



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 :

Sassoui Messaouda

Zeribi Aicha

Le : Dimanche 20 Septembre 2020

L'influence du taux du zinc sur les propriétés des couches minces du Co_3O_4 élaborées par spray

Jury :

Arab louiza	M.C.B	Université Med khider-Biskra	Président
Khattar Aicha	M.C.A	Université Med khider-Biskra	Rapporteur
Benaceur kheira	M.C.A	Université Med khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019/2020



Dédicaces

Je dédie ce travail :

À mon cher père tahar et ma chère mère Zouhra pour leurs affections et amours.

*À mes frères (Bachir, faris) et mes sœurs (Yousra, Akila, Rabia, souhila)
À toute ma famille.*

À tous mes amis.

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

S. Messaouda

Je dédie ce travail :

À mon âme, mon amour et ma force, à ma reine, à ma chaleureuse étreinte, à ma présence et à mon avenir, A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma chère Maman.

À mon cher père, mon héros d'enfance.

À mon lien et à mon refuge, ma deuxième mère, à mon amour, ma sœur aînée, Zohra

À mon cher frère, mon bras droit laarbi.

À mes frères Abd alkamel, Hamza, Ali.

À mes sœurs Fatma, Mabrouka, torkia (Puisse-t-elle reposer en paix).

Et enfin à tous mes amis et mes collègues.

Z.Aicha

REMERCIEMENTS

Avant tout

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

En premier lieu

*Un grand remerciement à mon encadreur Madame **KHATTAR AICHA**,
enseignante à l'université de Biskra qui m'a encouragée dans
cette étude et qui a été disponible tout le temps, merci
pour la confiance qu'il m'a accordée.*

*Les membres de jury pour avoir acceptés
de juger notre travail.*

*Un grand merci à notre famille
pour leurs aides durant nos études et leurs soutiens.*

*Nous ne saurions terminer sans remercier chaleureusement mes collègues
de travail et toutes les personnes qui ont contribué d'une façon
ou une autre à la réalisation de ce travail.*

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

A tous un grand merci.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------	---

Chapitre I

Généralités sur l'oxyde de cobalt et l'oxyde de zinc

I.Introduction	3
-----------------------	---

I.1. Les oxydes de métaux de transition (OMT)	3
--	---

I.2. Propriétés optoélectroniques des OMT	3
--	---

Partie A : L'oxyde de cobalt (Co₃O₄)

I.3. Généralités sur le cobalt	5
---------------------------------------	---

I.3.1. Qu'est –ce que le cobalt?	5
---	---

I.3.2 Structure du cobalt	6
----------------------------------	---

I.3.3. Les propriétés générales du cobalt	7
--	---

I.4. Les oxydes de cobalt	7
----------------------------------	---

I.5. La phase spinelle Co₃O₄	8
---	---

I.5.1. Structure cristalline	8
-------------------------------------	---

I.6. Type de structure spinelle	10
--	----

I.6.1. spinelle normale	10
--------------------------------	----

I.6.2. spinelle inverse	10
--------------------------------	----

I.6.3. spinelle intermédiaires	11
---------------------------------------	----

I.7. Propriétés de l'oxyde de cobalt (Co₃O₄) :	11
---	----

I.7.1. Propriétés magnétique et conduction électrique	11
I.7.2. Propriétés optique	12
I.8. Dopage d'oxyde de cobalt(Co_3O_4)	14
I.9. Applications d'oxyde de cobalt (Co_3O_4)	15

Partie B : L'oxyde de zinc (ZnO)

I.10. Généralités sur l'oxyde de zinc	15
I.11. Propriétés de l'oxyde de zinc	16
I.11.1. Propriétés cristallographiques	16
I.11.2. Propriétés électroniques	18
I.11.3. Propriétés électriques	19
I.11.4. Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO	20
I.12. Applications de ZnO en couche mince	20
I.13. Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)	21
I.14. Familles des semi-conducteurs magnétiques	21
I.15. Propriétés du semi-conducteur magnétique dilué ZnO dopé au cobalt $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$	22
I.16. Conclusion	22

Chapitre II

Les méthodes d'élaboration et d'analyse des couches minces

II.1. Introduction	27
II.2. Définition des couches minces	27
II.3. Le principe de dépôts de couches minces	27
II.4. Méthodes de dépôts des couches minces	28

II.4.1. La voie physique	29
II.4.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	29
II.4.1.2. Evaporation sous vide	29
II.4.1.3. Ablation laser	30
II.4.1.4. La pulvérisation cathodique	31
II.4.2. La voie chimique	32
II.4.2.1. Dépôts Chimiques en phase vapeur (CVD)	32
II.4.2.2. Electrodeposition	33
II.4.2.3. Spray pyrolyse	34
II.4.2.3.a. Définition	34
II.4.2.3.b. Principe général du procédé spray	35
II.4.2.3.1. spray ultrasonique	36
II.4.2.3.2. Spray pneumatique	36
II.4.2.4. Sol-Gel	37
II.5. Techniques de caractérisation	38
II.5.1. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance	38
II.5.2. Caractérisation structurale	39
II.5.2.1. Diffractométrie des rayons X (DRX)	39
II.5.3. Caractérisation microstructurale	42
II.5.3.1. Microscopie électronique à balayage et l'EDX	42
II.5.4. Caractérisations optique	44

II.5.4.1. La spectroscopie UV-Visible	44
II.5.4.2. Les spectres de transmittance.	45
II.5.4.3. Méthode de détermination des coefficients d'absorption.	46
II.5.4.4. Détermination de la largeur de la bande interdite	47
II.5.5. Caractérisation électrique	47
II.6. Conclusion	49

Chapitre III

Procédure expérimentales et résultats et discussions.

III.1. Introduction	53
III.2. Procédure expérimentale	53
III.2.1. Montage expérimentale utilisé	53
III.2.2. Choix du substrat de dépôt	54
III.2.3. Nettoyage des substrats	54
III.3. Partie expérimental.	55
III.3.1. Préparation des solutions	55
III.3.2. Conditions expérimentales	56
III.3.3. Dépôt des couches	57
III.4. Résultats et discussions	58
III.4.1. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance	59
III.4.2. Caractérisation structurale	60
III.4.2.a. Les paramètres de la maille	63
III.4.2.b. Détermination de la taille de grain et la déformation	64
III.4.2.c. La densité de dislocations (δ)	66

III.4.3. Propriétés optiques	67
III.4.4. Détermination de l'énergie de gap (E_g)	68
III.4.5. Propriétés électrique	70
III.5. Conclusion général	74

Liste des figures

Chapitre I		
Figure N°	Titre	Page
Figure (I.1)	Représentation simplifiée du diagramme de bande OMT	4
Figure (I.2)	Schémas de l'électronique du cobalt.	5
Figure (I.3)	Axe de facile aimantation : à gauche α -Co et β -Co et à droite	6
Figure (I.4)	La structure spinelle de Co_3O_4	9
Figure (I.5)	structure cristalline du spinelle inverse	11
Figure (I.6)	Absorbance de Co_3O_4 sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infra -rouge	13
Figure (I.7)	Détermination du gap d'énergie	14
Figure (I.8)	La band de conduction (BC) et la band de valence (BV) (Co_3O_4)	14
Figure(I.9)	photographie d'un cristal naturel zinc	16
Figure(I.10)	les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a)-Rocksalt ;b)-Hexagonale (wurtzite) ;c)-Zinc blende	17
Figure(I.11)	Structure cristalline du ZnO de type Wurtzite	17
Figure(I.12)	Structure de bande d'énergie de ZnO	19
Figure(I.13)	a) Semi -conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. b) Semi conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire. c) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques.	22
Chapitre II		
Figure(II.1)	Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.	28

Liste des figures

Figure(II.2)	Classification des méthodes de dépôt des couches minces par voie sèche	29
Figure(II.3)	Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule.	30
Figure(II.4)	Schéma de principe d'ablation laser.	31
Figure(II.5)	schéma conventionnel d'une pulvérisation cathodique.	32
Figure(II.6)	Les étapes d'une opération de CVD activée thermiquement	33
Figure(II.7)	Schéma de méthode électrodéposition.	34
Figure(II.8)	Montage expérimental du système de spray pyrolyse.	35
Figure(II.9)	Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.	36
Figure(II.10)	Principe de dépôt de couches minces par voie Sol-Gel : (a) dip-coating, et (b) spin-coating.	38
Figure(II.11)	Exemple de mesure d'épaisseur.	39
Figure(II.12)	Famille de plans cristallins en condition de Bragg .	40
Figure(II.13)	Schéma de principe du diffractomètre.	40
Figure(II.14)	illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons.	42
Figure(II.15)	Schéma des processus mis en jeu par le microscope électronique à balayage.	43
Figure(II.16)	Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.	44
Figure(II.17)	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.	45
Figure(II.18)	Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.	46
Figure(II.19)	Valeurs de gap de Co_3O_4 sous forme de films obtenues par les intersections des extrapolations linéaires de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des abscisses ($h\nu$).	47
Figure(II.20)	Schéma d'un dispositif quatre pointes.	48
Chapitre III		
Figure(III.1)	Montage expérimental du système de spray pneumatique	53
Figure(III.2)	chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).	56
Figure(III.3)	chlorure de zinc (ZnCl_2)	56
Figure(III.4)	Représente les étapes de déposition des couches minces de Co_3O_4: Zn	58
Figure(III.5)	la variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance des couches	60

Liste des figures

	minces de Co₃O₄: Zn	
Figure(III.6)	JCPDS N° de carte (00-042-1467) de cobalt.	61
Figure(III.7)	Spectres de diffraction des rayons X des films minces CO ₃ O ₄ avec différentes concentration de zinc (0, 1, 3, 5,7 et 9 %).	62
Figure(III.8)	La structure spinelle de Co ₃ O ₄ : a) Co ₃ O ₄ pure, b) Co ₃ O ₄ dope par Zn	63
Figure(III.9)	Taille des grains D et les déformations des couches de Co₃O₄: ZnO différentes concentration du Zn .	65
Figure(III.10)	La variation de la taille de grain et la dislocation des couches de Co₃O₄: Zn différentes concentration du Zn .	66
Figure(III.11)	Spectres de transmission de Co₃O₄: Zn en fonction de la longueur d'onde	67
Figure(III.12)	Détermination du gap d'énergie de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour la couche mince de Co₃O₄: Zn (pour l'échantillon CZ1)	68
Figure(III.13)	Présentation de la variation de gap optique(E_{g1}) en fonction du taux de zinc	69
Figure(III.14)	Présentation de la variation de gap optique(E_{g2}) en fonction du taux de zinc.	70
Figure (III.15)	Variation de la résistivité en fonction de la concentration du zinc.	71
Figure(III.16)	la Variation de la conductivité en fonction de la concentration du zinc.	72

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Chapitre I		
Tab (I.1)	Structure cristalline paramètres de maille de (Co)	6
Tab (I.2)	Les valeurs standard relatives aux propriétés du cobalt	6
Tab (I.3)	Les principales propriétés d'oxyde de cobalt sont résumées dans le tableau suivant	7
Tab (I.4)	quelque oxyde des métaux de transition.	8
Tab (I.5)	Distances interatomique et position de wyckoff dans le spinelle Co_3O_4	10
Tab (I.6)	Différents types de spinelle	11
Tab (I.7)	Caractéristiques de la maille hexagonale Wurtzite de ZnO.	18
Chapitre III		
Tab (III.1)	Quelques propriétés générales du $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	56
Tab (III.2)	Quelques propriétés générales du ZnCl_2	56
Tab (III.3)	Conditions expérimentales	57
Tab (III.4)	Epaisseur et vitesse de croissance des couches minces Co_3O_4 pour différents taux de Zinc	59
Tab (III.5)	les valeurs des paramètres de maille et la distance inter réticulaire pour différentes concentration de zinc.	63
Tab (III.6)	valeurs de taille des grains, la déformation et la densité de dislocation pour différentes taux du zinc.	64
Tab (III.7)	Les variations de gap optique en fonction les taux de zinc.	69
Tab (III.8)	Valeurs des paramètres électriques des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Zn}$	71

Introduction Générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies certains des oxydes ont été étudiés de manière approfondie, y compris les oxydes métalliques conducteurs (OMC), qui ont fait l'objet de nombreuses recherches. Ces matériaux reçoivent toujours une grande attention en raison du développement de leurs propriétés physiques et magnétiques intéressantes, qui combinent l'absorption électrique et optique dans le champ spectral de l'UV-VIS.

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

Le Co_3O_4 en couches minces a connu ces dernières années pour divers applications (capteur de gaz, les capacités à fortes charges, conversion photo-thermique, pigments pour peintures, la thermolyse, absorbeurs solaires, les résistances thermiques de type NTC, catalyseurs pour l'oxydation de différents composés organiques volatils ...). L'oxyde de cobalt Co_3O_4 , stable à température ambiante, cristallise dans la structure spinelle cubique. C'est un semi-conducteur de type P, il possède deux bandes interdites directes à la température ambiante.

Pendant que l'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC). C'est considéré comme un composé semi-conducteur transparent de type II-VI, avec une conductivité naturelle de type n, caractérisé par une structure hexagonale de type Wurtzite. Parmi Les propriétés notables du ZnO sont large bande interdite de 3.37 eV à la température ambiante qui correspond à une transition dans le procheultraviolet (UV) et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV). Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que : réacteurs photocatalytiques, capteurs à gaz conducteurs, les diodes électroluminescentes, il peut être utilisé comme fenêtres optiques dans les cellules solaires.

Les films minces de Co_3O_4 peuvent être préparées par différentes méthodes tels que : CVD (dépôt chimique en phase vapeur), PVD (dépôt physique en phase vapeur)...etc. Parmi ces méthodes on trouve la méthode spray pneumatique (pyrolyse) qui est une technique simple et peut coûteuse, et permette la possibilité d'obtention des couches minces de Co_3O_4 avec des propriétés intéressantes qui lui permettent d'être utilisés dans diverses applications.

L'objectif de ce travail repose sur l'étude de l'influence du taux de Zinc sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de Co_3O_4 déposés sur substrats de verre par la technique d'élaboration spray pneumatique, on a utilisé une solution de chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme source de cobalt et chlorure de zinc (ZnCl_2) comme source de zinc en tant que précurseur dissous dans l'eau distillée.

Les échantillons ainsi élaborés sont ensuite caractérisés par différentes techniques : étude structurale par la diffraction des rayons X, caractérisation optique par la spectroscopie UV-Visible et études des propriétés électriques par la méthode quatre pointes.

Ce travail est partagé selon trois chapitres différents :

- **Le premier chapitre** Le premier chapitre est réservé à une recherche bibliographique sur les propriétés structurales, optiques et électriques des oxyde de cobalt spécialement le Co_3O_4 et de l'oxyde de zinc (ZnO) avec la présentation de quelques applications des deux oxydes.
- **Le deuxième chapitre** expose, en premier lieu, quelques techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des films minces, et en particulier la technique de synthèse "spray". Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail tel que: la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-Visible et la technique quatre pointes.
- **Le dernier chapitre** présente la description des différentes étapes d'élaboration des films minces, ainsi que les différents résultats expérimentaux obtenus (propriétés structurales, optiques et électriques) sur des couches minces de Co_3O_4 dopé zinc et leur discussions.

On termine ce travail par une conclusion générale et perspective.

Chapitre I

*Généralités sur
l'oxyde de cobalt et
l'oxyde de zinc.*

I.Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons un rappel bibliographique sur quelques propriétés et applications des oxydes de métaux de transition (OMT), et spécialement l'oxyde de cobalt (Co₃O₄), ainsi quelques généralités et propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO).

I.1. Les oxydes de métaux de transition (OMT) :

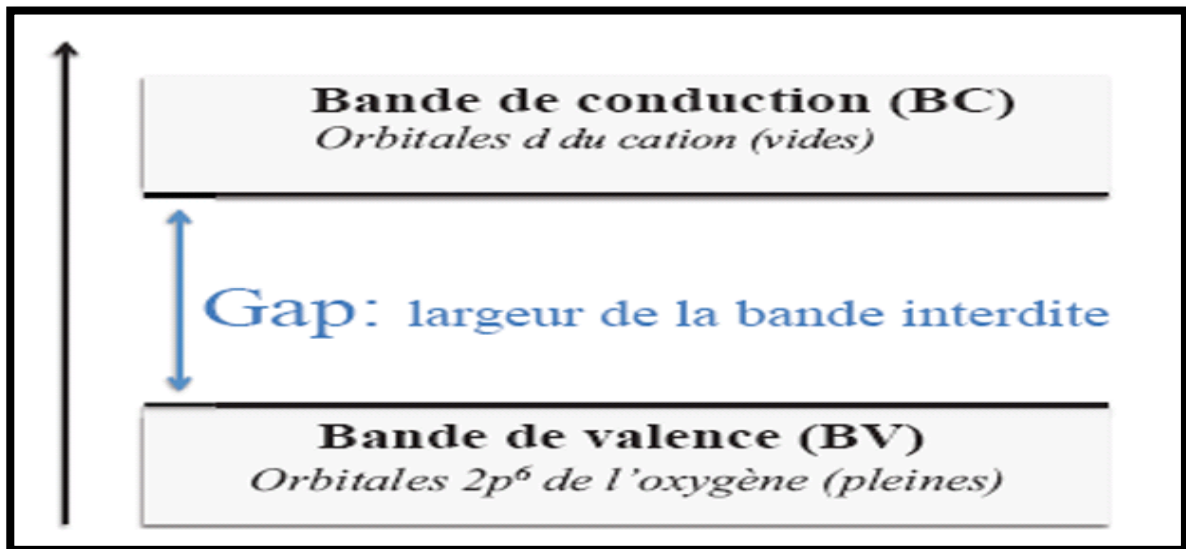
Le matériau absorbant de lumière constitue l'élément clé du système capable de transformer l'énergie du soleil en énergie « utile » dans notre quotidien moderne. La Photosynthèse, réaction biochimique essentielle de la vie terrestre, utilise l'énergie solaire pour réduire le dioxyde de carbone en composés organiques, des sucres essentiellement. Lors de l'interaction avec la lumière, le pigment de chlorophylle absorbe un photon et cède un électron qui est ensuite utilisé dans d'autres réactions. La Photochimie, la Photo-électrochimie, la Photo-catalyse et le Photovoltaïque sont d'importants domaines de recherche qui étudient les interactions de la lumière avec divers systèmes dans le but d'activer des réactions chimiques et /ou de produire de l'électricité.

Parmi les différentes familles de matériaux absorbants de lumière, les oxydes de métaux de transition cristallisant dans la structure de type spinelle ont toujours été l'objet d'une grande attention du fait principalement de leurs propriétés optiques, électroniques et magnétiques très intéressantes liées à la multi-valence du cation métallique constituant. Certains de ces oxydes ont déjà été largement étudiés ces dernières décennies pour diverses applications (conversion photo-thermique, pigments pour peintures utilisées dans l'aéronautique et l'espace, la thermolyse, les résistances thermiques de type NTC, les verres-céramiques, les capacités à fortes charges, la catalyse...). De plus, ces oxydes, à base de métaux de transition en abondance naturelle, sont, pour la plupart, inertes chimiquement et sans effet néfaste pour l'Environnement. [1]

I.2. Propriétés optoélectroniques des OMT :

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle, comme la plupart des oxydes de métaux de transition (OMT), sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales 2p⁶) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation d vides. Suivant la valeur de la bande interdite (différence d'énergie entre la bande

de valence et la bande de conduction appelée gap), l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi conducteur plus ou moins affirmé.



Figure(I.1): Représentation simplifiée du diagramme de bande OMT [1].

Les propriétés d'absorption de lumière des oxydes de type spinelle comme les OMT sont principalement liées à des transferts de charges de diverses natures dans le matériau:

- transfert de charges inter -atomiques qui peut se faire entre anion et cation (transition p-d) ou entre cations (transitions d-d) donnant naissance à de larges fronts d'absorption.

-transfert de charges intra-atomiques (transitions d-d sur un même cation) qui n'est valable que dans certains cas (effet des champs des ligands).

- Transfert de charges inter -atomiques (anion-cation et cation-cation) Parmi les transferts de

charges inter -atomiques responsables des propriétés d'absorption rencontrées dans les oxydes de type spinelle, le transfert de charges anion-cation (théorie des bandes) est le phénomène présentant des intensités en absorption les plus élevées. Pour des faibles valeurs de gap, comprises dans la gamme du visible, le phénomène d'absorption est alors lié à un transfert d'électrons d'orbitales 2p⁶ de l'oxygène (BV) vers les orbitales 3dn vides (BC) du cation métallique. C'est pour cela que les OMT (dont les spinelles) à faible gap nous Transfert de charges inter -atomiques (anion-cation et cation-cation) Parmi les transferts de charges inter -atomiques responsables des propriétés d'absorption rencontrées dans les oxydes de type spinelle, le transfert de charges anion-cation (théorie des bandes) est le phénomène présentant

des intensités en absorption les plus élevées. Pour des faibles valeurs de gap, comprises dans la gamme du visible, le phénomène d'absorption est alors lié à un transfert d'électrons d'orbitales 2p⁶ de l'oxygène (BV) vers les orbitales 3dn vides (BC) du cation métallique. C'est pour cela que les OMT (dont les spinelles) à faible gap nous apparaissent colorés. Dans le cas contraire, pour des gap n'étant pas compris dans la gamme du visible, le transfert d'électrons d'orbitales 2p⁶ de l'oxygène (BV) vers les orbitales 3dn du cation métallique (BC) n'est pas permis. Justifiant le fait que certains OMT (dont les spinelles) à large gap nous apparaissent très clairs voire transparents (TCO).

Cependant, certains OMT à large gap peuvent nous apparaître colorés lorsqu'ils sont dopés par des éléments accepteurs ou donneurs d'électrons sous formes d'impuretés. Dans ce cas des transitions électroniques BV accepteurs (h⁺, p) ou donneurs d'électrons (e⁻, n) peuvent avoir lieu par absorption de longueur d'onde du visible. [1]

- Transfert de charges intra-atomique (d-d) Les propriétés d'absorption des OMT peuvent

aussi être liées à un autre type de transfert de charges intervenant au sein d'un même cation.

I.3. Généralités sur le cobalt :

I.3.1. Qu'est –ce que le cobalt?

Le cobalt (Co) a été découvert par Georg Brandt vers 1735, est un élément chimique de la série des métaux de transitions. C'est un métal dur, gris, brillant et ferromagnétique. Il ne réagit ni avec l'eau, ni avec l'air à température ambiante. Le cobalt est un élément utilisé dans les batteries, dans les alliages résistants à l'usure. En solution, le cobalt peut exister aux états d'oxydation + II et + III, l'état + II (Co⁺²) étant considéré comme le plus stable dans la plupart des conditions environnementales [2], il est le 33^e élément le plus abondant de la croûte terrestre [3] , il est le premier métal de transition groupe 145855, il possède une configuration électronique 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d⁷. Il est exclusivement présent sous deux états d'oxydation +2 et +3 [4].

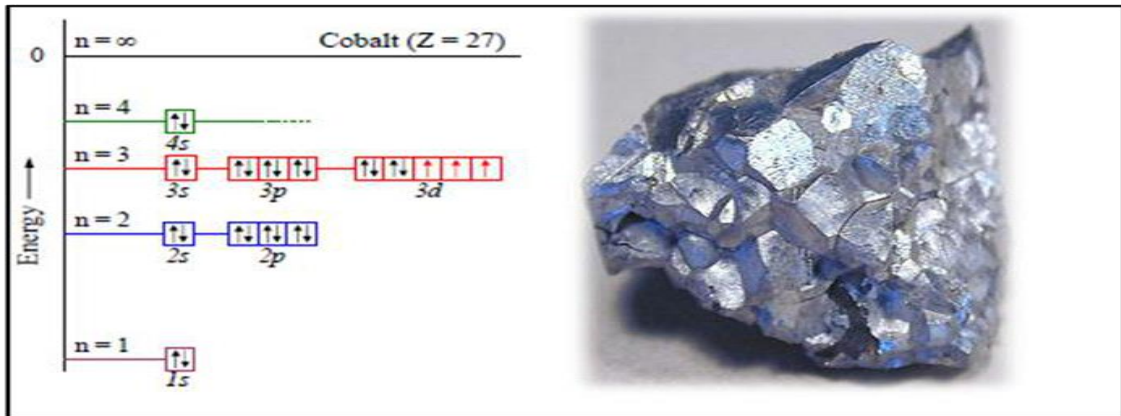


Figure (I.2): Schémas de l'électronique du cobalt. [5]

I.3.2 Structure du cobalt :

Le Cobalt peut cristalliser en une structure hexagonale compacte ou en cubique à face centré [6], Les deux types α -Co (maille hexagonale compacte) et β -Co (maille cubique à face centré), comme représenté par la (figure I.3) :

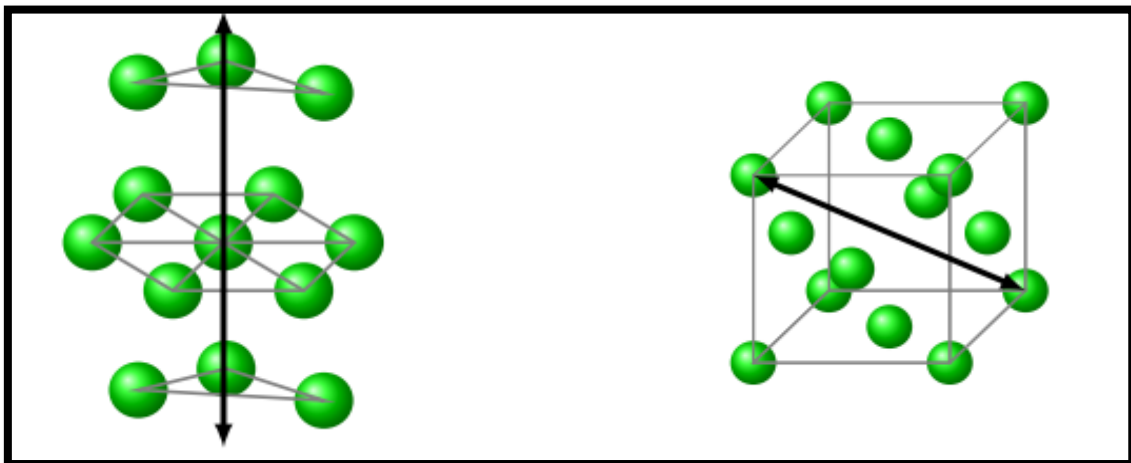


Figure (I.3): Axe de facile aimantation : à gauche α -Co et β -Co et à droite [6].

On peut résumer les propriétés structurales de cobalt par le tableau suivant :

Table (I.1): Structure cristalline paramètres de maille de (Co)

Élément	Structure	a (Å)	c (Å)	c/a
Cobalt	Cfc	3,55	~	~
	Hcp	2,51	4,07	1,62

I.3.3. Les propriétés générales du cobalt :

Tableau (I.2): Les valeurs standard relatives aux propriétés du cobalt sont mentionnées ci-dessous:

Propriétés	Valeurs	Référence
Formule moléculaire	Co	7
état physique	Solide	7
Densité	8,83(g/cm ³)	8
point de fusion	1495°C	7
point d'ébullition	2927°C	9
T évaporation	1530°C	8
masse atomique	58,9332 g/mol	9
Rayon ionique	0.58 Å	7
Abondance dans la croûte terrestre	25 à 29 ppm	9
Résistivité électrique à 20°C sous un bar	6.24 μΩ.cm	10
Fonction de travail électronique	5 eV	7
Comportement magnétique	ATC=1121°C, transition Ferromagnétique / paramagnétique	10
Moment magnétique	μ _{ferr} = 1.72μB (hps) μ _{ferr} = 1.85μB (cfc) μ _{para} = 3.13μB(T>Tc)	10

I.4. L'oxydes de cobalt :

L'oxyde de Cobalt peut exister sous trois forme cristallines différentes de type p, l'oxyde de cobalt **CoO**, l'oxyde de cobaltique **Co₂O₃** et l'oxyde de cobaltite **Co₃O₄** [5]. Dans la plupart des travaux de recherche, **Co₃O₄**, est le plus souvent étudié, on raison de sa stabilité chimique.

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

Les oxydes	Structure	constane de réseau (Å ^o)	la densité (g/cm ³)	poids moléculaire (g/mol)	point de fusion(C ^o)
CoO	CfC	4,26	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	250,8	900-950

I.5. La phase spinelle Co₃O₄ :

L'oxyde Co₃O₄, qui cristallise dans la structure spinelle cubique de la même manière que Fe₃O₄. Le paramètre de maille est de 8.084Å [11]. Le Co₃O₄ est un semi conducteur magnétique de type p important ayant des bandes interdites optique directes de 1.48 eV et 2.19 eV. On pense que les oxydes de métaux de transition sont de bons candidats comme matériaux d'électrode [8]. A température ambiante, le comportement de Co₃O₄ est de type paramagnétique classique. En revanche, en dessous d'une température d'ordre (Néel) égale à TN = 40K. 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) [18].

Tableau(I.4) : quelques oxydes des métaux de transition.

Materiau	Type de conduction	Energie de gap(eV)	Référence
Co ₃ O ₄	P	2.0-0.2	12
CuO	P	1.2-1.8	7
Fe ₃ O ₄	Métalique	0.1	14
CoO	P	2.4	13

I.5.1. Structure cristalline :

Tri cobalt tétra oxyde (Co₃O₄), stable à température ambiante, cristallise dans la structure spinelle cubique et le groupe d'espace **Fd3m**.

Le paramètre de maille de la structure ainsi que le volume de la maille valent respectivement **8,084 Å** et **528,5 Å³**.

La configuration électronique du **Co₃O₄** est :

Co: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d⁷, **O:** 1s² 2s² 2p⁴.

Cette structure **Co₃O₄** possède deux sortes d'ions : **Co²⁺** (II) en forme **tétraédrique** et **Co³⁺** (III) en forme **octaédrique**. Ces deux ions existent en rapport **1:2(Co²⁺ Co³⁺₂ O₄²⁻)** Ainsi la distance interatomique **Co-O** est de **1.929 Å** et **1.916 Å** dans les états tétraédrique et octaédrique respectivement, alors qu'il est de **2.130 Å** dans le **CoO**.

Dans une cellule **Co₃O₄**, il y a **32 O²⁻**, **8 Co²⁺** (site **8a**) et **16 Co³⁺** (site **16d**), ce qui donne une cellule de **56** atomes (Figure I.4).

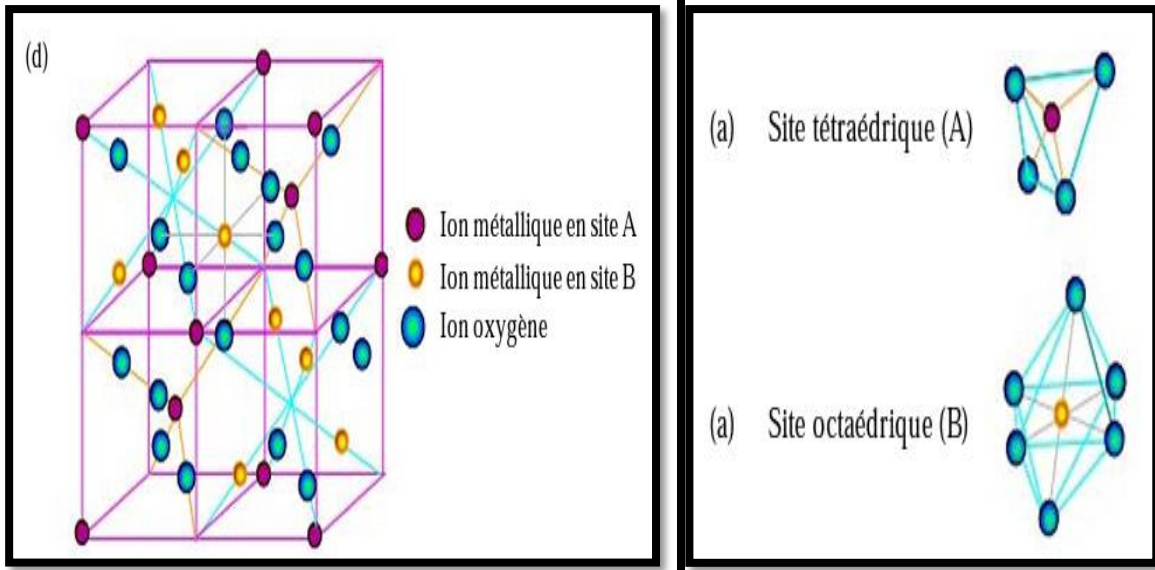


Figure (1.4): La structure spinelle de Co₃O₄ [14]

Les positions atomiques dans la structure sont représentées dans le tableau (L.5).

Tableau (L.5) : Distances interatomique et position de wyckoff dans le spinelle Co₃O₄ [15].

Les distances et les positions des atomes	Atome	La Valeur		
		X	Y	Z
Positions de Wyckoff	Co ²⁺	1/8	1/8	1/8
	Co ³⁺	1/2	1/2	1/2
	O	0.263	0.263	0.263
Distance interatomique dans Co ₃ O ₄ (Å)	Co ²⁺ – Co ²⁺	3.501		
	Co ²⁺ – Co ³⁺	3.352		
	Co ³⁺ – Co ³⁺	2.858		
	Co ²⁺ – O ²⁻	1.926		
	Co ³⁺ – O ²⁻	1.918		
Rayon des atomes (Å)	Co ²⁺	0.550		
	Co ³⁺	0.610		
	O ²⁻	1.400		

I.6. Type de structure spinelle:

Le spinelle a été classé en trois catégories, à savoir le spinelle normal, le spinelle inverse et le spinelle intermédiaire. Cette classification est basée sur la distribution cationique sur les tétraèdres et les octaèdres:

I.6.1 spinelle normale:

Dans la structure spinelle normale, le site octaédrique est occupé par un type de cation. Le site tétraédrique est occupé par un cation divalent tandis que le site octaédrique est occupé par un cation trivalent. La formule de la normale est $M^{2+} M_3^{+2} O_4$. Où est le métal divalent, qui occupe la position sur les sites tétraédriques et M^{3+} est le métal trivalent, qui occupe la position sur les sites octaédriques [16].

I.6.2. spinelle inverse:

Dans une structure spinelle inverse de nanoparticules de cobalt, les sites tétraédriques sont occupés par la moitié des ions trivalents et les sites octaédriques sont occupés par la moitié des ions trivalents et divalents. La formule de structure spinelle inverse est $M^{3+} M^{2+} M^{3+} O_4$, où M^{2+} est le métal divalent. Qui capture les sites octaédriques et M^{3+} est un métal trivalent. Qui occupe également les sites tétraédriques et octaédriques.

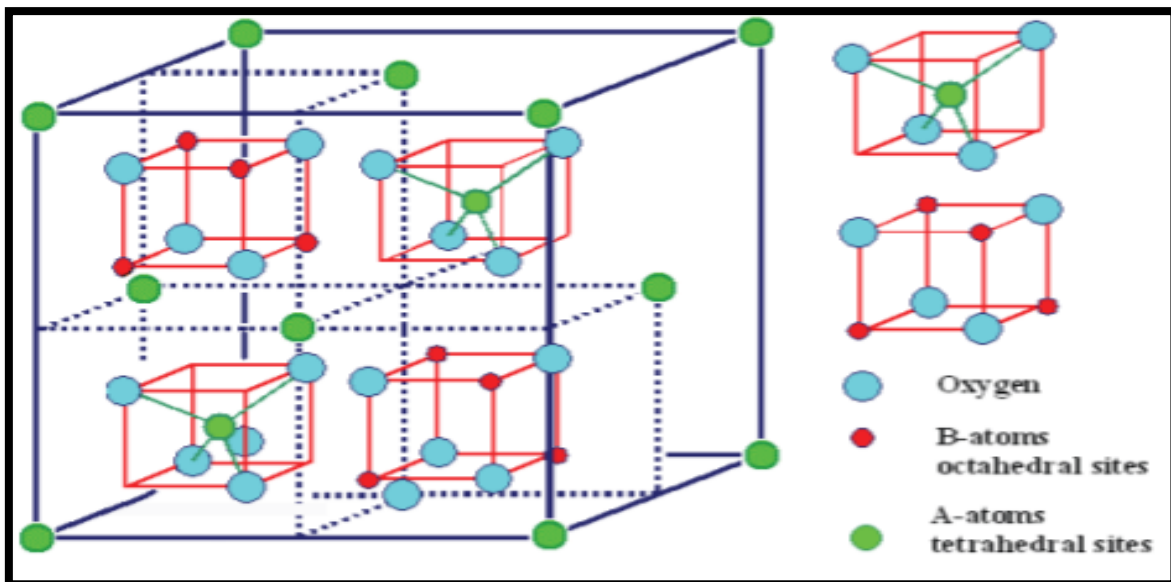


Figure (I.5) : structure cristalline du spinelle inverse [17].

I.6.3. spinelle intermédiaires :

Les structures spinelles intermédiaires sont des spinelles aléatoires. Les cations divalents et trivalents sont répartis de manière aléatoire sur des sites tétraédriques et octaédriques. Les structures aléatoires se situent entre le spinelle normal et le spinelle inverse. Il y a un nombre inégal de cations sur les sites octaédriques.

Tableau(I.6): Différents types de spinelle [18] :

Type	Formule générale
Normal	(A ²⁺)[B ³⁺ ₂] ⁺ O ₄
Inverse	(B ³⁺)[A ²⁺ B ³⁺] ⁺ O ₄
Mixte	(A ²⁺ _{1-x} B ³⁺ _x)[A ²⁺ _x B ³⁺ _{2-x}] ⁺ O ₄

I.7. Propriétés de l'oxyde de cobalt (Co₃O₄) :

I.7.1. Propriétés magnétique et conduction électrique :

✚ magnétiques :

A température ambiante, le comportement de Co₃O₄ est de type paramagnétique classique. En revanche, en dessous d'une température d'ordre (Néel) égale à TN = 40K, 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). Il peut toutefois y avoir une réaction de réduction. La détermination expérimentale donne une valeur de $\mu_{Co^{+2}} = 3.26 \mu_B$, ou la partie décimale est attribuée au couplage spin-orbite. La relation entre les moments magnétiques atomiques est négligeable dans Co₃O₄, du fait sa faible température de Néel 40K, et n'a pas un impact conséquent sur les propriétés magnétiques à la température ambiante. En outre, cette structure Co₃O₄ a la particularité de présenter non seulement un paramagnétisme mais également un caractère semi conducteur (coefficient Seebeck négatif). [19]

✚ Conductivité :

Les propriétés de conduction électrique dans Co₃O₄, 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. Co₃O₄ 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 10⁶ Ω.cm. Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de 5,1 *10⁴ Ω.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 Co³⁺ en Co²⁺ en site octaédrique pour retrouver l'électro neutralité du composé; une conduction par hopping est alors possible. Co₃O₄ 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 [20].

I.7.2. Propriétés optique :

Le spectre d'absorption de Co₃O₄ 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.6).

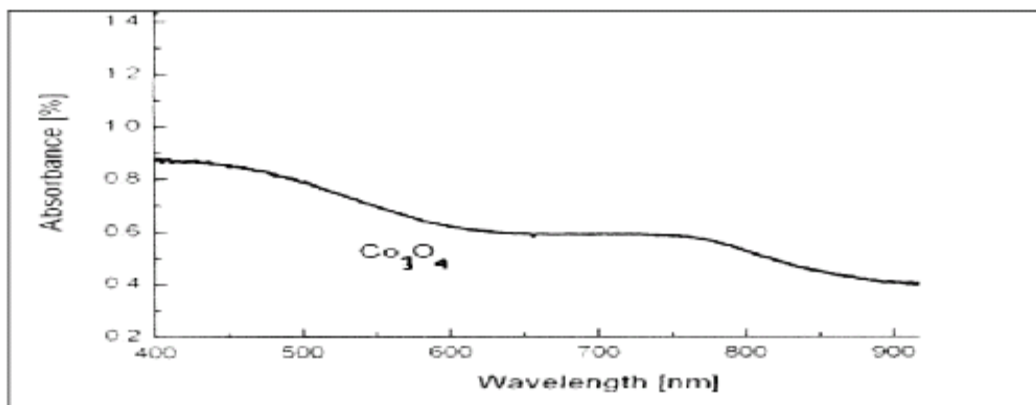


Figure (I.6): Absorbance de Co₃O₄ sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infra -rouge [6].

- ❖ La première bande d'absorption située à 400 nm est attribuée à un transfert de charges interatomiques (anion-cation) «mixte», des orbitales O²⁻ (2p⁶) vers les orbitales Co²⁺ (3d⁷) et aussi vers les orbitales Co³⁺ (3d⁶).
- ❖ 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 Co³⁺ en site octaédrique et les orbitales d(t₂) du cation Co²⁺ en site tétraédrique [16]

Les valeurs de bande interdite (**E_g**) associées au spectre d'absorption des oxydes sont généralement déterminées dans la littérature par la relation de Tauc, Suivant la meilleure

interpolation exponentielle de la courbe $(\alpha h\nu)^x$ en fonction de $h\nu$, Il est alors possible de déterminer la nature du gap :

- ✓ pour $x = 1/2$ la transition sera indirecte.
- ✓ pour $x = 2$ la transition sera directe.

En outre, il est possible de déterminer la valeur de E_g par l'intersection de l'extrapolation linéaire de avec l'axe des abscisses (I.7) [17].

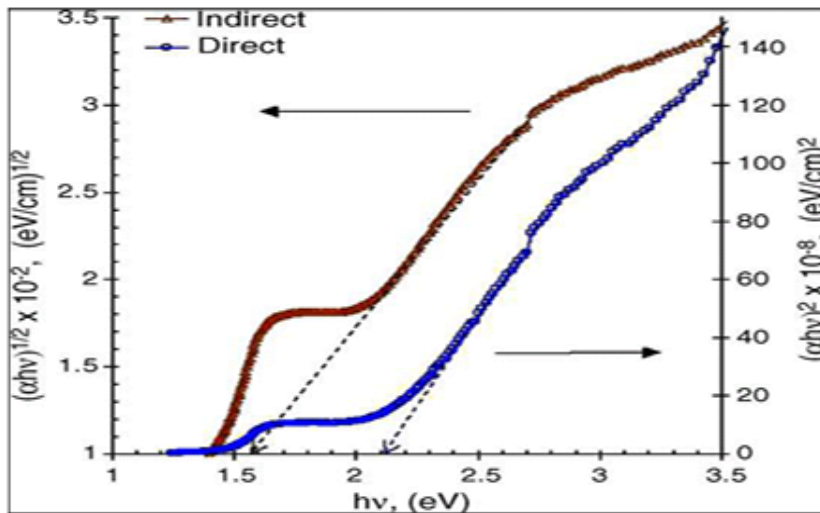


Figure (I.7): Détermination du gap d'énergie [15].

Deux gaps directs sont associés aux deux fronts d'absorption observés (Figure I.8). Des valeurs proches et inférieures à 1,5 eV, sont ainsi généralement associées à un transfert de charges $\text{Co}^{3+} d(t_{2g}) \rightarrow \text{Co}^{2+} d(t_{2g})$ 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 $\text{O}^{2-} (2p^6) \rightarrow \text{Co}^{2+} (3d^7)$ et $\text{O}^{2-} (2p^6) \rightarrow \text{Co}^{3+} (3d^6)$.

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

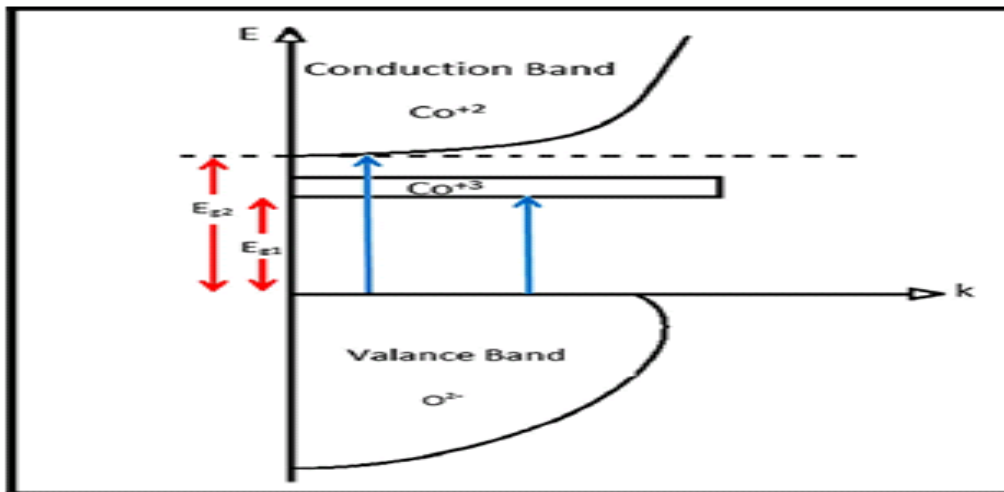


Figure (I.8): La bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) [12].

I.8. Dopage d'oxyde de cobalt(Co₃O₄):

Dopage est l'ajout intentionnel des quantités spécifiques d'atomes d'une certaine impureté à une substance semi conductrice afin de modifier et améliorer ses propriétés catalytiques, optoélectronique, chimiques, magnétiques et physiques, pour des diverses applications technologiques.

Plusieurs travaux de recherches ont été établies sur le dopage de l'oxydes de cobalt Co₃O₄ avec différents métaux citons le travail de Anandhababu et al [21] sur le dopage du Co₃O₄ avec le Cerium ou ils ont constaté que le dopage avec le Ce réduit la taille des grains ce qui influ sur les propriétés magnétiques. Grewe et al [22], ont observé l'amélioration des propriétés électrochimiques en dopant le Co₃O₄ par le Fer ainsi que le changement de la structure électronique. Tandis que Jogade et al [23], ont trouvé que le dopage avec le Manganèse du Co₃O₄ affecte fortement ses propriétés morphologiques et structurales. La Rosa-Toroet et al [13], ont observé une nette amélioration des propriétés structurales, morphologiques et catalytiques des films minces Co₃O₄dopés cuivres.

I.9.Applications d'oxyde de cobalt (Co₃O₄) :

A cause de ces excellentes propriétés optoélectroniques et magnétiques, L'oxyde de cobalt (Co₃O₄) largement utilisé dans plusieurs domaines d'application citons l'absorbeur solaire durable:

- Capteur de glucose [14].

- Pigment pour verres et céramiques [24].
- Capteurs et anodes électrochimiques [25].
- Capteur de gaz [14].
- Super condensateur [14].
- Un catalyseur dans le traitement du broyage du combustible brut [26].
- Une application nouvellement inventée dans les condensateurs électrochimiques [5].

I.10. Généralités sur l'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de «Zincite», mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (**Figure I.9**). L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de 99 l'organisme humain.



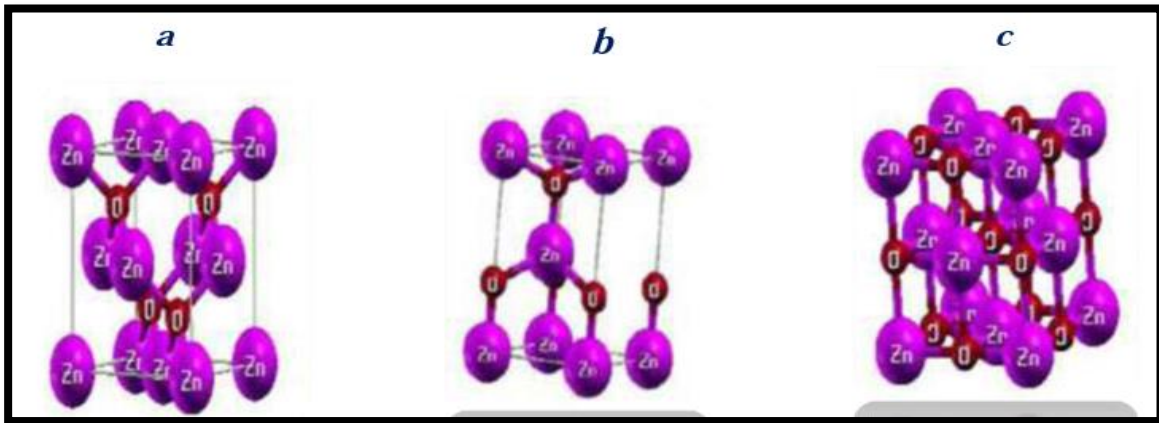
Figure(I.9) : photographie d'un cristal naturel zinc. [27]

I.11. Propriétés de l'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc ZnO fait partie des matériaux les plus prometteurs dans la famille des oxydes transparents et conducteurs (TCO). C'est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante), il possède une grande valeur d'énergie de liaison de l'exciton (60 m eV) et une conductivité naturelle de type n [25]. C'est un matériau non toxique pour l'environnement, son abondance dans la nature en fait un matériau peu coûteux. L'oxyde de zinc est un bon candidat pour des applications technologiques telles que par exemple les cellules photovoltaïques, les diodes laser et les diodes émettrices de lumière.

I.11.1. Propriétés cristallographiques :

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massif. L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois formes : la structure Wurtzite hexagonale, la structure Zinc Blende et la structure Rochsalte cubique (NaCl). La structure Wurtzite est la structure thermiquement la plus stable dans les conditions normales ayant comme groupe d'espace $C4_6v$ dans la notation de Schönflies et $P6_3mc$ en notation standard, les groupes ponctuels de symétrie étant respectivement $C6v$ et $6mm$.



Figure(I.10) : les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a)-Rochsalt ;b)-Hexagonale (wurtzite) ;c)-Zinc blende [29].

Dans la structure Wurtzite (figure I.10 (b)), chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre décalé par rapport au centre de $0,11 \text{ \AA}$ dans la direction parallèle à l'axe c . Les atomes de Zinc et d'Oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. Donc, il est possible que les atomes de zinc en excès puissent se loger dans cet espace en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés de l'oxyde de zinc liées aux phénomènes de semi-conductivité, de luminescence et de photoconductivité [27].

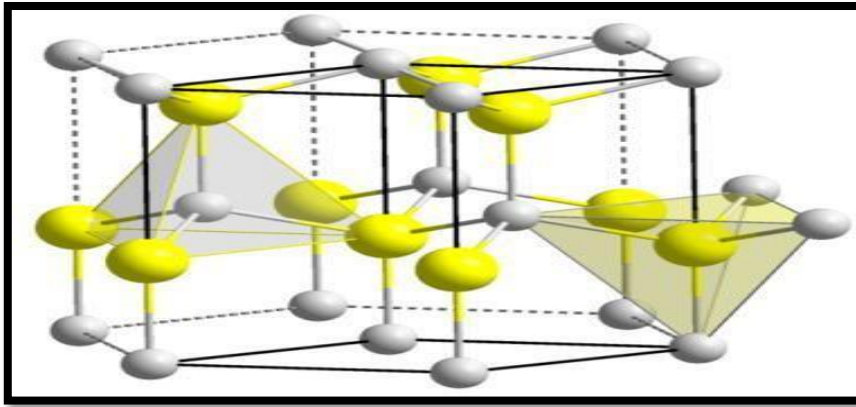


Figure (I.11) : Structure cristalline du ZnO de type Wurtzite [18]

On dit que l'empilement des plans atomiques de zinc (Zn) et l'atome d'oxygène (O) de la structure Wurtzite sont de type AaBbA. La maille élémentaire de la structure Wurtzite est prismatique avec un motif de quatre atomes :

- Deux atomes de Zn occupent les sites : $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$.
- Deux atomes de O occupent les sites : $(0, 0, 3/8)$ et $(1/3, 2/3, 7/8)$.

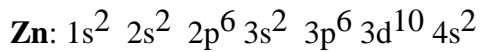
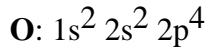
Le tableau 1 donne les caractéristiques et la configuration de la maille hexagonale de ZnO

Tableau (I.7) : Caractéristiques de la maille hexagonale Wurtzite de ZnO.

Propriétés	Valeur
Type de structure	Hexagonale Wurtzite
Paramètre de maille (Å)	$a = 3,250, \quad c = 5,2066, \quad (c/a = 1,60)$
Distance entre plus proches coordinations tétraédriques O ⁻² et Zn ⁺² (Å)	Suivant l'axe c : $d = 1,96$ Suivant les autres directions : $d = 1,98$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique (Å)	Zn : 0,74 O : 1,24
Point de fusion	1975 °C

I.11.2. Propriétés électroniques :

La structure électronique de l'Oxygène et du Zinc présente les configurations suivantes :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

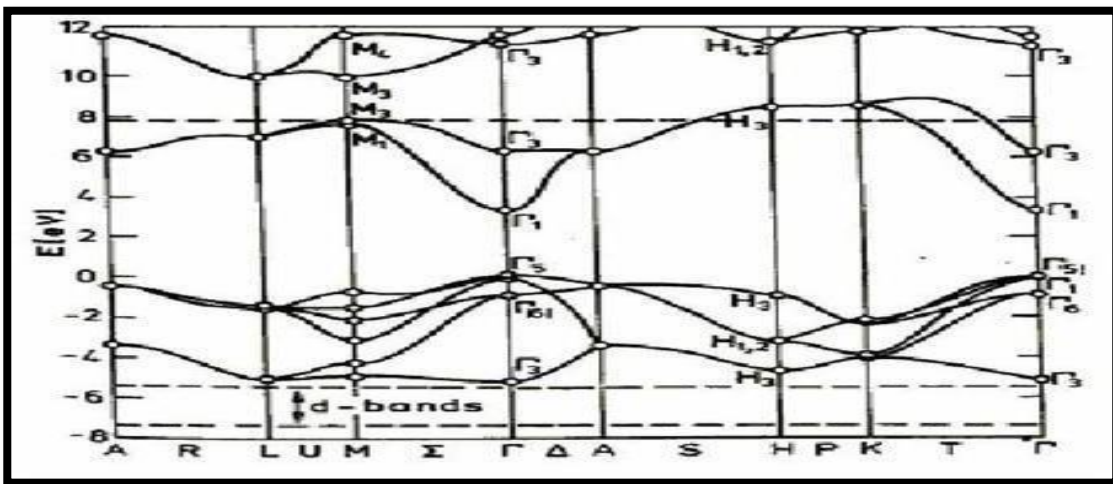


Figure (I.12) : Structure de bande d'énergie de ZnO [31]

La structure électronique de bandes montre que ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ .

D'une manière générale, l'oxyde de zinc est considéré comme un semi-conducteur de type n. Sa résistivité électrique est susceptible d'être modifiée par les traitements thermiques, le dopage et/ co-dopage, l'augmentation de la température et l'augmentation de l'épaisseur [30].

I.11.3. Propriétés électriques :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AII BVI qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [33]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation

et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [30- 35]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [36].
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F-, Cl-).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [37]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10²⁰ atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10⁻⁴ Ω. Cm) [38].

I.11.4. Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO :

Sous l'effet d'une tension mécanique, le cristal ZnO se polarise (effet direct) et que, à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Du fait de l'anisotropie, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques e₃₁ et e₃₃ évalués respectivement autour de -0,52 C/m² et de +1,20 C/m² [39].

I.12. Applications de ZnO en couche mince :

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Nanto *et al.* montrent que des couches minces

de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine [40].

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al [40]. Ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications.

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly (éthylène-téréphtalate) (PET) ou le poly (éther éther cétone) (PEEK) contre la photo dégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD. D'autres polymères, comme le polyester et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN), revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

I.13. Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Un semi-conducteur magnétique dilué est un semi-conducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est substitué par des atomes portant un moment magnétique. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin [41].

I.14. Familles des semi-conducteurs magnétiques

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes : les semi conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semi conducteurs magnétiques dilués dans lesquels les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire [41].

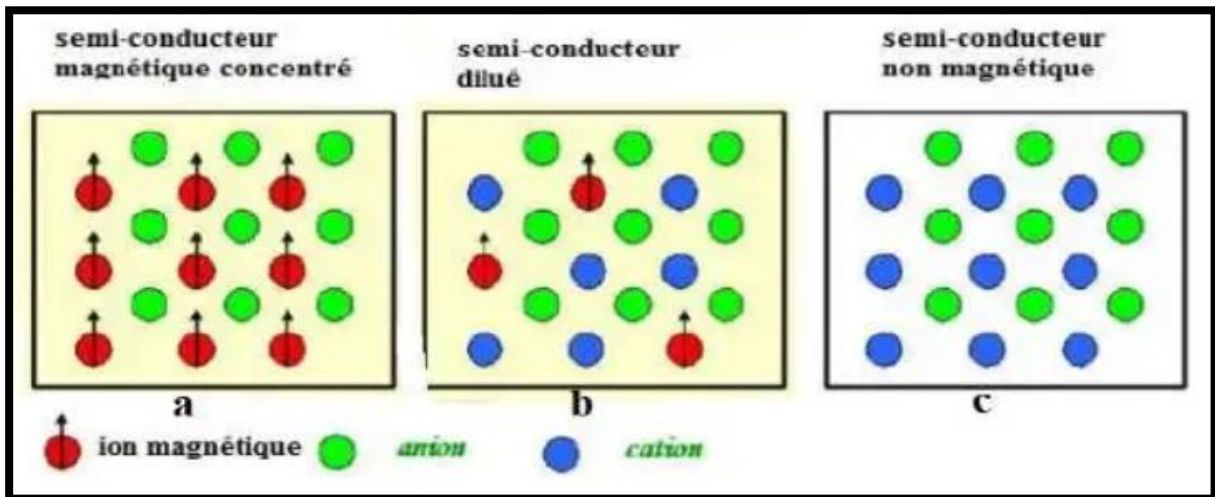


Figure (I.13): a) Semi -conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. b) Semi conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire. c) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques.

I.15. Propriétés du semi-conducteur magnétique dilué ZnO dopé au cobalt: $Zn_{1-x}Co_xO$:

Le composé $ZnCoO$ est un semi-conducteur magnétique dilué (DMS), c'est-à-dire ZnO renfermant des atomes de Co mais avec de faibles concentrations. Il se comporte comme un alliage de deux binaires ZnO et CoO . Il possède une structure cristalline métastable variant selon la composition en x de Co dans ZnO [42].

I.16. Conclusion :

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 est un semi-conducteur magnétique de type p, qui cristallise dans la structure spinelle cubique, qui possède d'excellentes propriétés magnétique, électrique et optique qui fait de lui un candidat prometteurs pour plusieurs applications technologiques.

D'autre part, le ZnO qui est un semi-conducteur de type n cristallisant dans une structure wurtzite hexagonale possédant des propriétés optoélectroniques remarquables

Référence

- [1] **S. Guillaume**; « Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$) et Cu_2O ». Thèse de Doctorat, L'Université de Toulouse, (2013)
- [2] **Mr. Fares Fenanir**, « Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules a effet thérapeutique contenant des ligands base de schiff », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abass de Sétif1, 2009.
- [3] **R. Walton**, «Cobalt Market Report», The magazine of the Minor Metals Trade Association,(2013).
- [4] **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, (2012).
- [5] **Kh. Habchi**, « Effect of substrate temperature on the properties of Co_3O_4 thin films elaborated by spray pneumatic», Mémoire de Master, Univ-Med Khider –Biskra, (2017).
- [6] **M. Tinouche**, «Élaboration et caractérisations de couches minces à base de cobalt», Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif1, 2010.
- [7] **T. Mahjabin**, « Structural, optical and electrical properties of cobalt doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis », Thesis, Univ-Engineering Technology-Bangladesh, (2011).
- [8] **M. Tinouche**, « Élaboration et caractérisations de couches minces à base de cobalt », Mémoire de Master, Univ- Ferhat Abbas-Sétif, (2010)
- [9] **A.-S. Audion, C. Hocquard, J.-F. Labbé et J.-J. Dupuy**, Panorama 2013 du marché du cobalt.
- [10] **J. Bran** «Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : corrélation avec les propriétés magnéto-résistives », Thèse de Doctorat, Univ-Rouen, (2012)
- [11] **D. Sahnoune**, « Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle $NiFe_2O_4$ », Mémoire de Magister, université Mohamed Kheider Biskra, 2015.
- [12] **A. Lakehala**, Chinese Journal of Physics (2018), Doi:<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018>.

- [13] **A. La Rosa-Toro, R. Berenguer, C. Quijada, F. Montilla, E. Morallon,** and J. L. Vaquez, *J. Phys. Chem. B*, 110, 24021-24029(2006)
- [14] **A. Bejaoui**, « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre(II) (CuO) optimisation et modilisation en vue de la détectin de gaz », Thèse de Doctorat, Université de Carthage INSAT, 2013.
- [15] **N. Guesmia**, « L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborées par spray pneumatique », Mémoire de Master, Univ-Med Khider – Biskra, (2017).
- [16] **Rahima. Boumessah, Wafa. Benaissa**, «L'effet du taux de cobalt sur les proprietes des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par spray», Mémoire de Master, Unive- Med-khider- Biskra, (2019).
- [17] **R. Yadav**, "study of some binary and ternary spinelle type oxide electrodes for electrocatalysis of oxygen evolution in alkaline solution," 2015.
- [18] **N. kouibri**, "contribution l'étude de couches minces d'oxydes transparents à base de zinc et cobalt par spray pneumatique", thèse de Doctorat, Université –Med khider- Biskra, (2019).
- [19] **G. Godillot**, « Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs », Thèse de Doctorat, Université-Bordeaux 1, (2012).
- [20] **H. Souici**, « L'influence du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborée par spray pneumatique », Mémoire de Master, Univ-Med Khider – Biskra, (2018).
- [21] **G.Anandhababu, G.Ravi, T.Mahalingam, M. Navaneethan, M. Arivanandhan,** and Y.Hayakawa, *J.Phys.Chem.C* 118, 23335(2014).
- [22] **T.Grewe, X.Deng, and H. Tuysuz**, *Chem.Mater.* 26, 3162(2014).
- [23] **S. M.Jogade, D.S.Sutrave, V.B.Patil**, *Int.J.Eng.Res and App.* 6 (4) 41-46 (2016).
- [24] **T.Kaboyashi and M. Ando**, vol. 69, pp. 872-875, 2001.
- [25] **C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang**, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp.6263-6267, 2000.

- [26] **F. Laidoune**, « Etude des propriétés physicochimiques de matériaux composites polymère organique conducteur modifié par incorporation du Cobalt », Mémoire de Master, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, 2019
- [27] **H. Labidi**, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques », mémoire de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi (2016).
- [28] **Mohd Arif, Shagun Monga, Amit Sanger, Paula M. Vilarinho, Arun Singh**, “Sol- gel deposited ZnO thin films on glass substrate: Investigation of structural, optical and vibrational properties”, Vacuum, 2018.
- [29] **S. MENAKH** Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO » mémoire de magister en physique de Semi-conducteurs univ -Mentouri-Constantine(2011).
- [30] **H. SLIMI**, « Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques », mémoire de Doctorat, Université de Sfax Faculté des Sciences de Sfax(2019).
- [31] **F. Ynineb**, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine,(2010).
- [32] **Fany-Hsing Wang, Chiao-Lu Chang**, “Effect of substrate temperature on transparent conducting Al and F co-doped ZnO thin films prepared by of magnetron sputtering”, Applied Surface Science, **370**, 83-91,
- [33] **A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle**, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15019.
- [34] **V. Srikant, D. R. Clarke**, J. App. Phys. 83 (1998) 5447.
- [35] **M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer**, App. Phys. Lett., 80 (2002) ,3518
- [36] **F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy**, J. Phys. D: Appl. Phy, 31,(1998)
- [37] **K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi**, Thin Solid Films, 386 (2001) 267.
- [38] **A. Moustaghfir**, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate ». Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- [39] **L. Arab**, « Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes », Thèse de DOCTORAT, Université Mentouri de Constantine(2012).

[40] **Y. Benkhetta**, «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, Université Med Khider- Biskra, 2013.

[41] **S. LARDJANE**, «Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt», Thèse de DOCTORAT, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (2014).

[42] **A. TAABOUCHE**, «Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique », Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, 2015.

Chapitre II

**Les méthodes
d'élaboration et
d'analyse des
Couches minces.**

II.1. Introduction:

Ce deuxième chapitre sera consacré à la présentation de quelques méthodes de dépôt par couche mince par voie physique (PVD) et par voie chimique (CVD) ainsi qu'à la présentation de quelques méthodes de caractérisation de la couche mince comme (diffraction de rayon X, spectroscopie UV-Visible, Méthode des Quatre pointes, ... **Etc.**

II.2. Définition des couches minces:

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 a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "**nm**" à quelques "**µm**" (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Autrement dit, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [1].

II.3. Le principe de dépôts de couches minces:

Pour déposer une couche mince sur une surface de substrat solide, les particules composant du matériau doivent passer à travers un milieu de transport, de sorte que le milieu soit en contact direct avec le substrat. Une fois que les particules atteignent la surface du substrat, une partie d'entre elles adhère à la surface sous l'effet des forces de (van der Waals) ou interagissent chimiquement avec elles, ces particules étant soit des ions, soit des molécules, et peuvent constituer des atomes, car le milieu transport est souvent liquide, gazeux ou vide [2]. Nous allons résumer le principe dans le schéma suivante :

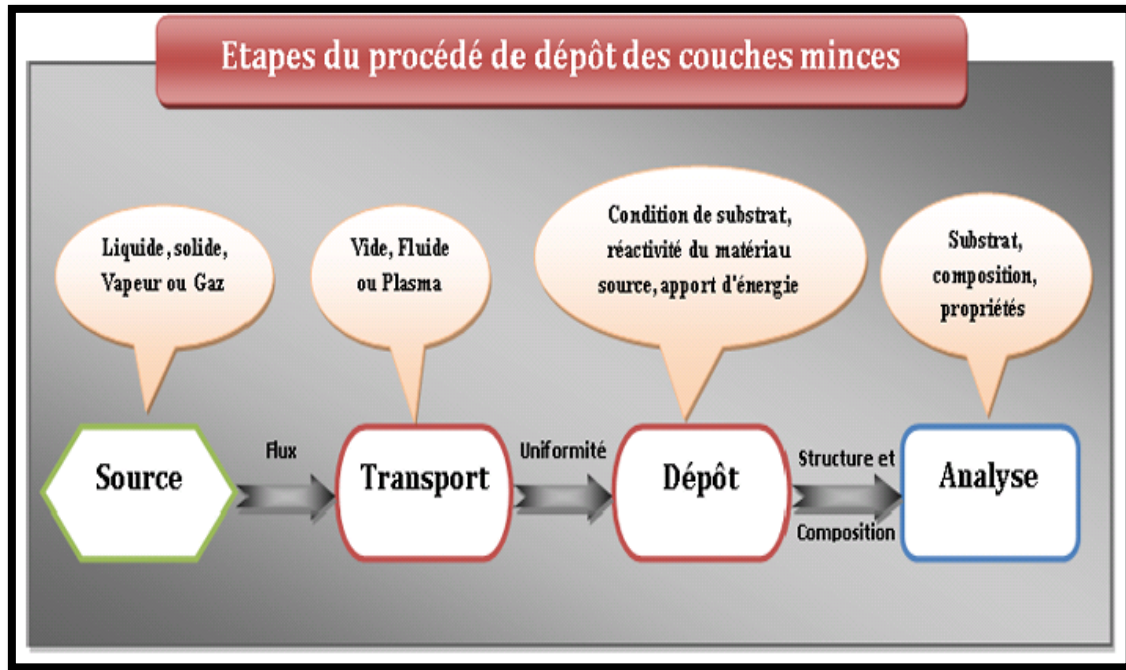


Figure (II.1) : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [3].

II.4. Méthodes de dépôts des couches minces :

Au cours des vingt dernières années, les procédés de croissance d'un matériau solide à partir d'une phase gazeuse, couramment appelés CVD et PVD ont connu un essor important, dans des domaines aussi différents que l'industrie micro-électronique ou les industries de fabrication métallurgiques.

Dans les deux cas, les exigences industrielles ont fait progresser les études tant sur le plan du matériau déposé que sur les techniques de dépôt [4].

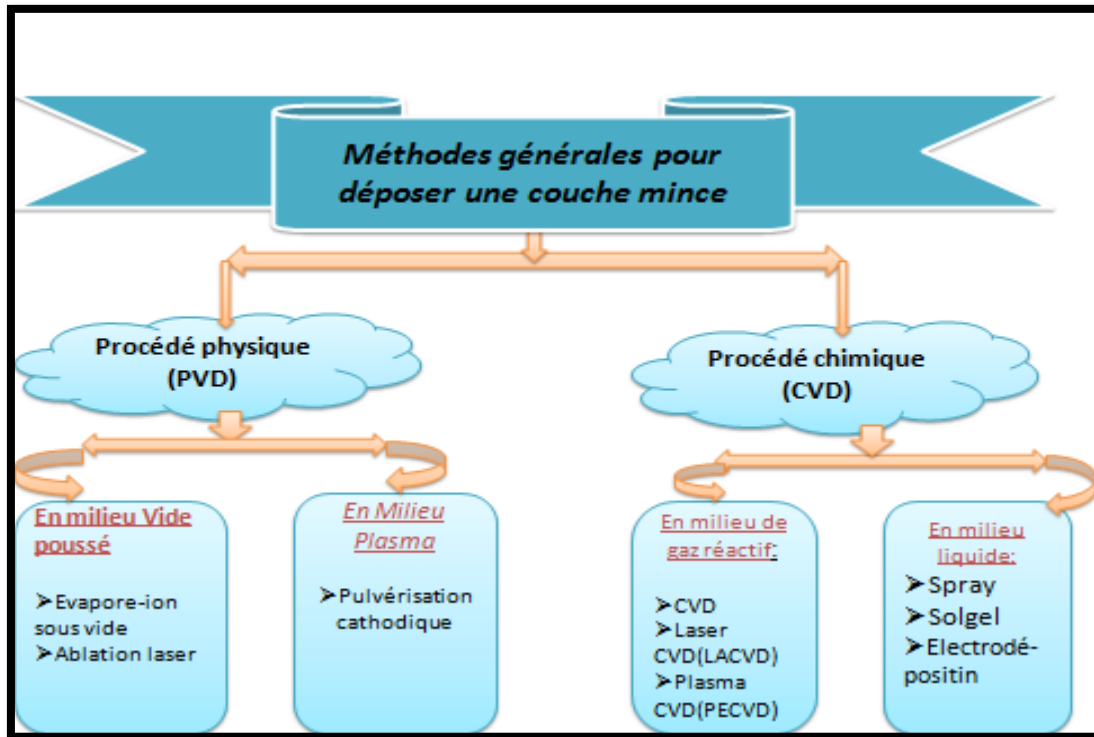


Figure (II.2) : Classification des méthodes de dépôt des couches minces par voie sèche.

II.4.1. La voie physique:

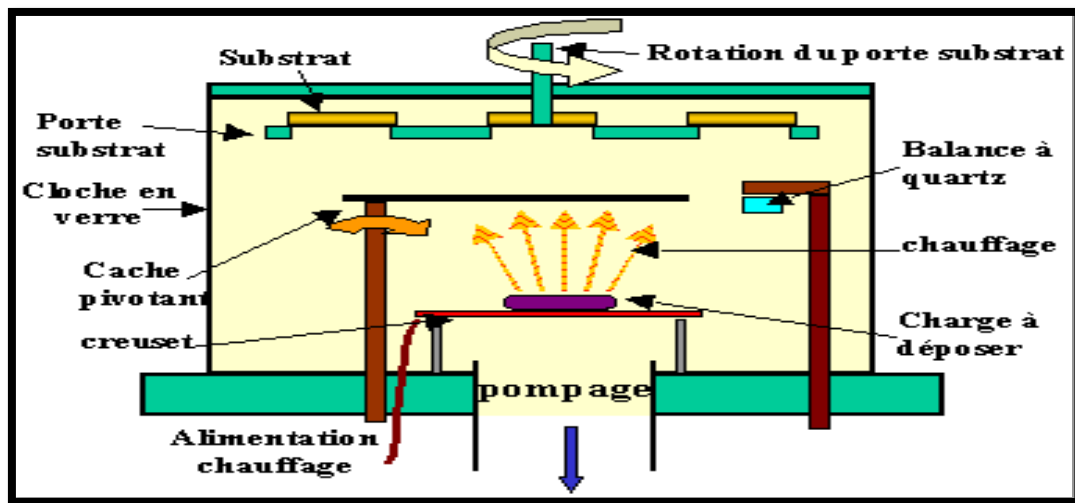
II.4.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Dépôt physique en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt sous vide poussé et sous basse pression (de 10^{-2} à 10^{-4} mbar). La production de la phase vapeur est assurée par deux mécanismes basés sur deux phénomènes physiques : la pulvérisation cathodique et la vaporisation. Cette technique permet de déposer des matériaux sous la forme monocristalline (croissance épitaxiale) ou poly-cristalline. La vaporisation des substances à déposer est obtenue à partir d'un matériau que l'on peut chauffer par plusieurs techniques : un faisceau laser, un arc électrique, un faisceau d'électrons, un plasma, des électrodes, un rayonnement, une résistance, une décharge au gaz, etc... [5].

II.4.1.2. Evaporation sous vide :

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt de couches minces qui procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir la vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [93]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve : le chauffage électrique par

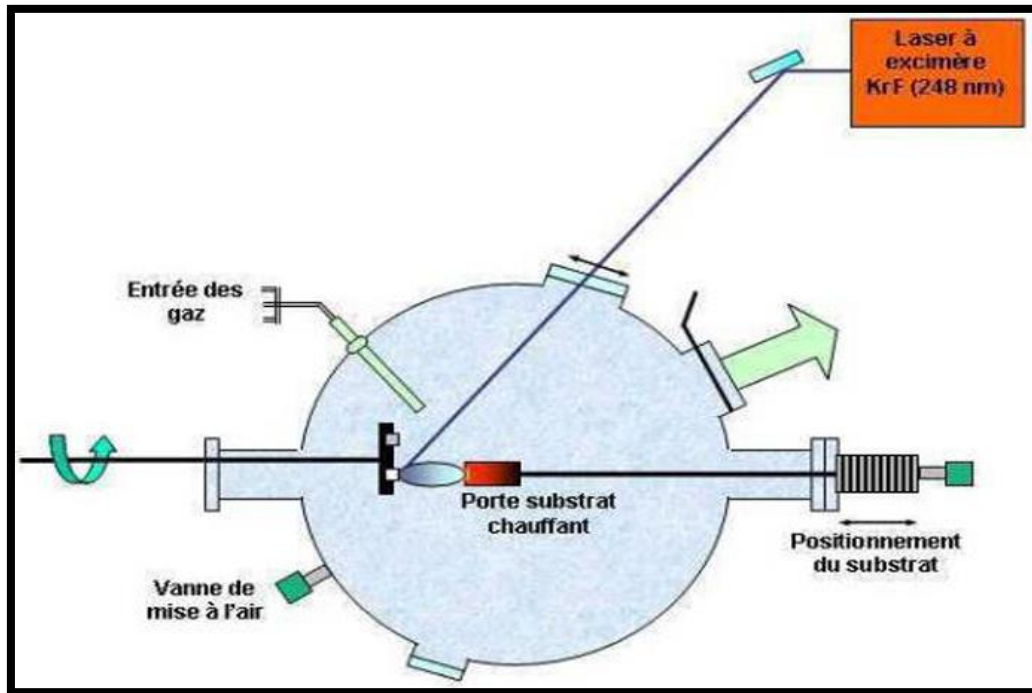
l'intermédiaire d'une résistance (effet joule), par induction d'un champ magnétique, par canon à électrons et par faisceau laser ou arc électrique [6].



Figure(II.3) : Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule.

II.4.1.3. Ablation laser :

C'est un processus exemplaire pour le dépôt des matériaux supraconducteurs, ferroélectriques et les composés. Le principe du dépôt des couches minces par cette technique est relativement simple. Un faisceau laser impulsif est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultravide. Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement (**figure II.4**). La qualité de dépôt dépend des conditions de travail (énergie de laser, le gaz introduit et sa pression, température de substrat....) [7].



Figure(II.4) : Schéma de principe d'ablation laser [8].

II.4.1.4. La pulvérisation cathodique :

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [9].

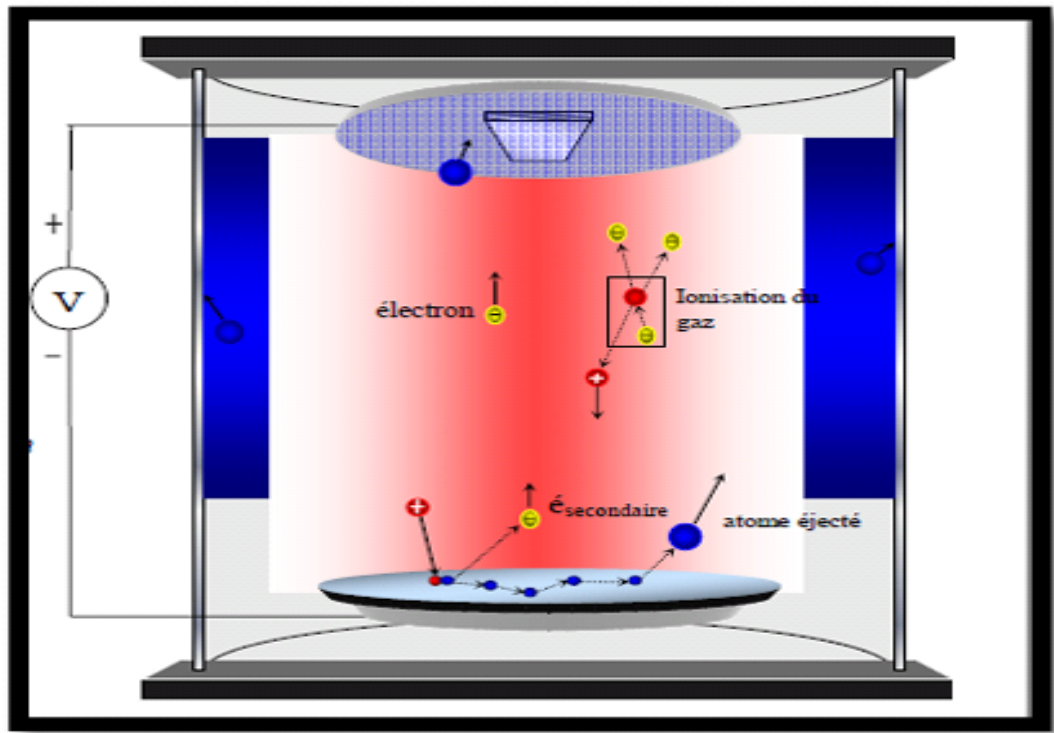


Figure (II.5): schéma conventionnel d'une pulvérisation cathodique [10].

II.4.2. La voie chimique:

II.4.2.1. Dépôts Chimiques en phase vapeur (CVD) :

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Déposition) utilise des précurseurs gazeux. La première utilisation de ce procédé date de 1893 (dépôt de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence). Le principe consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz [Choy]. Il se produit alors une ou plusieurs réactions chimiques donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur [11].

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

- ✚ transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat.
- ✚ adsorption des réactifs sur la surface.
- ✚ réaction en phase adsorbée et croissance du film.
- ✚ désorption des produits secondaires volatils.
- ✚ transport et évacuation des produits gazeux.

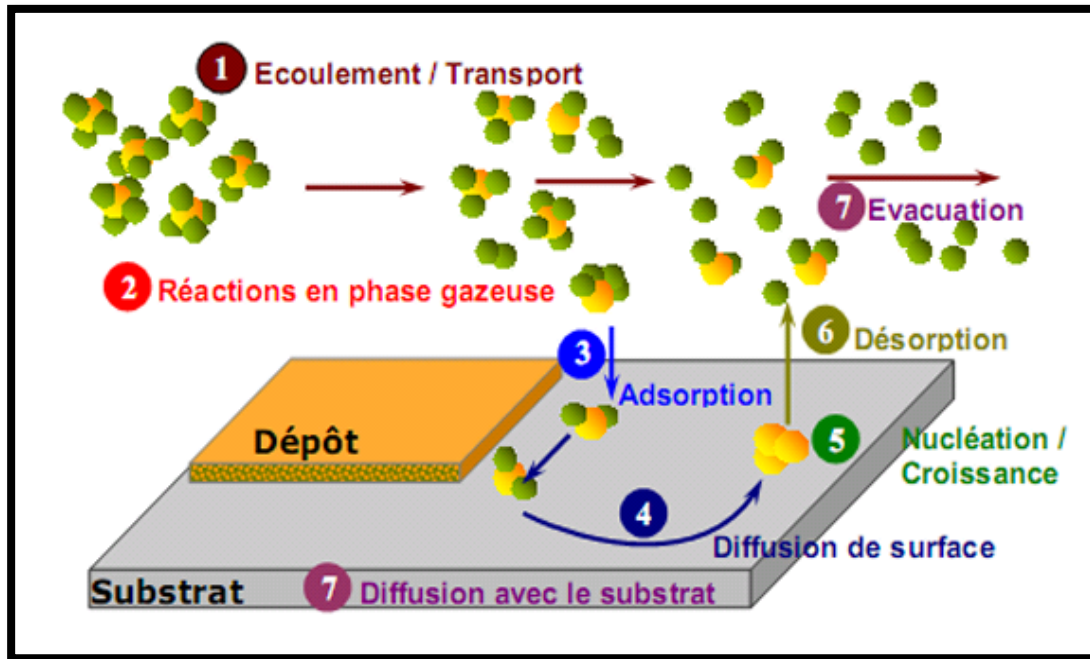
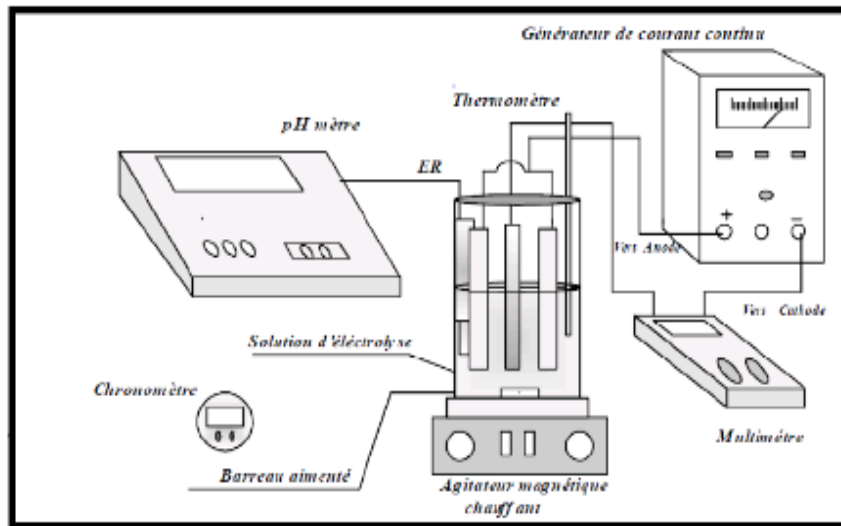


Figure (II.6) : Les étapes d'une opération de CVD activée thermiquement [12].

L'un des inconvénients majeurs de la CVD est la température nécessaire à l'activation de la réaction en surface, qui peut dépasser 1000°C et entraîner des modifications des propriétés du substrat. Afin de diminuer la température du substrat, plusieurs approches ont été développées telles que, l'utilisation de réactifs se décomposant à basse température (Métal-Organic CVD MOCVD), la CVD à basse pression (**Low Pressure CVD - LPCVD**) ou encore le chauffage très localisé par laser (**Laser assisted CVD - LACVD**).

II.4.2.2. Electrodeposition :

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



Figure(II.7): Schéma de méthode électro déposition [13].

II.4.2.3. Spray pyrolyse:

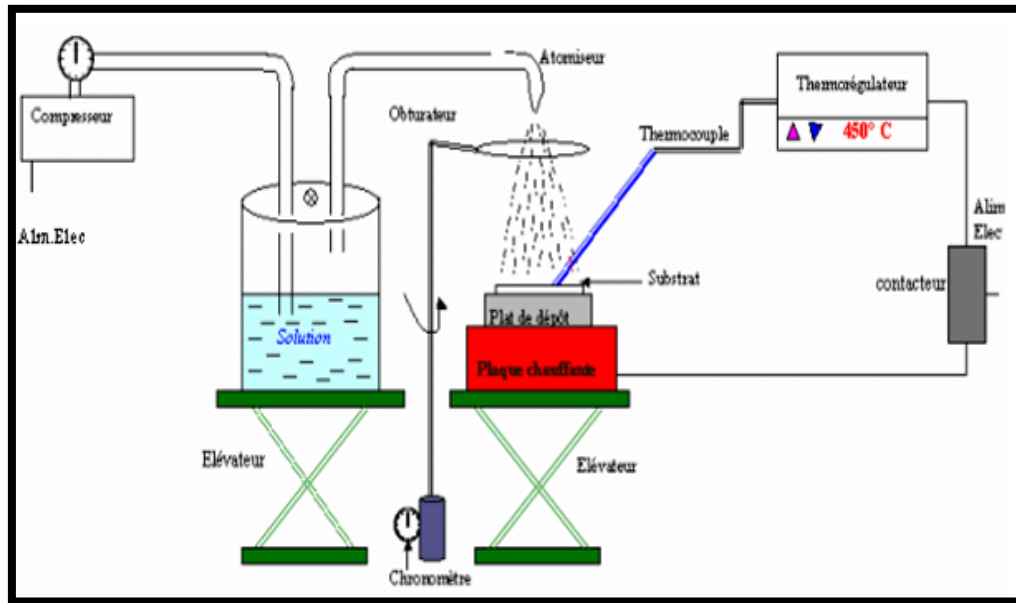
II.4.2.3.a. Définition:

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

Spray est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

La pyrolyse, on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est: "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles" [14].

Technique de dépôt spray pyrolyse fait partie des méthodes de dépôt chimique. La technique est très simple à réaliser et est relativement efficace en termes de qualité des couches par rapport au coût de l'équipement. Il dépend la solution ionique des éléments des matières précipitantes, car ces dernières sont pulvérisées à l'aide d'air comprimé à des températures adaptées. Une fois que le solution a atteint le substrat, une fine couche solide peut se former après que les produits chimique de la solution ont réagi avec l'air sur la surface du substrat [15].

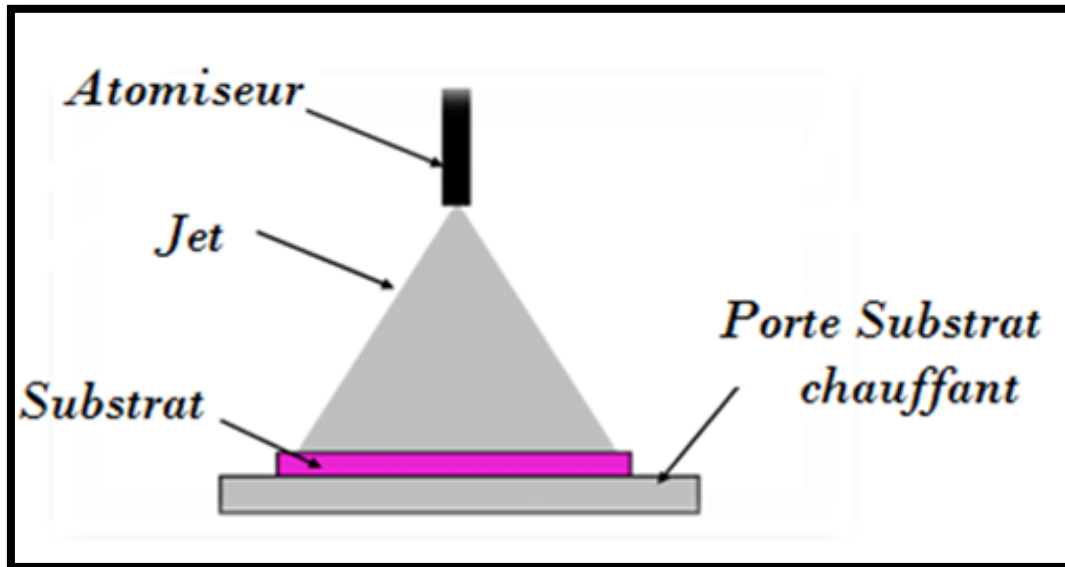


Figure(II.8) : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

II .4.2.3.b. Principe général du procédé spray :

Le principe de cette technique est basé sur la formation des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre les composés). Ainsi le solvant s'évapore et les autres éléments réagissent pour former le composé final (d'où le nom pyrolyse : "pyro" pour chaleur et "lyse" pour décomposition). Cette expérience peut être effectuée sous une atmosphère normale, comme elle peut être réalisée dans une chambre de réaction sous un vide d'ordre de 50 Torr. [3]

Un système typique du spray pyrolyse contient généralement un pulvérisateur, une solution de précurseur, un système de chauffage et un thermocouple qui permet la détection de la température (figure II.9).



Figure(II.9) : Diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

II.4.2.3.1. spray ultrasonique:

Le principe de base de ce mode d'atomisation consiste l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (ultrasons environ 40 KHz) pour fragmenter des espèces liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles homogènes et plus fines qui sortent du bec sous forme d'un jet. Cette dernière arrive sur la surface d'un substrat chauffé à une température défini. Au niveau de la surface du substrat, certains éléments de la réaction chimique seront instantanément éliminés (des éléments volatils), il ne reste que le composé à former. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité. [16]

II.4.2.3.2. Spray pneumatique :

Dans ce mode d'atomisation, la pulvérisation du précurseur de la solution en fines gouttelettes est provoquée par l'effet d'un gaz porteur (l'air comprimé). Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important avec une génération ultrasonique. Par contre, les tailles des gouttes dans ce mode ne sont pas homogènes. La distribution et la taille des gouttelettes, sont un peu plus important comparé à celle obtenue pas homogènes contrairement obtenues par le processus ultrasonique [3].

Cette méthode présente de nombreux avantages:

- ❖ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.

- ❖ Facilité de réalisation des réacteurs.
- ❖ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ❖ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ❖ La composition durant le dépôt peut être contrôlée comme il est possible de réaliser des couches d'épaisseurs et de compositions uniformes.
- ❖ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en tant que haute et bonne qualité.
- ❖ Une excellente adhérence.
- ❖ C'est une technique très peu coûteuse et économique.
- ❖ Elle est industrialisable.
- ❖ On peut effectuer des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.
- ❖ Elle ne nécessite pas de groupement de pompage comme la quasi-totalité des méthodes des dépôts de couche mince.

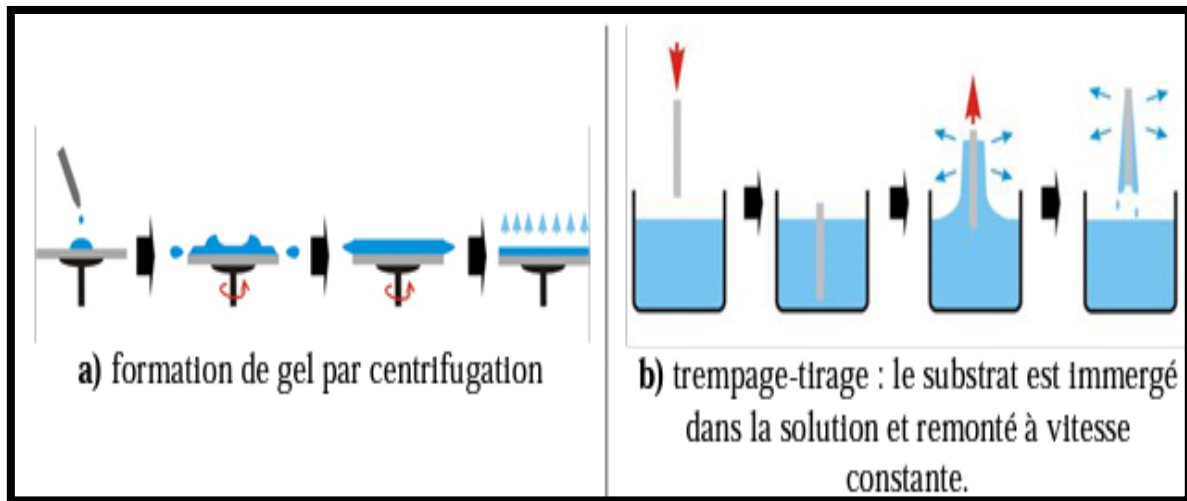
Ce sont tous ces avantages qui nous ont motivés à sélectionner ce procédé d'élaboration pour réaliser notre travail. Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu, tel que la nature de précurseur, la nature de solvant, la concentration de la solution, la nature du substrat, la température de dépôt, la distance bec-substrat, le débit de pulvérisation,...etc. [17]

II.4.2.4. 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) [18]. 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 trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.



Figure(II.10) : Principe de dépôt de couches minces par voie Sol-Gel : (a) dip-coating, et (b) spin-coating

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.

II.5. Techniques de caractérisation

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

II.5.1. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance :

On calcule l'épaisseur, d 'en utilisant la méthode gravimétrique [20]

$$d = \frac{m}{\rho \cdot A} \quad (\text{II.1})$$

Où :

m : est la masse de la couche déposée (g).

A : est la surface de l'échantillon (cm²).

ρ : est la densité de la couche (g/cm³).

Et :

$$V_c = \frac{d}{t} \text{ (nm/min)} \quad (\text{II-2})$$

Où d et V_c sont respectivement l'épaisseur et la vitesse de croissance de la couche mince étudiée.

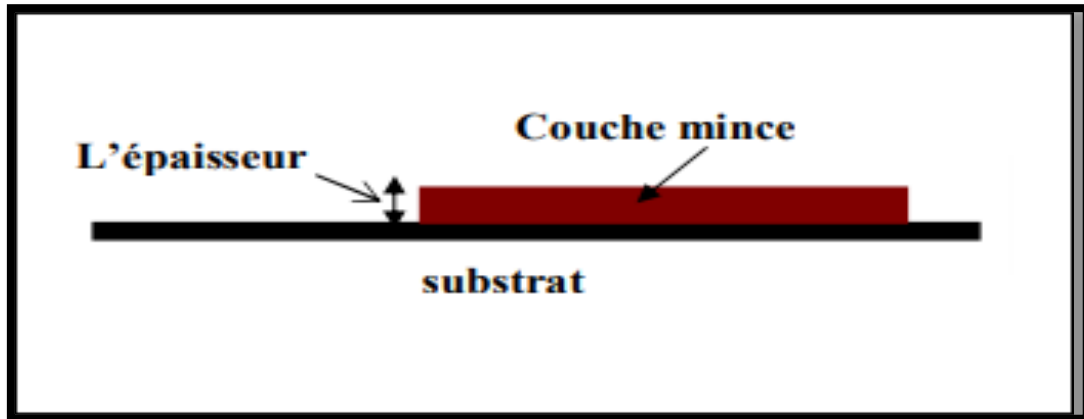


Figure (II.11): Exemple de mesure d'épaisseur [21].

II.5.2. Caractérisation structurale :

II.5.2.1. Diffractométrie des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction du photon X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à **la Figure (II.12) [22]**.

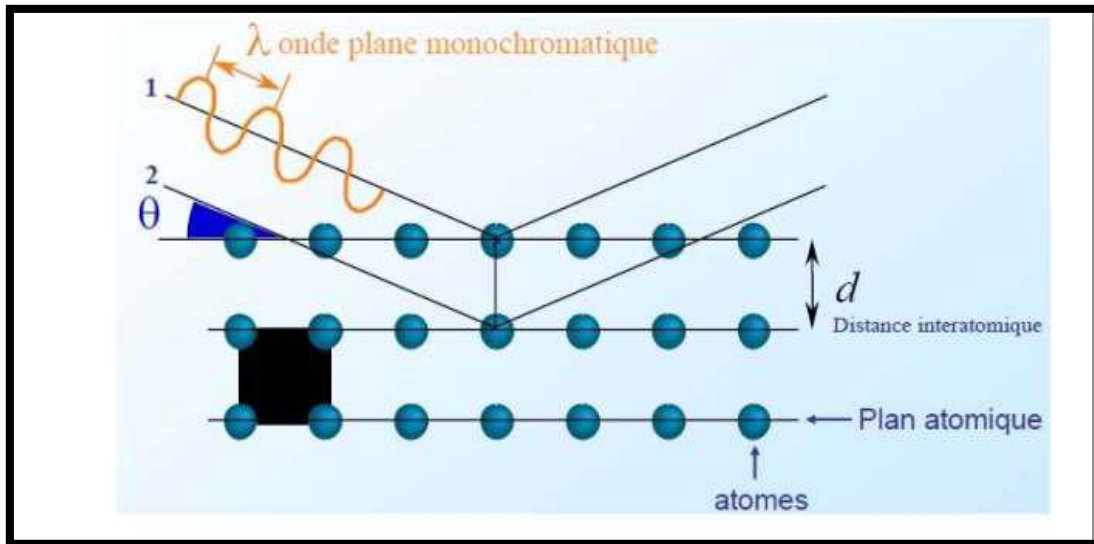


Figure (II.12) : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [23].

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

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II. 3})$$

Où

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l) exprimé en (Å°).

θ : l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à les plans (hkl) exprimé en degrés.

λ : la longueur d'onde des photons X exprimé en (Å°).

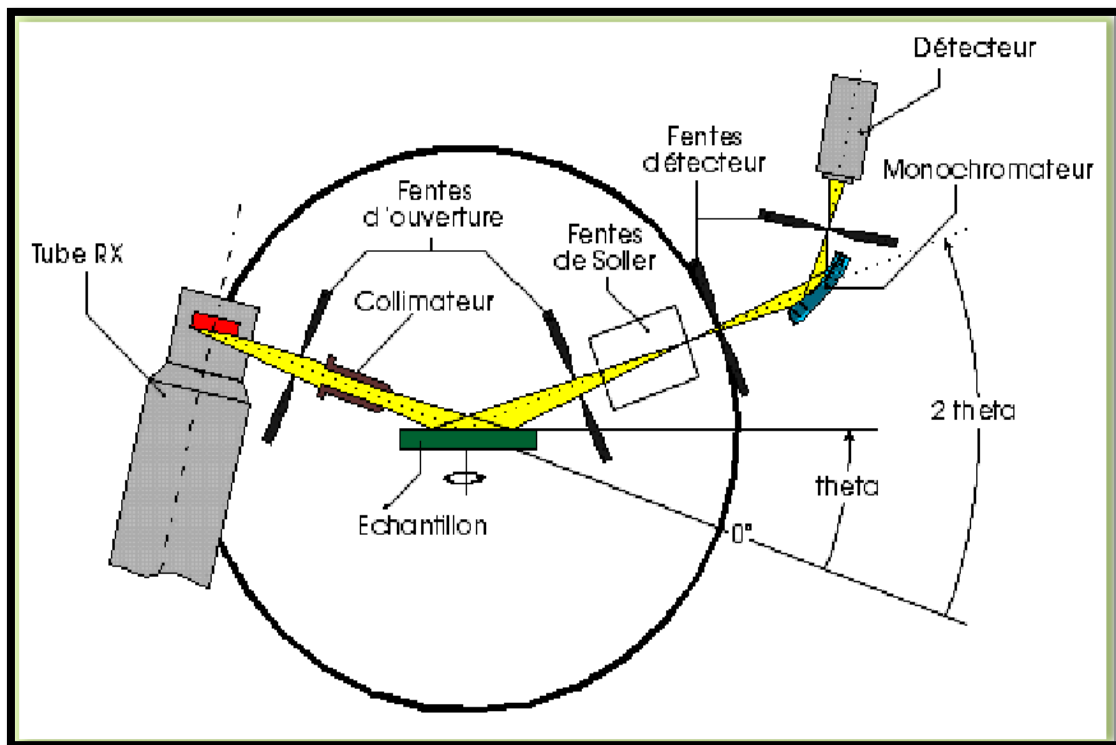


Figure (II.13): Schéma de principe du diffractomètre [24].

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro contraintes et la présence d'une texture [22].

(Figure II.13) à goniomètre automatique. L'appareil est équipé, pour la partie émission, d'un tube à anticathode de cuivre dont la longueur d'onde, $K\alpha_1$, est de 1.54059 \AA et les conditions d'excitation sont les suivantes : $U=40 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$.

- **Détermination de la taille des grains :**

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [25]:

$$D = \frac{(0.9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

Où:

D : est la taille des grains.

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

θ : est l'angle de diffraction.

β : est la largeur à mi-hauteur (exprim en radian).

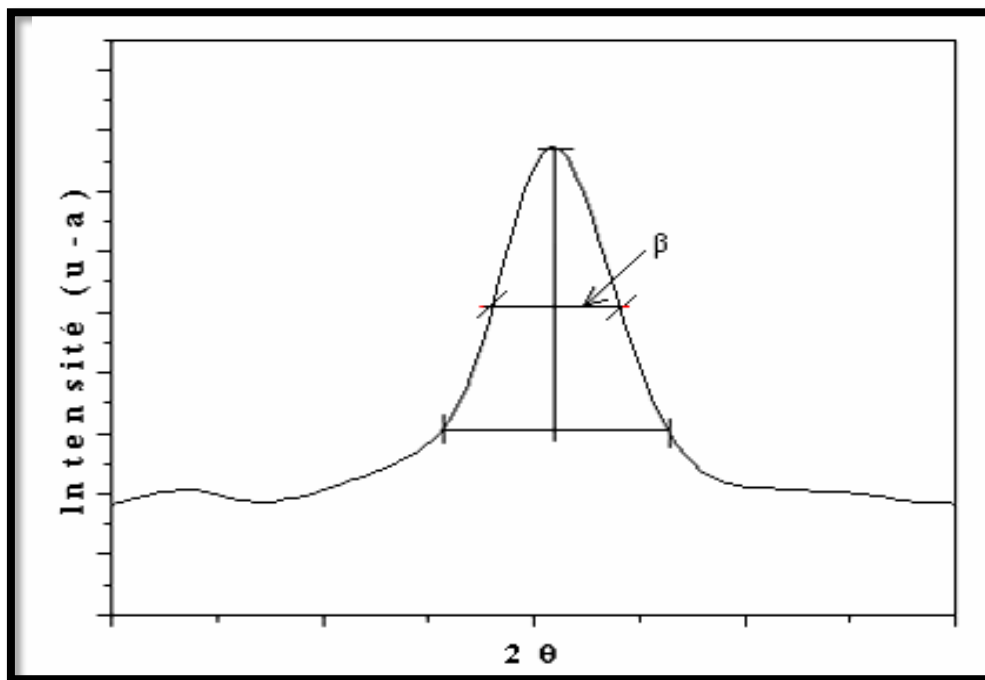


Figure (II.14): illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons [25].

- **Détermination les paramètres de maille**

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permet de déterminer les paramètres de maille. En effet, d'après la formule de Bragg, à chaque angle θ de diffraction correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance inter réticulaire d_{hkl} . Ces grandeurs sont reliées aux paramètres de maille de l'échantillon.

Les constantes de réseau (a) de la Co_3O_4 a été calculées selon l'équation (II.5) pour la structure cubique [20]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{(II.5)}$$

Avec :

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

a, c : Paramètre cristallin.

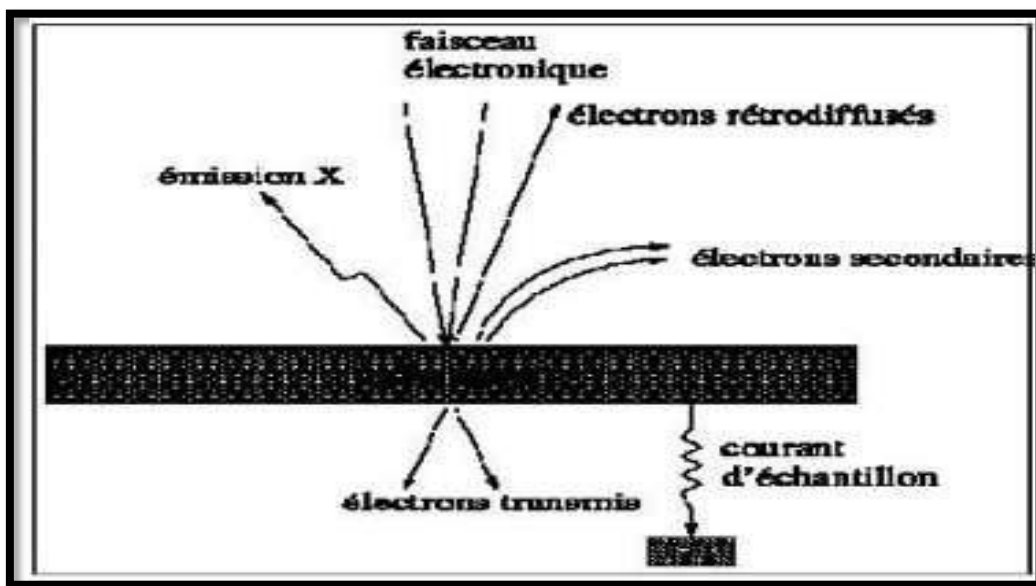
(hkl) : Indices de Miller.

II.5.3. Caractérisation microstructurale :

II.5.3.1. Microscopie électronique à balayage et l'EDX :

La morphologie des couches minces a été observée avec un microscope électronique à balayage (MEB). L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon

dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits « primaires » monocinétique de quelques keV sont focalisés sur la surface de l'échantillon. L'interaction électron-matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. Les photographies présentées dans ce travail sont des images en électrons secondaires, leur détection, associée à un dispositif de balayage, renseigne la morphologie de surface de l'échantillon analysé. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.+



Figure(II.15) : Schéma des processus mis en jeu par le microscope électronique à balayage [26].

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

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

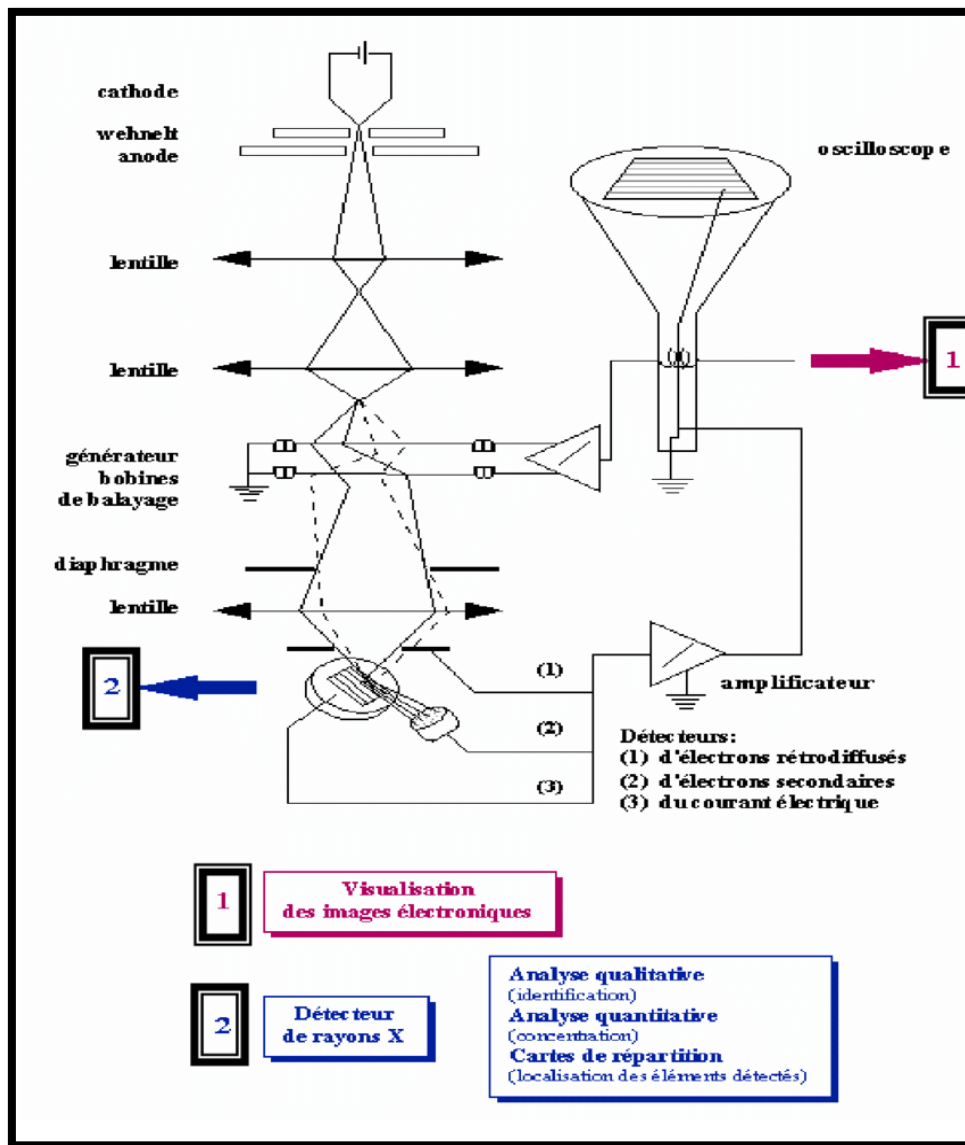


Figure (II.16): Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [27].

II.5.4. Caractérisations optique :

Récemment, la technologie photovoltaïque basée sur les matériaux semi-conducteurs binaires a connu un succès afin de rendre compétitive l'énergie solaire. Dans ce sens, les propriétés optiques d'un matériau en couches minces jouissent d'une très grande importance.

II.5.4.1. La spectroscopie UV-Visible :

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

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un

balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission.

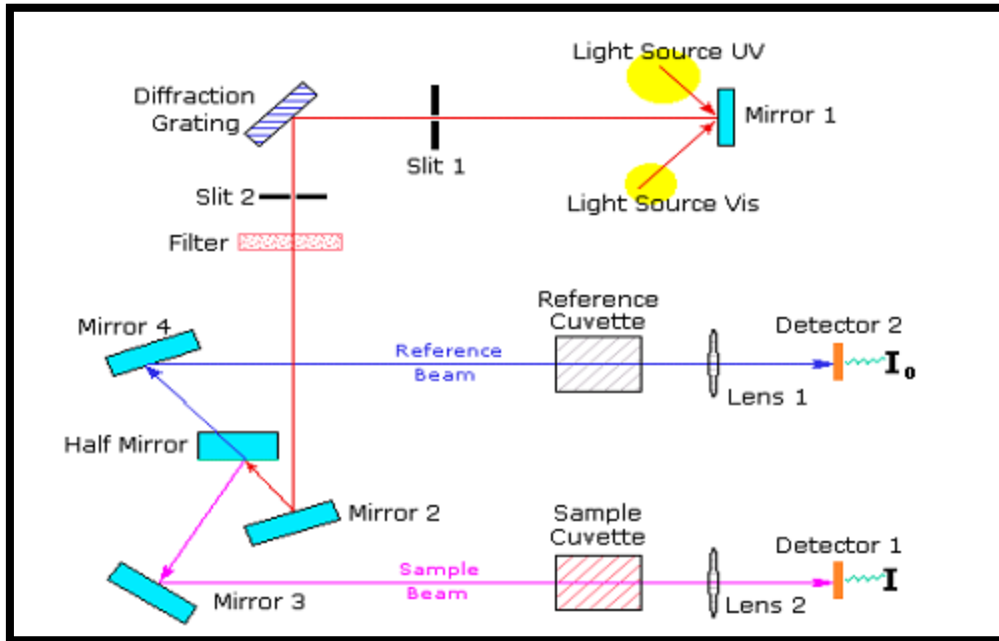


Figure (II.17) : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [28].

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage en fonction de la longueur d'onde.

II.5.4.2. Les spectres de transmittance :

le spectromètre de transmission est un spectrophotomètre UV-VIS-NIR à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre – la couche), ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral et l'autre pour verre- couche; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ nm à 800 nm. Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage en fonction de la longueur d'onde.

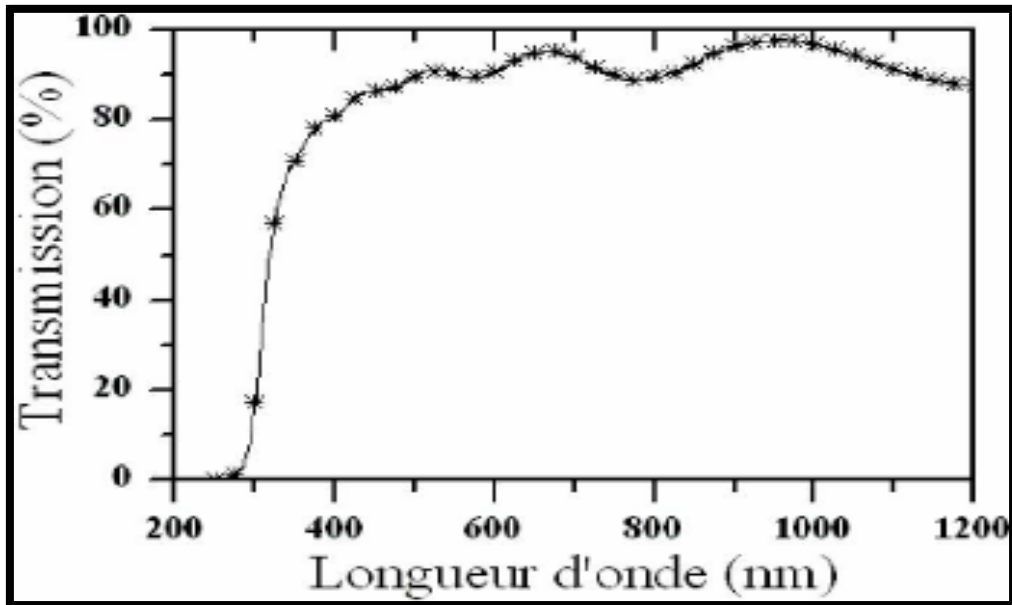


Figure (II.18) : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde [29].

II.5.4.3. Méthode de détermination des coefficients d'absorption :

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, si on connaît l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance. La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis et l'épaisseur de la couche "d" avec le coefficient d'absorption [30]:

$$T = (I/I_0) * 100 \quad (II.6)$$

$$(I/I_0) = (1/T) \exp(-\alpha d) \quad (II.7)$$

Où :

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

I : Intensité lumineuse transmise.

α : Coefficient d'absorption.

d : Epaisseur de la couche déposée. Dans le cas où la transmission T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule:

$$\alpha \text{ (cm)}^{-1} = \frac{1}{d \text{ (cm)}} \ln \frac{100}{T \text{ (%)}} \quad (II.8)$$

Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces air/couche, air/substrat et couche/substrat [31]. Connaissant l'épaisseur d de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmission correspondante à une valeur de l'énergie.

II.5.4.4. Détermination de la largeur de la bande interdite :

Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du photon transmis et le gap E_g dans le cas d'un semi-conducteur par la relation de tauc [32] :

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^x \quad (\text{II.9})$$

α : Coefficient d'absorption ; E_g : Gap optique exprimé en eV ; $h\nu$: est l'énergie d'un photon en eV.

- ✓ pour $x = 1/2$ la transition sera indirecte.
- ✓ pour $x = 2$ la transition sera directe.

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \quad (\text{II.10}) [33]$$

En outre, il est possible de déterminer la valeur de E_g par l'intersection de l'extrapolation linéaire de $(\alpha h\nu)^x$ avec l'axe des abscisses ($h\nu$). Deux gap directs sont associés aux deux fronts d'absorption observés (**Figure II.19**).

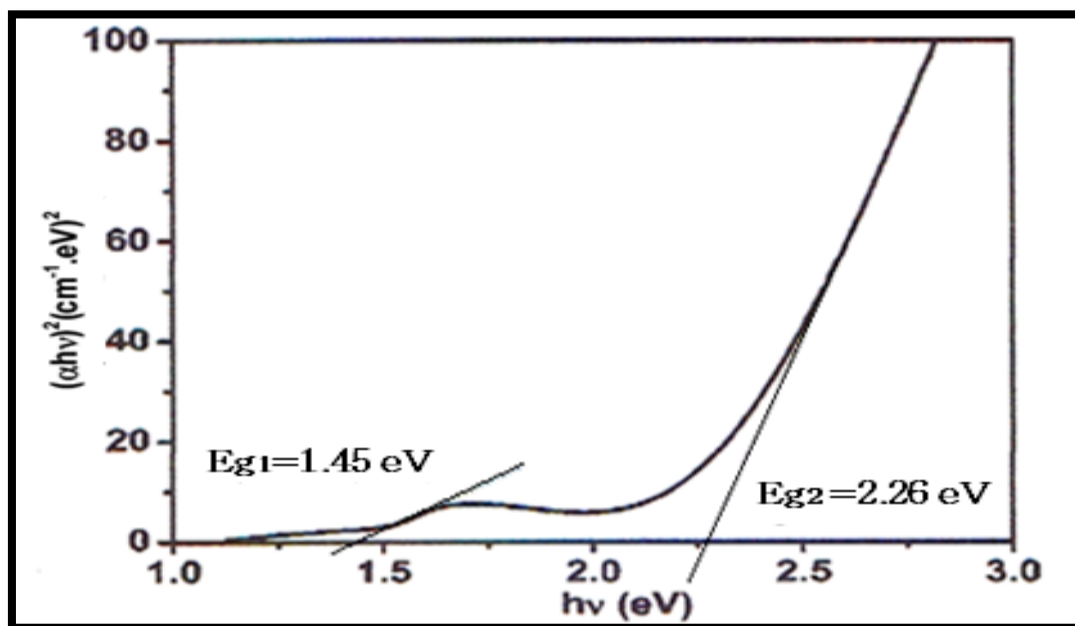


Figure (II.19): Valeurs de gap de Co_3O_4 sous forme de films obtenues par les intersections des extrapolations linéaires de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des abscisses ($h\nu$) [34].

II.5.5. Caractérisation électrique:

Pour connaître directement la résistance surfacique R_s , nous avons employé un dispositif quatre pointes (**figure II.20**). La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés. Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts

au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{d} \quad (\text{II-11})$$

Où :

ρ : la résistivité de la couche et d l'épaisseur.

Le rapport caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en Ω . A un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $(\ln 2/\pi)$. D'après la relation (II.11), nous avons la formule (II.12) pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur [35] :

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \right) \cdot d = R_s \cdot d \quad (\text{II-12})$$

D'après les considérations précédentes, nous avons déduire la formule pour calculer la conductivité par la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur :

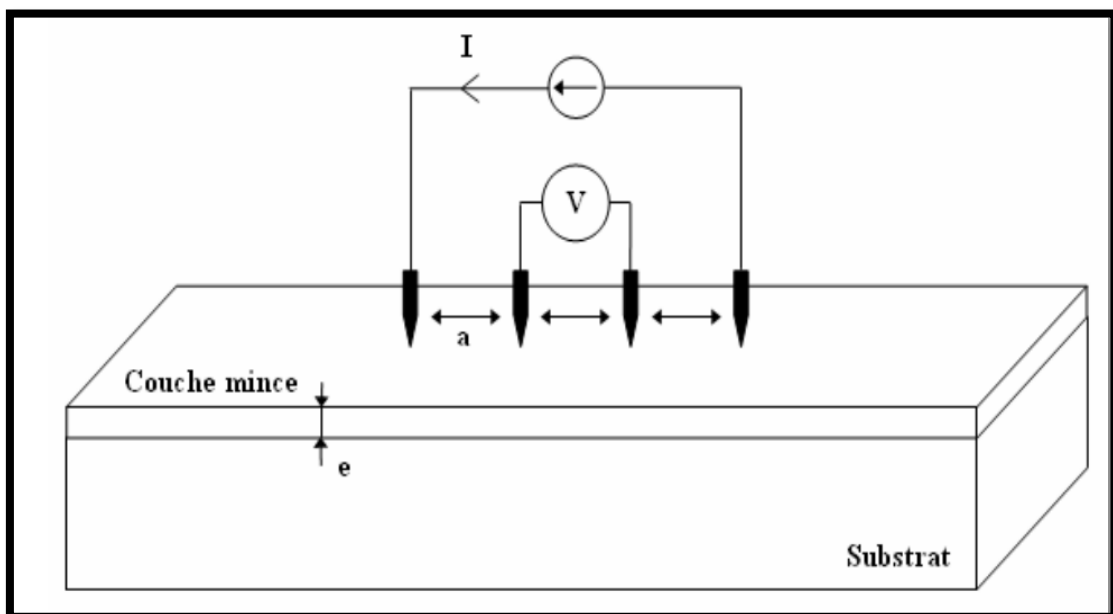


Figure (II.20) : Schéma d'un dispositif quatre pointes [36].

II.6. Conclusion :

Il existe deux catégories différentes de méthodes d'élaboration des couches minces, les méthodes par voie physique et les méthodes chimiques. La technique spray pyrolyse est l'une des techniques simple, économique et facile à réaliser.

Il existe différentes techniques de caractérisations qui permettent d'analyser les échantillons élaborés, citons, la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectrophotométrie UV-Visible pour les propriétés Optiques et la méthode quartes pointes pour les mesures électriques.

Référence

- [1] **S. DILMI, I. TALI**, « élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse », Mémoire de Master, Univ -Mohamed Boudiaf - M'silla, (2018).
- [2] **A. Djadai**, « L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, 2012.
- [3] **S. Boulmelh**, «Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse», Mémoire de Magister, Univ- Frères Mentouri Constantine, (2015)
- [4] **F. Zeribi**, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Titane (TiO₂) différentes nombres des couches par voie Sol-Gel (spin coating) », Mémoire de Master, Univ –Mohamed Khider-Biskra, (2018).
- [5] **M. Amara Saâd**, «Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2015.
- [6] **M. MENACER, M. MERRAKCHI, H. MASMOUDI**, «Les couches minces et les méthodes de dépôts », Mémoire de Master, Univ-Mohamed khidar-Biskra(2015).
- [7] **A. Chennoufi**, « l'effet de la molarité et la température du substrat sur les propriétés des couche mince d'oxyde d'indium déposées par spray ultrasonique», mémoire de Magister, université de Biskra, (2012).
- [8]**A. Fouchet**, « croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé », Thèse de doctorat, Université de CAEN, (2006).
- [9]**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).
- [10]**A. Belaoura**, «Etude de l'effet du dopage par Sn sur les propriétés des coches minces de ZnO », Mémoire de Mastare, Université Larbi Tebssi-Tébessa, (2016).
- [11]**Y. Benkhetta**, «L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique. », Mèmoire de Master , Université Med Khider- Biskra , 2012-2013 .

- [12] **T. TABAT**, « optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray », Mémoire de Magistare, Univ-Meh Khider-Biskra. (2013)
- [13] **G. Godillot**, « Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs », Thèse de Doctorat, Univ-Bordeaux 1, (2012).
- [14] **Adem**, « Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : perfectionnement du système de dépôt », Mémoire de Magister, Université d'Oum El-Bouaghi, 2007.
- [15] **R. Saâd**, « Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron », Thèse de Doctorat, Univ-Mohamed Kheider – Biskra, (2008).
- [16] **N. V. Avseenko , T.Y. Morozova and F. I. Atullakhanov**, Analytical Chemistry, vol. 73, pp. 6047-6052, (2001).
- [17] **H. Labidi**, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques », Thèse de Doctorat, Univ-Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi, (2016).
- [18] **O. Benkhetta**, « Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique », Mémoire de Master, Université Med Khider- Biskra, 2019.
- [19] **L. Nadar**, « Surfaces fonctionnalisées a base De nanoparticules métalliques pour l'optique et la photonique », Thèse De Doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, France, (2011).
- [20] **N. Kouidri, S. Rahmane, A. Allag**, Substrate temperature-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018,
- [21] **S. Abed**, « Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », Univ-Mentouri-Constantine, 2014.
- [22] **M. Othmane**, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique », Mémoire de Magister, université de Biskra, (2010).
- [23] **A. Djadai**, « L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, 2012.
- [24] **N. Kouidri**, « Influence de la température du substrat sur les propriétés de SnO₂ déposée par spray pneumatique à partir de SnCl₂ », mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, 2015.

- [25] **N. Boubrik**, « Comparaison des effets antireflets du SnO_2 et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [26] **M. BELKHIR**, « Élaboration et Caractérisation des couches minces d'oxyde de Vanadium déposées sur microbalance a cristal de Quartz (QCM) : application pour capteur de gaz toxique », Diplôme d'Ingenieur, École National Supérieure des Mines et Métallurgie ENSMM - Annaba, (2016).
- [27] **A. Mahroug**, « Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photo-courant », Thèse de Doctorat, Univ-Mentouri-Constantine, (2015).
- [28] **M. Boubeche**, « Molarity effect on the properties of indium oxide thin films deposited by ultrasonic spray technique », Mémoire de master en physique, université de Biskra, (2010).
- [29] **N. Guesmia**, « L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborées par spray pneumatique », Mémoire de Master, Univ-Med Khider – Biskra, (2017).
- [30] **M. Attallah**, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [31] **A. Djadai**, « L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, 2012.
- [32] **L. Baghriche**, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2006.
- [33] **S. A. Mahadic, M. S. Kavale, S. Mukherjee, and A. V. Rao**, Applied Surface Science, vol. 257, pp. 333-339, 2010.
- [34] **C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang**, Journal of the American Chemical Society, vol. 122, pp.6263-6267, 2000.
- [35] **A. Belaoura**, « Étude de l'effet du dopage par Sn sur les propriétés des couches minces de ZnO », Mémoire de Master, Univ- Larbi Tébéssi – Tébéssa, (2016).
- [36] **S. Benramache**, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de Doctorat, Université de Biskra 2012.

Chapitre III

*Résultats
expérimentales et
discussions*

III.1. Introduction :

Dans ce dernier chapitre, nous décrivons les conditions expérimentales suivant lesquelles ce travail s'est déroulé. Nous exposerons et nous commenterons les résultats expérimentaux essentiels concernant l'étude de l'influence du taux Zinc sur les propriétés des couches minces du Co_3O_4 déposées par spray pneumatique. Obtenues à l'aide de différentes caractérisations, qui sont : la technique de diffraction des rayons X(DRX), la spectrophotométrie UV-VIS et la méthode de quatre points.

III.2. Procédure expérimentale :

III.2.1. Montage expérimentale utilisé :

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

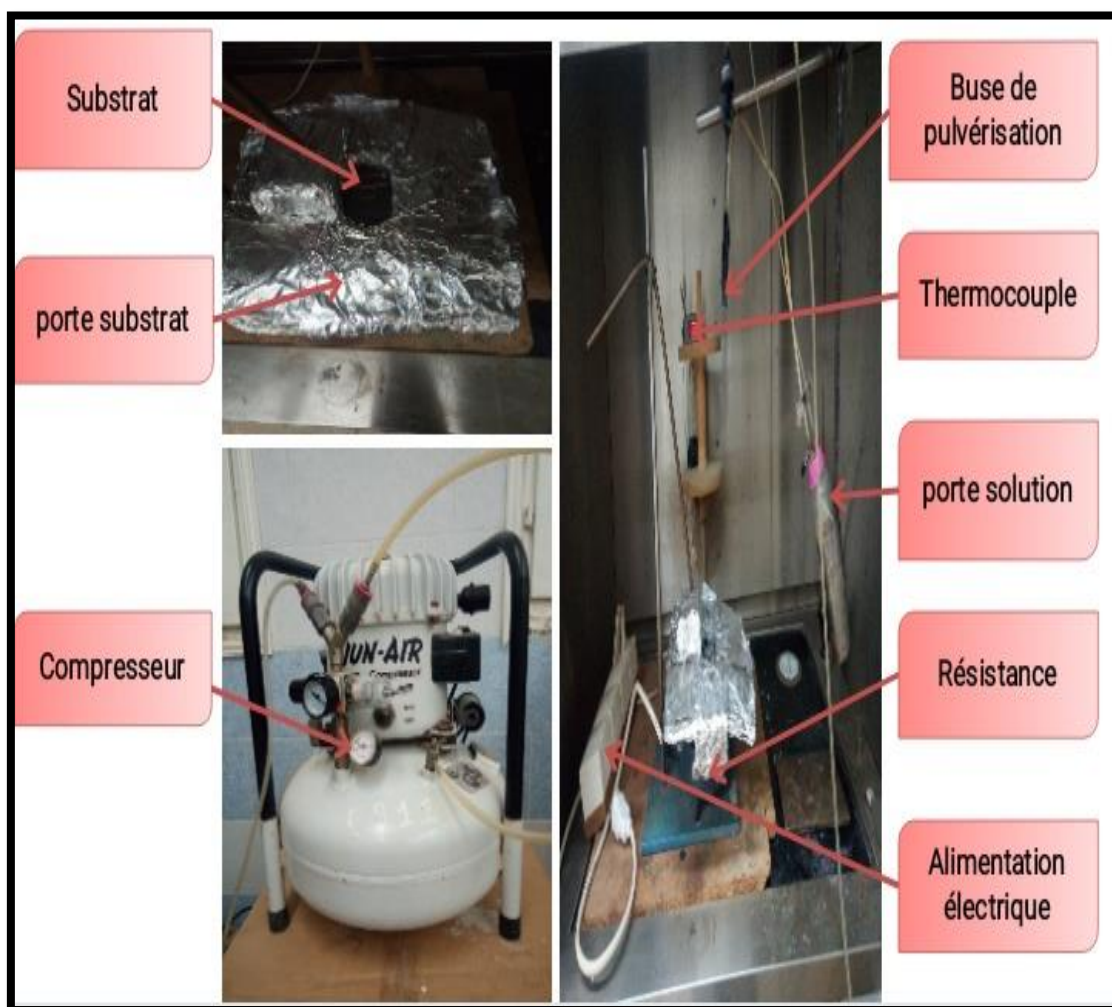


Figure (III.1) : Montage expérimental du système de spray pneumatique.

Les principaux éléments du montage sont:

- ❖ **Une porte solution** : c'est une burette de **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 **20 cm**, chauffé par effet Joule, dont la température est régulée à l'aide d'un régulateur 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.

III.2.2. Choix du substrat de dépôt :

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée $2.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$. Le choix du substrat est lié à la nature de l'application recherchée, les propriétés des films dépendent beaucoup de l'état de la nature du substrat et de la préparation de sa surface. En effet le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface. Le choix du verre est pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible ainsi qu'il s'adapte bien pour les mesures électriques [1].

III.2.3. Nettoyage des substrats :

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

Les substrats de verre ont été nettoyés comme suit :

1. Nettoyage au savon et rinçage à l'eau distillée.
2. Puis, nettoyage à l'acétone (CH_3COCH_3) pendant **15** min et plus.
3. Rinçage à l'eau distillée.
4. Nettoyage avec l'éthanol pendant 10 min au moins.
5. Enfin, séchage avec un papier absorbant.

III.3. Partie expérimental.

III.3.1. Préparation des solutions :

Nous avons utilisé, dans notre travail, le chlorure de cobalt (II) hydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), comme matériau source de Co_3O_4 que nous avons dissous dans l'eau distillée avec une concentration de 0.1M. En plus de la couche mince Co_3O_4 non dopée, nous avons préparé deux séries de couches minces de Co_3O_4 dopés Zinc (la source du Zinc est ZnCl_2) le taux du dopant varie de 1 à 9% (pourcentage massique). L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du taux du zinc dans la solution de départ, sur les diverses propriétés des couches Co_3O_4 .

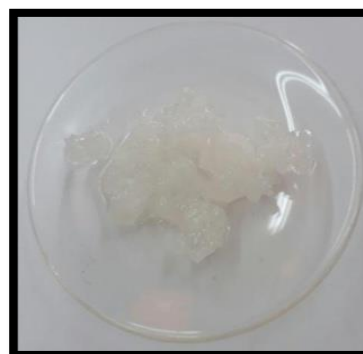
Pour plus de détail, nous présentons, ci- après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.

❖ Chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):Tableau (III.1) : Quelques propriétés générales du ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Identité	
Nom systématique	Chlorure de cobalt Hexahydrate
Apparence	Cristal rose
Propriétés chimiques	
Formule molaire	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire	237,93 g / mol
Propriétés physiques	
Point fondant	86 ° C
Température d'ébullition	1049 ° C
Densité	1.924 g / cm^3 à 20 ° C
Pureté (%)	98

Figure (III. 2): chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).❖ Chlorure de zinc (ZnCl_2):Tableau III.2 : Quelques propriétés générales du ZnCl_2 .

Identité	
Nom systématique	chlorure de zinc
Apparence	- solide de forme variable. - hygroscopique et blanc.
Propriétés chimiques	
Formule molaire	ZnCl_2
Masse molaire	136,30 g/mol
Propriétés physiques	
Température de fusion	290 °C.
Température d'ébullition	732 °C
Densité	2,9 g · cm^{-3}

Figure (III.3): chlorure de zinc (ZnCl_2).

III.3.2. Conditions expérimentales :

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

Tableau III.3: Conditions expérimentales :

échantillon	Concentration (Zn %)	Temps de dépôt (min)	Volume (ml)	Pression d'air(bar)	Température du substrat (°C)	Distance bec-substrat (cm)
CZ1	0	3	50	1	420	30
CZ0.1	1					
CZ0.3	3					
CZ0.5	5					
CZ0.7	7					
CZ0.9	9					

III.3.3. Déposition des couches :

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

- On place d'abord le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température.
- Pour éviter le choc thermique des substrats le porte-substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (**420°C**).
- On fixe le débit de la solution, la pression de compresseur, le temps de dépôt, la distance entre bec-substrat...etc et on varie la concentration du zinc (**1-9%**).
- Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés et le solvant

s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.

- En fin du processus de dépôt effectué dans un temps fixe (**3min**), on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser les verres.
- on récupère les échantillons pour effectuer les caractérisations nécessaires.

Ces étapes sont résumés dans la (Figure III.4) :

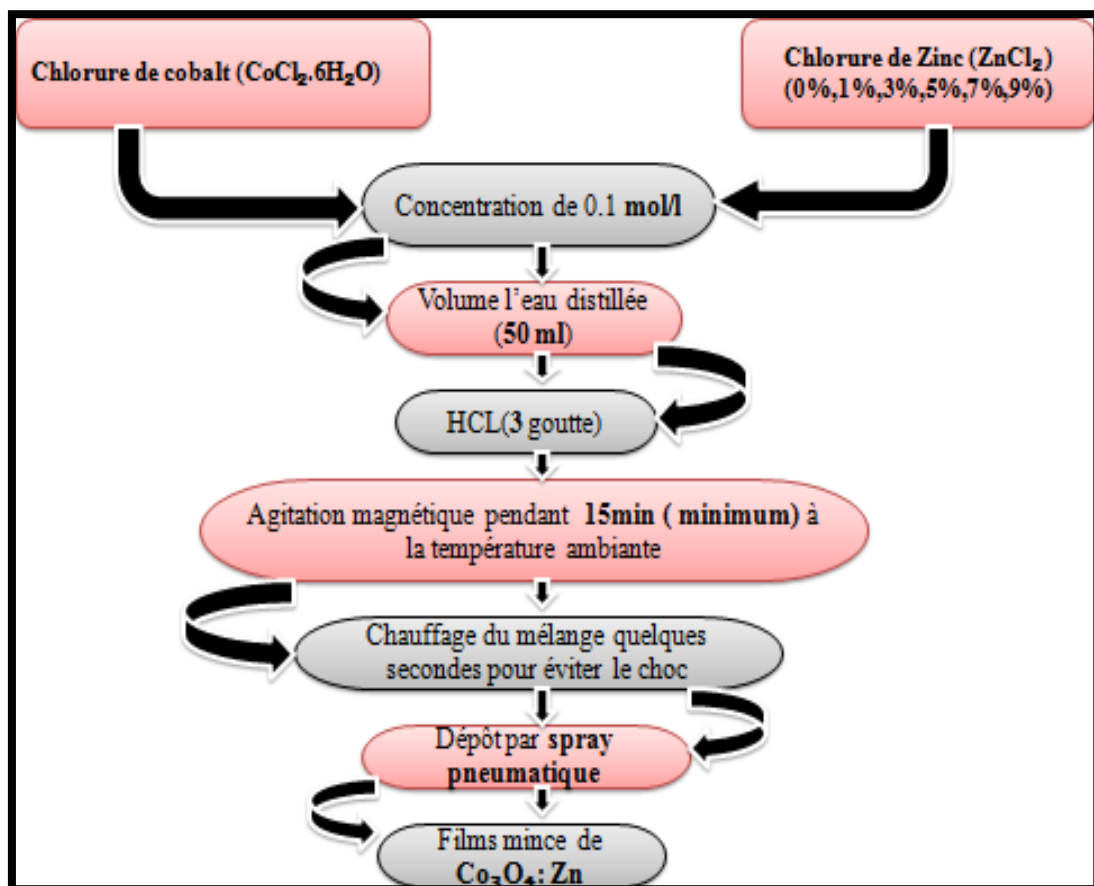


Figure (III.4) : Différentes étapes de déposition des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Zn}$.

III.4.Résultats et discussions:

Nous présentons dans notre travail, l'évolution des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de Co_3O_4 non dopé et $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Zn}$ déposées par spray pneumatique à différents taux de zinc (1, 3, 5, 7 et 9%), nos couches ont été caractérisées par différentes techniques d'analyses qui sont:

- La diffraction des rayons X (DRX) pour mesurer les propriétés structurales telles que: (la qualité et la nature cristallines des couches, la taille des grains, ainsi que les paramètres de maille...)
- La spectrophotométrie UV-Visible pour discuter les caractéristiques optiques telles que : (le spectre de la transmittance, l'énergie du gap optique)
- La technique des quatre pointes pour mesurer les caractéristiques électriques telles que: (la résistivité et la conductivité électrique).

III.4.1. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance :

Pour déterminer l'épaisseur on a utilisé la méthode de pesée (méthode gravimétrique approximative) qui donne l'épaisseur **d** en fonction de masse déposée **m** en utilisons la relation (II.1) (mentionnée dans le chapitre II), et pour mesurer la vitesse de croissance en a utilisé la relation (II.2).

Les résultats sont regroupés dans le tableau (III.4).

Tableaux (III.4) : Epaisseur et vitesse de croissance des couches minces Co_3O_4 pour différents taux de Zinc.

Ech	Concentration de Zinc(%)	$d \cdot 10^{-5}$ (cm)	d (nm)	V_c (nm/min)
CZ1	0	1.7630	176.3085	58.7695
CZ0.1	1	5.73	573	191.0009
CZ0.3	3	8.8154	881.5427	293.8476
CZ0.5	5	9.2561	925.6198	308.5399
CZ0.7	7	8.3746	837.4656	279.1552
CZ0.9	9	2.2038	220.3857	73.4619

La variation de l'épaisseur et du taux de croissance de nos échantillons de Co_3O_4 : Zn en fonction du taux de zinc est illustrée dans la figure III.5.

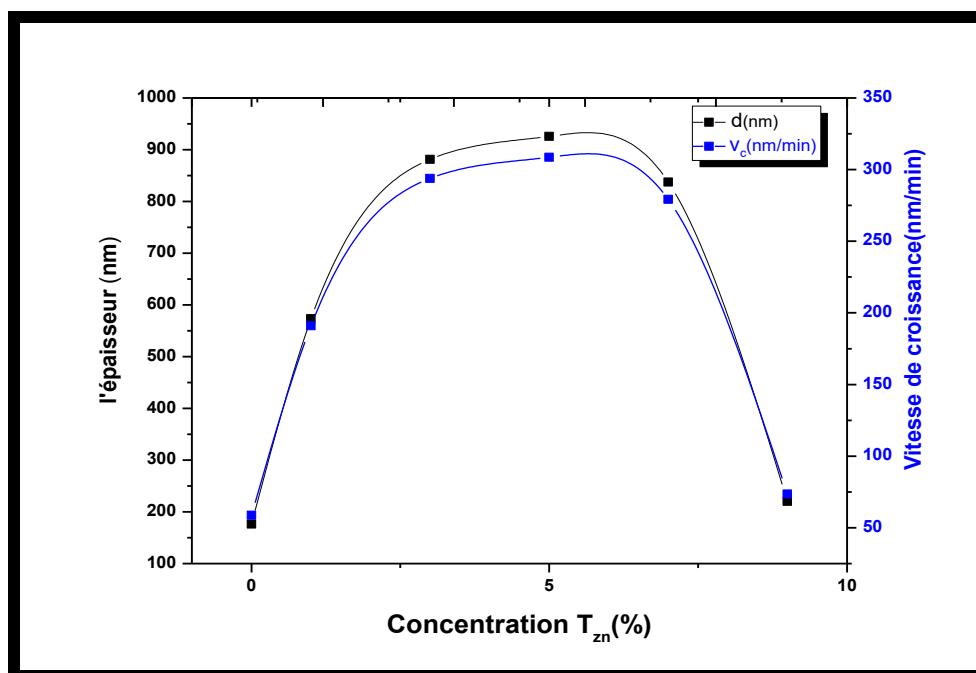


Figure (III.5) : la variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance des couches minces de **Co₃O₄: Zn**

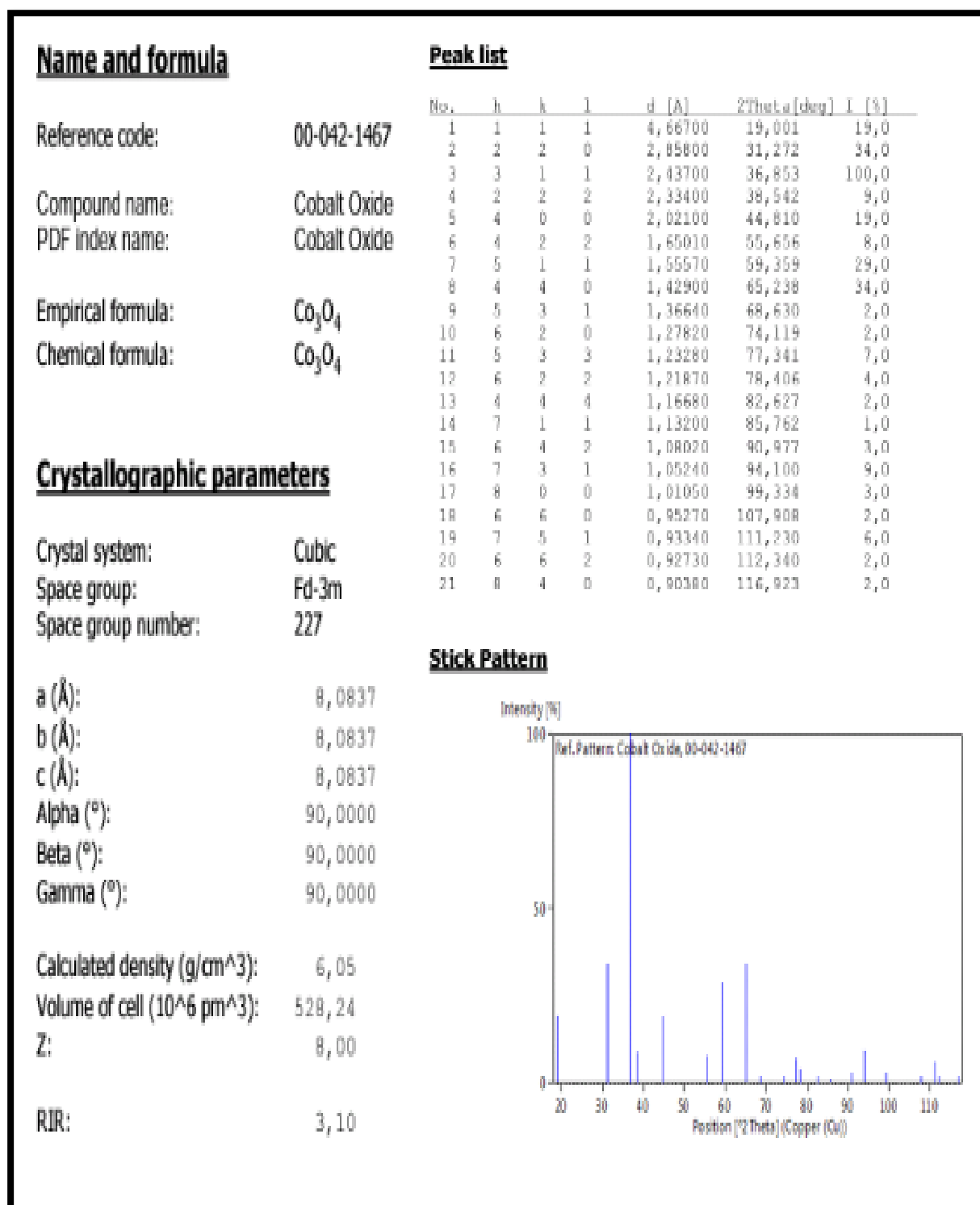
D'après le tableau (III.4) et la figure (III.5), on peut remarquer que l'épaisseur et le taux de croissance augmente avec l'augmentation du taux de zinc entre (176 à 926 nm) et (59 à 308nm/min) respectivement pour des taux de zinc de 1 à 5 %. Ensuite on peut observer que l'épaisseur et le taux de croissance diminue avec l'augmentation de la concentration de zinc entre (837 à 220 nm) et (279 à 73 nm /min) respectivement pour des taux de zinc de 7 à 9 %. Donc il est clair que l'ajout de taux faibles de zinc (entre 1 et 5%) dans le précurseur ne perturbe pas la décomposition car les atomes de zinc sont parfaitement incorporés dans le réseau cristallin du Co₃O₄ tandis que pour des taux élevés (entre 7 à 9%) la réaction chimique est perturbée ce qui influ sur la croissance des couches. Même résultat trouvé par M.Jogade et al. lors du dopage de Co₃O₄ par le manganèse élaborées par la méthode sol gel [2].

III.4.2. Caractérisation structurale :

Les caractérisations structurales des couches minces **Co₃O₄: Zn** résultantes à été faites à l'aide d'un diffractomètre Rigaku-Type MiniFle 600 (LPCMA Univ-Biskra), avec anode en cuivre ayant un faisceau de rayons X de longueur d'onde $K\alpha$ (Cu) = 1.5418 Å avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 15 mA.

L'analyse des spectres de DRX est réalisée par la comparaison de nos résultats avec les fiches JCPDS N° de carte (00-042-1467) d'oxyde de cobalt (Co₃O₄) (Figure.III.6). Cette

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



Figure(III.6) : JCPDS N° de carte (00-042-1467) de l'oxyde de cobalt.

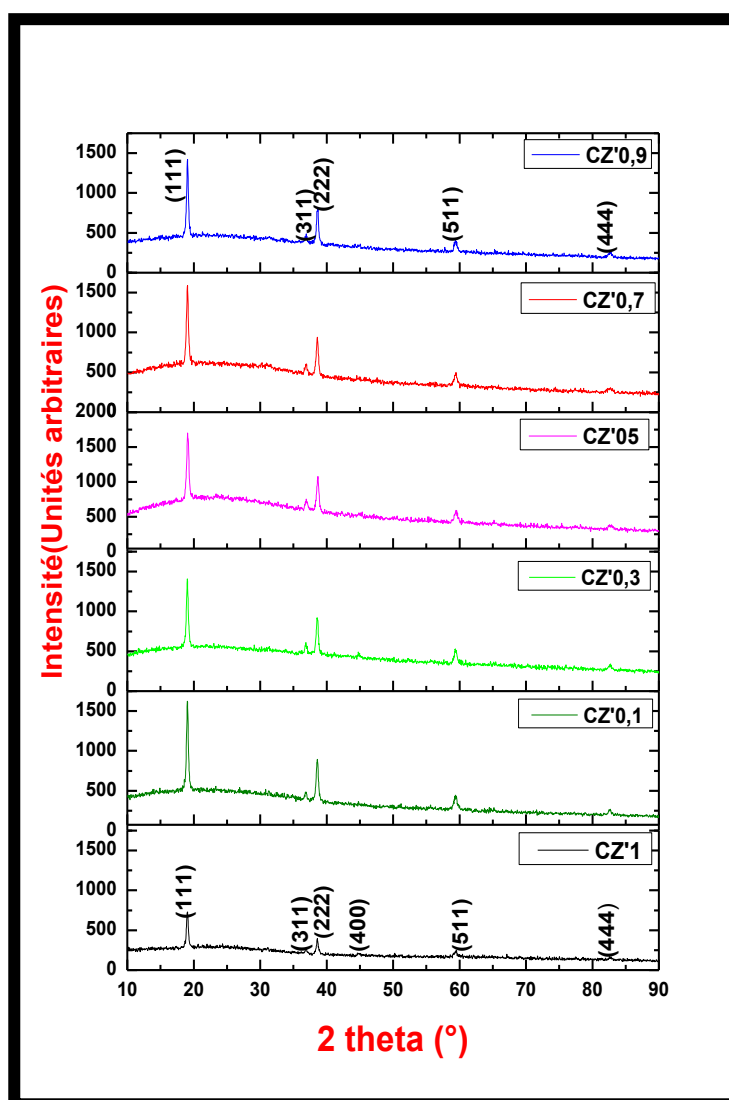


Figure (III.7): Spectres de diffraction des rayons X des films minces Co_3O_4 avec différentes concentration de zinc (0, 1, 3, 5, 7 et 9 %).

La figure (III.7) représente les diagrammes de DRX des couches minces de Co_3O_4 non dopé et dopé à différents concentrations de zinc (1, 3, 5, 7 et 9 %). Par comparaison avec la **fiche JCPDS N° de carte (00-042-1467)** de l'oxyde de cobalt (figure.III.6), il est observé que tous les pics de diffraction (111), (311), (222), (400), (511) et (444), qui correspondent avec l'angle 2θ autour de 19° , 36° , 38° , 44° , 59° et 82° respectivement, peuvent être indexés sur une structure cubique spinelle polycristalline de Co_3O_4 selon l'orientation préférentielle (111) et aucune phase correspondant aux composés du zinc n'a été détectée dans les spectres DRX.

A cet effet, on peut conclure que les ions Zn^{2+} sont uniformément incorporés dans le réseau Co_3O_4 et ne changent pas la structure cristalline de ce dernier.

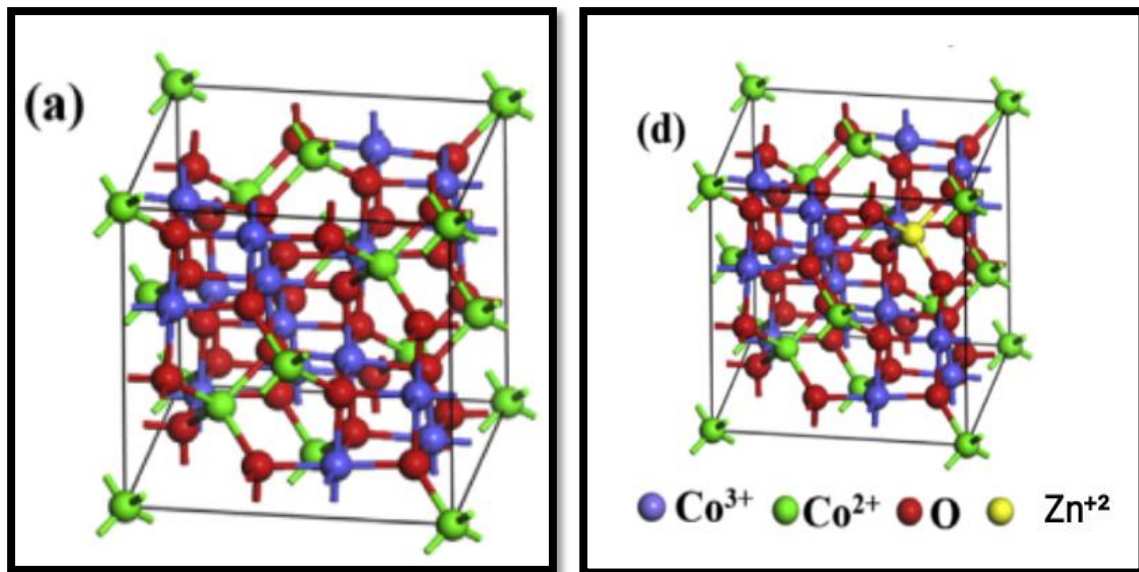


Figure (III.8): La structure spinelle de Co_3O_4 : **a)** Co_3O_4 pure, **b)** Co_3O_4 dope par Zn [3].

On remarque aussi que l'intensité des directions (222) et (511) a été augmentée avec l'augmentation du taux du Zinc, et il y a un petit décalage dans tous les pics en raison de l'incorporation par substitution des atomes Zn^{+2} dopants.

En général, l'intensité des pics augmentait avec l'augmentation des différentes concentrations de zinc, ce qui donne une très bonne indication qu'il y a une nette amélioration du degré de cristallinité des films, nos résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [4-5].

III.4.2.a. Les paramètres de la maille:

Pour déterminer les distances inter réticulaires d_{hkl} on utilise la loi de Bragg (II.3). Et pour calculer les paramètres de maille (a) pour le pic le plus intense qui correspond à l'orientation préférentielle selon la direction (111) de la maille cubique spinelle de Co_3O_4 : **Zn**.

Tableau (III.5): les valeurs des paramètres de maille et la distance inter réticulaire pour différentes concentration de zinc.

Ech	Taux du Zinc(%)	2 θ	β (°)	d_{hkl} (Å)	a(Å)	Δa (Å)
CZ1	0	19,0427	0,3410	4,6612	8,0734	0,0103
CZ0, 1	1	19,0589	0,3315	4,6609	8,0729	0,0108
CZ0, 3	3	19,0470	0,3801	4,6602	8,0717	0,0118
CZ0, 5	5	19,0996	0,4122	4,6594	8,0703	0,0134
CZ0, 7	7	19,0356	0,3661	4,6652	8,0803	0,0034
CZ0, 9	9	19,0467	0,3455	4,6608	8,0728	0,0109

La constante de réseau (a) pour les films d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) purs et dopés au zinc avec différents concentration (0, 1, 3, 5, 7 et 9%) est calculée en utilisant la relation (II.5). Après avoir comparé les valeurs de la constante de réseau obtenues avec la valeur standard de la fiche JCPDS N° de carte (00-042-1467) de l'oxyde de cobalt, nous notons que les valeurs de la constante de réseau (a) sont proche de la valeur théorique ($a_0=8.0837 \text{ \AA}$), comme indiqué dans le tableau (III.5). La variation du paramètre de maille est du probablement à la différence des rayons atomiques des ions Zn^{+2} (0.60A°) substituant celle du cobalt Co^{+2} (0.58A°) dans les positions tétraédriques et ou le Co^{+3} (0.72A°) dans les positions octaédriques dans la structure spinelle de l'oxyde de cobalt ce qui est appelée la non selectivité de la substitution des ions du zinc cela est en accord avec la littérature [5-6].

III.4.2.b. Détermination de la taille de grain et la déformation :

Nous avons calculé la taille des grains à partir des spectres de diffraction DRX par la relation de Scherrer donnée par l'équation (II.4) et la déformation par la relation

$$\varepsilon = (\beta \cos \theta) / 4 \quad (\text{III.1})$$

Des diverses couches de $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Zn}$, à partir le pic le plus intense (111) des spectres de diffraction (DRX). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.6).

Tableau (III.6) : Valeurs de taille des grains, la déformation et la densité des dislocations pour différents taux du zinc.

Taux du Zinc(%)	2θ (°)	D (nm)	ε(10 ⁻⁴)	δ
0	19,0427	23,6224	17,9205	0,0017
1	19,0589	24,2999	16,9351	0,0016
3	19,0470	21,1926	22,2654	0,0022
5	19,0996	19,5437	26,1809	0,0026
7	19,0356	22,0026	20,6562	0,0020
9	19,0467	23,3149	18,3964	0,0018

Sur la (figure III.9) nous avons rapporté l'évolution de la taille des grains et la déformation en fonction des différentes concentrations du Zn calculé à partir de pic relatif au plan (111), notons que ce pic est le plus intense pour les couches de Co₃O₄ : Zn.

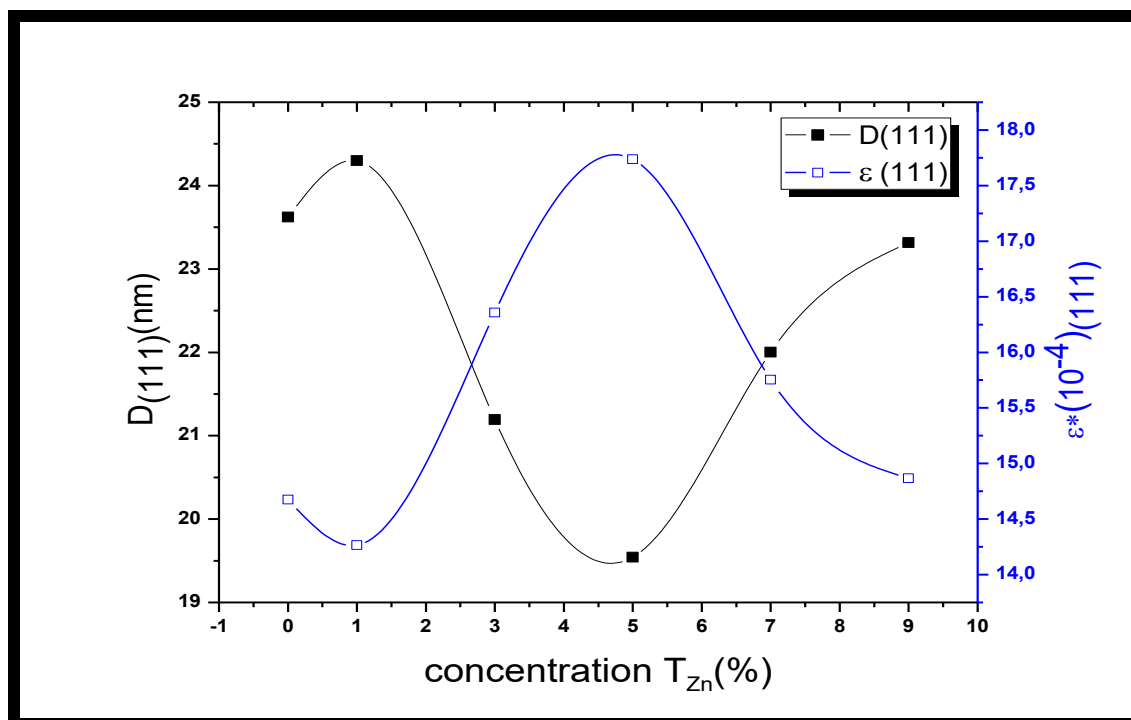


Figure III.9: Taille des grains D et les déformations des couches de Co₃O₄: Zn pour différentes concentration du Zn.

La figure (III.9) montre que la taille des grains est inversement proportionnelle à la déformation. La différence de taille des films traités entre l'augmentation et la diminution avec l'augmentation du taux de zinc. Comme on peut le voir, la valeur de taille des grains diminue de **24,29 nm à 19.54 nm** des couches minces de **Co₃O₄** déposées dans **1 à 5%** de zinc puis en remarque une augmentation dans la taille des grains pour les taux **7 et 9%**, pour cette région la déformation est réduite, ce qui se traduit par une amélioration de la cristallisation des couches minces de Co₃O₄. L'augmentation de la déformation avec une diminution de la taille des grains à des films **Co₃O₄** déposées à des taux entre **1 à 5%** de zinc indique une dégradation de la cristallisation des films due probablement à la substitution des ions du cobalt par celle de Zn⁺² ce qui engendre une augmentation de la déformation et une réduction de la taille des grains ce ci est en bon accord avec d'autres travaux [7-9]. La réduction de la déformation pour des taux élevés de zinc (**7 et 9%**) peut être traduit qu'il n'y a plus d'incorporation d'atome de zinc dans le réseau cristallin de l'oxyde de cobalt.

III.4.2.c. La densité de dislocations (δ):

La densité de dislocation peut être définie comme la longueur de lignes de dislocation par unité de volume de cristal, est calculée à partir de la relation de Williamson et Smallman.

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

La variation de la densité de dislocation en fonction des différents taux de zinc est illustrée sur la figure(III.10).

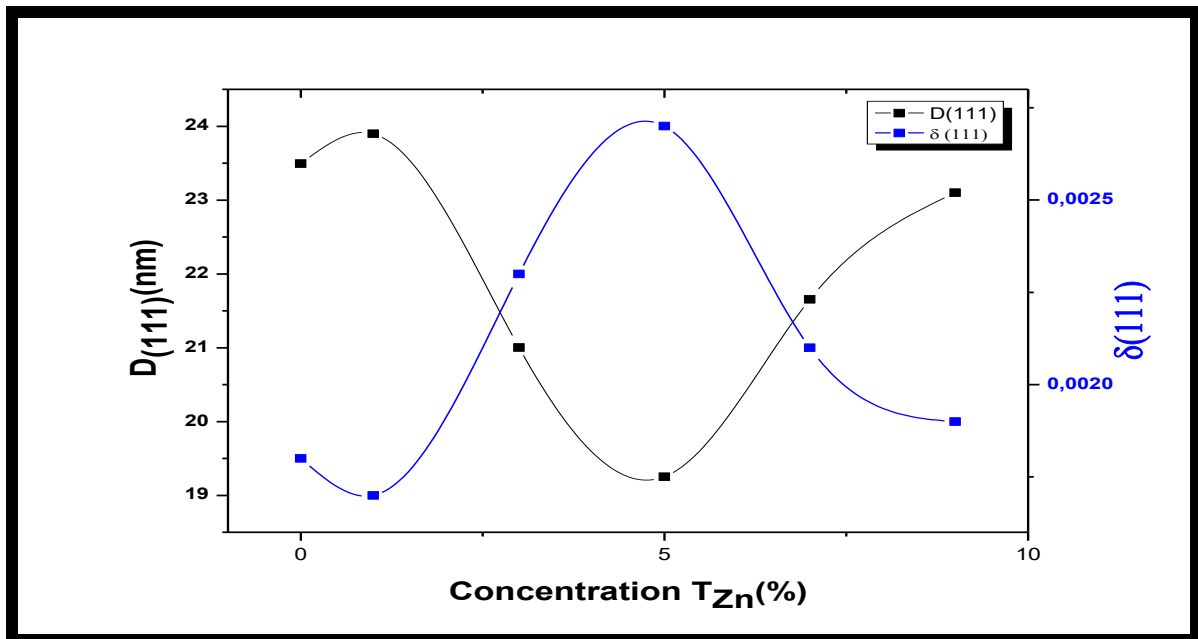


Figure (III.10) : Variation de la taille des grains et la densité des dislocations des couches de Co_3O_4 : Zn pour différentes concentration de Zn.

Dans la figure (III.10), nous notons qu'il existe un accord dans la variation de la déformation et de la densité des dislocations et ayant une relation inverse avec la taille des grains.

La raison en est la densité de dislocation qui contribue au grain brisé, par contre les joints de grains sont des zones de discontinuité et contiennent une très grande densité de défauts cristallins et d'impuretés. [10]

Donc si la taille des grains augmente cela est suivi logiquement par la diminution des joints de grains et par conséquent la densité des dislocations sera réduite.

III.4.3. Propriétés optiques:

Les propriétés optiques des films Co_3O_4 ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type (JASCO V-770 LPCMA- Univ-Biskra) à double faisceau piloté par un ordinateur, travaillant dans la gamme UV-Visible de 250 à 2700 nm.

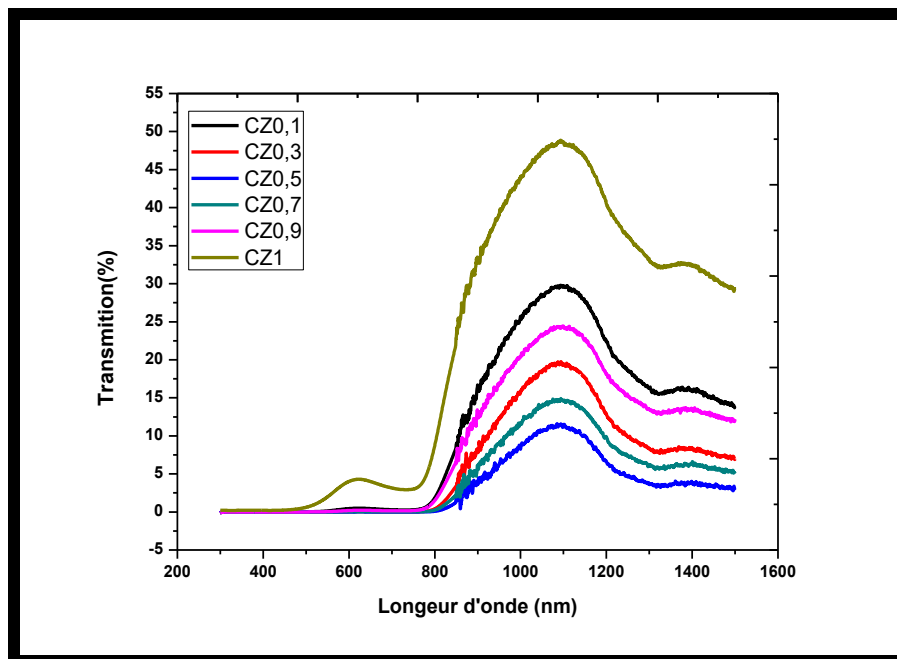


Figure (III.11) : Spectres de transmission de $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Zn}$ en fonction de la longueur d'onde.

La figure (III.11) présente la variation de la transmission des films de $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Zn}$ en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différentes concentration du zinc (0, 1, 3, 5, 7 et 9%). L'ensemble des spectres de transmission obtenus pour nos échantillons se ressemble Ils contiennent essentiellement trois régions :

- Une région de forte absorption située entre 300 et 500 nm.
- Une région de très faible transparence située entre 500 et 780 nm, où la valeur de la transmission varie de 0 à 4 % avec la variation de la concentration, confère aux couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Zn}$ et le caractère d'absorbance dans le visible (ce résultat est confirmé par la couleur noir foncé de nos couches).
- La troisième région correspond à une forte transmittance ($\lambda > 800$), des films de $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Zn}$.

D'après la figure (III.11) On peut remarquer que la transmittance diminue pour les taux 1 à 5% puis cette diminution est suivie d'une augmentation pour les taux plus élevés 7 à 9% de zinc. Cette variation peut être expliquée par la variation de l'épaisseur des films du fait que la transmittance est liée à l'épaisseur par la relation Beer-Lambert par la relation :

$$T \propto \exp(-\alpha(\lambda).d) \quad (\text{III.3})$$

Par conséquent, la réduction(ou augmentation) de la transparence du film peut être attribuée à l'augmentation (ou diminution) de l'épaisseur.

III.4.4. Détermination de l'énergie de gap (E_g) :

A partir des valeurs et des spectres de transmittance, on peut estimer le gap optique E_g dans les films $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Zn}$ suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Les calculs du coefficient d'absorption ont été faits dans la zone d'absorption ($350 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$).

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

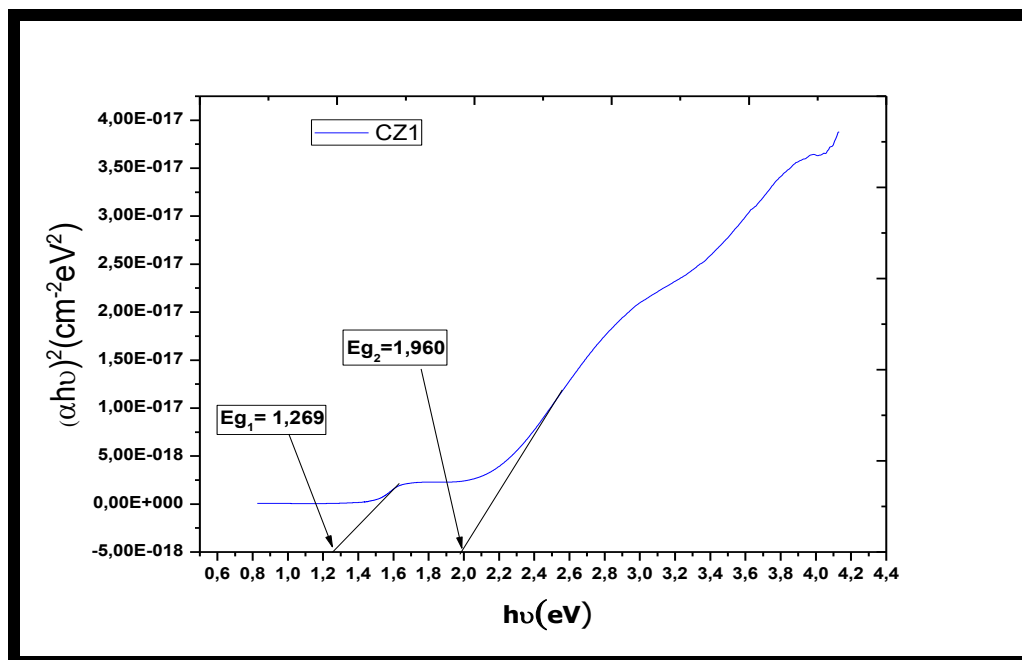


Figure (III.12) : Détermination du gap d'énergie de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour la couche mince de $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Zn}$ (pour l'échantillon CZ1)

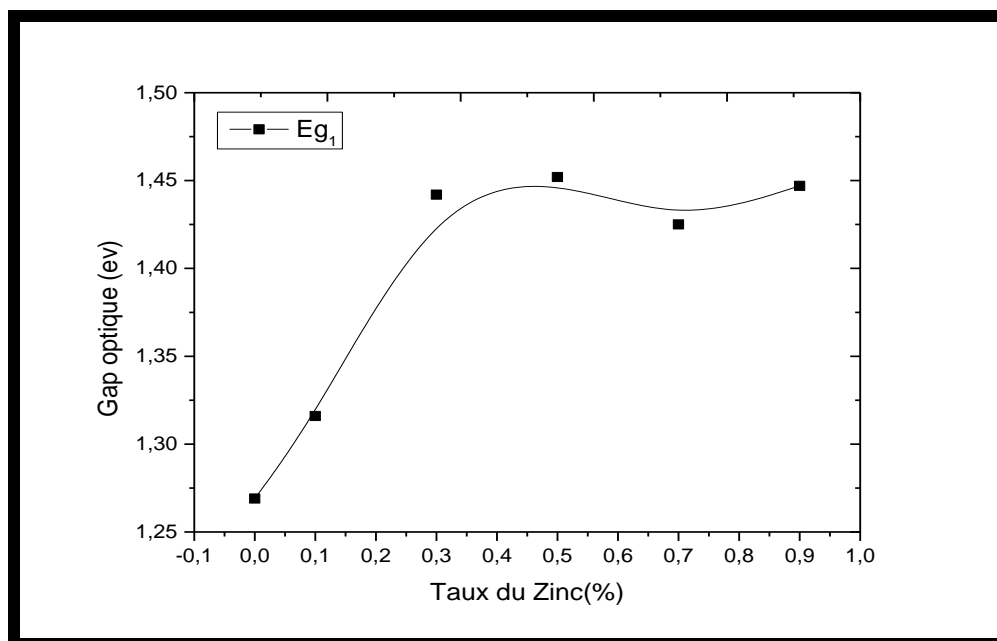
A travers les courbes, nous trouvons les variations des deux gaps optique en fonction du taux de zinc (Le tableau III.7). Ou l'énergie de gap E_{g_1} représente la transition $\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{O}^2$ tandis que E_{g_2} correspond à la transition $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{O}^2$

Tableau (III.7): Les variations de gap optique en fonction des taux de zinc.

Le taux de Zinc(%)	0	1	3	5	7	9
Eg ₁ (eV)	1.269	1.316	1.442	1.452	1.425	1.447
Eg ₂ (eV)	1.960	2.087	2.126	2.042	2.139	2.228

Sur la figure (III.13) et la figure (III.14) nous avons présenté la variation du gap optique (Eg₁ et Eg₂) respectivement, des films **Co₃O₄: Zn** en fonction du taux de zinc.

Les valeurs obtenues sont en bon accord avec la littérature [11-12].

Figure (III.13): Présentation de la variation de gap optique(Eg₁) en fonction du taux de zinc.

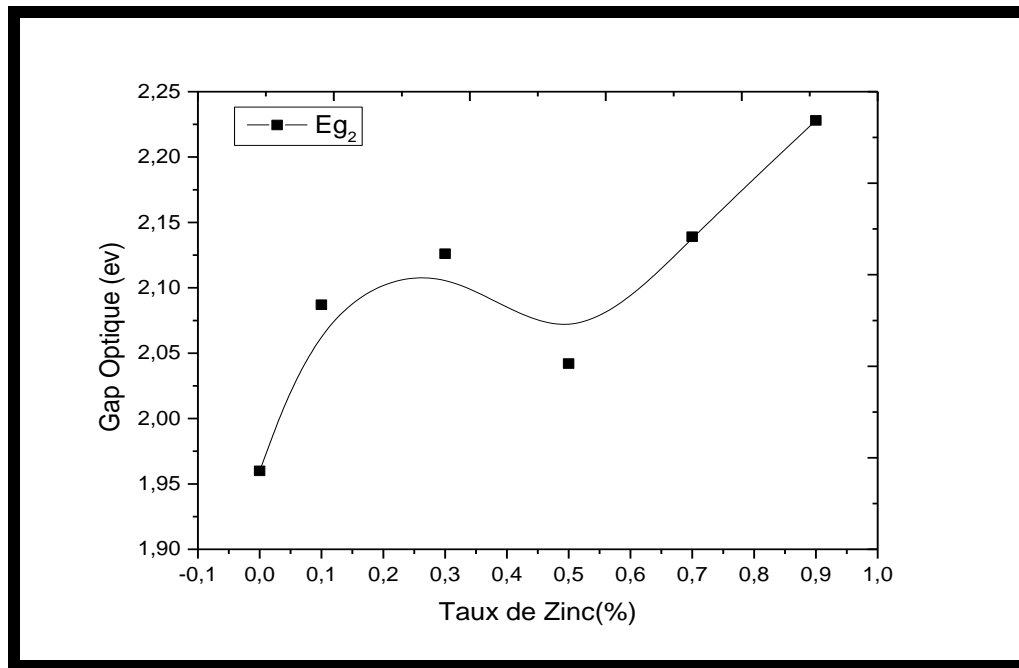


Figure (III.14): Présentation de la variation de gap optique(E_{g2}) en fonction du taux de zinc.

Les deux figures (III.13) et (III.14) montrent, l'accroissement des gaps optiques avec le taux de zinc. Cette augmentation est causée probablement par l'augmentation des trous par l'introduction des défauts incorporés par les atomes du dopant, ces derniers remplissent les états dans la bande de valence, ce qui conduit au décalage du niveau de Fermi vers les basses énergies. La bande interdite mesurée à partir de l'absorption inter-bande passe à une énergie plus élevée (bleu shift) [13].

L'augmentation des deux énergies de gap confirme la possibilité que les ions du zinc peuvent substituer les ions Co^{+2} et Co^{+3} dans la structure spinelle de l'oxyde de cobalt.

III.4.5. Propriétés électrique :

A l'aide de la méthode quatre pointes, on peut mesurer la conductivité électrique de nos couches de ($Co_3O_4: Zn$) en fonction de la concentration du zinc.

Les résultats obtenus sont représentés dans la **Tableau(III.8)**.

Tableau (III.8): Valeurs des paramètres électriques des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Zn}$

Ech	Concentration $T_{\text{Zn}}(\%)$	$R_s (10^4) (\Omega)$	Résistivité ρ ($\Omega \text{ cm}$)	Conductivité σ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹
CZ1	0	15,40	2,71	0,37
CZ 0, 1	1	5,89	3,37	0,29
CZ 0, 3	3	3,53	3,11	0,32
CZ 0, 5	5	2,45	2,26	0,44
CZ 0, 7	7	2,81	2,35	0,42
CZ 0, 9	9	2,72	0,6	1,66

A partir du tableau, les valeurs de la résistance (R_s) et la conductivité électrique (σ) en fonction du taux de zinc par sont illustrées dans la **Figure (III.15)** et la **figure (III.16)** respectivement.

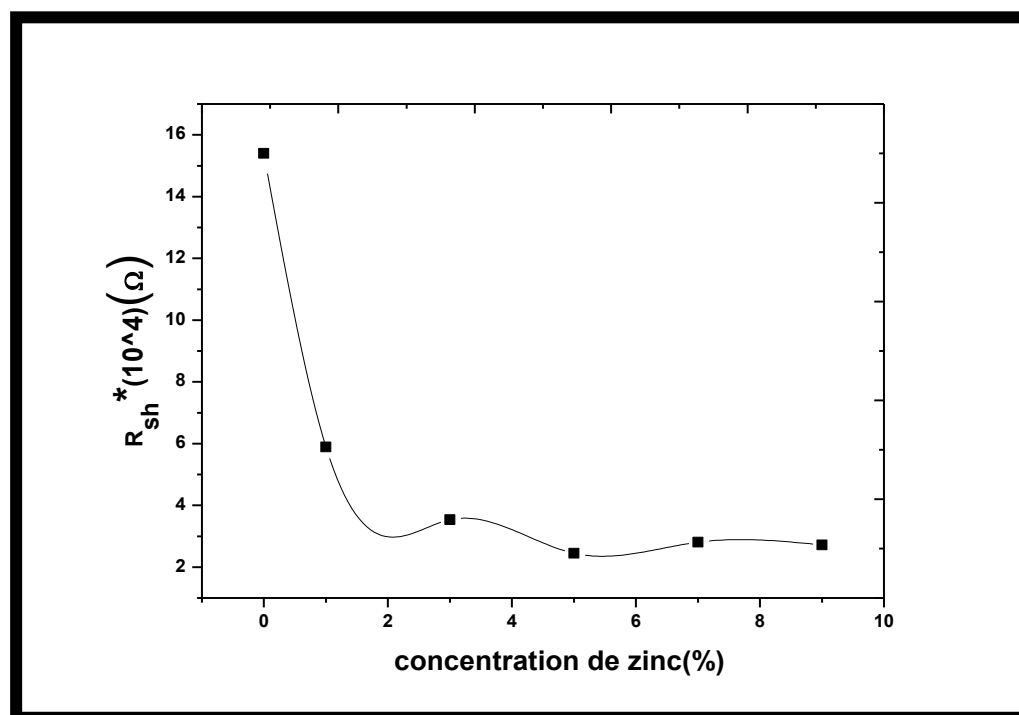


Figure (III.15) : Variation de La résistance surfacique en fonction de la concentration du zinc

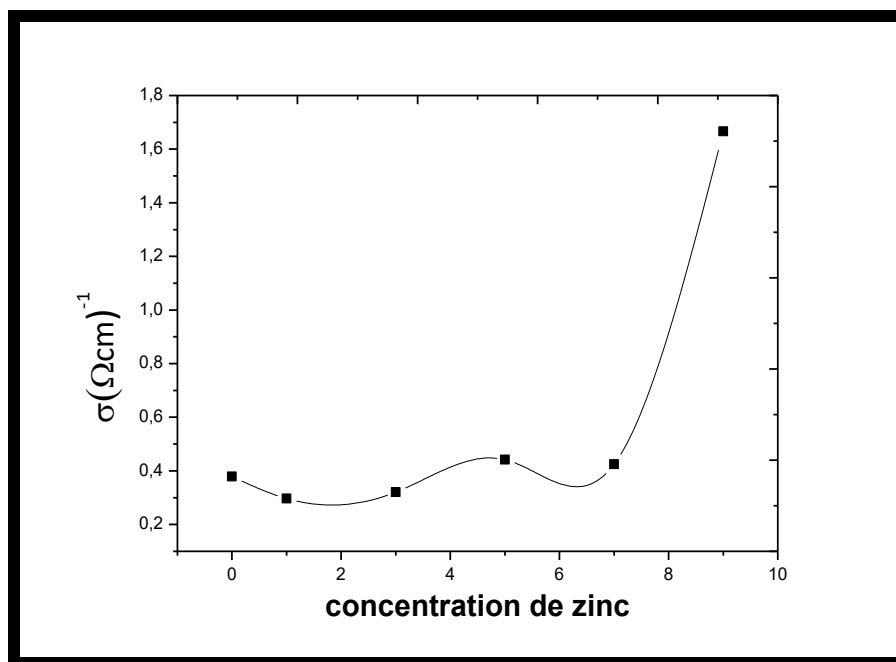


Figure (III.16) : Variation de la conductivité en fonction différentes concentration du zinc.

Nous remarquons dans la **figure(III.16)** que la conductivité a augmenté légèrement avec le dopage ou elle passe de 0,37 à 0,44 [$\Omega \text{ cm}$]⁻¹ pour des taux de 0 à 5 % puis elle atteint son maximum 1,66 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ pour un taux de 9% de Zinc.

L'augmentation de la conductivité est due probablement à l'augmentation du nombre de porteurs libres, car avec l'augmentation de la concentration de Zinc, il y'a plus d'atomes de cobalt qui sont substitués par les ions de Zinc, qui jouent le rôle d'atomes accepteurs c'est ce qui génère plus de trous libres dans la bande de valence d'où l'augmentation de la densité de ces derniers.

La conductivité électriques dans les structures spinelles est effectuée par la mobilité des porteurs de charges libres le long des sites octaédriques et la substitution du cobalt dans ces positions par les atomes dopants (le zinc dans notre cas) a une influence majeur sur la conductivité du matériau [14]

Cette augmentation peut être aussi s'expliquer par l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges (trous) pour les taux 7 et 9% de zinc qui est liée à l'augmentation de la taille des grains (diminution des joints de grains qui agissent comme des pièges pour les porteurs libres et comme des barrières contre le transport) [15].

Références

- [1] **R. Singh, K. Rajakarana, D. E. Brodie**, IEEE Transaction on electron devices, vol. 27, pp.656-662(1980)
- [2] **S.M.Jogade,D.S.Sutrave,V.B.Patil**,Int.J.Eng.Res and App. 6 (4) 41-46 (2016).
- [3] **Huabin Kong, Yishan Wu, Weizhao Hong, Chunshuang Yan, Yuyan Zhao**, Gang Chen Energy Storage Materials (2020)
- [4] **M.Chowdhury, F.Cummings,M.Kebede,V.Fester**,Electroanalysis ,28, 1-10 (2016)
- [5] **J. Feldman,N. Bahlawane ,K. Kohse-Hoinghauss**,Proc.EUROCV D 15,The electrochemicalSociety ,Pennington,NJvol.2005-09-810(2005).
- [6] **G.N.Kustovo, E.B.Burgina, G.G.Volkova, T.M.Yurieva, L.MPlyasova**, J.Mol.Catal.A, 158-293(2000)
- [7] **H .Wang,L .Zhang, X. Tan, CM. Holt, B. Zahiri**, *J PhysChem C* 115: 17599-17605 (2011).
- [8] **N. Bahlawane, PA. Premkumar, J.Feldmann, K.Kohse-Hoinghauss**, ChemVapDepos 13 118-122(2007)
- [9] **J.W. Wang, Y.M. Kuo**, Journal of Nanomaterials, 9, (2013)
- [10] **N. Kouidri, S. Rahmane, A. Allag**, Journal of Materials Science: Materials in Electronics(2018)
- [11] **D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabrizio, C. Piccirillo, L. Armelao, E. Tondello**, Chem. Mater. 13, 588–593 (2001)
- [12] **A. Mane, S. Shivashankar , J .Cryst. Growth.** 254 :368 (2003)
- [13] **A.A.Ziabari,F.Ghodsi** ,J.Lumin. 141 121-129 (2013)
- [14] **D. M. Smyth**, TheDefectChemistry of MetalOxides. OxfordUniversityPress. New York. (2000)
- [15]**S. Rahmane**, « Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron », Thèse de Doctorat, Université de Biskra, (2008).

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons préparés et caractérisé des échantillons des couches minces de Co_3O_4 dopé par zinc, dopé à différents concentration de zinc (0%, 1%, 3%, 5%, 7% et 9%), où nous avons déposées ces couches sur des feuilles de verre à une température (420°C) par la technique spray pneumatique, le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité de mais œuvre.

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

Le but de ce travail est d'étudier l'influence du taux zinc sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces du Co_3O_4 .

- L'analyse par DRX indique que les films minces de Co_3O_4 non dopés et dopés Zn avec des concentration (0, 1, 3, 5, 7 et 9 %) ont une nature polycristalline cristallisant dans une structure spinelle cubique avec une orientation préférentielle (111) ce qui confirme que les atomes du Zn ont été incorporé avec succès dans le réseau cristallin du Co_3O_4 sans changer la structure cristalline spinelle de Co_3O_4 .
- On a observé que la taille des grains diminue avec des taux de zinc de 1 à 5% puis elle augmente pour les taux 7 et 9%
- La caractérisation optique sur une gamme de 300 à 1500 nm nous a montré que nos films ont une moyenne d'absorbance de l'ordre de 95%-100%, À partir des mesures de transmission nous avons mesuré les deux énergies de bande interdite E_{g1} et E_{g2} qui correspondent avec (1.26 à 1.44 eV) et (1.96 à 2.22 eV) respectivement. Les résultats du UV-VISIBLE affirme que l'incorporation des atomes du Zn dans le réseau du Co_3O_4 en substituant les ions du cobalt dans la structures spinelle, a changé la structure électronique de Co_3O_4 .
- Les mesures électriques nous ont permis de déterminer la conductivité des films Co_3O_4 non dopé et dopé à différents taux de zinc, les valeurs trouvées vari de 0,37 à 1,66 $[\Omega \text{ cm}]^{-1}$ Cette augmentation est dû à l'augmentation des nombres de porteurs libres créer par l'incorporation des atomes de zinc ainsi qu'à l'augmentation de leur mobilité. (accroissement de la taille des grains)

Enfin et à partir des résultats obtenus lors des caractérisations menées on peut conclure que la couche déposée à une température de 420°C et un taux de zinc de 5% a les meilleures propriétés, est considéré comme le film semi-conducteur le plus prometteur pour des applications technologiques.

Résumé

Dans ce travail, nous avons déposé des couches minces d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) dopés avec différentes concentrations de zinc (0, 1, 3, 5,7 et 9 %) sur des substrats en verre à une température de 420°C , par la technique spray pneumatique. L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la concentration de zinc sur les propriétés des films Co_3O_4 afin de les améliorer. Pour caractériser ces dépôts on a utilisé plusieurs techniques de caractérisation, tel que la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure des films, la spectroscopie UV-Visible pour déterminer les propriétés optiques des films minces et la méthode quatre pointes pour les propriétés électriques.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que les couches déposées ont une structure cubique de type spinelle avec une orientation préférentielle selon la direction (111), ainsi, on a trouvé la taille des grains de nos couches dans l'intervalle (19.54 à 24.29 nm). Les mesures optiques ont montré que les couches déposées de Co_3O_4 : Zn présente une forte absorbance de l'ordre de 95%-100% dans la région visible avec deux bandes interdites directes E_{g1} et E_{g2} varient de (1.26 à 1.44 eV) et de (1.96 à 2.22 eV) respectivement. La conductivité maximale mesurée est $1.66 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ pour une concentration de 9% de zinc.

Mots –clés: Spray pneumatique, Couches minces, Co_3O_4 , Zn, propriétés électriques.

ملخص

في هذا العمل قمنا بترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت (Co_3O_4) بتركيز مختلف من الزنك (0,1,3,5,7,9%) على ركائز زجاجية، عند درجة حرارة المسند 420°C ، بواسطة تقنية الرش الهوائي المضغوط. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير تركيز الزنك على خصائص أفلام Co_3O_4 من أجل تحسينها. لتشخيص هذه الشرائح استعملنا عدة تقنيات مثل انعراج الأشعة X لتحديد البنية البلورية لهذه الشرائح، مطيافية UV-Visible لدراسة الخصائص الضوئية وطريقة الأربعة نقاط لقياس الناقلية.

أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية X أن الأغشية الرقيقة المحضرة هي لأكسيد الكوبالت له بنية بلورية مكعبة من نوع الإسبينيل وفق الاتجاه التفضيلي (111)، كما وجدنا أن حجم الحبيبات يتراوح ما بين (19.54-24.29) نانومتر. بينت نتائج المطيافية أن الشرائح تمتاز بامتصاص عالي في حدود (95%-100%) في المجال المرئي و نطاق ممنوع ذو عرضين E_{g1} و E_{g2} تتراوح قيمتهما بين (1.26 إلى 1.44 إلكترون فولت) و (1.96 إلى 2.22 إلكترون فولت) على التوالي. الناقلية العظمى المقاسة هي $1.66 (\Omega.\text{cm})^{-1}$

الكلمات المفتاحية: الرش بالهواء المضغوط، الشرائح الرقيقة، أكسيد الكوبالت، الزنك، الخصائص الكهربائية.



Déclaration de correction - Mémoire Master

1. Candidat

Nom et prénom :

Intitulé :

Filière : PV de soutenance N° :

Spécialité :

Important ! Le dépôt définitif du mémoire est conditionné par la prise en compte de toutes les corrections formulées par les membres du jury. Cette activité est supervisée sous la responsabilité exclusive de l'encadrant. Cette déclaration doit être collée au verso de la page de garde du manuscrit.

[Actualiser le formulaire](#)

2. Encadrant

Nom et prénom de l'encadrant :

Par la présente, je certifie avoir examiné intégralement ce mémoire compte tenu des modifications apportées par l'étudiant (e) M./Melle . En effet, toutes les corrections ont été rigoureusement apportées conformément aux recommandations et remarques formulées par les membres du jury à l'issue de la soutenance.

Fait le :

Signature de l'encadrant



Déclaration de correction - Mémoire Master

1. Candidat

Nom et prénom :

Intitulé :

Filière : PV de soutenance N° :

Spécialité :

Important ! Le dépôt définitif du mémoire est conditionné par la prise en compte de toutes les corrections formulées par les membres du jury. Cette activité est supervisée sous la responsabilité exclusive de l'encadrant. Cette déclaration doit être collée au verso de la page de garde du manuscrit.

2. Encadrant

Nom et prénom de l'encadrant :

Par la présente, je certifie avoir examiné intégralement ce mémoire compte tenu des modifications apportées par l'étudiant (e) M./Melle . En effet, toutes les corrections ont été rigoureusement apportées conformément aux recommandations et remarques formulées par les membres du jury à l'issue de la soutenance.

Fait le :

Signature de l'encadrant