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC ou de la BV vers le niveau accepteur [8].

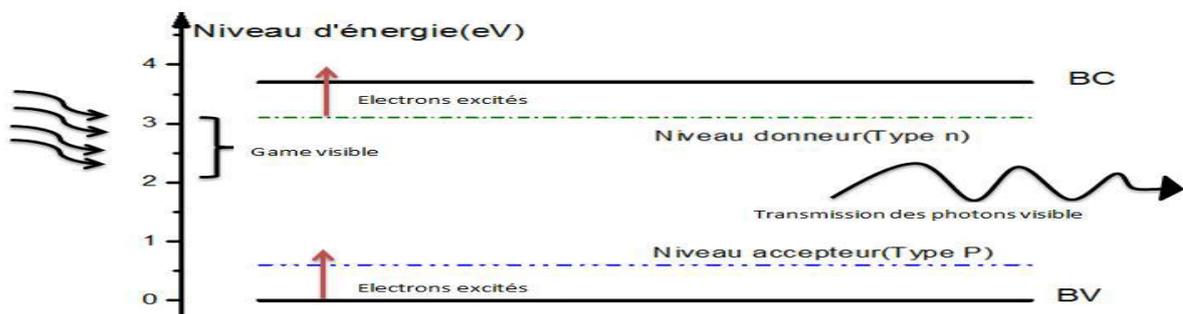


figure I.2 : Gap d'énergie d'un TCO pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p) [8].

I.1.2. Propriétés général des TCO :

Les oxydes conducteurs transparents se caractérisent par trois propriétés transparents de la lumières, une bonne conductivité électrique sont liées à un fort pourcentage de la technique de sédimentation utilisée, elles ne sont pas seulement liées à la composition chimique [9].

I.1.2.1. Propriétés électriques :

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis 1970 [9] .

✓ La largeur de la bande interdite des TCO :

Les oxydes transparents conducteurs sont caractérisés par une large bande interdite, également appelée gap d'énergie, variant de 3 à 4,6 eV. Cette présentation dépend aux plusieurs facteurs, notamment: le type de composés en solution, la méthode d'élaboration et les conditions de dépôt expérimentales [9].

✓ Conductivité électriques σ :

La physique des semi-conducteurs avec un grand gap énergétique décrit quelques propriétés électriques des oxydes conducteurs transparents. La conductivité σ est la plus importante de ces propriétés et son unité est donnée par ($\Omega \cdot \text{Cm}^{-1}$). Comme ces matériaux sont des semi-conducteurs de type n, leur conductivité est donné par la relation suivante :

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (I. 1)$$

q : charge électrique.

n : concentration de porteurs de charge.

μ : mobilité des porteurs de charge.

ρ : résistivité ($\Omega \cdot \text{Cm}$).

✓ Résistance de surface RS :

De plus, les oxydes transparents conducteurs ont une caractéristique électrique importante appelée résistance de surface, qui est le rapport entre résistance et épaisseur de la couche mince, également appelée carré de résistivité, exprimé par (Ω). Cette propriété est

donnée selon la relation suivante:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I. 2})$$

d : est l'épaisseur de la couche .

ρ : résistivité ($\Omega \cdot \text{Cm}$).

✓ Mobilité électrique μ :

La mobilité des porteurs de charge (électrons et trous) est un facteur important et influent dans le phénomène de conductivité électrique, ainsi que l'augmentation de ce facteur améliore les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs. Le mouvement cinétique dépend principalement de la dispersion des porteurs de charge dans le réseau cristallin du matériau, de sorte que la forte augmentation de la concentration des porteurs de charge réduit la valeur cinétique due à la collision entre eux et réduit donc leur mobilité.

La mobilité est définie par la relation suivante [5] :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} = \frac{qI}{m^*v} \quad (\text{I. 3})$$

q : La charge raciale de l'électron et son unité est le coulomb (c).

τ : Le temps de relaxation (temps entre deux collisions successives de l'électron) et son unité est seconde(s).

m^* : La masse effective de l'électron (Kg).

v : Vitesse de l'électron (m/s).

I.1.2.2. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques sont des matériaux des propriétés importantes dans de nombreux domaines industriels et de laboratoire, pour des raisons telles que l'utilisation de ces matériaux dans les fibres optiques et les revêtements réfléchissants, qui nécessitent une connaissance précise des constantes optiques sur une large gamme de longueurs positives, et la deuxième raison est les propriétés optiques de tous les matériaux liés à leur composition .sa ceinture électronique [10].

D'une façon générale, les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont l'absorption A (absorbance ou facteur d'absorption), la

transmission T (Transmittance ou facteur de transmission) et la réflexion R (Réflectance ou facteur de réflexion)[11].

✓ **L'absorption ou le facteur d'absorption (A) :**

Il est défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (IA) et l'intensité lumineuse incidente (I0).

$$A = \frac{I_A}{I_0} \text{ et } A\% = A * 100 \quad (I.4)$$

✓ **La transmission ou le facteur de transmission (T) :**

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (IT) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (I0).

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad \text{et} \quad T\% = T * 100 \quad (I.5)$$

✓ **La réflexion ou le facteur de réflexion (R) :**

Il est défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière qui est réfléchie au niveau de la surface (IR) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (I0).

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad \text{et} \quad R\% = R * 100 \quad (I.6)$$

I.1.3. Critères de sélection des oxydes de conducteurs transparents (TCO) :

Dans le plupart des applications, il est préférable d'utiliser des oxydes de transport transparents avec de bonnes propriétés électriques et optiques, ce qui signifie une bonne conductivités électriques et une grande transparence dans le champ visible, ces propriétés sont affectées par plusieurs facteurs tels que la température : le poisson ainsi que la technique utilisée, tous ces facteurs ont influencé la façon dont les matériaux ont été sélectionnés (TCO) dans les application pratiques. Dans ce contexte, une quantité a été proposée pour relier les propriétés électriques et optiques des oxydes (Gekcaah) en l'an (1976) [12] connu sous le nom de rapport entre la transmission (T) et la résistance de surface Rs. Et il a été appelé le symbole **F_{Tc}** et il est appelé le facteur de qualité et l'unité (Ω^{-1}) est donnée à la relation [13] :

$$F_{Tc} = \frac{R_s}{T} \quad (1.7)$$

Ftc : le facteur de qualité (Ω^{-1}) .

T : La transmission.

Rs : la résistance de surface.

I.1.4. Les applications des TCO

Ces oxydes transparents conducteurs sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous:

- Écrans plats.
- Fenêtres antigel.
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...).
- Miroirs et fenêtres électrochromiques.
- Écrans de contrôle tactile.
- Protection électromagnétique.
- Dissipation des charges électrostatiques.
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire [14].

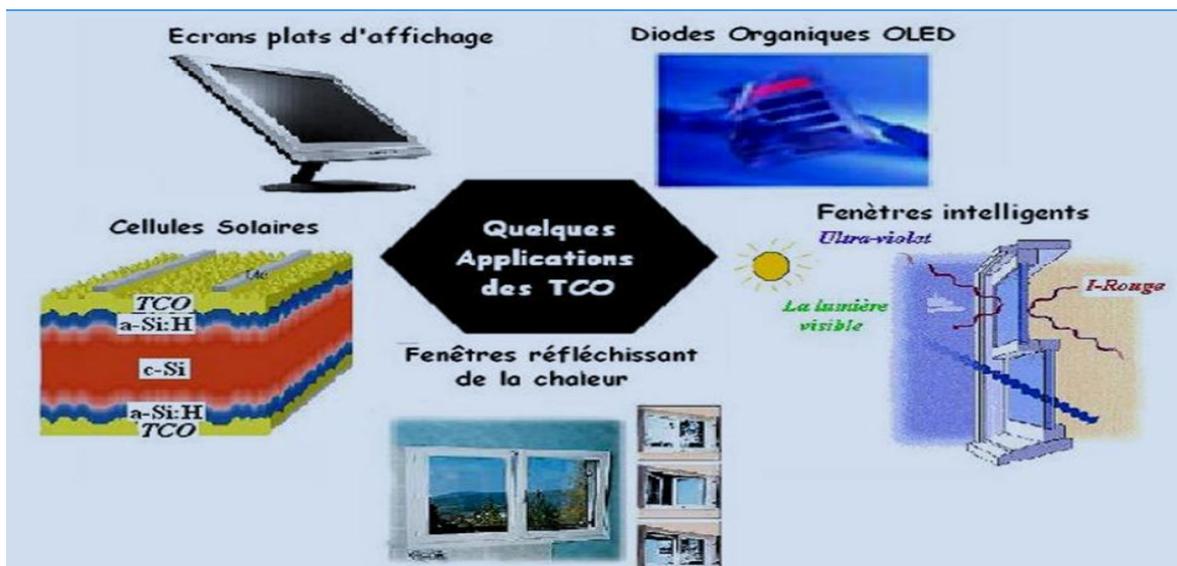


figure1. 3 : quelques applications des TCO [15].

I.2 .LE COBALT :

I.2.1. Définition général :

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

Le cobalt est un métal dur, brillant et grisâtre, Il occupe la 27ème position dans le tableau de Mendeleïev entre le fer et le nickel. Il est les 33 éléments le plus abondant de la croûte terrestre [16-17]. Il est le premier métal de transition du groupe VIII-B, il possède une configuration électronique **1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁷**. Il est exclusivement présent sous deux états d'oxydation **+2** et **+3** [18].



figure (I.4): Erythrite, (a) Skutterudite de Bou-Azzer (Maroc) et (b, b') Carrollite de Kambove (RDC). Photos J.F. Labbé [16]

I.2.2 Structure du cobalt :

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

Les deux types α -Co (maille hexagonale compacte) et β -Co (maille cubique à face centré) représenté par la **figure I.5.** [19].

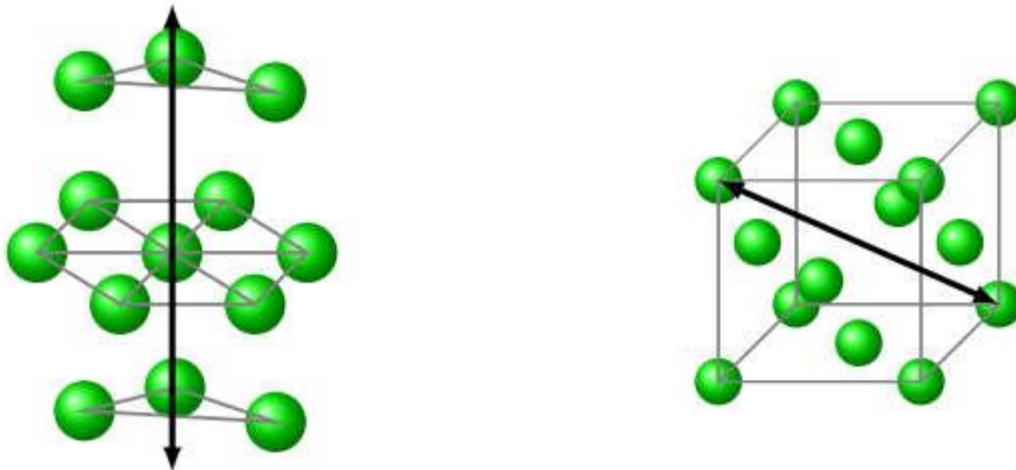


figure I.5 . Axe de facile aimantation : à gauche α - Co et à droite β - Co [19].

| Élément | Structure | a (Å°) | c (Å°) | c/a |
|---------|-----------|--------|--------|------|
| Cobalt | Cfc | 3.55 | ~ | ~ |
| | Hcf | 2.51 | 4.01 | 1.62 |

Tableau(I.1) : Structure cristalline paramètres de maille de Co. [20].

I.2.3. Les propriétés générales le cobalt :

| propriétés | Valeurs | Référence |
|---|---|-----------|
| Formule moléculaire | Co | 21 |
| État physique | Solide | 21 |
| Densité | 8,83 (g/cm ³) | 22 |
| Point de fusion | 1495 ° C | 21 |
| Point d'ébullition | 2 927 ° C | 23 |
| T évap | 1530 ° C | 22 |
| Rayon ionique | 0,58 Å | 21 |
| Fonction de travail électronique | 5 eV | 21 |
| masse atomique | 58,9332 g/mol | 24 |
| abondance dans la croûte terrestre | 25 à 29 ppm | 24 |
| Résistivité électrique à 20°C sous un bar | 6,24 $\mu\Omega$.cm | 25 |
| Résistivité électrique à 20°C sous un bar | A TC = 1121°C, transition ferromagnétique/paramagnétique | 25 |
| Moment magnétique | $\mu_{\text{ferro}} = 1,72 \mu\text{B}$ (hcp) $\mu_{\text{ferro}} = 1,85 \mu\text{B}$ (cfc) $\mu_{\text{para}} = 3,13 \mu\text{B}$ (T > TC) | 25 |

Tableau (I.2): Les valeurs standard relatives aux propriétés du cobalt

I.2.4 Les oxydes de cobalt :

Comme un oxyde, le cobalt se trouve sous trois formes cristallines différentes de type p, l'oxyde de cobalt **CoO**, l'oxyde de cobaltique **Co₂O₃** et l'oxyde de cobaltite **Co₃O₄** [26-27]. Dans la plupart des travaux de recherche, le **Co₃O₄**, en raison de sa stabilité chimique.

L'oxyde de Co peut exister sous trois formes : **Co O (II)**, **Co₂O₃ (II)**, et **Co₃O₄ (II, III)** [28].

I.2.4.1.L'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**) (voir figure I.8) 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**. La configuration électronique du CoO est $\text{Co } 3d^7 \text{ O } 2p^6$. Cependant, des expériences ont révélé que CoO est un isolant avec une bande interdite de 2.5 eV [29].

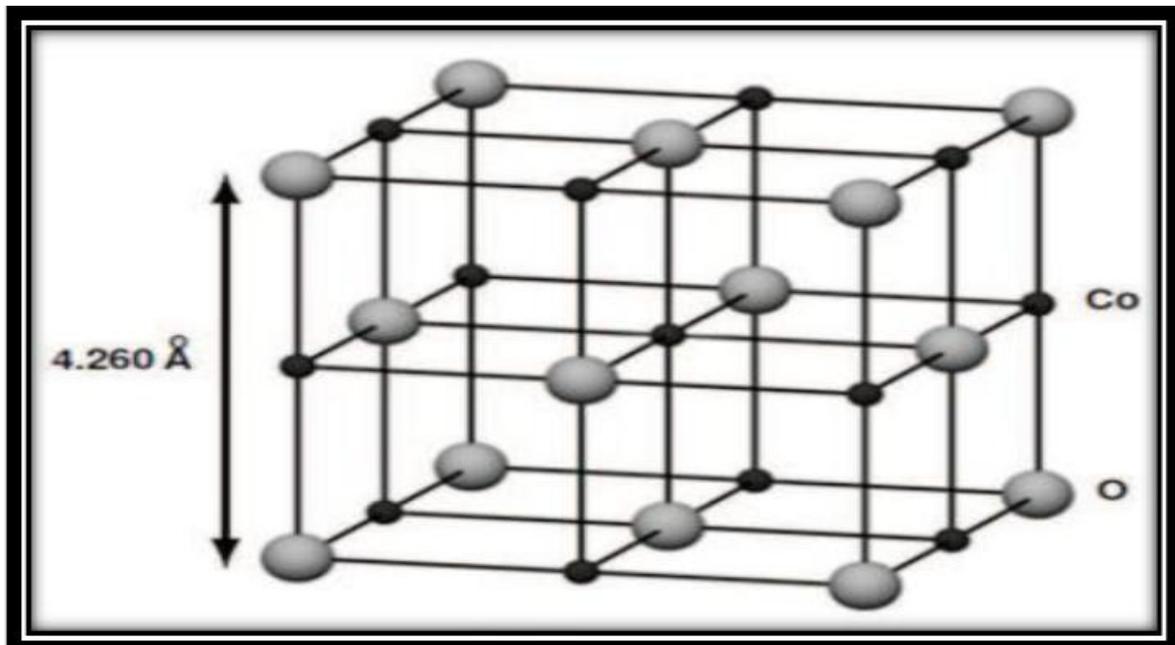


figure I.6 : Cellule de CoO, où les atomes O et Co sont cubique face centré (fcc) [29].

I.2.4.2. Structure type Co_2O_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, Co_2O_3 est supposé être dans un état structural hexagonal hcp avec des paramètres de maille $a=4.640 \text{ \AA}$ et $c=5.750 \text{ \AA}$ [30]. Brundle et al. [31] 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 .

I.2.4.3. L'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 \AA [29]. L'oxyde de cobalt est un semi-conducteur de **type p**, il possède deux bandes interdites (bande direct **2.10 eV** et bande indirect **1.60 eV**) à la température ambiante littérature. On pense que les oxydes de métaux de transition sont de bons candidats comme matériaux d'électrode [32]. 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 Co^{+2} . Par contre, il n'y aura aucune interaction antiferromagnétique entre l'état tétraédrique (Co^{+2}) et octaédrique (Co^{+3}) [29].

La configuration électronique du Co_3O_4 est [33]:

Co: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$

O: $1s^2 2s^2 2p^4$.

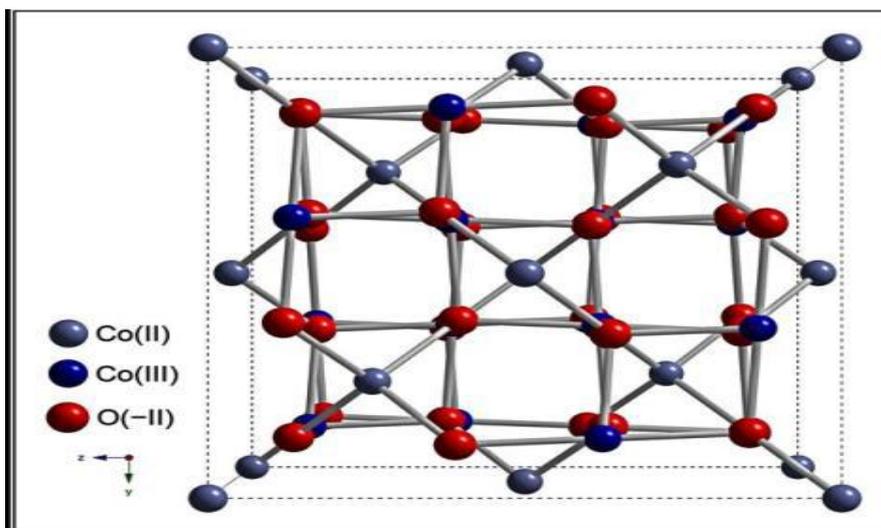


figure I.7 : La structure cellulaire unitaire de Co_3O_4 [34].

| Les oxydes | structure | constante de réseau (Å) | La densité (g /cm ³) | Poids moléculaire (g / mol) | Point de fusion (°C) |
|--------------------------------|-----------|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| CoO | Cfc | 4,260 | 6,45 | 74,9326 | 1935 |
| Co ₂ O ₃ | Hcp | a=4.640 c=5.750 | 5,2 | 165.863 | 895 |
| Co ₃ O ₄ | Spinelle | 8,084 | 6,2 | 250.80 | 900-950 |

Tableau (I.3): Les principales propriétés d'oxyde de cobalt sont résumées dans le tableau suivant [27-33] .

I.3.L'oxyde de cobalt Co₃O₄:

I.3.1. La phase spinelle Co₃O₄:

La structure cristalline spinelle représente la famille de composés de formule générale AB₂O₄, A étant un cation divalent et B un cation trivalent. Cette description de structure spinelle s'applique à l'oxyde de cobaltite Co₃O₄.

La phase Co₃O₄ a été amplement étudiée dans divers champs d'applications, en particulier pour ses propriétés magnétiques, catalytiques, et de détection des gaz. La phase Co₃O₄ idéale cristallise dans une structure de type spinelle Co⁺²Co⁺³2O₄. Elle peut être décrite dans le groupe d'espace Fd-3m où les atomes d'oxygène occupent le site 32 e, les ions Co⁺² les sites tétraédriques 8a et les ions Co⁺³ les sites octaédriques 16d. Deux origines, en 16c et 8a, sont généralement utilisées pour décrire la position des atomes [35].

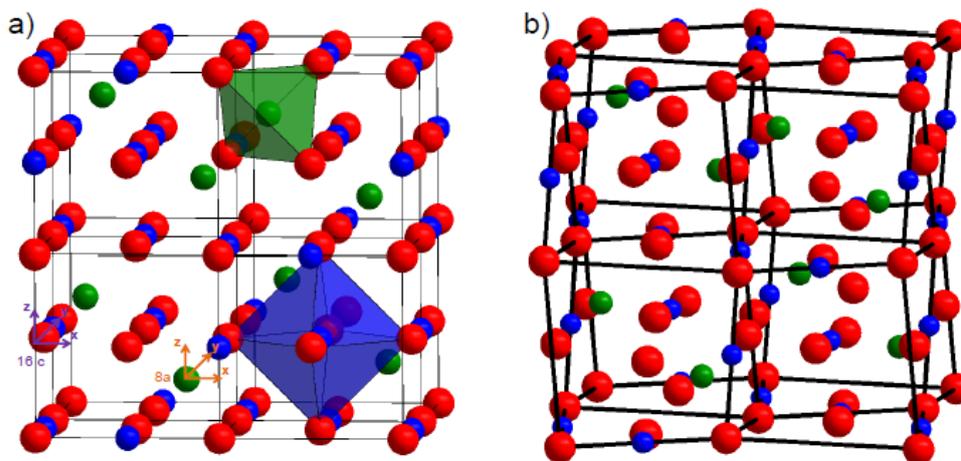


Figure (I.8): a) Structure spinelle constituée d'un empilement cfc idéal d'atomes d'oxygène

(en rouge). Les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques (vert) et les cations trivalents se situent dans la moitié des sites octaédriques (bleu). **b)** Structure du spinelle Co_3O_4 [35].

I.3.2. Propriétés magnétiques :

A température ambiante, le comportement de Co_3O_4 est de type paramagnétique classique. En revanche, en dessous d'une température d'ordre (Néel) égale à $T_N = 40^\circ\text{K}$, elle présente un caractère antiferromagnétique, principalement dû au léger couplage entre les ions voisins Co^{+2} . Par contre, il n'y aura aucune interaction antiferromagnétique entre l'état tétraédrique (Co^{+2}) et octaédrique (Co^{+3}) [29]. 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 [34].

I.3.3. Propriétés électriques :

Les propriétés de conduction électrique dans Co_3O_4 , comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de hopping ou saut de petits polarons. Co_3O_4 est isolant à température ambiante. Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de $5.1 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})$, ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sousstoechiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de Co^{3+} en Co^{2+} en site octaédrique pour retrouver l'électro neutralité du composé, une conduction par hopping est alors possible. Co_3O_4 est généralement un semi conducteur de **type P** à l'ambiante. Suivant le mode d'élaboration (film ou céramique), la conductivité électrique peut varier. Des valeurs de conductivité sur films minces jusqu'à quatre fois supérieures à celle observée sous forme de céramiques ont pu être observées [27].

I.3.4. Propriétés optiques :

Le spectre d'absorption de Co_3O_4 est caractérisé par deux bandes d'absorption dont l'une est située dans l'Ultra-violet (UV) et l'autre dans le Visible (VIS) (figure .I.9).

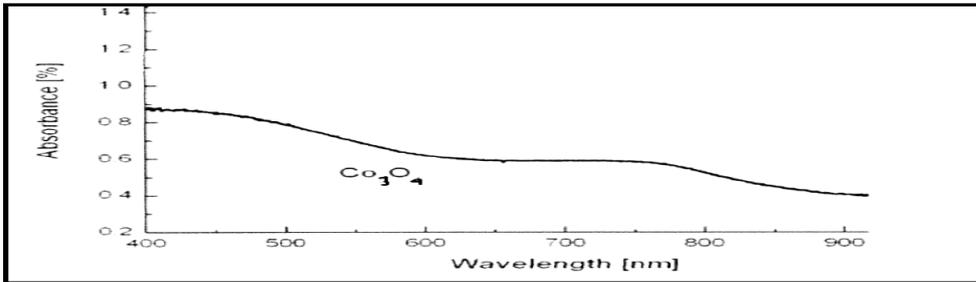


Figure (I.9): Variation d'absorption en fonction de [32].

- 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 intra-atomiques (cation-cation) entre les orbitales d ($t2g$) du cation Co^{3+} en site octaédrique et les orbitales d ($t2g$) du cation Co^{2+} en site tétraédrique.

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 ($h\nu$) [33].

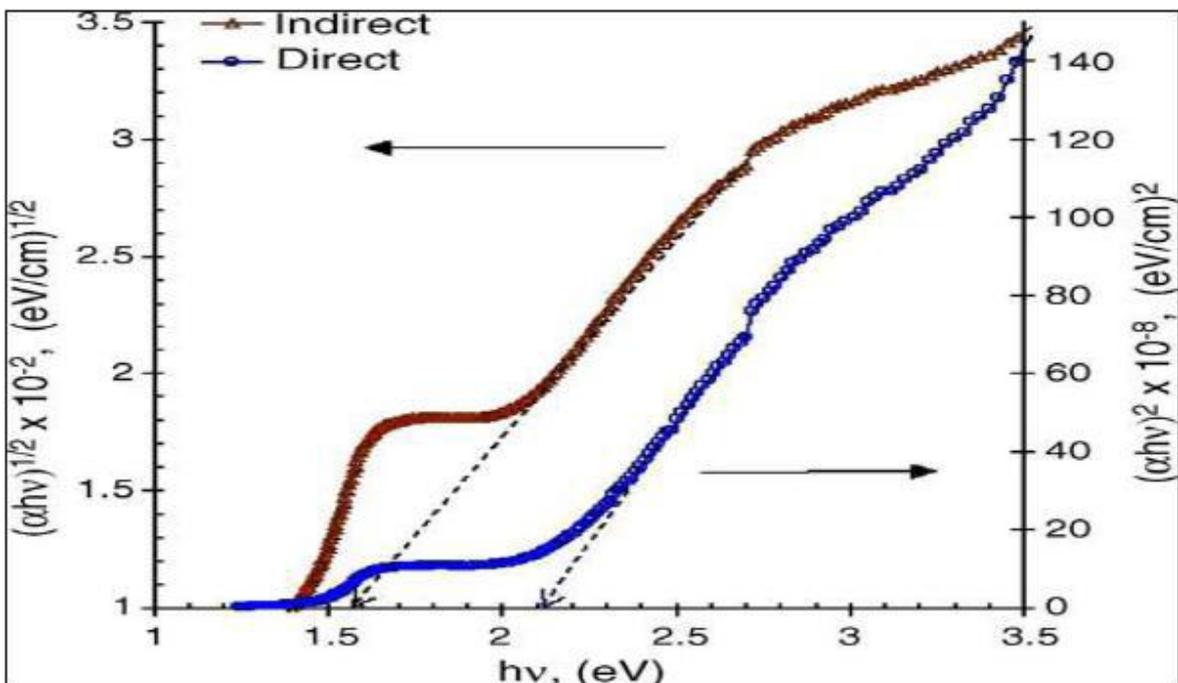


figure (I.10) : Détermination du gap optique pour le Co_3O_4 [27].

Deux gaps directs sont associés aux deux fronts d'absorption observés (Fig II.5). Des valeurs proches et inférieures à **1,5 eV**, sont ainsi généralement associées à un transfert

de charges $\text{Co}^{3+} \text{ d (t2g) Co}^{2+} \text{ d (t2g)}$ 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 $\text{O}^{-2} (2\text{p}^6) \text{ Co}^{2+} (3\text{d}^7)$ et $\text{O}^{-2} (2\text{p}^6) \text{ Co}^{3+} (3\text{d}^6)$ [33]

I.3.5. Les applications de Co_3O_4

Parmi les oxydes de métaux de transition, l'oxyde de cobalt (Co_3O_4), un important semi-conducteur magnétique de type p, a fait l'objet d'une attention considérable ces dernières années en raison de son potentiel d'application dans de nombreux domaines technologiques tels que la catalyse hétérogène, le matériau anodique dans les batteries rechargeables au lithium [36,37], capteurs, dispositifs électrochromiques, absorbeurs d'énergie solaire, etc [38]. Cependant, la synthèse de Co_3O_4 contrôlée par la morphologie est un défi de taille pour la science des matériaux et ses propriétés physiques et chimiques dépendent fortement de sa taille et de sa forme.

Par conséquent, de nombreuses recherches sont en cours pour développer des approches synthétiques rationnelles, faciles, respectueuses de l'environnement et permettant de mieux contrôler la composition et les nanostructures ayant une distribution dirigée de la taille des pores. En outre, la synthèse de nanostructures de Co_3O_4 , sans utiliser de matrices ni d'agents tensioactifs, constitue à nouveau un besoin urgent, car elle peut éliminer le coût et la contamination dus aux agents tensioactifs, en évitant les processus de fonctionnement compliqués et les impuretés dans le produit fini, en dehors l'impact d'environnement.

I.4. Notion générale sur les couches minces :

I.4.1. Définition :

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé 'substrat' dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur de fraction de nanomètre à micromètre a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [39]. 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.

I.4.2. Mécanismes de croissance des couches minces :

Dans un grand nombre de techniques de dépôt, la croissance de la couche mince se fait atome par atome (ou molécule par molécule). La formation de la couche se divise alors en quatre étapes [39] :

1. La condensation.
2. La nucléation.
3. La coalescence.
4. La croissance.

I.4.3 Procédure de dépôt des couches minces :

Tous les procédés de dépôt des couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la **figure II.11**

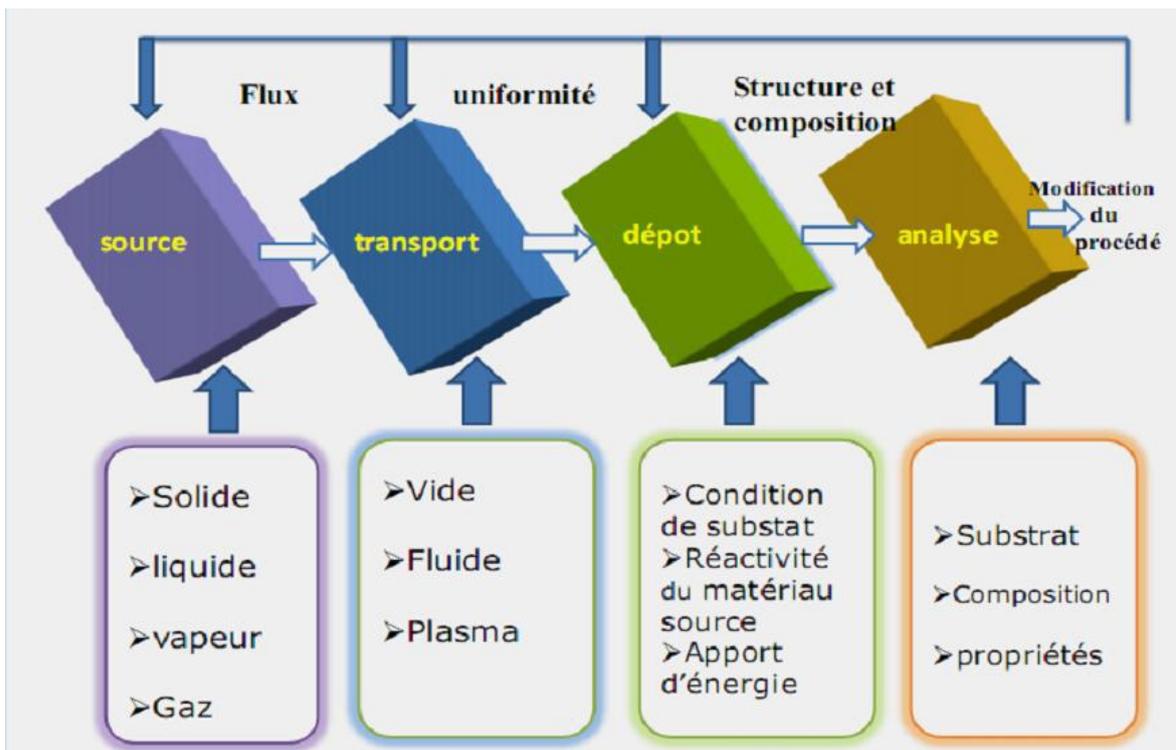


figure I.11 : les étapes du procédé de fabrication de couches mince [40].

I.4.4 Choix d'une technique de dépôts :

Le choix de la méthode de dépôt est essentiellement conditionné par la qualité recherchée. Les facteurs qui conditionnent le choix de la technique sont [41] :

1. La nature du matériau à déposer.
2. La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées.
3. Les contraintes imposées par le substrat.
4. La stoechiométrie désirée.
5. L'adhérence du dépôt sur le substrat.
6. La reproductibilité et le coût de réalisation.

I.4 .5. Techniques de dépôt des couches minces :

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories :

- Méthodes physiques.
- Méthodes chimiques.

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (Figure I.12) suivant :

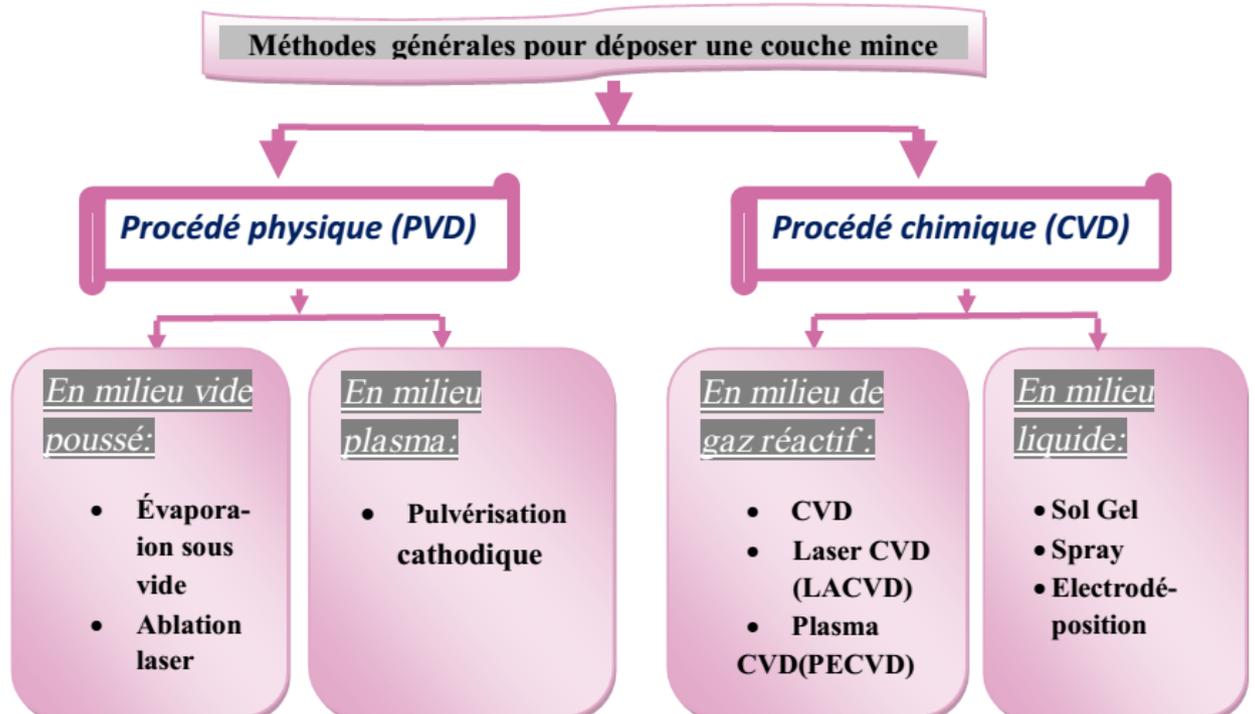


figure I.12: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [42].

I.4.5.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

Les dépôts physiques en phase vapeur sont faciles à contrôler aussi les couches obtenues par PVD sont denses. La technique PVD est basée sur la vaporisation ou la sublimation du matériau à déposer. Celui-ci est mis dans un creuset sous vide, puis il est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau sous forme de molécules, atomes ou clusters se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [43].

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) « Physical Vapor Deposition », présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique.

Les procédés PVD les plus utilisés sont :

- 1- Evaporation sous vide.
- 2- La pulvérisation cathodique.
- 3- Ablation laser.

I.4.5.1.1. L'évaporation sous vide :

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens: effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmentation la vitesse de la formation du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa)[44].

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [45]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

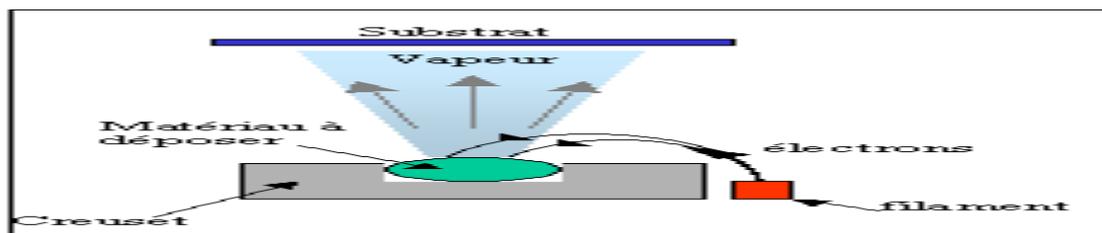


Figure I.13: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique[44]

I.4.5.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique :

La technique de pulvérisation cathodique est utilisée pour le dépôt de tous les matériaux soit conducteurs, semi-conducteurs ou isolants (pulvérisation RF). Dans cette technique on peut utiliser une cible, pulvérisation mono-cible, ou des cibles, pulvérisation multi-cible, qui joue le rôle de la cathode qui contient le matériau ou les composés à déposer (**figure II.6**).

Une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes, ce qui provoque l'ionisation du gaz inerte de décharge, généralement l'argon. Quelques électrons toujours présents (action du rayonnement cosmique sur la matière) vont être accélérés et vont rentrer en collision avec les atomes d'argon et donc des ions Ar^+ et des électrons secondaires sont créés. Ces électrons secondaires vont subir des chocs avec d'autres atomes d'argon, créant de nouveaux ions et des électrons qui créent ainsi un plasma. Le dépôt est obtenu par condensation d'atomes provenant de la cible, créés par bombardement de celle-ci par les ions de plasma accélérés du fait de la décharge électrique. L'éjection d'atomes de la cible est un effet purement mécanique dû au choc des ions sur le matériau que l'on veut déposer. Les ions argon sont les seuls qui ont une énergie cinétique suffisante pour pouvoir arracher et pulvériser des atomes ou des particules de la cible. Les atomes pulvérisés subissent des collisions avec les particules du plasma et donc sont diffusés dans toutes les directions avant de venir se déposer sur le substrat à recouvrir placée en face de la cible [46].

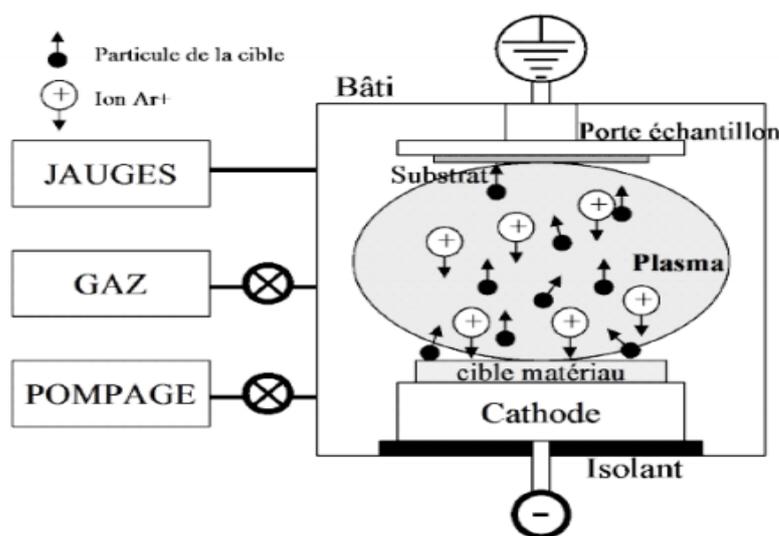


Figure I.14 : Principe de pulvérisation cathodique [47]

I.4.5.1.3. Ablation laser :

L'avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stoechiométrie d'un alliage constituant la cible. Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut TC, c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine. En outre, il existe derrière l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (**0,17 eV pour 1000°C**) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser.

La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE (Moléculaire Beam Epitaxie) qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance [48].

Une autre différence importante avec la MBE, dans cette (Fig II.3).

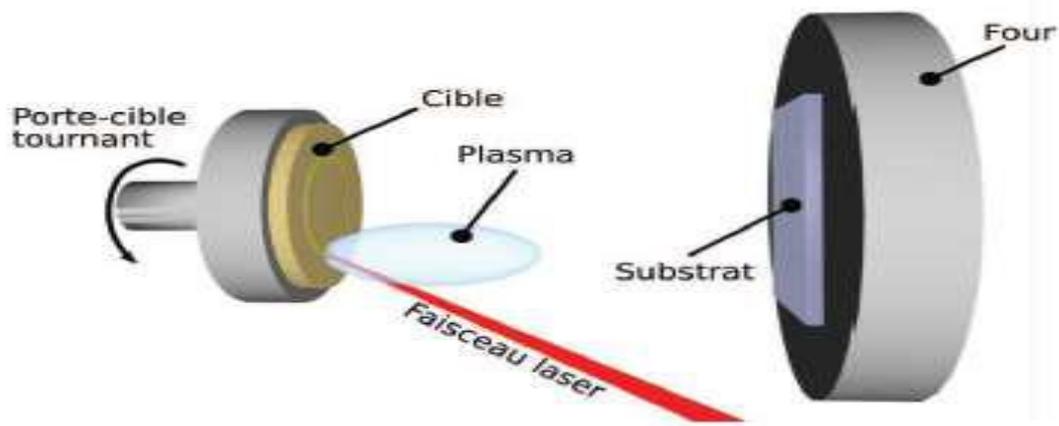


Fig (I.15): Schéma de principe d'ablation laser [49].

I.4.5.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatile du matériau à déposer, en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont :

- la nature et la température du substrat.
- la composition chimique des produits de départ.
- le ou les flux de gaz.
- la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction.

Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs. Cette technique est caractérisée par son faible coût et elle permet d'obtenir des dépôts sur des formes complexes et sans nécessité d'un vide poussé. Les principales faiblesses associées à cette technique sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé [50,51].

Les variantes du procédé sont :

- LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition), c'est le cas de réacteur à paroi chaude qu'il est chauffé directement.
- PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ou PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition).
- MOCVD: Métal-Organic Chemical Vapor Deposition

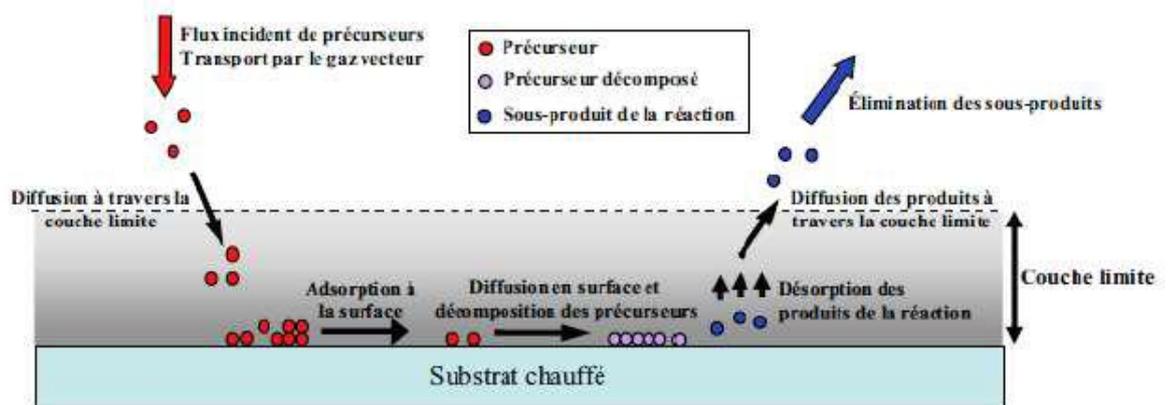


figure I.16 : Schéma du principe de dépôt par le procédé CVD [52].

. I.4.5.2.1 Méthode sol-gel :

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mises en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, la photochimie, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stoechiométriques [53].

Le principe de base de la méthode Sol-gel (solution / gélification) est le suivant : une solution liquide (appelée le sol) à base de précurseurs organométalliques se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation [54].

L'obtention d'un film Sol-Gel s'effectue en trois étapes [55] :

- La première est l'élaboration d'une solution d'alcoxyde métallique.
- La seconde est le dépôt de la solution, sous forme de couche fine, sur un substrat.
- La dernière étape est le traitement thermique de la couche gélifiée afin d'éliminer les composés organiques et densifier le film.

I.4.5.2.2 La méthode de spray pyrolyse :

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

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

"**Pyrolyse**" vient de pyrolytique est indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. Cette méthode présente de nombreux avantages:

- ✓ La rapidité et la simplicité de mise en oeuvre.
- ✓ Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- ✓ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ✓ Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- ✓ C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- ✓ On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats. [56] .

Le schéma général simplifié du dépôt par spray pyrolyse est illustré à la figure **I.14**, où trois étapes de traitement peuvent être visualisées et analysées :

- 1) Atomisation de la solution de précurseur lorsqu'elle est expulsée de l'atomiseur.
- 2) Transport de la gouttelette par aérosol vers le substrat sous l'influence de forces extérieures.
- 3) évaporation des gouttelettes, étalement sur le substrat, séchage et décomposition du sel

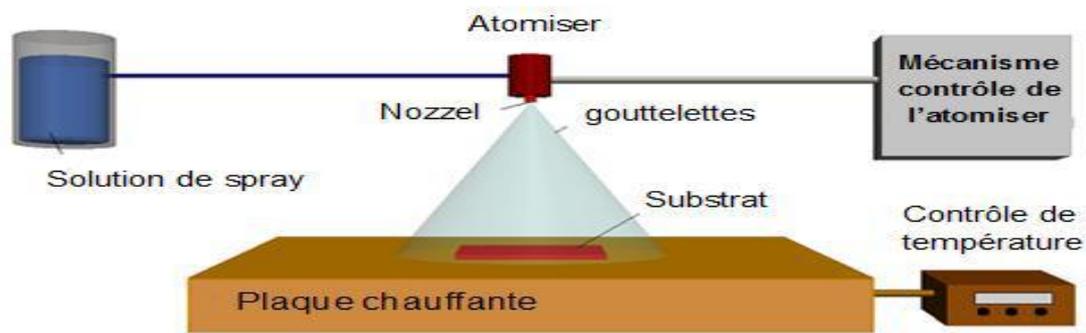


figure I.17 : Le schéma général du dépôt par spray pyrolyse [57].

Typiquement, l'équipement utilisé dans le spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, précurseur de solution, substrat chauffé et contrôleur de température.

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

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

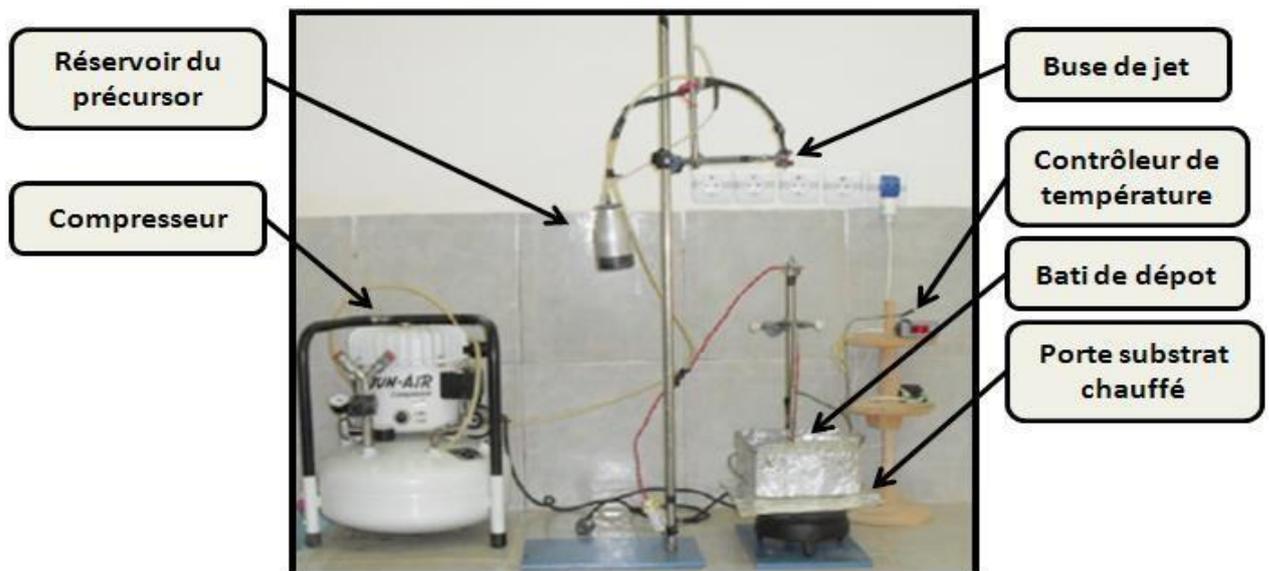


figure. I.18: spray pneumatique.[56]

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



figure. I.19: spray ultrasonique [56]

Dans le premier cas, le jet sort du bec avec une vitesse initiale dépendant des valeurs de la pression et du diamètre du bec, mais l'inconvénient c'est que les tailles des gouttes ne sont pas homogènes. Par contre, dans le deuxième processus la vitesse de sortie du bec est nulle mais la taille des gouttelettes est très fine et homogènes [56].

I .4.5.2.3.Principe général du procédé spray

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

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.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse. le matériau source est utilisé sous forme liquide [58]

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 [59].

Le technique **spray pneumatique** qui utilisée dans se travail.

Chapitre II :
Etude expérimental

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes étapes de dépôt de couches minces par la technique spray pneumatique et les différentes méthodes de caractérisation tel que la diffraction des rayons X pour les caractérisations structurales, la spectrophotométrie UV-Visible pour les caractérisations optiques et la technique à quatre points pour les caractérisations électriques, dans le but d'étudier l'influence du dopage par le cuivre sur les propriétés générales d'oxyde de cobalt.

II.1. Montage expérimental:

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.

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

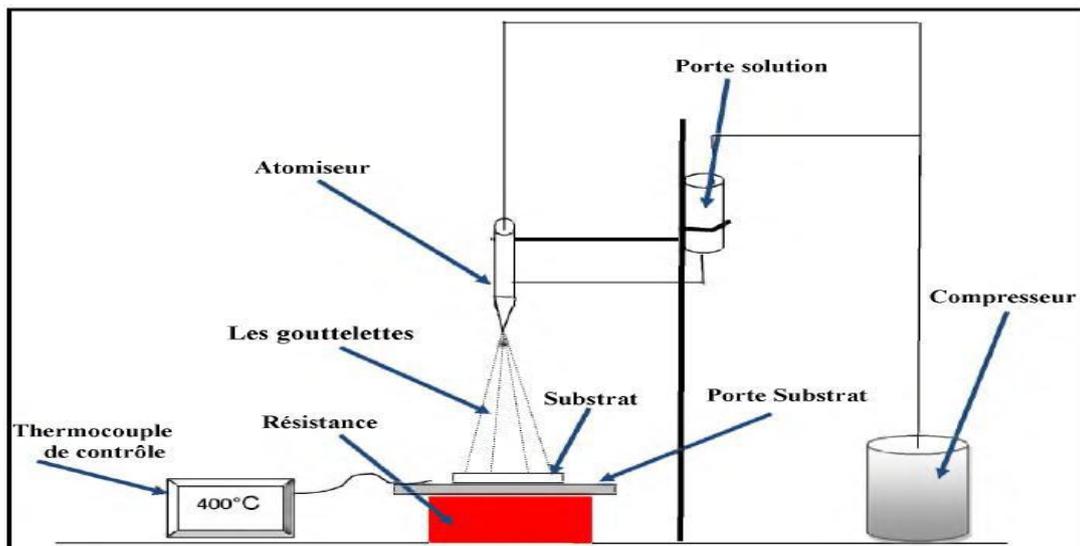


Figure .II.1: Schéma de montage expérimental du système de spray pneumatique.

Les principaux éléments du montage sont :

- **Flacon porte solution:** c'est une burette 100 ml contenant la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur pneumatique avec un faible débit qui peut être contrôlé.
- **Porte substrat:** plateau métallique de diamètre 20x10 cm, de température relié à un thermocouple.

- **Résistance** : source de chauffage pour le substrat ;
- **régulateur de température**: il sert à contrôler les variations de la température
- **Atomiseur**: l'emplacement où se déroule la transformation de la solution en gouttelettes. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat ;
- **Thermocouple de contrôle** : le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel- Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un thermocouple permettant la lecture directe de la température. Il nous offre également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.
- **compresseur** : qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'aire) sous une pression contrôlable .celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec .

II.2. Procédure expérimentale :

II.2.1.Choix des substrats:

Les couches de **Co₃O₄:Cu** sont déposées sur le verre comme un seul type de substrats.

Le choix du verre est à cause du bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le **Co₃O₄:Cu**, 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.

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 de nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ✓ Rinçage à l'eau distillé.
- ✓ Nettoyage à l'éthanol pendant 5 min.
- ✓ Nettoyage à méthanol pendant 5 min
- ✓ Nettoyage à l'acétone pendant 5 min.

- ✓ Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min.
- ✓ Séchage à l'aide d'un papier.



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

II.2.3.Préparation des solutions :

Pour la préparation des couches minces d'oxydes de cobalt-cuivres, nous avons utilisé le chlorure de cobalt hexa hydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le chlorure de cuivres hydrate comme sources de cobalt et cuivres avec une concentration de (0.1M). Les solutions son préparées par mélange de 1.1896g de chlorure de cobalt hexa hydrate avec des pourcentages de dopage del chlorure de cuivres hydrate (0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%) dans 50ml d'eau distillée, été préparé à température ambiante.

Suivi de l'ajoute d'acide chlorhydrique (HCL) comme catalyseur sous, une agitation et mélange avec une agitation magnétiques de 50 c° pour 25min, on obtient finalement une solution claire et homogène.

Tableau II.1: Les différentes propriétés physico-chimiques de la source d'oxyde de Cobalt [60].

| | |
|-----------------------|---|
| Nom | CHLORURE DE COBALT hexa hydraté |
| Apparence | Solide Cristallin, Rose Fonces |
| Formule Moléculaire | $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Masse Molaire (g/mol) | 237.93 g /mol |
| Point de Fusion (°C) | 87 C° |



Figure.II.3:Chlorure de Cobalt (II) Hexa hydrate.

Tableaux II.2 : Les différentes propriétés physico-chimiques de la source de cuivre.[61]

| Nom | Chlorure de cuivre di hydratée |
|--|---|
| Apparence | Solide cristaux vert |
| Formule Moléculaire | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Masse Molaire (g/mol) | 170.48 g/mol |
| Point de Fusion ($^{\circ}\text{C}$) | 498 $^{\circ}\text{C}$ |

II.2.4. Conditions expérimentales :

Les principales conditions expérimentales fixes d'élaboration des couches minces sont représentées sur le tableau suivant :

Tableau. II.3: les masses utilisées dans dépôt.

| | |
|----------------------------|---------------------|
| Le volume de solution | 50 ml |
| La molarité de solution | 0.1 (mol /L) |
| La température de substrat | 400 C° |
| Distance Bec-substrat | 17.5 cm |
| La pression | 1 bar |
| La tempe de dépôt | 4min |

Tableau.II.4:Les pourcentages du masses sont indiqués dans le tableau suivant :

| Pourcentage | Masse de cobalt | Masse de cuivre |
|--------------------|------------------------|------------------------|
| 0% | 1.1896 g | 0 g |
| 2% | 1.1896 g | 0.0157 g |
| 4% | 1.1896 g | 0.0314 g |
| 6% | 1.1896 g | 0.0471 g |
| 8% | 1.1896 g | 0.0628 g |
| 10% | 1.1896 g | 0.0725 g |

II.2.5.Procédure de dépôt des couches minces de Co_3O_4 :

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

- □ Préparation des substrats.
- 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 (400C°)
- 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



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.

- Afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre, le chauffage et le refroidissement doivent être réalisés progressivement.[62]

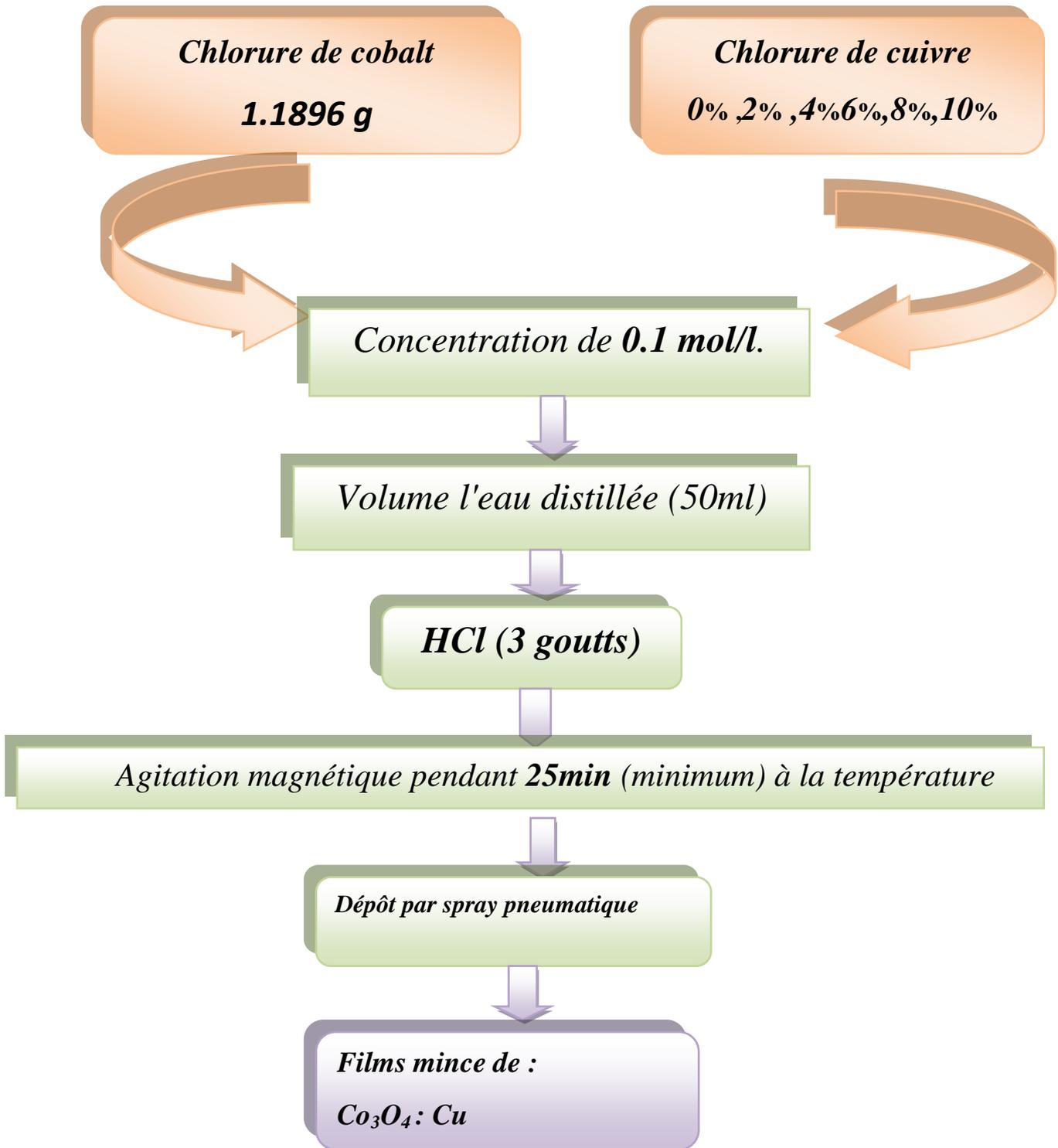


Figure II.4 : Représente les étapes de déposition des couches minces de Co_3O_4 ; Cu

II.3. Les techniques de caractérisation :

Les techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces réalisées :

- ❖ La diffraction de rayon X (DRX) : pour l'étude des propriétés structurales.
- ❖ Le spectrophotomètre UV-Visible : pour l'étude des propriétés optiques.

II.3.1. Caractérisation structurale:**II .3.1.1 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 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 [63].

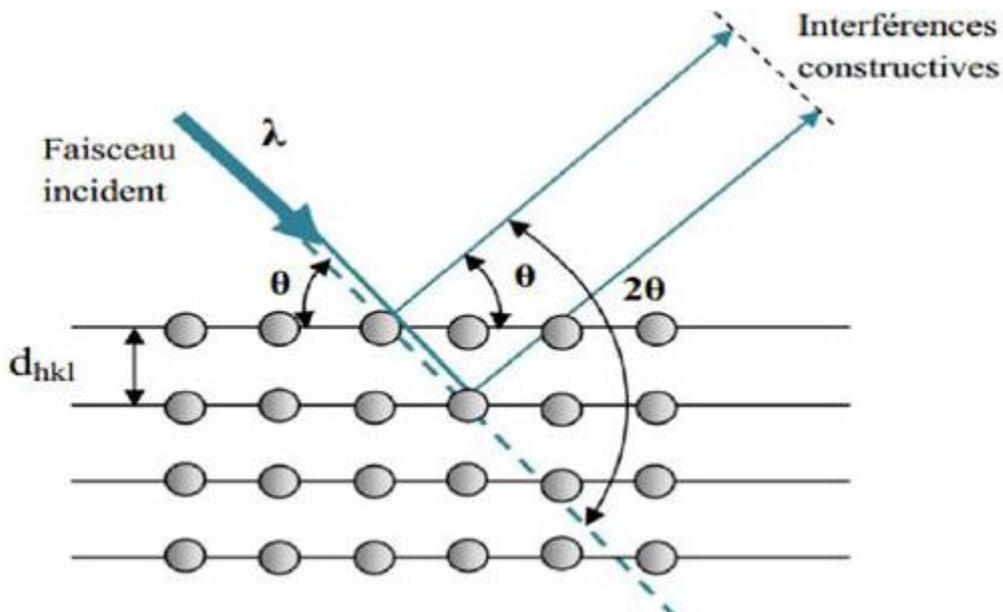


Figure II.5: Schéma de diffraction de Bragg [58]

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule (II.2), dite loi de Bragg :

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

d_{hkl} : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice

: Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion (nombre entier).

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé.

En effet, cette méthode permet l'identification des phases présentes dans la couche et leurs orientations éventuelles par comparaison des distances inter-réticulaires et des intensités relatives avec celles des fichiers de références établis par le Joint Comité for Powder Diffraction File (JCPDF). Cette technique permet de savoir l'état cristallin des couches minces obtenues et de fournir de précieuses informations sur les différents composés et/ou

phases présents. La Figure (I.12) montre le schéma du montage de l'installation diffractométrique. Le pilotage de l'appareil est commandé par ordinateur.

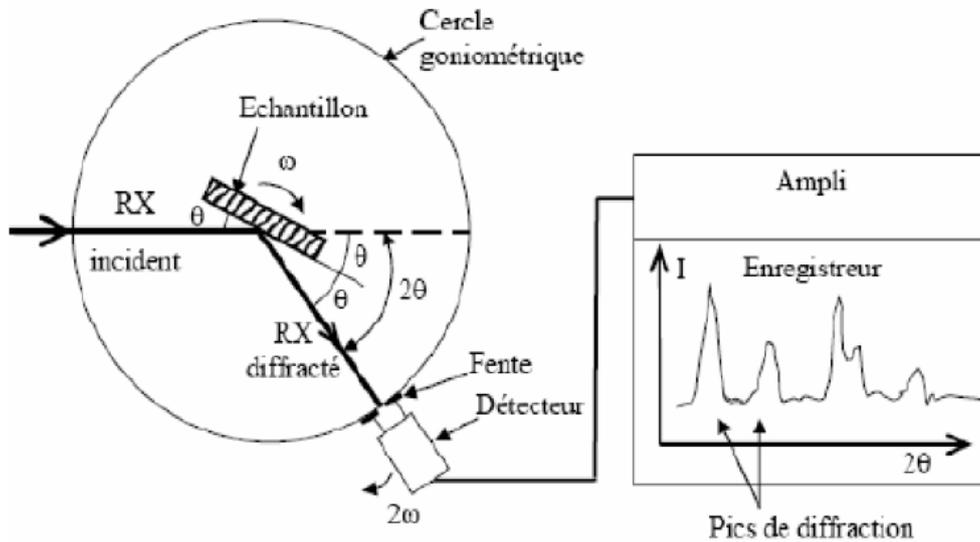


Figure II.6: Schéma d'un diffractomètre à compteur [64].

II.3.2. Caractérisation optique:

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

II.3.2.1. Spectrophotomètre UV-Visible:

Spectroscopie ultraviolette-visible ou spectrophotométrie ultraviolette-visible (UV-ViUV / Vis): fait référence à la spectroscopie d'absorption ou à la spectroscopie de réflectance dans la région spectrale visible ultraviolette. Cela signifie qu'il utilise la lumière dans le visible et adjacent (proche UV et proche- plages infrarouges [NIR]). L'absorption ou la réflectance dans la gamme visible affecte directement la couleur perçue des produits chimiques impliqués. Dans cette région du spectre électromagnétique, les molécules subissent des transitions électroniques. Cette technique est une spectroscopie de fluorescence complémentaire, en ce que la fluorescence traite des transitions de l'état excité à l'état fondamental, tandis que l'absorption mesure les transitions de l'état fondamental à l'état excité.

- **Principe d'absorption ultraviolette-visible**

Les molécules contenant des électrons π ou des électrons non liés (n électrons) peuvent absorber l'énergie sous forme de lumière ultraviolette ou visible pour exciter ces électrons vers des orbitales moléculaires anti-adhérentes supérieures [65].

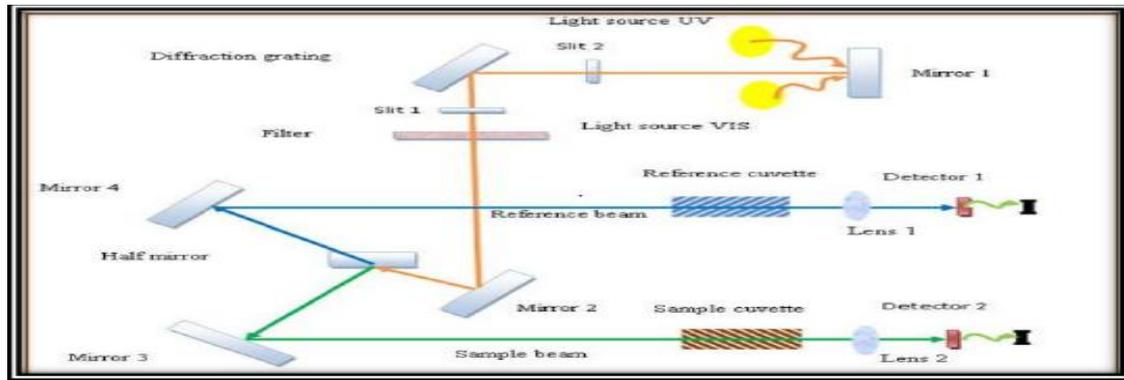


Figure II.8 Le principe de fonctionnement des UV-visible [66]

Chapitre III:
Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous présentons et discutons les résultats obtenus dans ce travail concernant la caractérisation des couches minces d'oxyde de cobalt dopé cuivre. 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. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

III.1. Caractérisation structural par diffraction de rayons X (DRX):

III.1.1. Propriétés structurales:

La caractérisation structurale est réalisée par la technique de diffraction des rayons X (DRX). Nous avons utilisé un diffractomètre de type **D8 ADVANCE** avec anode de cuivre ayant un faisceau de rayons X de longueur d'onde $\lambda(\text{Cu})=1.5406\text{\AA}$.

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

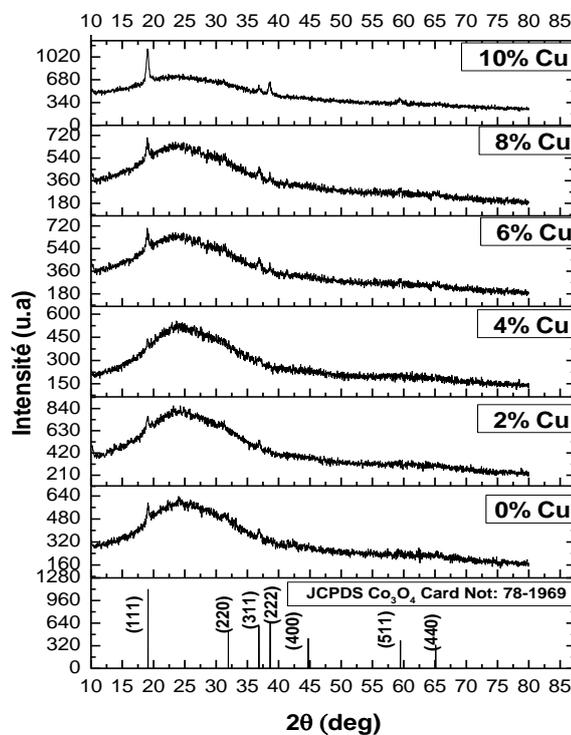


Figure III.1 : les spectres de diffraction de rayon X des couches minces de Co_3O_4 dopé Cu.

La figure(III.1) représente les diagrammes de DRX des couches minces de Co_3O_4 non dopé et dopé cuivre à 0, 2, 4, 6, 8,10 % Cu. A partir de la comparaison entre les résultats obtenues et la carte JCPDS N °78-1969 de Co_3O_4 on peut déduire que nos film sont poly cristallins avec une structure cubique spinelle. Dans l'ensemble des films, on observe plusieurs direction de croissance (111), (311), (222) avec différentes intensités. L'analyse des diffractogrammes montre que les films étudiés sont bien cristallisés selon l'orientation préférentielle de (111), qui est situé autour de l'angle (19.1019; 19.0827; 19.0067; 18.9627; 18.9627; 19.0179). En plus de ça, on peut remarquer que l'intensité diminution dans le film (4%,2%) par rapport au film non dopée, on peut dire que la structure cristalline s'est effondrée. Après de sa on remarque que l'intensité de ce plan augmente avec l'augmentation de la concentration de Cu dans les films (6%,8%,10%), ça signifie que l'état cristalline de nos films s'améliore, cette amélioration a été causé par l'augmentation des sites de nucléation avec l'augmentation de la quantité de la matière disposée [67]. Autrement dit les ions de cuivre occupaient des postes vacants dans une structure de Co_3O_4 .

Les paramètres structuraux du film mince d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage de cuivre.

Tableau III.1:présente les paramètres structures du film mince d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage de cuivre

| Pourcentage de Cu% | 2θ | $d_{(hkl)}(\text{Å}^\circ)$ | (hkl) |
|--------------------|-----------|-----------------------------|-------|
| 0% | 19.1019 | 4.6425 | (111) |
| 2% | 19.0827 | 4.6609 | (111) |
| 4% | 19.0067 | 4.6649 | (111) |
| 6% | 18.9627 | 4.6655 | (111) |
| 8% | 18.9627 | 4.6762 | (111) |
| 10% | 19.0179 | 4.6628 | (111) |

III.1.2.Détermination le paramètre de maille :

Le paramètre du réseau a été déterminé à travers les angles des pics de diffraction des différents films minces d'oxyde de cobalt dopé cuivre qui peut être calculé à partir de l'équation suivante:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{III.1}$$

Où:

a: paramètre de maille.

(hkl): les indices de Miller.

Tableau.III.2 : paramètre de maille a en fonction du pourcentage de cuivre.

| Pourcentages du Cu% | 0% | 2% | 4% | 6% | 8% | 10% |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| d (Å) | 4,6425 | 4,6609 | 4,6649 | 4,6655 | 4,6762 | 4,6628 |
| a (Å) | 8,0410 | 8,0729 | 8,0799 | 8,0809 | 8,0995 | 8,0762 |

III.1.3.Détermination de la taille de graine :

Le calcul de la taille de graine a été effectué en utilisant la méthode de Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction lié à la taille des cristallites :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \dots \dots \dots \text{III. 2}$$

Où :

D : est la taille des grains en (nm).

λ: La longueur d'onde des rayons X utilisé (Cu Kα=1.5406 Å) [68]

β : Est la largeur à mi-hauteur du pic calculé en radians (FWHM : full width at half maximum), la figure II.11.

K : est une constante voisine de l'unité égale à 0,9.

θ : l'angle de Bragg correspondant à la position du plan principal en radians.

Tableau III.3: la largeur de pic à mi-hauteur (β) et de la taille de grain (D).

| Pourcentages du Cu % | 0% | 2% | 4% | 6% | 8% | 10% |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| B (rad) | 0.432 | 0.432 | 0.236 | 0.576 | 0.864 | 0.216 |
| D (A°) | 173.8165 | 173.8005 | 336.4307 | 125.9618 | 081.3462 | 411.4710 |

III.1.4. Détermination de la déformation :

Dans la pratique, on peut déterminer la déformation ϵ en utilisant la relation III.3. les valeur de la déformation obtenues sont montrées dans le tableau III.4.

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \dots \dots \dots \text{III. 3}$$

β : Est la largeur à mi-hauteur du pic calcule en radians (FWHM : full width at half maximum).

θ : l'angle de Bragg correspondant à la position du plan principal en radians [69].

Tableau III.4 : les valeurs de la déformation en fonction du pourcentage de Cu %.

| Pourcentages du Cu% | 0% | 2% | 4% | 6% | 8% | 10% |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| B (rad) | 0.432 | 0.432 | 0.236 | 0.576 | 0.864 | 0.216 |
| E | 1.3354 | 1.3409 | 0.6935 | 1.8519 | 2.8743 | 0.5666 |

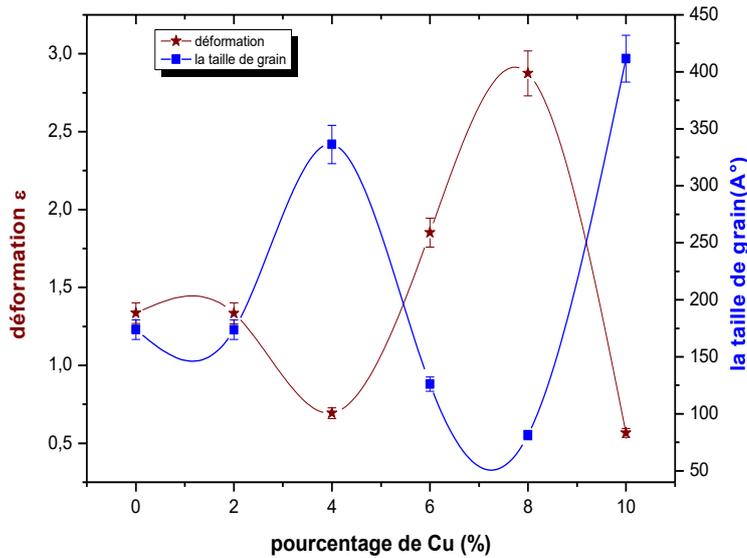


Figure.III.2: Variation de la taille de grain et la déformation en fonction de pourcentages du cuivre.

La figure (III.2) illustre. La taille de grain la plus grande a été observée pour le pourcentage 10% (411.4710 Å°), et la plus petite pour le pourcentage 8% (81.3462), on remarque que la déformation a une variation inverse à celle de la taille des grains ou autant qu'il y a une augmentation de la taille des grains, donc une amélioration de la qualité cristalline, autant qu'il y aura une diminution des contraintes qui dépendent fortement de la déformation, et qui est dû à la diminution des joints des grains et vis versa [70].

III.1.5.Détermination de la densité de dislocation δ :

La densité de dislocation δ est définie comme étant la longueur des lignes de dislocation par unité de volume, elle a été calculée en utilisant l'équation III.4 [71]

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots \dots \dots \text{III. 4}$$

D:la taille des grains.

Tableau.III.5: les valeurs de la densité de dislocation.

| Pourcentages du Cu % | 0% | 2% | 4% | 6% | 8% | 10% |
|-----------------------------------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|
| D (A°) | 173.8165 | 173.005 | 336.4307 | 125.9618 | 081.3462 | 411.4710 |
| $\delta \times 10^{+14} (m^{-3})$ | 33.0992 | 33.1053 | 08.8398 | 63.0264 | 151.1214 | 05.9064 |

III.2.Caractérisation optique :

III.2.1. Transmittance :

Tableau.III.6: les valeurs de la transmittance

| Pourcentage du Cu % | 0% | 2% | 4% | 6% | 8% | 10% |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Transmittance (%) | 36.08 | 38.96 | 44.25 | 32.77 | 14.36 | 9.18 |

Les spectres de transmittance en fonction du longueur d'onde pour les échantillons préparés à différent pourcentage de cuivre sont illustrés dans la figure

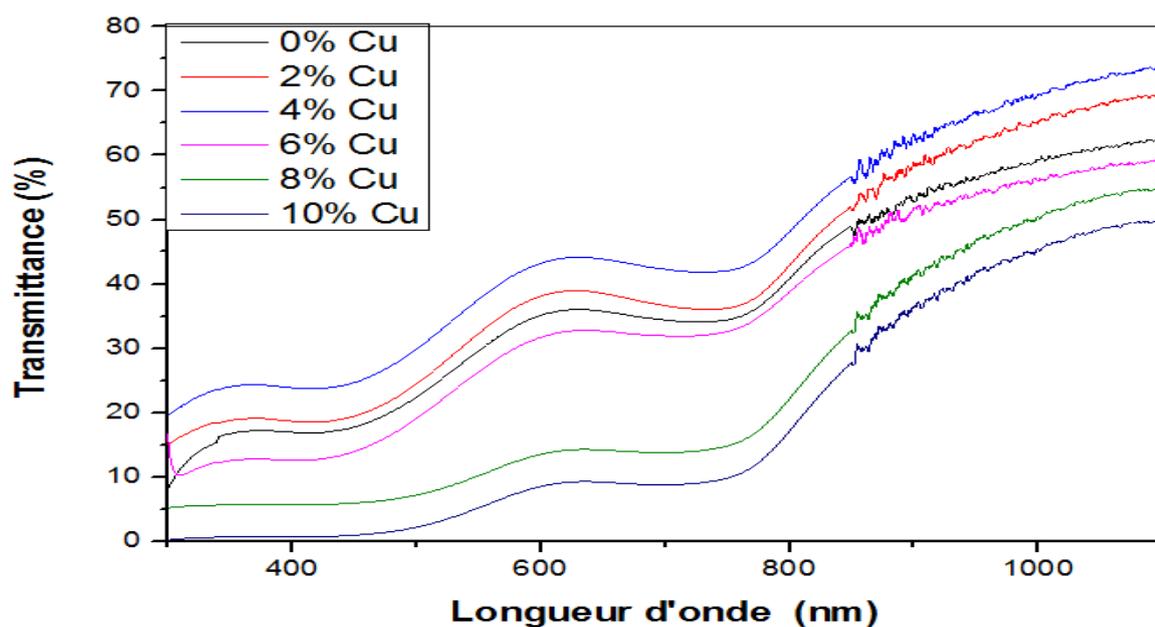


Figure.III.3: les spectres de transmittance des couches minces de Co₃O₄ dopées Cu.

Présente les spectres de transmission optique des couches de Co_3O_4 dopées Cu. A partir de cette figure on remarque que toutes les couches présentent une forte transmission optique dans le domaine visible. on note aussi que la couche dopée 4% présente la plus grande transparence dans le visible (44.25%).

III.2.2.Détermination de l'énergie du gap (E_g):

Nous pouvons déterminée le coefficient d'absorbation à partir des données en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer [72].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \dots \dots \dots \text{III.5}$$

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

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots \dots \dots \text{III.6}$$

Ou a est une constante, h constante de Planck, α est coefficient d'absorption (dépendant de la longues d'onde) et ν la fréquence des radiation, E_g est déduire par l'extirpation à la valeur de $(\alpha h\nu)^2$ [72].

De la représentation graphique de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $h\nu$ peut être détermination la valeur de l'énergie de gap E_g du films. L'énergie de la bonde interdit est obtenue par extrapolation de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ fonction de $h\nu$ en prenant $\alpha = 0$ comme représenté sur la figure.III.3.

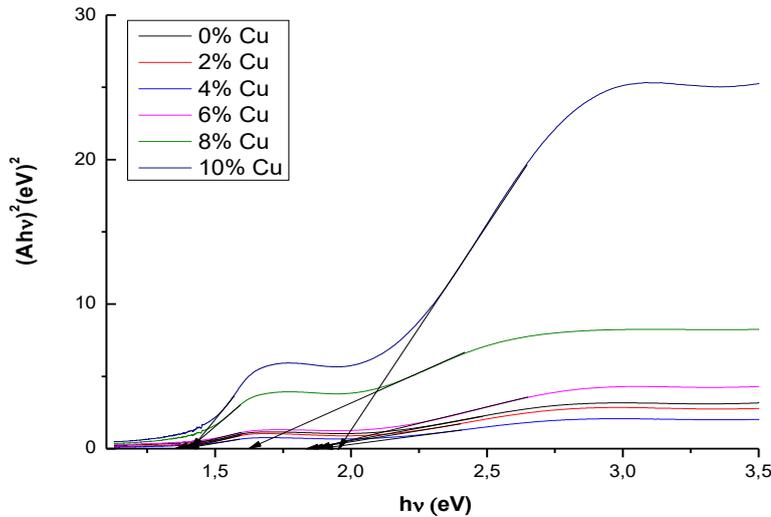


Figure III.4: L'énergie de gap (E_g) pour les couches minces de Co_3O_4 dopée Cu%.

A partir de ce courbe, les valeurs d'énergie de gap en fonction du pourcentage de cuivre ont été extraites. Les résultats sont illustrés dans le tableaux. III.7.

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

| Pourcentage du Cu% | 0% | 2% | 4% | 6% | 8% | 10% |
|--------------------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| E_{g1} | 1.3757 | 1.3902 | 1.3934 | 1.354 | 1.404 | 1.4149 |
| E_{g2} | 1.8453 | 1.8592 | 1.8919 | 1.873 | 1.6266 | 1.9568 |

Comme nous l'avons vu dans le tableau III.7, les valeurs des énergies de la bande interdite E_{g1} et E_{g2} augmentent avec le dopage de Cu puis elles diminuent à partir de 6% dans E_{g1} (1.354) et 8% dans E_{g2} (1.6266) après celui, il augmente. Cette diminution de E_g est compatible avec l'introduction d'états électroniques dans la bande interdite principale associée aux défauts des ions dopants et de l'oxygène. J.A.K. Tareen et. Al. [73]. L'introduction de Cu dans le réseau spinelle a créé des trous et réduisent le nombre de porteurs de charge (trous) contribuant à la conductivité, sachant que Co_3O_4 est un semi-

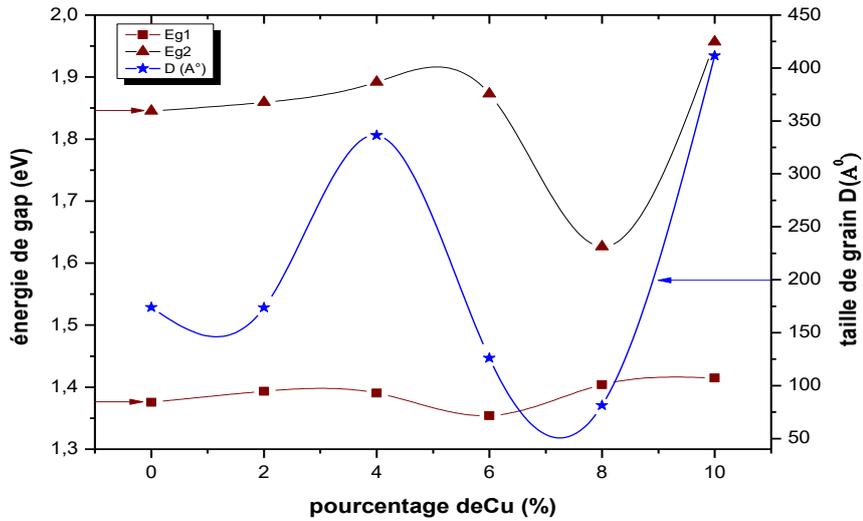


Figure.III.5: Variation de la énergie de gap et la taille de grains en fonction de pourcentages du cuivre.

On notée que l'énergie et la taille de grains ont une relation directe, ou avec l'augmentation de l'énergie de gap la taille de grains du granule augmente et vice versa, et que la valeur la plus basse a été enregistrée à 8%.

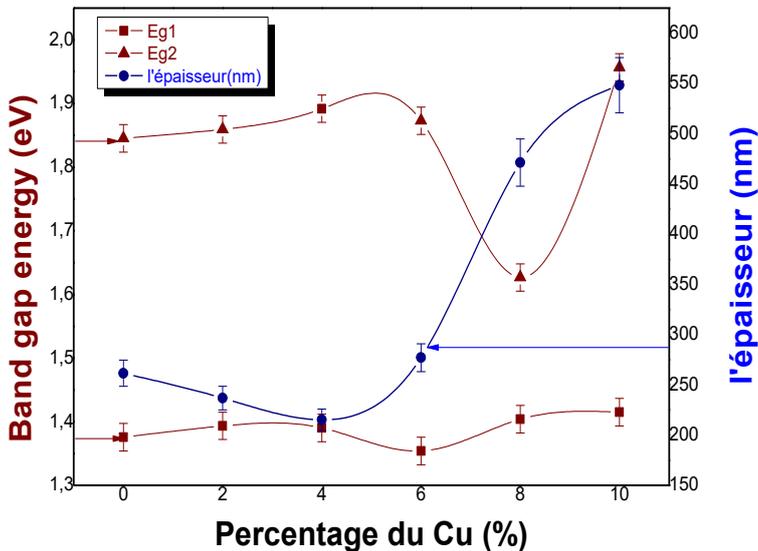


Figure.III.6: Variation de l'énergie de gap et l'épaisseur en fonction de pourcentage de Cu.

On notée que l'épaisseur augmenté avec le augmentation de pourcentage et on remarque sa valeur la plus petite est apparue dans le pourcentage 4% (225 nm) et le plus

grand apparue dans le pourcentage 10% (550 nm), on remarque aussi que l'énergie de gap diminue avec l'augmentation de l'épaisseur, atteignant une valeur minimale de 8% , puis augmentant pour être la plus grande valeur à 10% .

conclusion

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons préparé et caractérisé des échantillons des couches minces d'oxyde de cobalt, qui ont été dopé à différents pourcentage de cuivre (0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%), ou nous avons déposées ces couches sur des feuilles 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 cuivre sur propriétés structurales et les propriétés optiques.

Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisé plusieurs technique, talque la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale, la spectroscopie UV-Visible pour la caractérisation optique.

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 10 % ce qui indique que ces couches cristallisent dans la structure cubique.

Les résultats obtenus par l'analyse par spectroscopie UV-Visible nous ont permis de déterminer quelques propriétés optiques telles que, la transmittance comprise entre (9.1-44.25) dans le domaine visible et l'infrarouge, ce qui prouve de la lumière dans ce domaine. Les valeurs d'énergie du gap optique (E_{g1}) varient entre 1.354 eV et 1.4149 eV et valeur d'énergie du gap optique (E_{g2}) varient enter 1.6266 eV et 1.9568eV et la plus petite valeur qui est $E_{g1}=1.354$ eV a été trouvée pour le dopage a 6% et $E_{g2}=1.6266$ eV a été trouvée pour le dopage a 8 %.

D'après ces résultats on peut dire que le dopage de l'oxyde de cobalt par le cuivre à 10% a nettement amélioré ses propriétés structurales e, En plus du fait que le dopage de 4% et 8% a amélioré les propriétés optiques.

Référence

Références

- [1] A. Hassan, S. Maki, «Préparation and caractérisation of Cu:Co₃O₄/Si hétérojonction prépare by spray pyrolyses», Energie Procédai, 119 (2017) 961-971.
- [2] A. Louardi, A. Rmili, T. Chtouki, H. Erguig, «Effect of annealing treatment on the Co₃O₄ thin films properties prépare by spray pyrolyses», Journal of matériels Environmental Sciences, 8 (2017) 485-493.
- [3] M. Bourahla, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel », Mémoire de Master, Univ-M'hamed Bougara-Boumerdès, (2017).
- [4] J. Garnier, «Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques», thèse de doctorat, école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. Paris, (2009).
- [5] سارة.ع. ب. دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المحضرة بتقنية رذاذ بالانحلال الحراري, مذكرة ماستر اكاديمي, جامعة ورقلة, 2016.
- [6] T. Chtouki 1, A. Louardi1, B. Elidrissi1 and H. Erguig, «Effect of annealing treatment on the Co₃O₄ thin films propertés prepared by spray poyrolysis », Journal of Materials Science and Engineering A 3 (11) (2013), 743-750 .
- [7] M. Lalanne, étude de phases de la fossile CuFe_{1-x}Cr_xO₂: vers de nouveaux TCO de type p., 2010, Toulouse. p. 4.
- [8] R. Ben atia, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par procédé Sol-Gel : l'effet de la température du recuit», mémoire de master, université de Biskra, (2016).
- [9] N. Boubrik, comparaison des effets antireflets du (SnO₂) et ZnO utilises comm. couches antireflet sur les proprietes de la cellule solaire a homo-jonction, Memoir magister, Universite Mouloud Mammeri Tizi-ouzou,
- [10] المحضرة بطريقة التحلل Zn_xO_{1-x} ردينة صديق دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ع. ع. الكيميائي الحراري. رسالة ماجستير. جامعة بابل. العراق. 2011.

Référence

[11] S. Gatalle, « Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO₂ », mémoire de master, 2016, Université Larbi Tébessi - Tébessa. p. 6.

[12] م. حزيز بلقاسم, دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفور المتموضع بتقنية فوق الأمواج الصوتية. مذكرة ماستر أكاديمي. جامعة الوادي 2014.

[13] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, 2013

[14] K. Bhamu, K., et al., Electronic, optical and thermoelectric properties of 2H-CuAlO₂: a first principles study. Journal of Electronic Materials, 2016. **45**(1): p. 615-623.

[15] R. Azizi, «L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In₂O₃) déposées par spray Ultrasonique. », Thèse de doctorat, université de Biskra ,2020

[16] A.-S. Audion, C. Hocquard, J.-F. Labbé et J.-J. Dupuy, Panorama 2013 du marché du cobalt.

[17] R. Walton, «Cobalt Market Report», The magazine of the Minor Metals Trade Association, (2013).

[18] N. Ben Belkacem, « Synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylène-diamine, une série d'acides aminés et des bases azotées », Mémoire de Master, Univ-Mouloud Mamri- Tizi Ouzou

[19] H. Hidalgo, «Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde», Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003

[20] M. Tinouche, « Elaboration et caractérisation de couches minces à base de cobalt », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif1, 2010.

[21] T. Mahjabin, « Structural, optical and electrical properties of cobalt doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis », Thesis, Univ-Engineering Technology-Bangladesh, (2011).

Référence

- [20] **M. Tinouche**, « Élaboration et caractérisations de couches minces à base de cobalt », Mémoire de Master, Univ- Ferhat Abbas-Sétif, (2010)
- [23] G. Godillot, « Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs », Thèse de Doctorat, Univ-Bordeaux 1, (2012).
- [16] **A.-S. Audion, C. Hocquard, J.-F. Labbé et J.-J. Dupuy**, Panorama 2013 du marché du cobalt.
- [25] J. Bran, « Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : corrélation avec les propriétés magnéto-résistives », Thèse de Doctorat, Univ-Rouen, (2012)
- [26] H. Souici, « L'influence du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de Co₃O₄ élaborée par spray pneumatique », Mémoire de Master, Univ-Med Khider – Biskra, (2018).
- [27] Kh. Habchi, « Effect of substrate temperature on the properties of Co₃O₄ thin films elaborated by spray pneumatic», Mémoire de Master, Univ-Med Khider –Biskra, (2017).
- [28] K. Wasa, M. Kitabatake and H. Adachi, «Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials», William Andrew publishing, & Springer, USA, 2004.
- [29] S. Derradji, « Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe₂O₄ », Mémoire de Magister, université Mohamed Kheider Biskra, 2010
- [30] C.R. Brundle, T.J. Chuang, and D.W. Rice. Surface Science, 60(2) :286, 1976.
- [31] M. Molina Ruiz ,Growth and characterization of CoO ultra thin films, Universit at Autònoma de Barcelona Escola d'enginyeria ,2011 .
- [32] G. Salek, « Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes Mn_{3-x}Co_xO₄(0≤X≤3) et Cu₂O », These de Doctorat, Université Toulouse III- Paul Sabatier, 2013
- [33] N. Guesmia, « L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de Co₃O₄ élaborées par spray pneumatique », Mémoire de Master, Univ-Med Khider – Biskra, (2017).

Référence

- [34] A. Bejaoui, « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre(II) (CuO) optimisation et modilisation en vue de la détection de gaz », Thèse de Doctorat, Université de Carthage INSAT , 2013.
- [35] **G. Godillot**, « Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs », Thèse de Doctorat, Univ-Bordeaux 1, (2012).
- [36] A. Louardi, T. Chtouki, A. Rmili, B. Elidrissi, H. Erguig, International. Journal of. Applied. Engineerig. Res.vol. 11, Number 2(2016)pp 1432–1435
- [37] H. Che, A. Liu, J. Hou, J. Mu, Y. Bai, S. Zhao, X. Zhang, H. He, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 25, 3209–3218 (2014)
- [38] P.N. Shelke, Y.B. Kholam, K.R. Patil, S.D. Gunjal, S.R. Jadkar, M.G. Takwale, K.C. Mohite, J. Nano-Electron. Phys. 3(1), 486–498 (2011)
- [39] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, université de Mentouri-Constantine, (2010).
- [40] R. Azizi, «L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In₂O₃) déposées par spray Ultrasonique. », Thèse de doctorat , université de Biskra, (2020).
- [41] L. Baghriche, «élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique», thèse de doctorat, université de Mentouri- Constantine, (2015).
- [42] M. Ohring, «The Materials Science of Thin Films», Academic Press San Diego New York Boston London Sydney Tokyo Toronto, (1992).
- [43] Y. Anouar, « L'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par la méthode sol gel (spin coating) », Mémoire de Master, Université de Biskra, 2015.
- [44] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [45] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa, Journal of Crystal Growth 240 (2002) 467–472.

Référence

- [46] F. HADJERSI, «Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF ; Effet du recuit», mémoire de Magister, université de Ferhat Abbas de Sétif, (2011).
- [47] E. Defay, «Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb (Zr,Ti)O₃ sur silicium pour applications aux microsystemes », thèse de doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1999)
- [48] F. Bourfaa, « Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc », Mémoire de Master, Univ-Mentouri-Constantine, (2012).
- [49] A. Saâd, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques », Thèse de Doctorat, Univ-Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).
- [50] S.Guitouni, « Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray », mémoire de magister, (2010).
- [51] Kaïs Daoudi, « élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'étain obtenus par voie sol-gel », thèse de doctorat, université de claudes bernard lyon 1 (2003).
- [52] I. Gelard, thèse de doctorat intitulée : « *Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO₃ – Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques* », l'Institut Polytechnique de Grenoble, France (2009) 46
- [53] M. Farida, «Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane(TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂)», mémoire de magister, université de Constantine(2012).
- [54] B. Ouiza, «Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium», mémoire de magister, université de Tizi Ouzou, (2011).
- [55] Y. Bouachiba, «Synthèse de films TiO₂ et étude structurale et optique », mémoire de magister, université de Constantine,(2010).
- [56] T. Abdelaziz, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Mémoire de Magistère, Université de Biskra, 2013.

Référence

- [57] L. Filipovic et al, Engineering Letters (2013) 4-21.
- [56] T. 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 de Biskra, (2013).
- [58] K. Kenza, Elaboration et caractérisations physico chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2013.
- [59] H. Abdelkader, « Etude du dopage es couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2007
- [60] S. Benramache, «Elaboration et caracterisation des couches minces de ZnO dopes cobalt et indium, Thèse de Doctorat», Université Med Khider Biskra, 2012.
- [61] N. Rabab, (caractérisation des couches minces de NiO :Cu élaborées par la technique spray pneumatique) , mémoire de Master Université Med Khider Biskra, 2018
- [62] V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, Applied Surface Science 252 (2006) 7487-7492.
- [63] L. Yang, « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu », Thèse de Doctorat, Université Littoral Côte D'opale, 2012
- [64] H. Benamra, L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique, mémoire de magister , Université Biskra ; 2013
- [65] Al. Boileau, Thèse Ph .D, 2013, Université de Lorraine, France.
- [66] M. Boubeche, “Molarity Effect on the Properties of Indium Oxide Thin Films Deposited By Ultrasonic Spray Technique”, Master dissertation, Mohamed Khider University, Biskra, Algeria, 2011.
- [67] A. Bouhdjer, A. Attaf, .H. Saidi, H.Bendjedidi, Y .Benkhetta, I.Bouhaf, Journal of semiconductor, vol.36, No.8 (2015).
- [68] S. 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

Référence

- [69] Pannetier J. (1994), Theory, Instruments and Method, Ed. Phys, Springer-Verlag, 207
- [70] K. R. MURALI, S. KUMARESAN, Chalcogenide Letters 6-1(2009)17 – 22.
- [71] B. Hayet, Synthèse d'une oxyde transparent conducteur par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), mémoire de magister, Univ. Badji Mokhtar Annaba, (2008).
- [72] Z. Alkhadhir et Benamor Rakbia, Etude de procédé bain chimique et les réactions menant au matériau CdS en couches minces, mémoire de master, Univ-El Oued, (2015).
- [73] A. Lakehal, Tuning of the physical properties by various transition metal doping in Co₃O₄: TM (TMD Ni, Mn, Cu) thin films: A comparative study, *Chinese Journal of Physics* (2018), doi:<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.08.01>

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparés et caractérisé des échantillons des couches minces d'oxyde de cobalt, qui ont été dopé à pourcentages de cuivre (0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%), on nous avons déposées ces couches sur des substrat en verre par technique spray pneumatique. Le but de ce travail est d'étudier l'effet du dopage de cuivre sur les propriétés structurales et propriétés optique de l'oxyde de cobalt.

Pour caractériser ces échantillons, nous utilisé plusieurs techniques, talque la diffraction des rayons X et la spectroscopie UV-Visible.

Les spectres obtenu par diffraction des rayons X ont montré que la structure des couches minces est cristallisent dans la structure cubique, la orientation préférentielle selon le plan (111). Les résultats la spectroscopie U-V ont montre que la tranmittance comprise entre 9.18 et 44.25% dans le domaine visible et l'infrarouge et le valeur d'énergie du gap optique (E_{g1}) variant 1.354-1.4149 (eV) et le valeur d'énergie du gap optique (E_{g2}) variant 1.6266-1.9568 (eV).

الملخص

، قمنا في هذا العمل بتحضير و توصيف عينات من اكسيد الكوبالت والتي تم تطعيمها بنسب من النحاس حيث قمنا بإيداع هذه الطبقات على مساند زجاجية بواسطة تقنية الرش الهوائي (0%، 2%، 4%، 6%، 8%، 10%)

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير النحاس على الخصائص البنيوية والبصرية لأكسيد الكوبالت.

لتحديد خصائص هذه العينات استخدمنا العديد من التقنيات. بما في ذلك حيود الأشعة السينية. والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية لدراسة الخصائص الضوئية. أظهرت الاطياف التي تم الحصول عليها عن طريق الأشعة السينية ان بنية الطبقات تتبلور في البنية المكعبة. بمستوى تفضيلي (111). وأظهرت نتائج التحليل الطيفي ان النفاذية بين E_{g1} -1.354 في المدى المرئي والأشعة تحت الحمراء و طاقة النطاق الممنوع % تتراوح بين 9.18 و 44.25 بين 1.4149(ev) و E_{g2} بين 1.9568 -1.6266 (ev) و 1.4149(ev).