

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH – OUARGLA
Faculté des mathématiques et Sciences de la matière

Département de physique



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences de la matière

Spécialité : physique des matériaux

Réalisé par : GATTAOUI Mebrouka et KRARBI Messaouda

Thème

Elaboration et caractérisation d'oxyde de cobalt par
la méthode spray pyrolyses

Soutenu publiquement

Le : 20 /06/2021

Devant le jury :

M. TLILI Salah	Maitre de Conférences Classe A	Présidente	UKM Ouargla
M. KHAFALLAH Belgacem	Maitre de Conférences Classe B	Examineur	UKM Ouargla
M. BENHAMID Soufiane	Maitre de Conférences Classe A	Encadreur	UKM Ouargla
M. ACHOURI Abderrahim	Maitre de Conférences Classe A	Co-Encadreur	UKM Ouargla

Année Universitaire : 2020 /2021

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je présente mon expression de remerciement au "ALLAH" de m'avoir donné la volonté nécessaire pour étudier et pour ma présence sur la voie du savoir.

Je tiens à remercier en particulier mes chers parents qui m'ont beaucoup encouragé tout au long de mes études et qui ont toujours été présent dans les moments difficiles.

Je tiens à exprimer mes remerciements à mon encadreur Mr. ACHOURI Abd Errahim et Mr. Benhamida Soufiane pour leurs aides et leurs conseils, leurs contribution sur le sujet proposé.

Je tiens à exprimer mon remerciement "Bergoug sadia" qui m'a bien aidé à mes travaux de recherche.

Mes vifs remerciements s'adressent à tous les membres du jury, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail :

Président : TLILI SALAH

Rapporteur : KHALFALLAH BELGACEM

DEDICACES

A mes chers parents, qui m'ont toujours soutenu,

A mes frères et sœur, Et à ceux et celles que j'aime.

A mes amis avec qui j'ai partagé des moments inoubliables,

A tous ceux qui m'ont appris sincèrement,

A tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu un jour.

ME'BROUKA_MESSAOUDA

Table des matières

Introduction générale	1
Références	3

Chapitre I : Recherche Bibliographique

Partie A : Généralités sur le cobalt

I. Introduction	4
I.1. Définition	4
I.2. Structure du cobalt	4
I.3. Les propriétés générales le cobalt	5
I.4. Applications	6
I.5. Les oxyde de cobalt	6
I.5.1. Oxyde de Cobalt type CoO	6
I.5.2. Oxyde de Cobalt type Co ₂ O ₃	7
I.5.3. Oxyde de Cobalt type Co ₃ O ₄	8
I.5.3.1. Structure cristalline	8
I.5.3.2. Propriétés magnétiques	8
I.5.3.3. Propriétés électriques	10
I.5.3.4. Propriétés optoélectroniques	11
I.5.3.5. Les applications de Co ₃ O ₄	14

Partie B : Synthèses bibliographiques des travaux intérieurs sur l'oxyde de Cobalt Co₃O₄

I.6. Introduction	15
I.7. Couche mince de Co ₃ O ₄ non dopé	15
I.8. Couche mince de Co ₃ O ₄ dopé	20
Références	25

Chapitre II : méthodes de déposition et d'analyse des couches minces

II. Introduction	29
II.1.Couches minces	29
II.1.1. Définition	29
II.1.2. Mécanismes de formation et la croissance des couches minces	29
II.1.2.1. Nucléation	29
II.1.2.2. Coalescence	30
II.1.2.3. Croissance	31
II.1.3. modes de croissance	32
II.1.4.Applications de couches minces	33
II.2.Méthodes de déposition de couches minces	34
II .2.1.Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	35
II.2.1.1.Ablation laser	35
II.2.1.2. pulvérisation cathodique	35
II.2.1.3.Dépôt par évaporation	36
II.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	37
II.2.2.1.méthode d'électrodéposition	38
II.2.2.2.Sol gel	39
II.2.2.3.dépôts par spray pyrolyse	40
II.2.2.3.1.Principe général du spray	40
II.2.2.3.2. Avantage de technique spray pyrolyse	42
II.2.2.4. Procédure de dépôt par spray pyrolyse	43
II.2.2.4.1.Solutions de départ (source)	43
II.2.2.4.2.Génération des gouttelettes (transport)	43
II.2.2.4.3.Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	43
II.3.Techniques de caractérisations des couches minces	44
II.3.1.Microscopie électronique à balayage (MEB)	44
II.3.1.1.Principe	44
II.3.2.Diffraction de rayon X	45
II.3.3.Caractérisations optiques	48
II.3.3.1.Spectroscopie UV-Visible	48

II.3.3.2.Méthode de détermination des coefficients d'absorption	49
II.3.3.3.Mesures des propriétés optiques	49
II.3.3.3.1.Estimation de la valeur de la bande interdite	49
II.3.3.3.2.Estimation de la valeur d'énergie d'Urbach	50
II.3.4. méthode des quatre pointes	51
Références	52

Chapitre III : Procédure expérimentale & résultats et discussions

III.1. Introduction	55
III.2. Procédure expérimentale	55
III.2.1 Montages expérimentaux utilisés	55
III.2.2. Eléments du montage	56
III.2.2.1. principaux éléments du montage sont	56
III.2.3. Produits chimiques utilisés dans la préparation de la solution d'oxyde de cobalt	57
III.3. Préparation des substrats	58
III.4. Choix du substrat de dépôt	58
III.4.1. choix des substrats	58
III.4.2. Nettoyage des substrats	58
III.4.3. Préparation des solutions	59
III.5. Conditions expérimentales de préparation d'un Couche mince d'oxyde de cobalt pur	60
III.6. Dépôt des couches	60
III.7. Techniques de caractérisation	60
III.8. Analyser et discussions des résultats	61
III.8.1. Calcul de l'épaisseur des couches	61
III.8.2. propriétés optiques	61
III.8.2.1. Spectres de transmission optique	61
III.8.2.2. Gap optique	62
III.8.2.3. Indice de réfraction	63

III.8.2.4. Coefficient d'extinction	64
III.9. Conclusion	65
Références	66

Liste des figures

Chapitre I	
Figure (I-1) : Structure compacte de Co : à gauche a - Co et b -Co et à droite	4
Figure (I-2) : Cellule de CoO, où les atomes O et Co sont cubique face centré (fcc)	7
Figure (I-3) : Maille (à gauche) et cellule primitive (à droite) de Co_3O_4	8
Figure (I-4) : Configuration antiferromagnétique et coefficient de couplage du Co_3O_4	10
Figure (I-5) : Division de bande 3D pour les ions Co^{+2} et Co^{+3} en présence d'un champ cristallin octaédrique et tétraédrique	10
Figure (I-6) : Représentation schématique de la structure de bande électronique de Co_3O_4	12
Figure (I-7) : Absorbance de Co_3O_4 sous forme de couche, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infra-rouge	13
Figure (I-8) : Évolution du nombre d'articles couche mince de Co_3O_4 non dopé sur la base de recherche Science Direct 2010 jusqu'à 2020	20
Figure (I-9) : Évolution du nombre d'articles couche mince de Co_3O_4 dopé sur la base de recherche Science Direct 2010 jusqu'à 2020	24
Chapitre II	
Figure (II-1) : Schéma de la nucléation des couches minces	30
Figure (II-2) : Schéma qui représente la coalescence	31
Figure (II-3) : croissance des couches minces	31
Figure (II-4) : modes des croissances des couches minces	32
Figure (II-5) : Techniques et procédés de dépôt des couches minces	34
Figure (II-6) : Présentation schématique de l'ablation laser	35
Figure (II-7) : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	36
Figure (II-8) : Méthodes d'évaporation (a), Bâti de dépôt par évaporation thermique (b)	37
Figure (II-9) : Représentation schématique des processus de la CVD	38
Figure (II-10) : Schéma de méthode électrodéposition	40
Figure (II-12) : Mécanisme de formation de couches minces par la méthode de pyrolyse Par pulvérisation	41
Figure (II-13) : Schéma du dispositif spray	42

Figure (II-14) : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la Surface d'un échantillon	45
Figure (II-15) : Schéma de diffraction de Bragg	46
Figure (II- 16) : Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg- Brentano	47
Figure (II-17) : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	48
Figure (II-18) : Valeurs de gap de Co_3O_4 sous forme de couche obtenues par les intersections des extrapolations linéaires de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des abscisses ($h\nu$)	50
Figure (II-19) : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	51
Figure (II-20) : Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes	51
Chapitre III	
Figure (III-1) : Montage expérimental du système de spray pyrolyse	55
Figure (III-2) : substrats de verre utilisés	59
Figure (III-3) : Spectres de transmission optique des couches d'oxyde de cobalt élaborés avec différents de concentration	62
Figure (III-4) : Variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches d'oxyde de cobalt pour différentes concentrations	63
Figure (III-5) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de λ des couches d'oxyde de cobalt pour différentes concentrations	64
Figure (III-6) : Variation de d'extinction en fonction de λ des couches d'oxyde de cobalt pour différentes concentrations	64

Liste des tableaux

Tableau (I-1) : Grandeurs caractéristiques du Cobalt à température ambiante et pour deux structures cristallines différentes, hexagonale (hcp) et cubique (fcc)	5
Tableau (I-2) : Les valeurs standard relatives aux propriétés du cobalt sont Mentionnées ci-dessous	5
Tableau (III-1) : indique les produits chimiques utilisés pour préparer la solution d'oxyde de cobalt	57
Tableau (III-2) : Valeurs de l'épaisseur, la transmittance, la bande interdite, l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction des films d'oxyde de cobalt purs	61



INTRODUCTION GÉNÉRALE



Introduction générale

Dans ce monde technologiquement riche en matériaux, les oxydes métalliques jouent un rôle très important dans de nombreux domaines de la science et de la technologie [1]. Les oxydes métalliques sont l'un des plus abondants dans la croûte terrestre. Presque tous les métaux peuvent former leurs oxydes par oxydation et par l'oxygène de l'air à la température et à la pression appropriée. Bien qu'il existe des oxydes de métaux différents tels que les oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux, les oxydes de terres rares, ...etc.

Les oxydes des métaux des transitions Intéressantes, en raison des propriétés électriques et magnétiques qu'ils présentent. Selon la configuration électronique des ions métalliques et les géométries structurales, les oxydes peuvent être des isolants, des semi-conducteurs.

Parmi les oxydes métalliques conducteurs, on trouve l'oxyde de cobalt qui est l'un des oxydes des métaux de transition, semi-conducteur de type P. Il est stable à température ambiante, cristallise dans la structure spinelle cubique, avec une forte absorbance dans le domaine UV-VIS, et une bonne conductivité électrique, une résistance mécanique élevée et une bande interdite directe (1.48 à 2.19eV) [2 ,3]. En effet, le cobalt est considéré comme le matériau le plus prometteur pour des divers applications technologiques tel que (capteur de gaz, les capacités à fortes charges, conversion photo-thermique, pigments pour peintures, la thermolyse, absorbeurs solaires, les résistances thermiques, catalyseurs pour l'oxydation de différents composés organiques volatils ...etc.) et stockage d'énergie, catalyseurs hétérogènes [4], anodes dans des batteries rechargeables Li-ion [2 ,3],détecteurs de gaz [5], absorbeur d'énergie solaire [6].

Ce travail étudie les couches minces d'oxyde de cobalt Co_3O_4 en raison de leurs bonnes propriétés structurales, optiques et électriques, les méthodes de préparation des couches minces ont été développées et deviennent très précises pour déterminer l'épaisseur et l'homogénéité des couches minces. Ses méthodes étaient nombreuses et chaque méthode avait ses caractéristiques et ses avantages pour atteindre l'objectif pour lequel elle avait été utilisée, compris la méthode de pulvérisation appliquée dans cette étude. Nous avons caractérisé des couches minces par la technique d'analyses spectrophotométrie UV-visible a permis de discuter les caractéristiques optiques telles que : Gap optique, Transmission optique, Indice de réfraction, Coefficient d'extinction.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'influence de la concentration de solution sur les propriétés d'oxyde de cobalt (Co_3O_4), déposés sur les substrats de verre par la technique de spray pyrolyse et l'étude de la variation de leurs propriétés optique .On a utilisé une solution de chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme source de cobalt. Ce travail a été réalisé au niveau du Laboratoire de Rayonnement et Plasmas et Physique des Surfaces (LRPPS), Université de Kasdi Merbah à Ouargla.

Ce travail :

1. La première chapitre comprend deux parties (A et B) :

- La première partie une étude bibliographique sur les propriétés (structurales, magnétiques, optiques et électriques) de l'oxyde de cobalt et le domaine de leurs applications.
- La deuxième partie travaux intérieurs sur l'oxyde de Cobalt Co_3O_4

2. Le deuxième chapitre a été consacré à la description succincte des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail, les conditions et la technique de spray pyrolyse qui a été utilisée pour déposer les films.

3. Le troisième chapitre a été consacré à des constatations et la discussion.

Références bibliographiques

- [1] J. L. G. Fierro, Metaloxides : Chemistry and Applications, CRC press, (2006).
- [2] A. Hassan. « Préparation and caractérisation of Cu: Co_3O_4 Si hétérojonction prepared by spray pyrolyses ». Energie Procédai. 119. (2017). 961-971.
- [3] A. Louardi. « Effect of annealing treatment on the Co_3O_4 thin films propretés prépare by spray pyrolyses». Journal of materials Environmental Sciences. 8. (2017). 485-493.
- [4] E. Saptura, S. Muhammad, H. Sun, H. Ang, M.O.Tade, and S.Wang, « A comparative study of spinel structured Mn_3O_4 , Co_3O_4 and Fe_3O_4 nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions» , Journal of Colloid and Interface Science 407 (2013) 467–473.
- [5] K. Choi, H. Kim, D.Liu, G. Cao, and J. Lee, « $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sensing characteristics of various Co_3O_4 nanostructures prepared by solvothermal reaction», Sensors and Actuators B 146
- [6] N. Barkat, M. Khil, A. Faheem, and H. Yong Kim, « Synthesis and Optical Properties of Two Cobalt Oxides (CoO and Co_3O_4) Nanofibers Produced by Electrospinning Process », J.Phys.Chem.C, Vol, 32 (2008).

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

Partie A : Généralités sur le cobalt

I.1. Introduction

Les matériaux à base de cobalt (Co) ont suscités un regain d'intérêt de la Communauté scientifique depuis le développement de la fabrication de structures artificielles en couches minces telles que les multicouches ou les couches d'alliage [1], Malgré ces applications technologiques importantes, la quantité d'informations disponibles sur Le Co_3O_4 est encore limité [2].

I.2. Définition

Le cobalt (Co) a été découvert par Georg Brandt vers 1735, est un métal de transition ferromagnétique, de symbole chimique Co et de structure électronique $[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$. C'est un métal dur, gris, brillant. Il occupe la 27ème position dans le tableau de Mendeleïev entre le fer et le nickel. Il est l'un des 33 éléments le plus abondant de la croûte terrestre. Il est le premier métal de transition du groupe VIII B [3]. Il ne réagit ni avec l'eau, ni avec l'air à température ambiante. En solution, le cobalt peut exister aux états d'oxydation + 2 et +3, l'état +2 (Co^{2+}) étant considéré comme le plus stable dans la plupart des conditions environnementales [4].

I.3. Structure du cobalt

Le Cobalt peut cristalliser à une structure hexagonale compacte ou cubique à face centrée. Les deux types a -Co (maille hexagonale compacte) et b -Co (maille cubique à face centrée) [5].

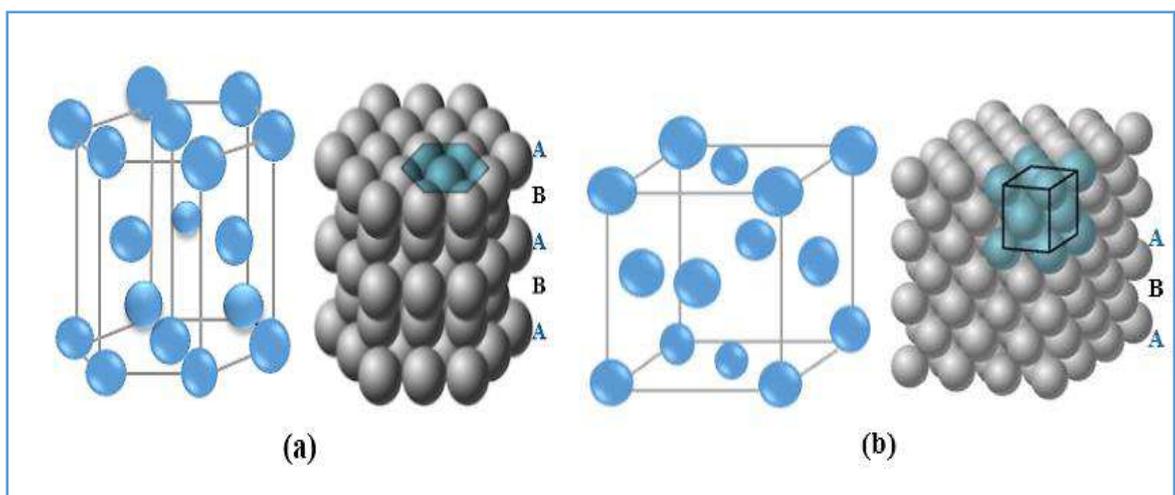


Figure I.1 : Structure compacte de Co : à gauche (a) - Co et (b) -Co et à droite [5].

Grandeurs caractéristiques du Cobalt à température ambiante et pour deux structures cristallines différentes, hexagonale (hcp) et cubique (fcc) : a et c, paramètres de maille ; TC, température de Curie ; MS, aimantation à saturation à 300 K ; μ , moment par atome ; K1 et K2, constantes d'anisotropie du premier et du second ordre [1].

Tableau 1 : Grandeurs caractéristiques du Cobalt à température ambiante et pour deux structures cristallines hexagonale (hcp) et cubique (fcc) [1].

Phase du Co	a (Å)	c (Å)	c/a	TC (K)	MS (emu/cm ³)	μ (μ B)	K ₁ (10 ² KJ/m ³) (10 ⁶ erg/cm ³)	K ₂ (10 ² KJ/m) (10 ⁶ erg/m)
Co hcp	2.51	4.07	1.62	1360	1390	1.72	440 4.40	130 1.3
Co fcc	3.54	–	–	1388	1370	1.75	-52 -0.52	13 0.13

I.3. Les propriétés générales du cobalt

On peut résumer les propriétés générales (chimiques et physiques) de cobalt par le tableau suivant :

Tableau 1: Les valeurs standard relatives aux propriétés du cobalt [6] [7].

propriétés	Valeurs
Formule moléculaire	Co
État physique	Solide
Densité	8,83 (g/cm ³)
Point de fusion	1495 ° C
Point d'ébullition	2 927 ° C
T évap	1530 ° C
Rayon ionique	0,58 Å
Fonction de travail électronique	5 EV
masse atomique	58,9332 g/mol
Résistivité électrique à 20°C sous un bar	6,24 $\mu\Omega$.cm
Moment magnétique	$\mu_{\text{ferro}} = 1,72 \mu\text{B}$ (hcp) $\mu_{\text{ferro}} = 1,85 \mu\text{B}$ (fcc) $\mu_{\text{para}} = 3,13 \mu\text{B}$ (T > TC)
point de Curie	1 111 °C
Comportement magnétique	ATC=1121°C, transition Ferromagnétique paramagnétique

I.4. Applications

Dans les alliages, tels que :

- Les superalliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz.
- Les alliages résistants à la corrosion.
- Les aimants et médias d'enregistrement magnétique [8].
- Le cobalt est utilisé comme matrice des carbures cémentés et outils diamantés utilisés pour la découpe, l'usinage, ou les taillants des engins travaux publics.
- Le cobalt est utilisé comme catalyseur pour diverses réactions dans les industries chimiques et pétrochimiques.
- Il est utilisé, sous forme de carboxylates, comme agent siccatif pour les peintures et les encres, et comme promoteur d'adhésion caoutchouc-acier dans les pneumatiques.
- L'usage historique de composés du cobalt comme pigment (bleu, vert) perdure dans les industries des céramiques et des émaux [7].

I.5. oxydes de cobalt

L'oxyde de cobalt est l'un d'oxyde des matériaux polyvalents parmi les oxydes de métaux de transition, le cobalt se trouve sous trois formes cristallines différentes de type p, l'oxyde de cobalt CoO, l'oxyde de cobaltique Co₂O₃ et l'oxyde de cobaltite Co₃O₄. le Co₃O₄ est utilisé dans la plupart des travaux de recherche en raison de sa stabilité chimique.

L'oxyde de Co peut exister sous trois formes : Co O (II), Co₂O₃ (II), et Co₃O₄ (II, III) [6].

I.5.1. Oxyde de Cobalt « type CoO »

CoO (monoxyde de cobalt) a un comportement antiferromagnétique avec une température Néel (TN) de 290K. Toutefois la valeur de TN dans les structures en film varie légèrement suivant l'épaisseur de l'oxyde CoO. Sa structure cristallographique est de type fcc (structure type NaCl) (figure 2) et se présente comme une interpénétration de réseaux de Co²⁺ et O²⁻. Le paramètre de maille de cette structure de CoO est de 4.260 Å. Chaque ion Co²⁺ est situé dans une position octaédrique entourée par six ions O²⁻ et vice versa. Les intégrales de saut entre les orbitales Co 3d et 2p d'O sont grandes, mais la faible consommation d'énergie des orbitales d'oxygène signifie qu'il y a peu d'hybridation entre les orbitales Co et O. La configuration électronique du CoO est Co 3d⁷O 2p⁶.

Dans l'état fondamental, la bande O 2p est complètement occupée alors que la bande Co 3d n'est que partiellement occupée. Selon la théorie des bandes, on s'attend à des propriétés métalliques de CoO même si la bande de valence n'est que partiellement occupée des expériences ont révélées que CoO est un isolant avec une bande interdite de 2.5 eV. Cet écart a été attribué à la forte interaction électron-électron dans la bande 3d qui affecte fortement la structure électronique de CoO. Ainsi, les transitions de la bande de valence vers la bande de conduction doivent avoir un caractère d-d. Cependant, **Shen et al.** ont montré expérimentalement que cette transition a un caractère p-d. Ainsi, la bande O2p semble jouer un rôle important et doit être pris en compte lorsque la structure de la bande de valence est analysée [1].

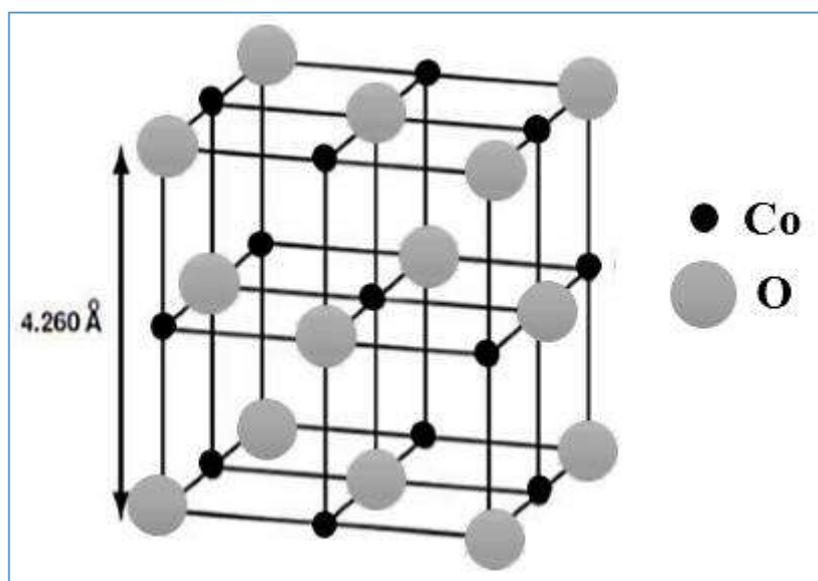


Figure I. 1: Cellule de CoO, où les atomes O et Co sont cubique face centré (fcc) [9].

I.5.2. Oxyde de Cobalt « type Co_2O_3 »

Ce type d'oxyde est très métastable, son existence dans l'état solide n'est pas encore vérifiée de façon claire. Dans la littérature, Co_2O_3 est supposé être dans un état structural hexagonal hcp avec des paramètres de maille $a=4.640 \text{ \AA}$ et $c=5.750 \text{ \AA}$. **Brundle et al.** ont étudiés l'interaction de l'oxygène et l'air avec des surfaces propres de cobalt, par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et n'ont pas pu mettre en évidence l'existence d'un tel alliage Co_2O_3 [1].

I.5.3. Oxyde de Cobalt type Co_3O_4

I.5.3.1. Structure cristalline

Dans les conditions de PA et RT, la Thermodynamique favorise l'oxyde Co_3O_4 (Tri cobalt tetraoxide), qui cristallise dans la structure spinelle cubique de la même manière que Fe_3O_4 . Le paramètre de maille est de 8.080\AA et le groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (type Al_2MgO_4). Malgré la stœchiométrie simple de $\text{Co} : \text{O} = 3 : 4$, Co_3O_4 , cette structure spinelle est beaucoup plus compliquée que le CoO . Contrairement à CoO , cette structure Co_3O_4 possède deux sortes d'ions : Co^{2+} (II) en forme tétraédrique et Co^{3+} (III) en forme octaédrique.

Ces deux ions existent en rapport 1:2 ($\text{Co}^{2+} \text{Co}_2^{3+} \text{O}_4^{2-}$). Ainsi la distance interatomique CoO est de 1.929\AA et 1.916\AA dans les états tétraédriques et octaédriques respectivement, alors qu'il est de 2.130\AA dans CoO . Dans une cellule Co_3O_4 , il y a 32 O^{2-} , 8Co^{2+} (site 8a) et 16 Co^{3+} (16d), ce qui donne une cellule de 56 atomes (voir figure I.3) [9].

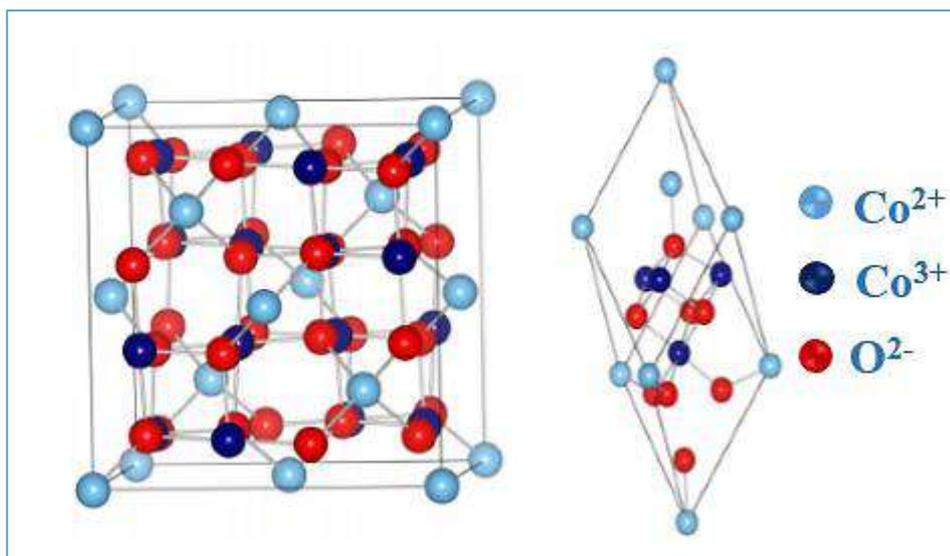


Figure I.2: maille (à gauche) et cellule primitive (à droite) de Co_3O_4 . [2].

I.5.3.2. Propriétés magnétiques

Co_3O_4 possède le même spinelle structure que Fe_3O_4 , avec Co^{2+} en positions tétraédriques et Co^{3+} dans les octaédriques. Dans ce type de spinelles, les interactions antiferromagnétiques entre les cations octaédriques et tétraédriques sont dominantes le moment magnétique des ions Co dépend de l'état oxydant et également sur la symétrie du champ cristallin, qui détermine la

division des états du doublet t_{2g} et e_g du triplet. Par exemple, pour Co_3O_4 , les ions Co^{2+} en position tétraédrique ne détiennent pas de moments magnétiques. Ainsi, il n'y a pas d'interactions antiferromagnétiques entre les ions Co tétraédriques et octaédriques. Dans cette situation, l'interaction antiferromagnétique plus faible entre Co^{3+} en positions octaédriques devient le dominant, résultant alors du caractère antiferromagnétique bien connu de cet oxyde à basse température de Néel 40 K [10]. Le moment Co^{2+} à l'état antiferromagnétique est de 3,26 μB à 4,2 K [11] voir la (Figure I.4).

En revenant à la description électronique, on peut en gros décrire 6 différents états (figure I.5), il s'agit notamment d'état d de symétrie t_{eg} localisé sur les ions Co^{3+} et Co^{2+} , e_g pour les spins majoritaires et minoritaires des ions Co^{2+} . Ainsi, il en sort un caractère de liaisons de forme $\text{Sp}3d$ entre Co^{3+} et O^{2-} , également entre Co^{2+} et O^{2-} .

Comme le montre dans la figure 5, la théorie du champ cristallin prédit une double occupation des orbitales e_g pour les ions Co^{2+} . Les orbitales de Co^{2+} , e_g , sont divisées en différents spin-orbitales due à l'interaction d'échange entre e_g et les états séparés t_g . De plus, d'après la théorie du champ cristallin, les orbitales $\text{Co}^{2+}e_g$ sont plus élevées en énergie que les orbitales $\text{Co}^{2+}t_{2g}$. Par exemple, la minorité spin-orbitales, l'énergie supérieure peut être attribuée à l'absence d'interaction d'échange avec les orbitales t_{2g} .

Ainsi, la principale contribution de moment atomique de Co^{2+} vient des trois orbitaux isolés t_{2g} occupés. Par conséquent, les propriétés magnétiques de cet oxyde Co_3O_4 sont dues aux moments magnétiques des ions Co^{2+} . La détermination expérimentale donne une valeur de $\mu_{\text{Co}^{2+}} = 3.26 \mu\text{B}$, où la partie décimale est attribuée au couplage spin-orbite. La relation entre les moments magnétiques atomiques est négligeable dans Co_3O_4 , du fait de 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 Co_3O_4 a la particularité de présenter non seulement un paramagnétisme, mais également un caractère semi-conducteur (coefficient Seebeck négatif) [12].

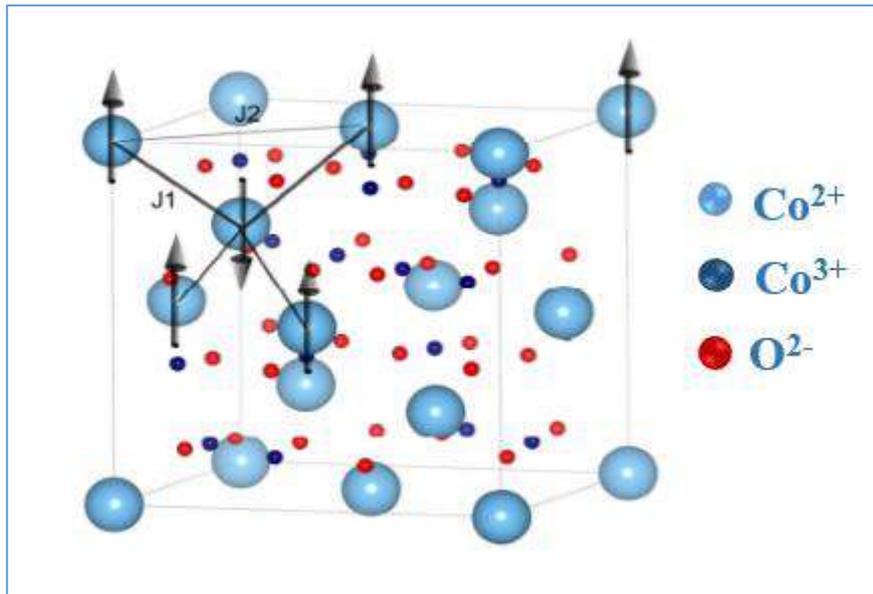


Figure I.3: Configuration antiferromagnétique et coefficient de couplage du Co_3O_4 [2].

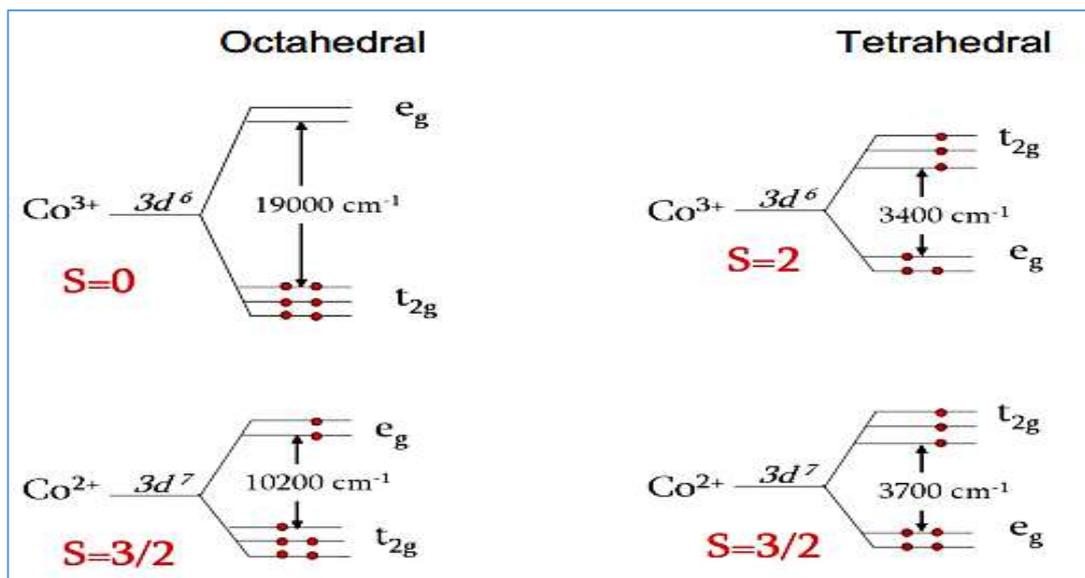


Figure I.5 : Division de bande 3D pour les ions Co^{2+} et Co^{3+} en présence d'un champ cristallin octaédrique et tétraédrique [10].

I.5.3.3. Propriétés électriques

Les propriétés de conduction électrique dans Co_3O_4 , comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de hopping ou saut de petits polaron. 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. Selon Verwey, ces sauts sont possibles entre cations d'un même élément possédant des états d'ionisation différents d'une unité et occupant des sites cristallographiques équivalents. La probabilité de sauts est accrue entre les sites octaédriques car la distance entre ces sites est inférieure à celle séparant les sites tétraédriques.

Co_3O_4 est isolant à température ambiante. La distribution est telle qu'aucun cation n'a de degré de valence différent sur un même site cristallographique pour permettre le transfert de charge par hopping. Les mesures de résistivité sur un monocristal sont de l'ordre de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Cependant, les valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de $5,1 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous-stœchiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de Co^{3+} en Co^{2+} en site octaédrique pour retrouver l'électro neutralité du composé ; une conduction par hopping est alors possible. Co_3O_4 est généralement un semi-conducteur de type p à l'ambiante. Suivant le mode d'élaboration (film ou céramique), la conductivité électrique peut varier. Les valeurs de conductivité sur films minces jusqu'à quatre fois supérieures à celle observée sous forme de céramiques ont pu être observées [13].

I.5.3.4. Propriétés optoélectroniques

L'activité photo catalytique du composé Co_3O_4 sont liées à l'absorption de la lumière visible et la photoélectrochimie subséquente effets [14] montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible ($T \sim 85\%$ pur Co_3O_4 et entre 60% et 75% est observée pour tous les échantillons dopés), attribuée à une meilleure homogénéité structurale. Il est bien connu que les Co_3O_4 , (c'est à dire $\text{Co}^{2+} [\text{Co}^{3+}]_2\text{O}_4$) a un spinelle normal de la structure cristalline, sachant que les Co^{2+} ions occupent les sites tétraédriques, tandis que les Co^{3+} ions occupent les sites octaédriques. Depuis le p les états d' O^{2-} ions sont situés près du d états de Co^{3+} ions, les électrons p peuvent facilement subir une transition. À basse température, ce pic se divise et les résultats dans un doublet correspondant à p ($\text{O}^{2-} \rightarrow e_g (\text{Co}^{3+})$) et p ($\text{O}^{2-} \rightarrow t_2 (\text{Co}^{2+})$) appelés transitions d'énergie de la bande interdite (E_{g1} et E_{g2}). La tranche supérieure de l'écart doit être associée à l' $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ transfert de charge (valence à la bande de conduction de l'excitation) et la partie inférieure de l'intervalle de bande associée à l' $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ transfert de charge (avec le Co^{3+} niveau situé au-dessous de la bande de conduction) [15].

L'augmentation de la bande interdite des nanoparticules de Co_3O_4 peut être attribuée aux effets de confinement quantique. Une des raisons du décalage vers bleu shift de la bande interdite d'énergie peut être due au fait que, si la taille d'un semi-conducteur est suffisamment petite, les interactions électron-trou avec l'interface deviennent fortes. Cela peut entraîner un confinement des porteurs et ainsi le fossé énergétique devient plus grand que le volume [9]. Jacques Pankove suggèrent que le multiple de l'intervalle de bande d'énergie pour le Co_3O_4 films minces peut être dû à la bande de valence de dégénérescence. En outre, la conduction électrique des Co_3O_4 se fait par le saut de petits polarons entre deux différentes valences des ions cobalt. Une représentation schématique de la structure de la bande de Pure Co_3O_4 est donnée dans la Figure(6) [16].

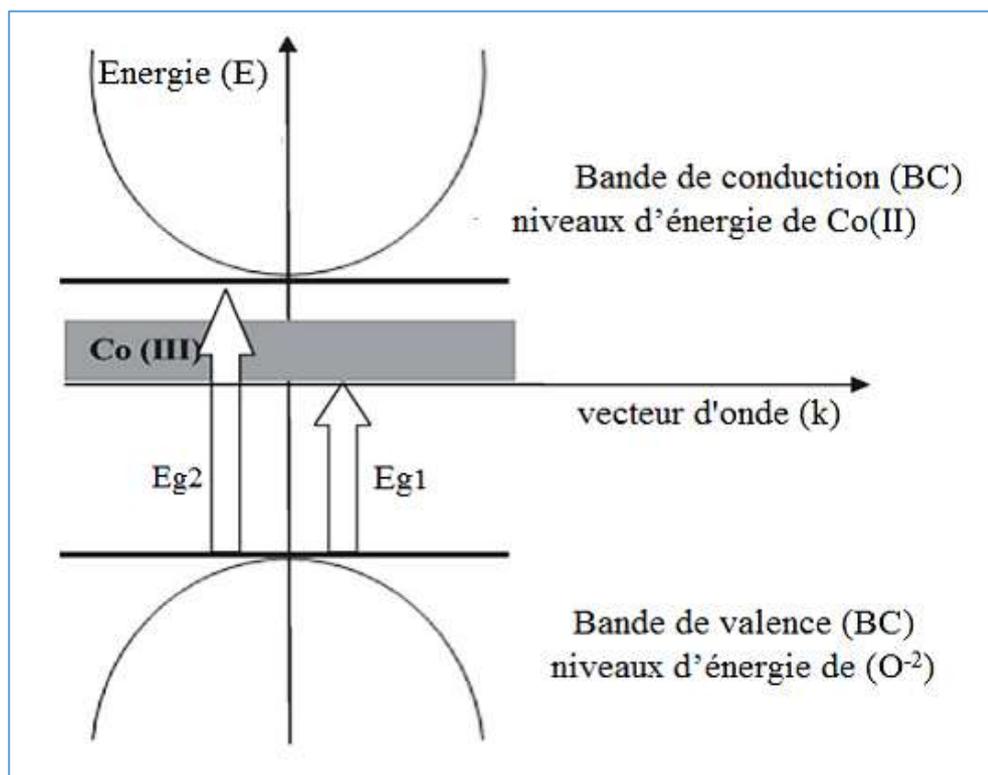


Figure I.4: Représentation schématique de la structure de bande énergétique de Co_3O_4 [9].

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

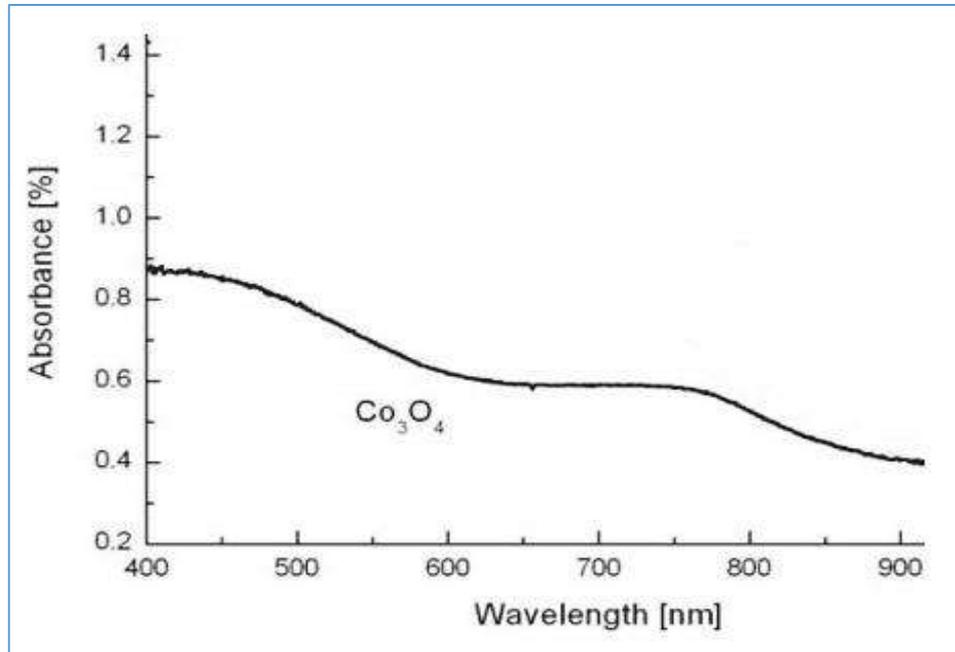


Figure I.5: Absorbance de Co_3O_4 sous forme de couche, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infra-rouge [13].

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

I.5.3.5. Applications de Co_3O_4

La nanoparticule d'oxyde de cobalt (Co_3O_4), un semi-conducteur de type p [17], Parmi les oxydes conducteurs transparents (TCO) [9] a attiré une attention accrue ces dernières années. Oxyde de cobalt (Co_3O_4) est l'un des oxydes les plus étudiés en raison de son importance pour les divers domaines scientifiques. De plus, il possède des propriétés optiques, électriques et magnétiques exceptionnelles [18], qui ont été utilisées pour diverses applications telles que :

- La photodégradation des colorants polluants en raison de son rapport surface/volume élevé, de son faible coût, de son environnement, de sa préparation facile, de ses excellentes propriétés chimiques et physiques [17].
- L'activité photo catalytique [14].
- Un super condensateur [19].
- Le Co_3O_4 est considéré comme un candidat potentiel pour les supercondensateurs et les batteries [20-21].
- Le nanocomposite de Co_3O_4 est considéré comme électrode pour supercondensateur dans lequel l'oxyde de cobalt a amélioré la capacité de l'électrode [20-21].
- Dispositifs de stockage d'énergie [22-23] en raison de sa stabilité électrochimique, le matériau anodique dans les batteries rechargeables au lithium [24-25].
- Un capteur de gaz [26-27].
- Matériaux d'émission de champ, des dispositifs magnéto résistifs et la catalyse [28-21].
- Solaire sélectif de l'amortisseur de (La Recherche Sur Les Matériaux) [9].

- Absorbeurs d'énergie solaire [9].
- Co_3O_4 pièces p-type de semi-conducteur, de la propriété et se comporte comme un antiferromagnétique (AF) avec la température de Néel $T_N \approx 290 \text{ K}$ [16].
- Des études ont montré que la Co_3O_4 présente de multiples direct de la bande interdite des énergies ($E_{g1} = 1.48 \text{ eV}$, $E_{g2} = 2.24 \text{ eV}$) [16].
- La surface d'appui, et une conductivité élevée. Il est également caractérisé par une bonne résistance aux chocs thermiques, à l'oxydation, aux rayons UV, à l'humidité et à la corrosion [16].

Partie B : Synthèses bibliographiques des travaux intérieurs sur l'oxyde de Cobalt**Co₃O₄****I.6.Introduction**

Le cobalt a fait l'objet de diverses études. Au cours des dernières décennies, les études ont ciblées surtout sur couche mince de Co₃O₄ non dopé et dopé.

I.7. Couche mince de Co₃O₄ non dopé

En 2005, Shinde et al, [29] ont été déposés des couches minces uniformes et adhérentes d'oxyde de cobalt sur des substrats en verre à partir d'une solution aqueuse de chlorure de cobalt, en utilisant la technique de pyrolyse par pulvérisation de solution. Leurs propriétés structurales, optiques et électriques ont été étudiées au moyen de mesures de diffraction des rayons X (XRD), de micrographie électronique à balayage (MEB), d'absorption optique et de résistivité électrique. Parallèlement à cela, afin de proposer le Co₃O₄ pour une application possible dans les dispositifs de stockage d'énergie, sont Les propriétés des supercondensateurs électrochimiques ont été étudiées dans l'électrolyte KOH aqueux. L'analyse structurale du modèle XRD a montré la croissance orientée de Co₃O₄ de structure cubique. Les études morphologiques de surface à partir de micrographies électroniques à balayage ont révélées les grains nanocristallins ainsi que des grappes envahies d'oxyde de cobalt. Les études optiques ont montrés des bandes interdites directes et indirectes de 2,10 et 1,60 eV, respectivement. La mesure de résistivité électrique des couches d'oxyde de cobalt a représentés un comportement semi-conducteur avec la résistivité électrique à température ambiante de l'ordre de 1,5 à 10³ V cm. Les propriétés du supercondensateur décrivent que le couche de Co₃O₄ déposé par pulvérisation est capable de présenter une capacité spécifique de 74 F / g.

En 2011, Louardi et al, [30] ont été préparés des couches minces d'oxyde de cobalt (Co₃O₄) par une technique de pyrolyse par pulvérisation facile en utilisant un atomiseur de parfum à partir d'une solution aqueuse de sel de chlorure de cobalt hydraté (CoCl₂·6H₂O) comme source de cobalt. Les couches ont été déposées sur les substrats en verre amorphe maintenus à différentes températures (300 à 500C).

Les influences de la concentration molaire de la solution de départ et de la température du substrat sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces (Co_3O_4) ont été étudiées. Il a été trouvé à partir d'une analyse par diffraction des rayons X (XRD) que les couches préparées avec une concentration molaire supérieure à 0,025 M / L étaient de structure cubique de type spinelle polycristallin. L'orientation préférée des cristallites de ces couches change progressivement de (6 2 2) à (1 1 1) lorsque la température du substrat augmente. Par spectroscopie Raman, cinq modes actifs Raman caractéristiques de la structure cubique de type spinelle Co_3O_4 ont été trouvés et identifiés à 194, 484, 522, 620 et 691 cm^{-1} . Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont montrées une structure microporeuse à grains très fins de moins de 50 nm de diamètre. Ces couches présentaient également une valeur de transmittance d'environ 70% dans le domaine visible et infrarouge.

En 2012, Patil et al, [31] ont été préparés des couches minces de Co_3O_4 de taille nanométrique sur des substrats de verre en utilisant la technique de revêtement par centrifugation sol-gel. L'effet de la température de recuit (400°C - 700°C) sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques des couches minces de Co_3O_4 a été étudié par diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Conductivité Electrique et UV- Spectroscopie visible (UV-Vis). Les mesures DRX montrent que tous les couches sont nanocristallisés dans la structure spinelle cubique et présentent une orientation aléatoire. Six pics saillants, correspondant à la phase (111) ($2\theta \approx 18,90^\circ$), (220) phase ($2\theta \approx 31,29^\circ$), (311) phase ($2\theta \approx 36,81^\circ$), (222) phase ($2\theta \approx 38,54^\circ$), (400) phase ($2\theta \approx 44,80^\circ$), (511) phase ($2\theta \approx 59,37^\circ$) et (440) phase ($2\theta \approx 65,27^\circ$) apparaissent sur les diffractogrammes. La taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de recuit. Ces modifications influencent les propriétés optiques. La morphologie du Co_3O_4 est dérivée du sol-gel montre des grains nanocristallins avec quelques amas envahis par la végétation et elle varie avec la température de recuit. La bande interdite optique a été déterminée à partir du coefficient d'absorption. Nous avons constatées que l'énergie de la Bande interdite optique diminue de 2,58 eV à 2,07 eV avec l'augmentation de la température de recuit entre 400°C et 700°C. Cela signifie que la qualité optique des couches de Co_3O_4 est améliorée par recuit. La conductivité électrique continue des couches minces de Co_3O_4 est passée de 10^{-4} à $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ avec l'augmentation de la température de recuit. La concentration en porteurs d'électrons (n) et la mobilité (μ) des couches de Co_3O_4 recuits à 400°C - 700°C ont été estimées de l'ordre de 2,4 à $4,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et de 5,2 à $7,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement. On observe que le recuit de

couche mince de Co_3O_4 à 700°C après dépôt fournit une texture lisse et plate adaptée aux applications optoélectroniques.

En 2015, Manickam et al, [32] sont préparés des couches minces d'oxyde de cobalt par la technique de pyrolyse par pulvérisation par nébuliseur en utilisant du chlorure de cobalt comme matériau précurseur. Les propriétés structurales, optiques, morphologiques et électriques sont étudiées en fonction de la température du substrat ($300\text{--}450^\circ\text{C}$). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) révèle que tous les couches sont de nature polycristalline, ayant une structure cubique avec une orientation préférentielle le long du plan (111). Les spectres optiques montrent que les couches sont transparents (68%) dans la région IR. Les valeurs de bande interdite optique sont calculées pour différentes températures de substrat. Les spectres de photoluminescence (PL) des couches indiquent la présence de pics d'émission indigo, bleu et vert avec un pic d'émission ultraviolette centré autour de 368 nm. Les images MEB révèlent des petites structures en forme de sphère pour les couches Co_3O_4 préparées.

La Conductivité maximale obtenue est de $1,48 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$ à 350°C . L'énergie d'activation varie entre 0,039 et 0,138 eV pour la variation de température du substrat de (300 à 450°C).

En 2016, M. Manickam, [33] ont été déposés des couches minces d'oxyde de cobalt structurés cubiques monophasés sur des substrats de verre préchauffés par nébuliseur Technique de pyrolyse par pulvérisation (NSP) avec différents pH de solution. Les propriétés structurales, optiques, morphologiques et électriques ont fait l'objet d'une enquête. Les cristallites à structure cubique sont détectées par motif DRX avec une orientation préférentielle le long de (220) direction. La transmittance des de Co_3O_4 augmente avec l'augmentation du pH de la solution. Les valeurs de bande interdite obtenues des couches de Co_3O_4 se situent dans la plage 2,105 - 2,347 eV et 1,74 - 1,806 eV pour les régions à haute et basse énergie respectivement. Les images HRMEB révèlent les différentes morphologies comme les particules en forme de sphère, les particules de forme hexagonale et coalescence des grains avec le pH de la solution. La conductivité électrique maximale à température ambiante ($1,94 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$) est obtenue pH= 6. La conductivité électrique des couches de Co_3O_4 augmente avec le pH de la solution jusqu'à pH = 6 puis diminue pour d'autres augmentations du pH de la solution.

En 2017, Manickam et al, [34] ont déposés des couches minces d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) en utilisant du chlorure de cobalt hexahydraté comme précurseur par une technique de pyrolyse par pulvérisation de nébuliseur avec différentes concentrations molaires. Les propriétés structurales, optiques, morphologiques et électriques sont étudiées. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre la nature polycristalline des couches à structure cubique ayant une orientation préférentielle à travers le plan (220). La taille maximale des cristallites est d'environ 21 nm. L'énergie de la bande interdite optique du film diminue avec l'augmentation de la concentration molaire. Les valeurs d'énergie maximale de la bande interdite obtenues sont de 2,88 et 1,56 eV pour les couches préparées à 0,025 M. Le microscope électronique à balayage haute résolution illustre les cristaux envahis comme la structure et la coalescence des grains. La conductivité électrique des couches augmente avec l'augmentation de la concentration molaire.

En 2017, Chen et al, [35] Un dépôt chimique en phase vapeur par injection directe de liquide a été utilisé pour préparer des couches de Co_3O_4 avec une vitesse de dépôt élevée. toutes les couches Co_3O_4 présentaient des structures cristallines spinelles de $\text{CoII Co}_2\text{ III O}_4$. Une couche de Co_3O_4 est orienté (111) préféré avec des grains triangulaires dispersés et une morphologie de surface de nano-paroi allongée a été préparée à la température de dépôt (T_{dep}) de 773 K, tandis que des couches de Co_3O_4 à croissance aléatoire avec des structures poreuses ont été trouvées avec une T_{dep} inférieure ou supérieure. Le taux de dépôt maximal (R_{dep}) des couches de Co_3O_4 a atteint $3,6 \mu\text{m h}^{-1}$, ce qui était environ 10 fois plus élevé que ceux précédemment rapportés par la méthode CVD organométallique. Avec l'augmentation du T_{dep} , la couleur des couches Co_3O_4 est passée du brun clair au brun noir en raison de la différence d'épaisseur.

En 2019, Dhole et al, [36] sont montrés que les supercondensateurs à base d'oxyde métallique sont devenus l'un des systèmes de stockage les plus élégants avec des caractéristiques exclusives avec une densité de puissance élevée et une stabilité de cycle à long terme. L'oxyde de cobalt (Co_3O_4) a particulièrement suscité un intérêt croissant en raison de son abondance naturelle, de son respect de l'environnement, de son faible coût et de sa capacité spécifique élevée. Les électrodes à couche mince de Co_3O_4 ont été déposées avec succès via une technique d'électrodéposition galvanostatique simple et facile sur un substrat en acier inoxydable bon marché. Des couches minces tels que déposés ont été chauffés à 500°C pour leur conversion en Co_3O_4 . Ces films ont été caractérisés pour DRX, MEB et CA pour

comprendre les propriétés structurales, morphologiques et de mouillabilité de l'électrode Co_3O_4 . En utilisant la voltamétrie cyclique, l'étude de charge-décharge et le comportement supercapacitif de l'électrode Co_3O_4 ont été examinés. L'électrode Co_3O_4 a montré une capacité spécifique maximale de 554 F g^{-1} à 5 mV s^{-1} dans un électrolyte NaOH de 1 M. L'énergie spécifique, la puissance spécifique et le rendement coulombique ont montré respectivement $16,32 \text{ Wh kg}^{-1}$, $11,72 \text{ kW kg}^{-1}$ et 94,2%. Les résultats ont clairement démontré que ces dispositifs basés sur des électrodes Co_3O_4 sont des dispositifs de stockage d'énergie prometteurs pour les applications microélectroniques ainsi que des supercondensateurs à haute énergie.

En 2020, Daranfed et al, [37] font une recherche afin de développer des couches de Co_3O_4 et d'étudier l'influence de différentes concentrations de précurseurs sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de Co_3O_4 , pour améliorer les propriétés optoélectroniques de ces derniers. Enfin, Daranfed et al ont développées des couches minces de Co_3O_4 à différentes concentrations de précurseurs (0,05 à 0,15 mol/l) sous une température de substrat fixée à 400°C et 4 minutes comme temps de dépôt. L'analyse DRX a montré que les couches déposées ont une structure de spinelle cubique avec une orientation préférentielle le long de la direction (311). Les études morphologiques ont montré que la morphologie de surface des couches était presque homogène et dense. La présence des pics associés aux éléments Co et O, qui étaient présents dans l'analyse EDS, a confirmé la composition de la caractérisation optique de notre couche a montré une faible transmittance (de 16 à 0,9%) dans la région visible et la région IR varie entre 40 à 2% sur la gamme de concentration en précurseur variée entre 0,05 et 0,125 mol/l et une absorbance élevée de l'ordre de 100 % pour le dépôt de couche de 0,15 mol/l. Les valeurs de gap obtenues vont de 1,44 à 1,52 eV et de 2,05 à 2 eV pour les régions d'énergie inférieure et supérieure dans la plage de concentration de précurseur de 0,05 à 0,125 mol/l. La couche préparée à 0,15 mol/l avait un bon semi-conducteur électrique de type p et une bonne absorbance de la lumière solaire.

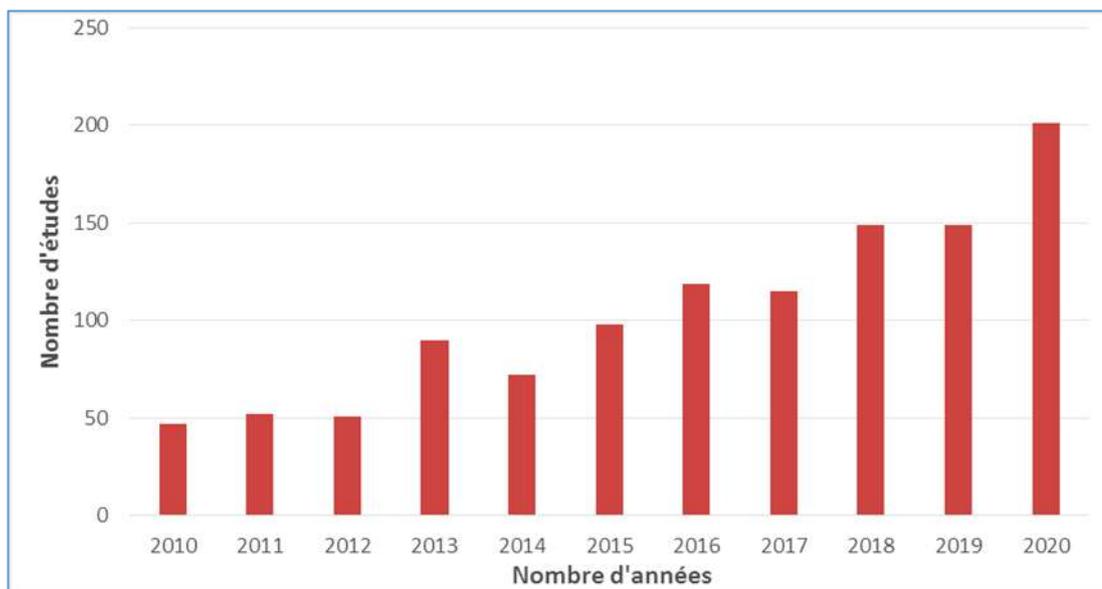


Figure I.6: Évolution du nombre d'articles couche mince de Co_3O_4 non dopé sur la base de recherche Science Direct 2010 jusqu'à 2020.

I.8.couche mince de Co_3O_4 dopé

En 2012, Zhang [38] ont été préparés des couches d'oxyde de cobalt dopé au cuivre sur support en titane par pulvérisation cathodique réactive magnétron DC. Les gisements sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS), ultraviolet (UV) et microscope électronique à balayage (MEB). Les caractéristiques électrochimiques des gisements sont explorées par voltamétrie cyclique (VC), voltamétrie à balayage linéaire (VBL) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). L'effet de la teneur en cuivre dans les oxydes Cu-Co sur la morphologie de surface, les propriétés électrochimiques et cristallographiques a été étudié. L'introduction de l'élément Cu rend le dépôt des oxydes Cu-Co fin et conduit en outre à une rugosité élevée des dépôts, ce qui est utile pour les performances électrochimiques des oxydes. Sur la base de la détermination électrochimique, les électrodes à oxyde binaire présentent une meilleure activité de catalyse que celle des électrodes CuO et Co_3O_4 pour la réaction de dégagement d'oxygène (REO). L'augmentation de l'activité des REL a été attribuée à la rugosité de surface élargie et aux nouveaux sites actifs de gisements, selon les résultats de l'EIE.

En 2014, Zhang *et al* [39] dans ce travail, des nano couches de Co_3O_4 dopés au Fe ont été fabriqués par électrodéposition sur des substrats de verre FTO pour la première fois. Les structures des nano couches tels que préparés ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET) et spectroscopie photo électronique à rayons X (SPX). Les résultats de la caractérisation démontrent que Fe était dopé de manière homogène dans les nano couches. Comme les différents rapports de concentration de $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ ont été explorés, le nano couche avec le rapport de 1:5 présente les performances optimales dans les évaluations des propriétés électrochimiques. On considère que la différence dans les activités catalytiques pour l'ORR des échantillons peut être due au fait que la jonction du fer a modifié l'état électrique de la surface du catalyseur et a augmenté l'acidité des centres de cobalt, d'autre part, le processus de dopage probablement modifié la propriété d'absorption des nano films. Les résultats expérimentaux suggèrent que les nano couches de Co_3O_4 dopés au Fe dans ce travail présentent une activité électro catalytique favorable envers l'ORR et semblent être un électro catalyseur cathodique prometteur dans les piles à combustible alcalines.

En 2016, Kerli [40] ont été produits des couches minces d'oxyde de cobalt et d'oxyde de cobalt dopé au bore par la méthode de dépôt par pulvérisation. Toutes les couches ont été obtenues sur des substrats de verre et d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) à 400 °C et recuits à 550 °C. Nous présentons une analyse détaillée des propriétés morphologiques et optiques des couches. Les résultats DRX montrent que le dopage au bore perturbe la structure des couches. Les morphologies des couches ont été étudiées en utilisant une microscopie électronique à balayage (MEB). Les mesures optiques indiquent que les énergies de bande interdite des couches changent avec les concentrations de bore. Le test de performance du supercondensateur électrochimique a été étudié dans un électrolyte aqueux 6 M KOH et avec une vitesse de balayage de 5 mV/s. Les mesures montrent que la plus grande capacité est obtenue pour une couche d'oxyde de cobalt dopé au bore à 3 %.

En 2018, Lakehal *et al* [41] Dans cet article, des couches minces d'oxyde de cobalt dopé au manganèse (Co_3O_4 dopé au Mn) ont été préparés sur des substrats de verre en utilisant une technique de revêtement par immersion sol-gel afin d'étudier leurs propriétés optiques, structurelles et électriques. La concentration en Mn a été modifiée de 0% à 9%. Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible),

diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et spectroscopie d'impédance complexe pour élucider les propriétés optiques, structurales, vibrationnelles et électriques. Nos résultats optiques montrent que la transmittance des couches de Co_3O_4 dopés au Mn diminue avec l'augmentation des niveaux de dopage. Les bandes interdites optiques étaient ($E_{g1}=1.51\text{eV}$, $E_{g2}=2.12\text{eV}$) et ($E_{g1}=1.23\text{eV}$, $E_{g2}=1.72\text{eV}$), pour le cas du Co_3O_4 non dopé et du Co_3O_4 dopé au Mn à 9 %, respectivement. Ce changement signifie que les impuretés créeraient des niveaux d'énergie. L'analyse structurale fournit la preuve que les poudres obtenues ont été cristallisées dans une structure de spinelle cubique. L'information de phase complémentaire est fournie par la spectroscopie FTIR. L'étude FTIR a montré la présence de quatre bandes distinctes caractérisant la structure de type spinelle cubique Co_3O_4 dopé au Mn. Les graphiques de Nyquist suggèrent que le circuit équivalent des couches de Co_3O_4 dopés au Mn est un circuit parallèle R_pC_p . Il a été constaté que la résistance effective R_p diminue, alors que la capacité effective C_p augmente avec le dopage.

En 2020, Hassan et al [42] ont étudiées l'effet de l'oxyde de cobalt dopé au manganèse (Co_3O_4 : Mn) par deux ratios différents (1 % et 3 %), qui ont été précipités par la technique de pyrolyse par pulvérisation (SPT), et ont été adoptés à l'aide d'un atomiseur en verre conçu en laboratoire. Des substrats de verre ont été utilisés pour y déposer des couches, chauffés à une température de 420°C . Les propriétés structurales ont été étudiées par diffraction des rayons X. Les résultats ont montré que tous les nanostructures déposés étaient polycristallins et qu'il y avait une diminution de l'intensité de réflexion préférée le long du plan (311), entraînant une diminution de la taille des cristallites. Les propriétés de surface ont été analysées par microscopie à force atomique (MFA), qui a montré une diminution de la rugosité et la croissance de la taille des particules était une tige colonnaire verticale. La caractérisation optique a montré que la transmittance des couches nanostructures de Co_3O_4 pur était de 48% et a diminué à 35% pour 1% de la concentration de Mn, et a continué à diminuer à 33% avec l'augmentation de la concentration de manganèse jusqu'à 3%. La bande interdite d'énergie optique des couches nanostructures de Co_3O_4 pur était de 1,435 eV et a diminué à 1,419 eV pour 1% de concentration de Mn, et a continué à diminuer à 1,367 eV avec l'augmentation de la concentration de Mn jusqu'à 3%. Le pourcentage de sensibilité le plus élevé concernait l'échantillon dopé avec 3 % de Mn, soit environ 65 %, pour une concentration de gaz NO_2 de 600 ppm, à une température de fonctionnement de 200°C .

En 2021, Kus et al [43], Dans l'étude de l'effet du dopage Ni (3, 6, 9 %) sur les propriétés structurales, optiques, électriques et magnétiques des couches de Co_3O_4 a été rapporté. Les couches ont été cultivées à une température de substrat de 300 ± 5 °C via la technique de pyrolyse par pulvérisation par ultrasons (USP). Les analyses structurales ont montré que les couches non dopées et dopées Ni (3 %) présentent une structure amorphe. Le dopage au Ni à des rapports plus élevés a permis aux films d'avoir une cristallinité améliorée. Les valeurs de bande interdite optique des couches se sont avérées comprises entre 2,03 et 2,08 eV avec une sous-bande supplémentaire correspondant à des énergies variant entre 1,35 et 1,46 eV. Les valeurs de conductivité électrique des couches ont augmenté de manière significative en fonction du dopage Ni. Les courbes d'hystérésis des couches ont montré que les couches ont de faibles propriétés ferromagnétiques. Le dopage au Ni a considérablement amélioré les propriétés structurales et électriques des couches de Co_3O_4 , ce qui en fait des matériaux adaptés aux applications technologiques.

En 2021, Rani et al [44] sont présentées Le Cobalt dopé à l'oxyde de Zinc (CZO) des couches minces ont d'abord été préparés par la méthode sol-gel. CZO conductrice transparente couches minces ont été déposés sur des substrats de verre à l'aide de spin coating technique. De DRX graphique, l' (0 0 2) l'intensité des pics de diffraction de CZO couche a diminué avec l'augmentation de la concentration de dopage de 3 à 8% en poids. Pas de supplément de pics liés au cobalt métal et d'autres de l'oxyde de phases ont été détectés, ce qui montre que les couches obtenus sont de la seule phase. Taille des cristallites (D) diminue progressivement avec l'augmentation de la Co niveau de dopage. Les courbes de transmission de la Co couches minces de ZnO dopé couches ont été prises dans la longueur d'onde de la zone de 300 à 800 nm. La valeur moyenne a été fixée à 80%. Images MEB indiquer la répartition uniforme des particules sphériques, sans fissures ou des pores et présente une bonne qualité cristalline. Il montre clairement que le cristallin diminue à mesure que l'augmentation de la concentration de cobalt.

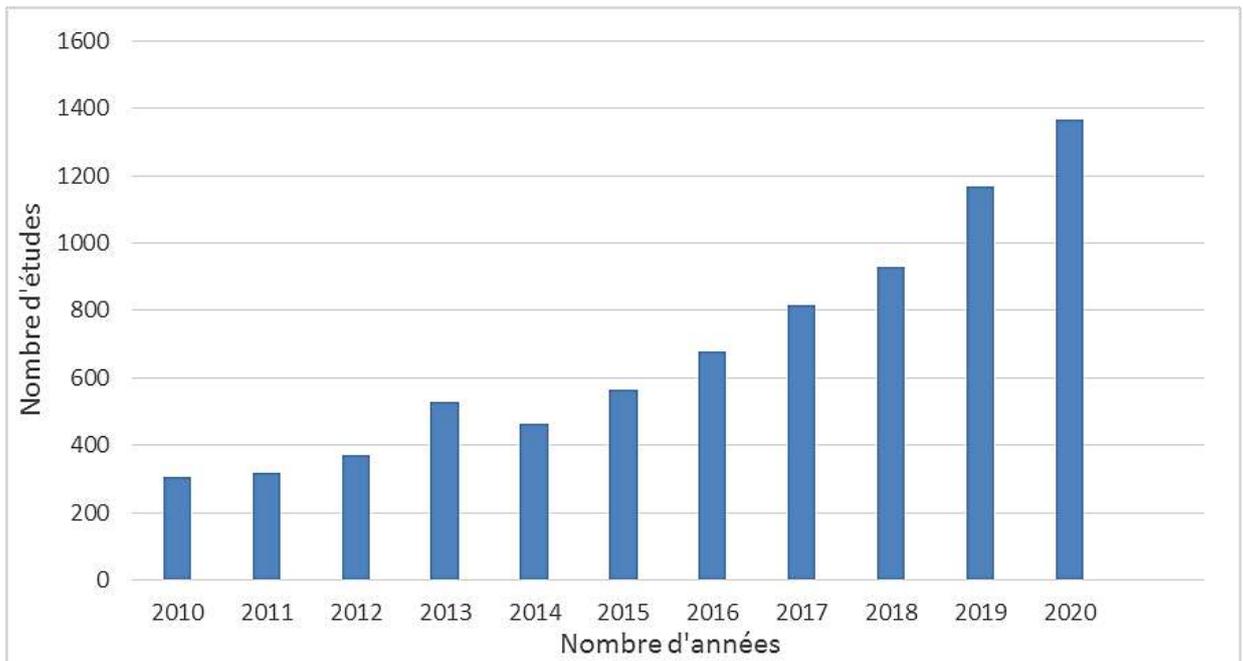


Figure I.7: Évolution du nombre d'articles couches mince de Co_3O_4 dopé sur la base de recherche Science Direct 2010 jusqu'à 2020.

Références

- [1] H. Garad, « L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique : de la structure au magnétisme », Thèse de Doctorat, Université Grenoble (2012).
- [2] Jia Chen, Xifan Wu, Annabella Selloni, « Electronic structure and bonding properties of cobalt Oxide in the spinal structure » (2011).
- [3] N. DJOUDI, « Conception, développement et mise au point d'un procédé hydrométallurgique de récupération du cobalt (II) issu de mines secondaires par précipitation », Thèse de Doctorat, Université Lorraine, (2020).
- [4] F. Fenanir, « Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands base de schiff », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abass de Sétif1, (2009).
- [5] Victor Antonio, Peña O'Shea, Iberio, P. R. Moreira, Alberto Roldán, et Francesc Illas, « Electronic and magnetic structure of bulk cobalt: The α , β , and ε -phases from density functional theory calculations », J. Chem. Phys. 133, 024701 (2010)
- [6] S. Haffas M. Berak, « Caractérisation des couches minces Co_3O_4 : Cu élaborée par la technique spray pneumatique », Mémoire de Master, Univ- Medkhider- Biskra, (2020).
- [7] A.-S. Audion, C. Hocquard, J.-F. Labbé et J.-J. Dupuy, Panorama 2013 du Marché du cobalt.
- [8] W. Heimer, A. Khamouli, « L'effet du taux de dopage par In sur les propriétés des Couches minces d'oxyde de cobalt élaborées par spray pneumatique », Mémoire de Master, Univ- Medkhider- Biskra, (2019).
- [9] N. Kouidri, « Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique », Thèse de Doctorat, Univ- Medkhider- Biskra, (2019)
- [10] M. A. García, F. Jiménez-Villacorta, A. Quesada, J. de la Venta, N. Carmona et al, « Surface magnetism in $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ mixtures », Journal of Applied Physics Volume 107, 043906 (2010)
- [11] Xiang-Lan Xu a, Zhan-Hong Chen, Yi Li a, Wen-Kai Chen a, Jun-Qian Li, « Bulk and surface properties of spinel Co_3O_4 by density functional calculations », Surface Science 603(4) (2009) 653-658

- [12] Bhawana, «Preparation and characterization of Cobalt Oxide thin films, Master of thechnology», Indian institute of technology Roorkee, (2006).
- [13] 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, Université Toulouse (2013).
- [14] A.F.Lima, « Interpretation of the optical absorption spectrum of Co_3O_4 with normal Spinel structure from first principles calculations », Journal of Physics and Chemistry of Solids 75 (2014) 148–152.
- [15] S. Thota, Ashok Kumar, Jitendra Kumar, «Optical, electrical and magnetic properties of Co_3O_4 nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol–gel derived oxalates», Materials Science and Engineering B 164 (2009).
- [16] Abdelhak Lakehal, Benrabah Bedhief, Amar Bouaza, Benhebal Hadj, Abdelkader Ammari, Cherifa Dalache, «Structural, optical and electrical properties of Ni-doped Co_3O_4 prepared via Sol-Gel technique» ,Mat. Res, 21 (3) (2018).
- [17] R. Edla, N. Patel, M. Orlandi, N. Bazzanella, V. Bello, C. Maurizio, G. Mattei, P. Mazzoldi and A. Miotello, «Highly photo-catalytically active hierarchical 3D porous/urchin nanostructured Co_3O_4 coating synthesized by Pulsed Laser Deposition », Appl. Catal. B, Volumes 166–167, (2015), Pages 475-484.
- [18] M. Ghosh, E.V. Sampathkumaran et C.N.R. Rao, « Synthesis and Magnetic Properties of Co_0 Nanoparticles », Chem. Mater, 17, 9, (2005), 2348–2352.
- [19] F. Manteghi, S.H. Kazemi, M. Peyvandipoor and A. Asghari, «Preparation and application of cobalt oxide nanostructures as electrode materials for electrochemical supercapacitors», RSC Adv. 5 (2015) 76458.
- [20] Nagesh Kumar, Yun-Cheng Yu, Yi Hsuan Lu, Tseung Yuen, «Fabrication of carbon nanotube/cobalt oxide nanocomposites via electrophoretic deposition for supercapacitor electrodes», J Mater Sci 51 (2016) 2320–2329.
- [21] Mete Batuhan Durukan, Recep Yuksel, Husnu Emrah Unalan, «Cobalt oxide nanoflakes on single walled carbon nanotube thin films for supercapacitor electrodes», Electrochimica Acta 222 (2016) 1475–1482.
- [22] Dr. S.V. Jagtap, A.S. Tale, S.D. Thakre, «Synthesis by sol gel method and characterization of Co_3O_4 nanoparticles», Int. J. Res. Eng. Appl. Sci. (IJREAS) 7(2017) 1-6.

- [23]. F. Manteghi, S.H. Kazemi, M. Peyvandipoor and A. Asghari, *RSC Adv.* 5 (2015) 76458.
- [24]. D. Barreca, M.C. Yusta, A. Gasparotto, C. Maccato, J. Morales, A. Pozza, C. Sada, L. Sanchez, E. Tondello, *J. Phys. Chem C.*, 114 (2010) 10054.
- [25]. W.L. Yao, J. Yang, J.L. Wang and Y. Nuli, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) 903
- [26]. A.M. Cao, J.S. Hu, H.P. Liang, W.G. Song, L.J. Wan, X.L. He, X.G. Gao and S.H. Xia, *J. Phys. Chem. B.*, 110 (2006) 15858.
- [27] W.Y. Li, L.N. Xu and J. Chen, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 851.
- [28] Dr. S.V. Jagtap, A.S. Tale, S.D. Thakre, «Synthesis by sol gel method and characterization of Co₃O₄ nanoparticles», *Int. J. Res. Eng. Appl. Sci. (IJREAS)* 7(2017) 1-6.
- [29] V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, « Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis», *Applied Surface Science* 252 (2006) 7487–7492.
- [30] A. Louard, A. Rmili, F. Ouachtari, A. Bouaoud, B. Elidrissi, H. Erguig, «Characterization of cobalt oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer», *Journal of Alloys* Vol 509, Issue 37, (2011), Pages 9183-9189.
- [31] Vikas Patil, Pradeep Joshi, Manik Chougule, Shashwati Sen, «Synthesis and Characterization of Co₃O₄ Thin Film», *Soft Nano science Letters*, (2012), 2, 1-7.
- [32] M. Manickam, V. Ponnuswamy, C. Sankar, R. Mariappan, R. Suresh, «Influence of Substrate Temperature on the Properties of Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Nebulizer Spray Pyrolysis (NSP) Technique», *Silicon*, 8(3), (2015), 351–360.
- [33] M. Manickam, V. Ponnuswamy, C. Sankar, R. Suresh, R. Mariappan and J. Chandrasekaran « The Effect of Solution pH on the Properties of Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Nebulizer Spray Pyrolysis Technique», *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec.* 5, No. 3, (2016), 155-161.
- [34] M. Manickam, V. Ponnuswamy, C. Sankar, R. Suresh, «Cobalt Oxide thin films prepared by NSP Technique: Impact of molar concentration on the Structural, Optical, Morphological and Electrical properties Optik», *International Journal for Light and Electron Optics*, 127(13), 5278–5284.
- [35] J. Chen, H. Du, J. Zhang, X. Lei, Y. Wang, S. Sua, Z. Zhang, P. Zhao, «Influence of deposition temperature on crystalline structure and morphologies of Co₃O₄ films prepared by a direct liquid injection chemical vapor deposition», *Surface & Coatings Technology* ,319 (2017), 110–116.

- [36] Indrajeet A. Dhole, Mallikarjun M. Tonape, Udayraj T. Pawar, Shubhangi S. Gavande, Shailesh G. Pawar, and V. B. Patil, «Supercapacitive Performance of Electrodeposited Cobalt Oxide Electrode», *Macromol. Symp*, 387, (2019), 1800212.
- [37]Warda Daranf, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, «Experimental Study of Precursor Concentration the Co₃O₄ Thin Films Used as Solar Absorbers», *Journal IIETA* Vol. 44, No. 2, (2020) ,121-126.
- [38]Q.Zhang,Z.D.Wei,C.Liu,X.Liu,X.Q.Qi,S.G.Chena,W.Ding,Y.Ma,F.Shi,Y.M.Zhou ,«Électrodes d'oxyde de cobalt dopé au cuivre pour la réaction de dégagement d'oxygène préparées par pulvérisation cathodique magnétron» , *International Journal of Hydrogen Energy* Vol 37, Issue 1, (2012), Pages 822-830.
- [39]Jingxuan Zhang, Xuemei Wang, Dongdong Qin, *Zhonghua Xue*, Xiaoquan Lu, «Fabrication of iron-doped cobalt oxide nanocomposite films by électrodeposition and application as electrocatalyst for oxygen reduction reaction», *Applied Surface Science* Vol 320, (2014), Pages 73-82.
- [40]S. Kerli, «Boron-doped cobalt oxide thin films and its electrochemical properties», *Modern Physics Letters B* Vol. 30, No. 27, 1650343 (2016)
- [41]Lakehal Abdelhak, Bouaza Amar, Benrabah Bedhiaf, Dalache Cherifa and Benhebal Hadj Characterization of Mn-Doped Co₃O₄ Thin Films Prepared by Sol Gel-Based Dip-Coating Process *High Temp. Mater. Proc*, 38, (2019), 237–247.
- [42] Ehssan Salah Hassan, Kameran Yasseen Qader, Esraa Hassn Hadi, Sami Salman Chiad, Nadir Fadhil Habubi, Khalid Haneen Abass, «Sensitivity of Nanostructured Mn-Doped Cobalt Oxide Films for Gas Sensor Application», *Nano Biomed. Eng*, Vol12, (2020).
- [43]EsraKus, Ayse Kucukarslan, Barbaros Demirselcuk, Emrah Sarica, Idris Akyuz, Vildan Bilgin, «Ultrasonically sprayed cobalt oxide thin films : Enhancing of some physical properties by nickel doping», *Matériaux De Lettres* Vol 297, (2021), 129962.
- [44]Deepa Rani, Sakshi Joshi, Leela S, « Studies on structural and optical properties of Cobalt doped ZnO thin films prepared by Sol-gel spin coating technique », *J .Materials Today Proceedings*Vol43, (2021), Pages 3166-3168.

CHAPITRE II

LES MÉTHODES DE DÉPOSITION ET D'ANALYSE DES COUCHES MINCES

II. Introduction

Dans ce chapitre, présenterons des définitions sur les couches minces et leurs applications, ensuite on citera quelques méthodes des dépôts physiques et chimiques, les mécanismes de formation d'une couche mince, enfin le procédé spray pyrolyse et leurs avantages.

II.1. Couches minces

II.1.1. Définition

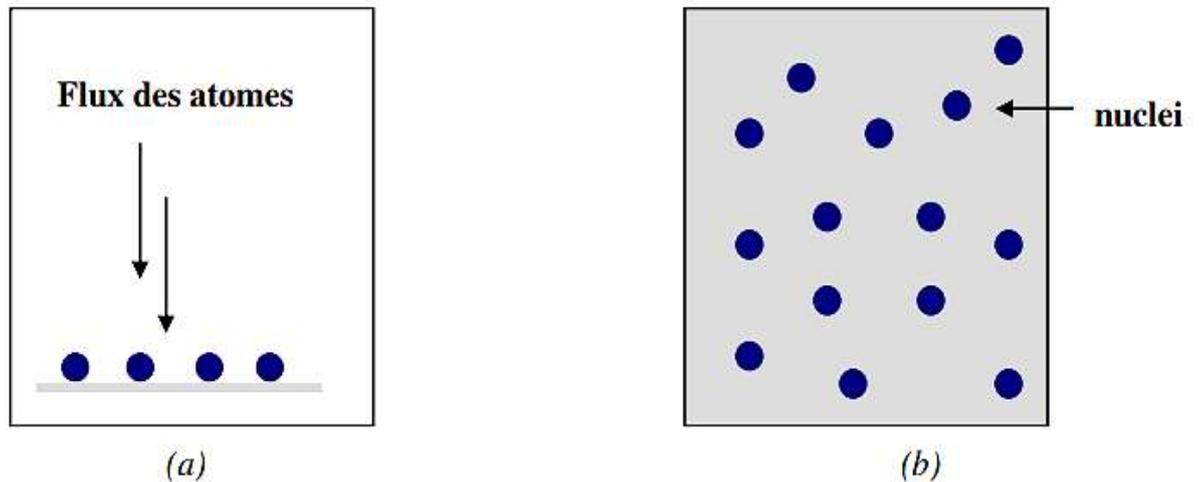
Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnel) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement 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.1.2. Mécanismes de formation et la croissance des couches minces

II.1.2.1. Nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ces "clusters" appelés également nucléé, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à

croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la (figure II-1) [3].



(a) : l'arrivée des atomes sur un substrat

(b) : la morphologie du substrat

Figure II.8: Schéma de la nucléation des couches minces [3].

II.1.2.2. Coalescence

Les nucléis croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nucléis aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion Thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des Substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La (figure II.2) représente la phase de la coalescence [3].

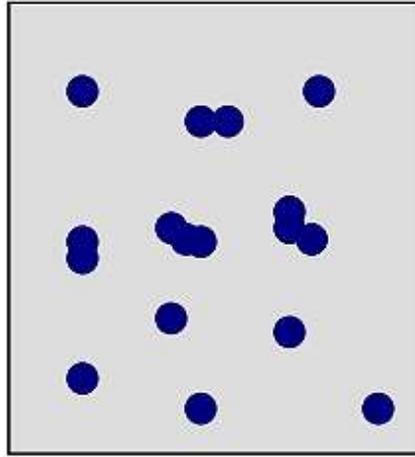


Figure II.2 : Schéma qui représente la coalescence [3].

II.1.2.3. Croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication de la couche mince est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous[4].

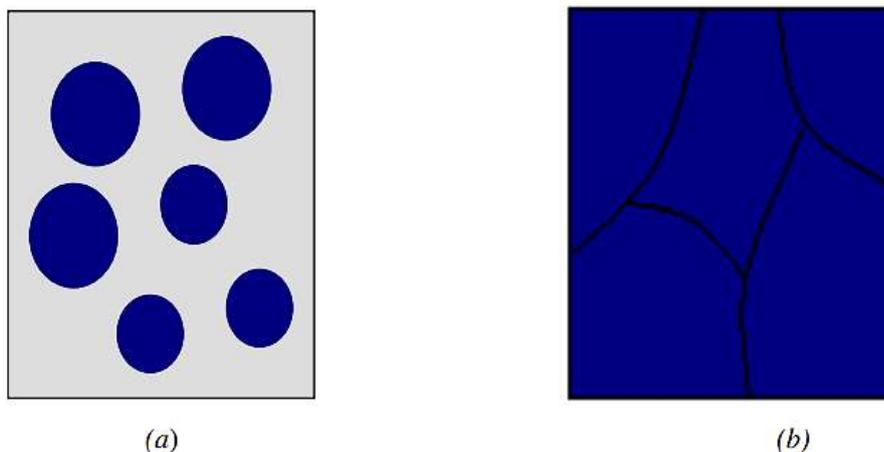


Figure II.3 : La croissance des couches minces [3].

II.1.3.1. Modes de croissance

➤ **Croissance bidimensionnelle (2D) (appelée modèle de Frank-van der Merwe)**

Ce mode de croissance est favorisé lorsque l'interaction atome-substrat est très élevée. Les atomes qui arrivent sur la surface du substrat s'agglomèrent entre eux et forment une couche recouvrant toute la surface : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche. Alors, nous pouvons considérer la croissance comme un empilement des couches atomiques croît les unes après les autres (Figure II.4) [5].

➤ **Croissance tri-dimensionnelle (3D) (appelée modèle de Volmer-Weber)**

Ce mode de croissance est favorisé lorsque l'interaction entre les atomes formant la couche déposée est plus forte qu'avec ceux du substrat. Cette fois, de petits germes forment des nucléons à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui entrent ensuite coalescence pour donner une couche mince continue en (3D) (Figure II-4) [5].

➤ **Croissance de Stranski-Krastanov**

C'est une croissance qui débute comme celle de croissance bidimensionnelle, mais après quelques couches atomiques, l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement et la croissance devient tridimensionnelle (Figure II-4) [5].

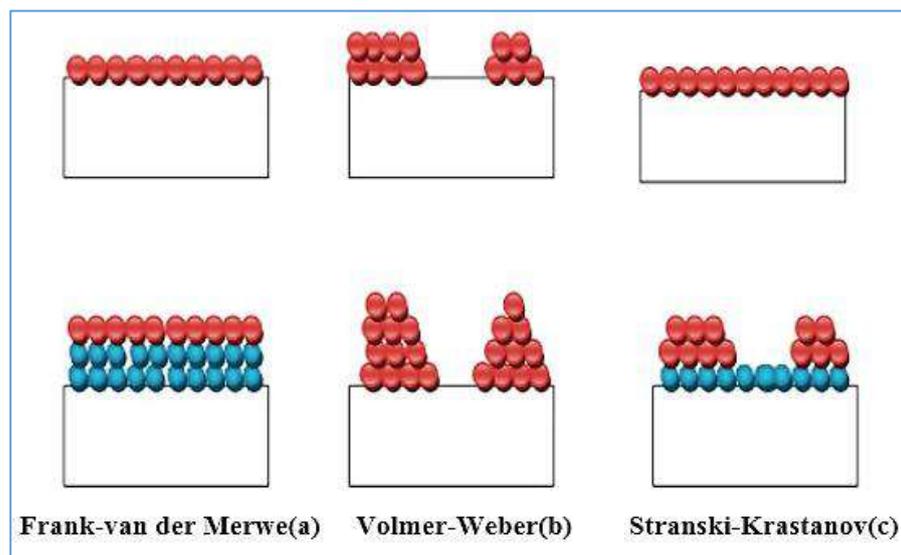


Figure II-4 : modes de croissance de couches minces [6].

II.1.4. Applications des couches minces

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de coeur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...). Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...). De plus, l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physicochimiques de surface requises. Au cours du vingtième siècle, les applications les plus pointues se sont diversifiées dans le domaine suivant [7] :

- Microélectronique : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en oeuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- Optique : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...).
- Mécanique : revêtements tribologiques (lubrification sèche ; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion ; barrières de diffusion).
- Chimie : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- Thermique : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- Magnétique : stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs.

II.2. Méthodes de déposition des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape importante car les propriétés physiques du matériau ainsi produit en dépendent fortement. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories : méthodes physiques et méthodes chimiques. Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme suivant (Figure15) :

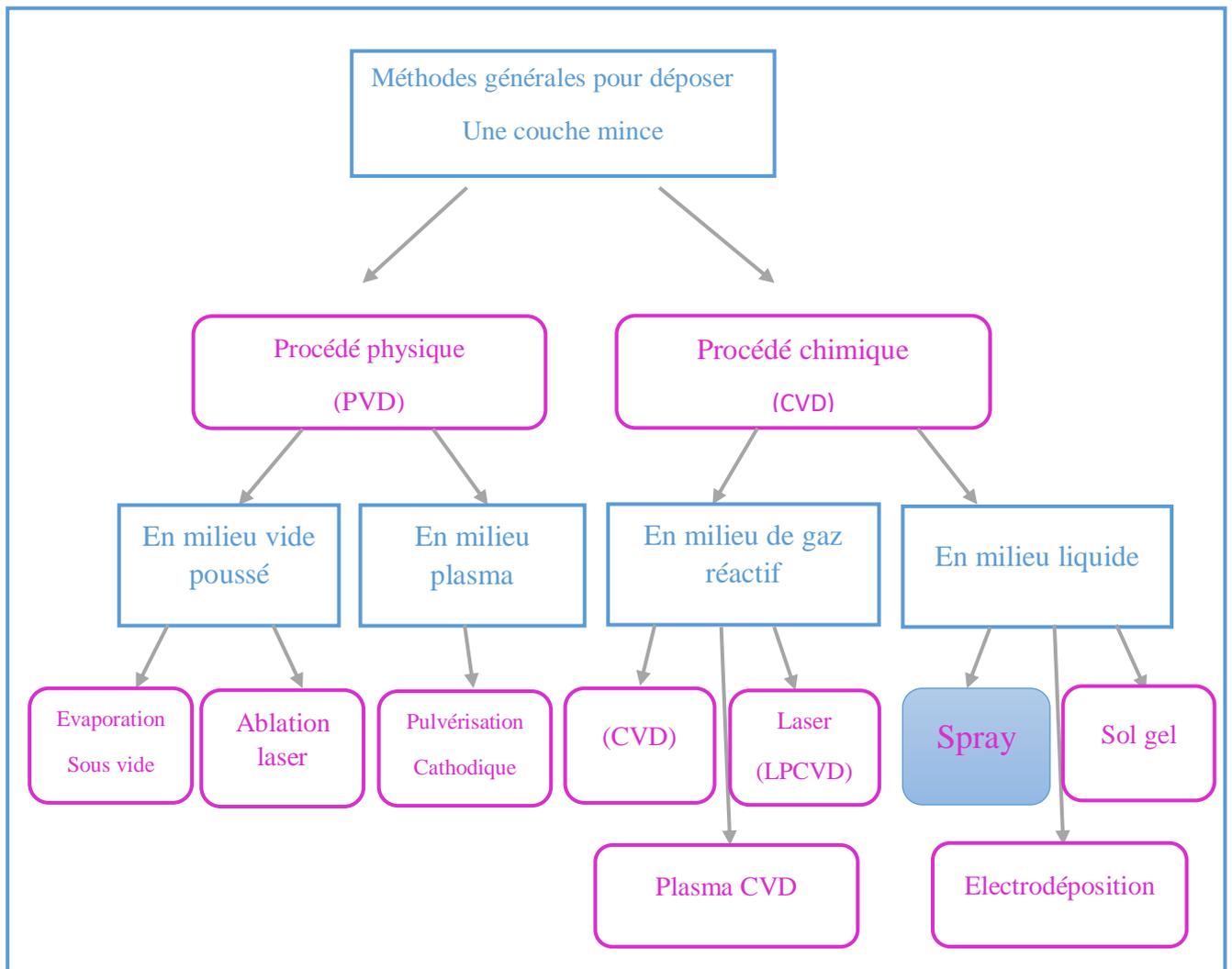


Figure II. 5 : Techniques et procédés de dépôt de couches minces [8].

II .2.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

II.2.1.1. Ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser, (figure 16) puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

La longueur d'onde du laser doit d'être compatible avec la bande d'absorption du matériau évaporer [9].

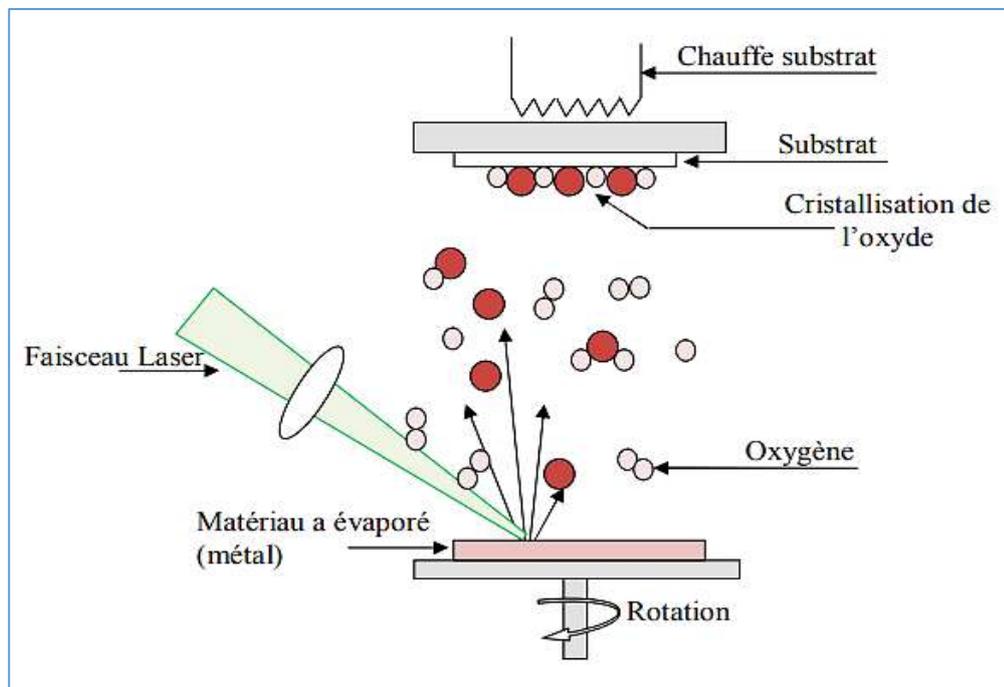


Figure II.6 : Présentation schématique de l'ablation laser [10].

II.2.1.2. 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 les matériaux 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.

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites [1].

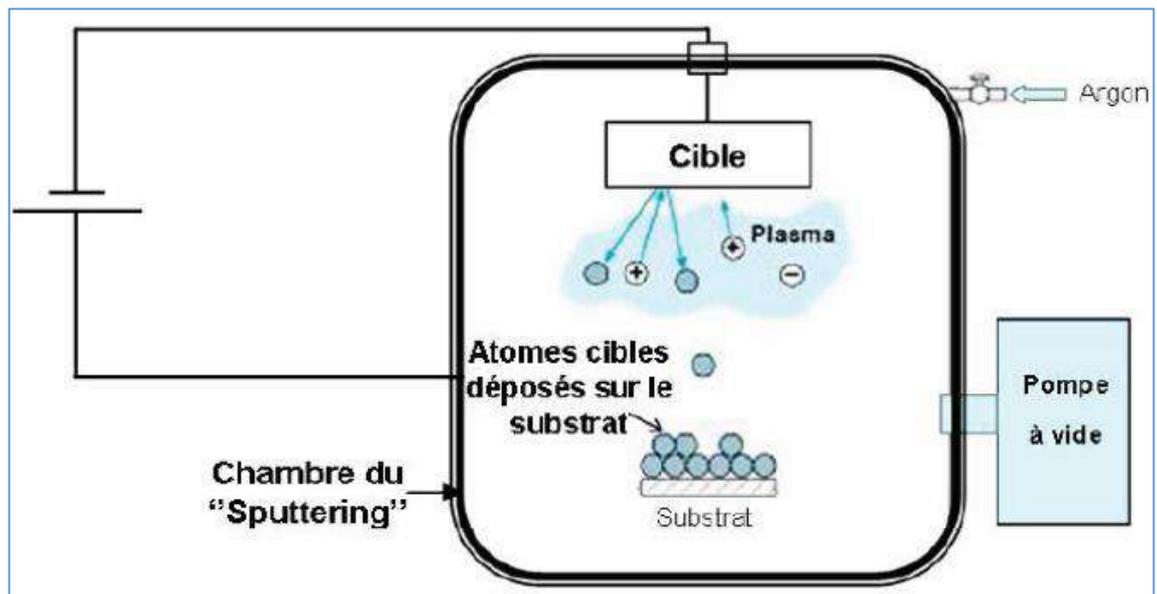


Figure II. 7 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [16].

II.2.1.3. Dépôt par évaporation

L'évaporation est une technique d'obtention des couches minces sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure II.8). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. 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 bombardement électronique et par laser [11].

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. L'évaporation est effectuée sous un vide

poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse qui dépend aussi de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat et du coefficient de collages des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [12].

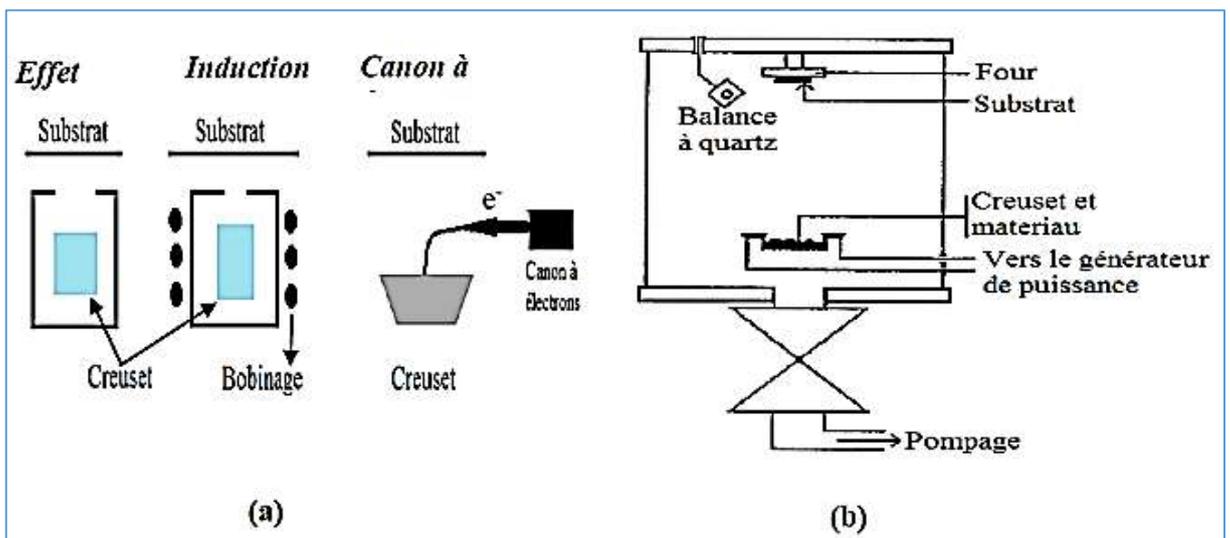


Figure II.8 : Méthodes d'évaporation(a), (b) Bâti de dépôt par évaporation thermique [13].

II.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Une ou plusieurs réactions chimiques est provoquée pour donner un produit solide. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un apport énergétique pour favoriser ces réactions.

Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique [14].

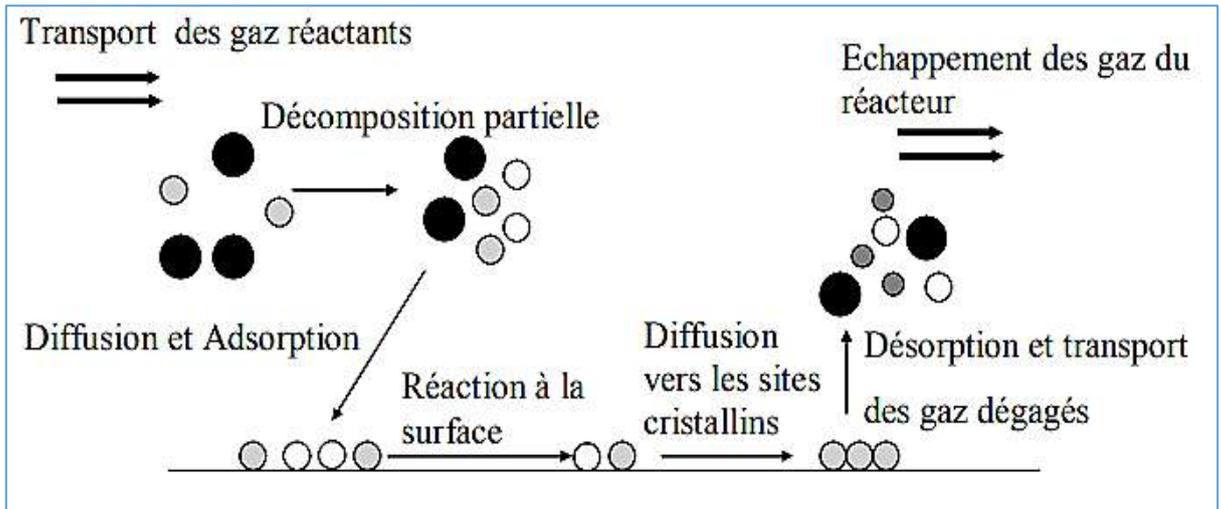


Figure II.9 : Représentation schématique des processus de la CVD [15].

Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- **LPCVD** (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmosphérique Pressure CVD) suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique.
- **MOCVD** (MO de Métal-Organic precursor) caractérise l'utilisation de composés Organométalliques et plus généralement métal organiques comme précurseurs.
- **PECVD** (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement : PlasmaEnhanced (ou Assisted) CVD, Magnétron Plasma CVD, Remote- Plasma-Enhanced CVD, Laser-Enhanced CVD.
- **ALCVD** (Atomique Layer CVD) désigne la technique qui consiste à faire croître la Couche mince par couches monoatomiques successives [10].

II.2.2.1. Méthode d'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique, ces nano agrégats sont obtenus à la suite de l'électrodéposition de métaux suivant des modèles et techniques bien adaptés, cette méthode consiste à incorporer de fines particules solide de nature diverse dans un matrice métallique à électro-déposer. Le dépôt est réalisé sur un substrat (cathode) conducteur à partir d'un bain d'électrolyse contenant les éléments constituant le dépôt sous formes de sels. Le principe de formation du dépôt est que les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la

surface cathodique, lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe peut alors croître et le cristal se développe suivant des directions privilégiées [16].

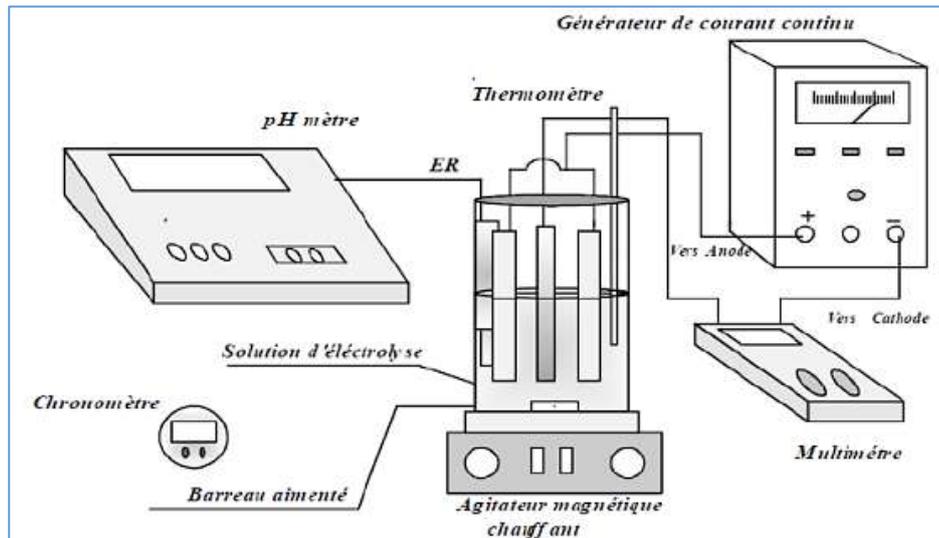


Figure II.10 : Schéma de méthode électrodéposition [17].

II.2.2.2. Sol gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes [18] :

- Le " spin-coating " ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.
- Le " dip-coating " ou trempé est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.
- Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

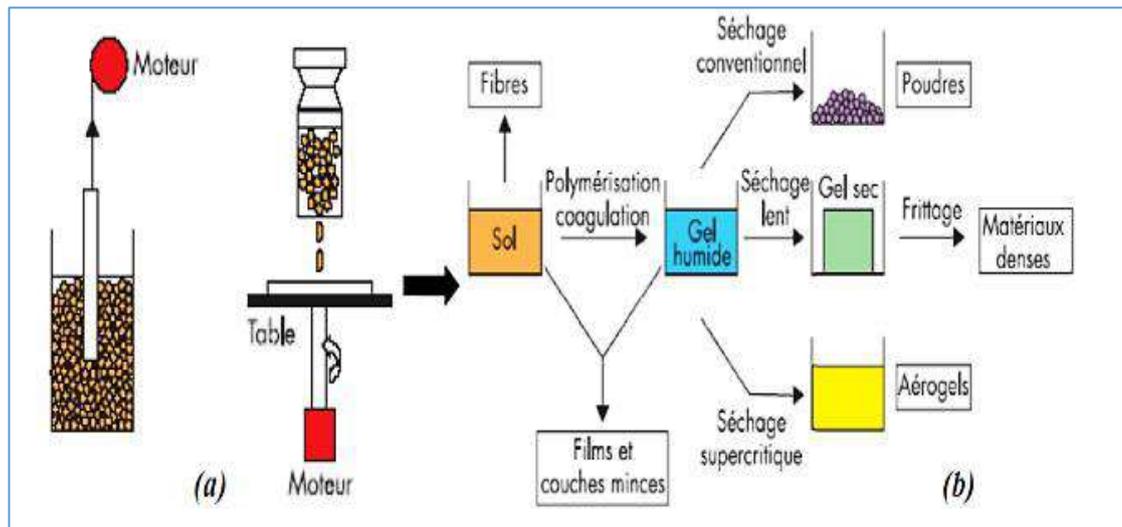


Figure II. 11 : Dip-coating et Spin-coating(a), et xérogel : séchage classique (évaporation Normale) (b) [13].

II.2.2.3. Dépôts par spray pyrolyse

"Spray" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation. Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. Le procédé " spray pyrolyse "est une méthode bien adaptée [19]. Une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Même des couches minces multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique. L'équipement typique du spray se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray. Le dépôt de couches minces par le technique spray se traduit par la pulvérisation d'une Solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface [20].La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [19].

II.2.2.3.1.Principe général du spray

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

vide, environ, de 50 Torr. La description de la formation des couches minces par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit [21] :

- **Processus I** : formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- **Processus II** : le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la Couche du matériau désiré [22]. Nucléation et croissance de couches minces sur le substrat ont lieu. Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse [20].
- **Processus III** : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le préclat croissence des noyaux qui a accompagné la production de la couche mince continue. [16].

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

- Technique d'un **spray pneumatique** : dans ce cas, c'est l'effet de la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelettes.
- Technique d'un **spray ultrasonique** : dans ce cas, l'atomisation du liquide est produite par des ondes ultrasoniques [21].

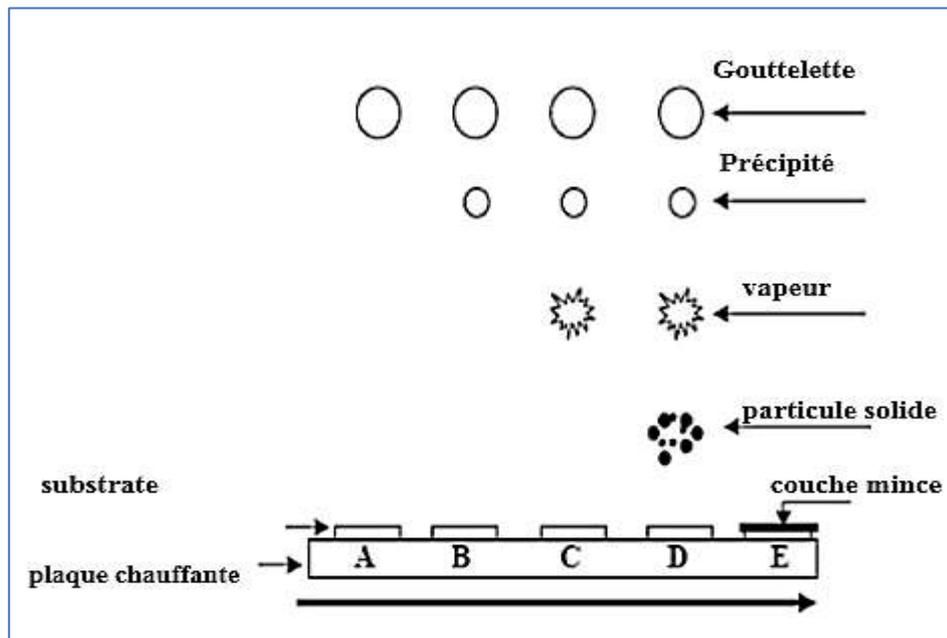


Figure II.12 : Mécanisme de formation de couches minces par la méthode de pyrolyse Par pulvérisation [22].

II.2.2.3.2. Avantage de technique spray pyrolyse

Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages [16] :

- ✓ Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✓ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- ✓ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- ✓ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ✓ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.
- ✓ La rapidité et la simplicité de mise en oeuvre.
- ✓ Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir [19].
- ✓ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage [19].
- ✓ Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité [19].
- ✓ C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable [19].
- ✓ On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats [19].

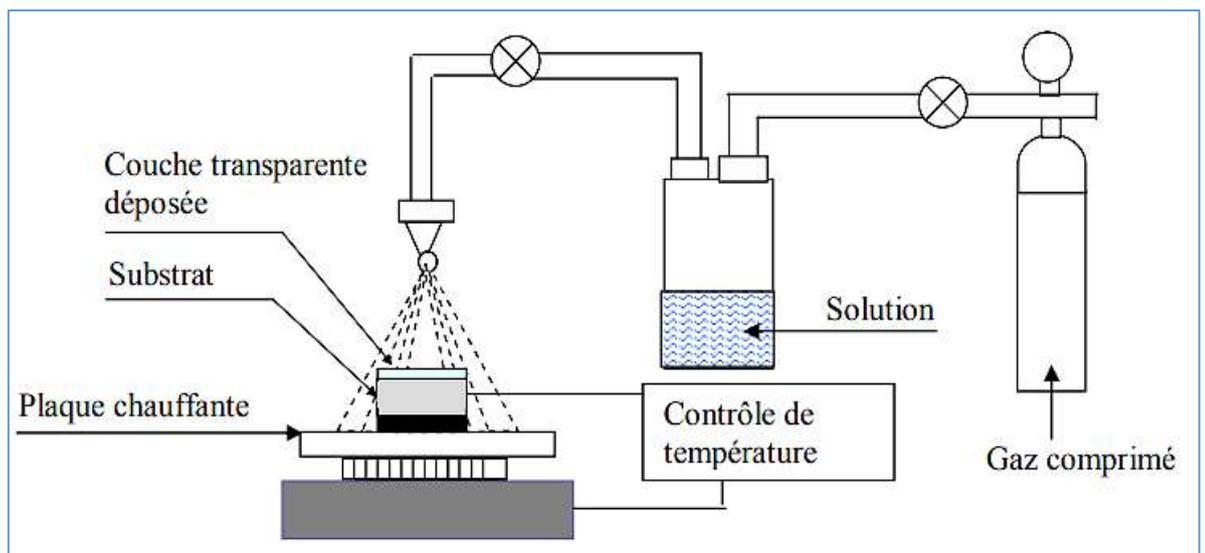


Figure II.13 : Schéma du dispositif spray [10].

II.2.2.4. Procédure de dépôt par spray pyrolyse

II.2.2.4.1. Solutions de départ (source)

La composition de la solution de départ est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux chimiques, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs.

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des gouttes fluides éjectées.

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le Substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité de couches résultantes [11].

II.2.2.4.2. Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs. Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air sous pression est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation [11].

II.2.2.4.3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de couches fortement adhérents [23].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et activent la croissance de la couche [11].

II.3. Techniques de caractérisations des couches minces

La caractérisation des couches minces s'appuie sur des méthodes fortes variées dans ce :

- La Microscopie Electronique à Balayage(MEB).
- La diffraction de rayons X (DRX).
- La spectrophotométrie UV-Visible.
- La technique des quatre pointes.

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La technique de caractérisation morphologique à l'aide de la microscopie électronique à balayage est utilisée dans beaucoup de laboratoires dans des variétés de recherches car elle nous fournit des idées importantes et claires sur la morphologie des couches étudiées plus d'autres informations que nous pouvons les tirer à l'aide de cette méthode.

II.3.1.1.Principe

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar) ; les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques $1\mu\text{m}$ (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple. Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou Low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (ech. biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide équipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale. Le microscope à balayage utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point.

La surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de Particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles [24].

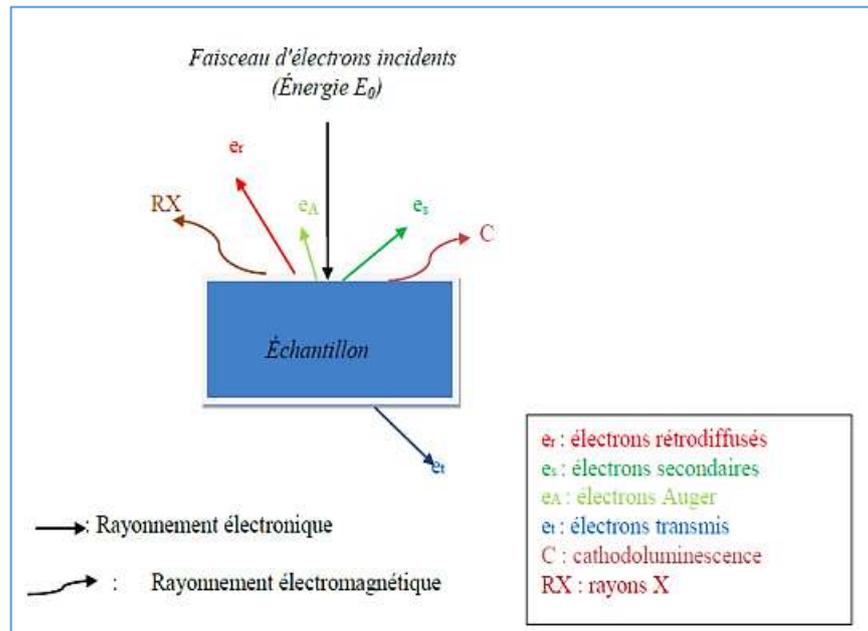


Figure II.14 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la Surface d'un échantillon [24].

II.3.2. Diffraction de rayon X

La diffraction de rayons X est une méthode non destructive, qui est utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Les rayons X, qui ont des longueurs d'onde inférieures à 1 nm, permettent d'observer ces phénomènes de diffraction par les cristaux. La méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation θ du faisceau. Ceci est illustré sur la (Figure II-15) [21].

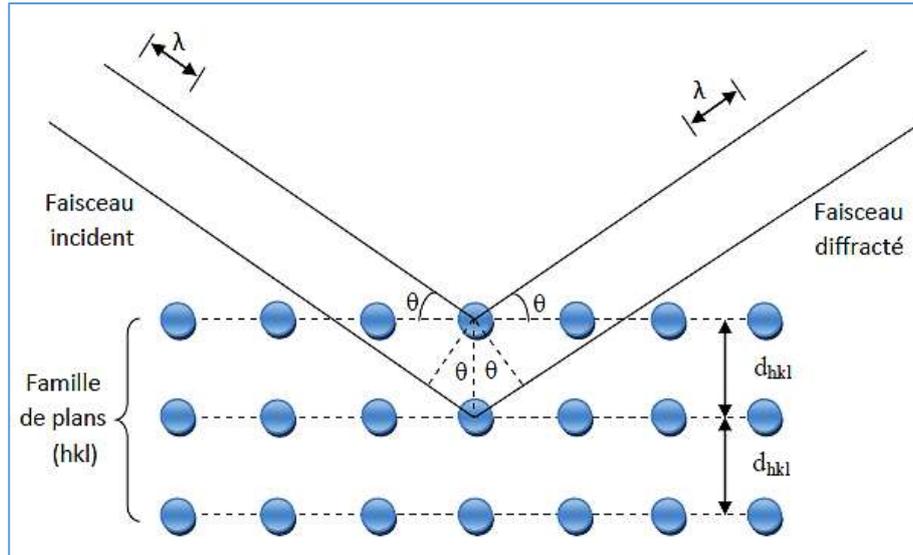


Figure II.15 : Schéma de diffraction de Bragg [25].

Sur la (Figure II-15), on voit une famille de plans réticulaires (hkl) séparés par l'équidistance d_{hkl} . Exposés à un faisceau monochromatique de rayons X, ces plans agiront comme des surfaces réfléchissantes. On aura interférence constructive si la différence de chemin (marche) optique des rayons réfléchis provenant des différents plans, est un multiple entier de la longueur d'onde λ de rayons X. Pour λ fixe, cette condition est liée à l'espacement d_{hkl} et l'angle de diffraction θ selon l'équation [25] :

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

d (hkl) : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

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

n : Ordre de la réflexion (nombre entier).

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

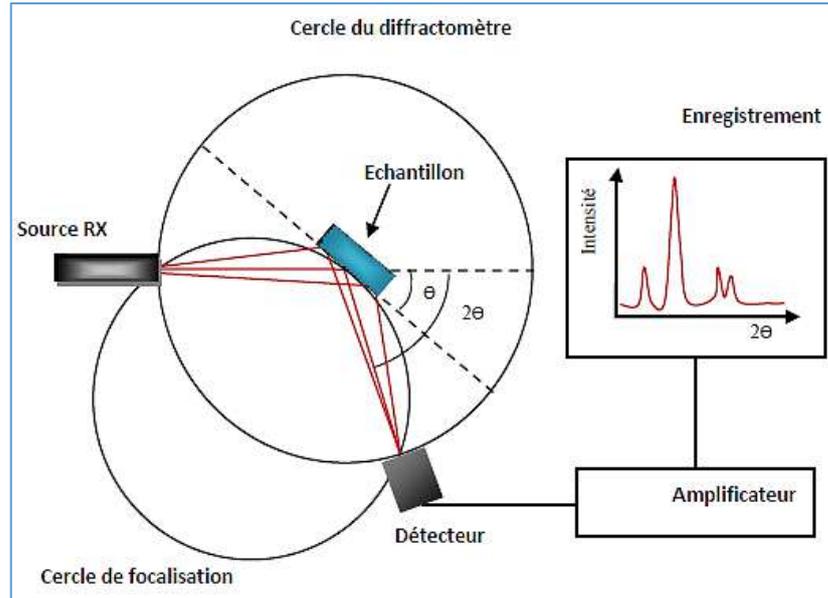


Figure II.16 : Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano [25].

La figure II-16 offre une représentation schématisée d'un diffractomètre à poudre avec un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano, appareil servant à mesurer les angles auxquels la diffraction se produit dans le cas des échantillons pulvérisés. Un échantillon en forme de plaque unie repose sur un point d'appui de façon à pouvoir tourner sur son axe qui est perpendiculaire au plan de la page. Un faisceau de rayons X monochromatiques est projeté à partir de la source RX, puis l'intensité des faisceaux diffractés est mesurée à l'aide d'un détecteur. L'échantillon, la source de rayons X et le détecteur sont tous coplanaires.

Le détecteur est monté sur un chariot mobile qui peut aussi tourner sur l'axe perpendiculaire au plan de la page et sa position angulaire correspondant à (2θ) . Le chariot et l'échantillon sont mécaniquement couplés de telle sorte qu'une rotation de (θ) de l'échantillon s'accompagne d'une rotation de (2θ) du détecteur, ce qui garantit que les angles d'incidence et de réflexion demeurent égaux entre eux. Pendant que le détecteur se déplace à vitesse angulaire constante, un appareil enregistreur (PC) trace la courbe de l'intensité du faisceau diffracté (telle qu'elle est mesurée par le détecteur) en fonction de (2θ) [25].

II.3.3. Caractérisations optiques

II.3.3.1. Spectroscopie UV-Visible

Les techniques spectroscopiques qui reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible, utilisent des longueurs d'onde comprise entre 300 nm et 2500 nm. Cette partie du spectre solaire a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, c'est pourquoi elle a été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes. Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer- Lambert [26].

$$T = T_0 \cdot e^{(-ad)} \tag{II-2}$$

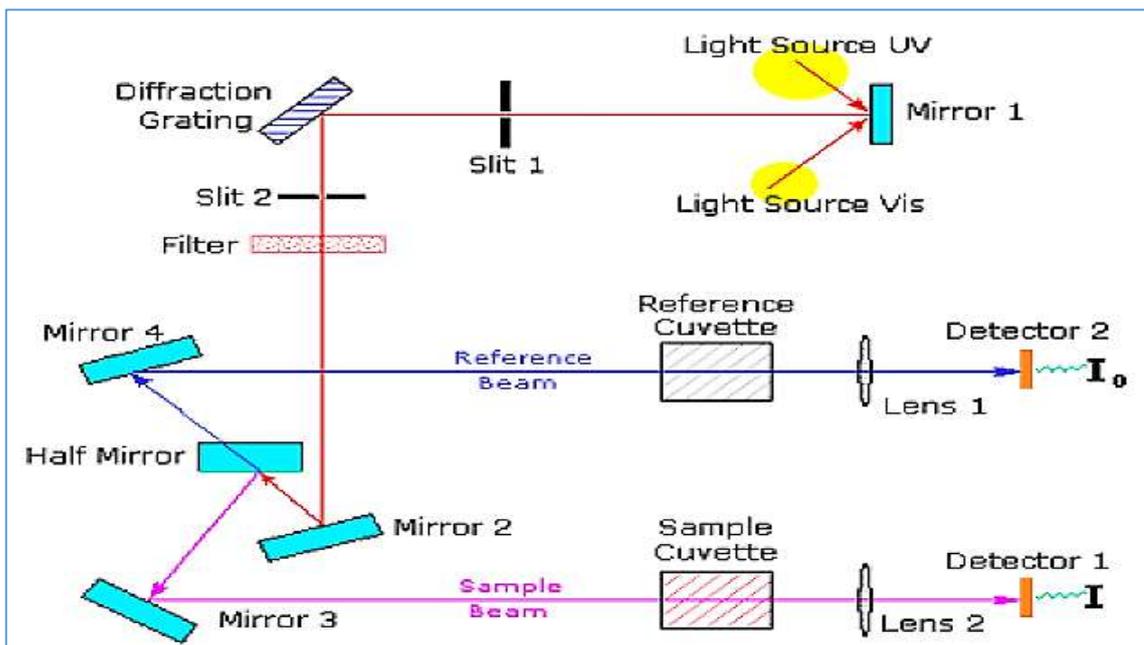


Figure II.17 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [27].

Le type de spectre obtenu représente l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente. A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue [7].

Si on exprime la transmittance T, en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{II-3}) \quad \text{et} \quad K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II-4})$$

Où d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

II.3.3.2. Méthode de détermination des coefficients d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, si on connaît l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance. La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis et l'épaisseur de la couche "d" avec le coefficient d'absorption [28] :

$$T = (I / I_0) * 100 \quad (\text{II-5})$$

$$(I/I_0) = (1/T)e^{(-\alpha d)} \quad (\text{II-6})$$

Où :

I₀ : 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 :

$$\alpha(\text{cm})^{-1} = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{II-7})$$

Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces air/couche, air/substrat et couche/substrat [29]. 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.3.3.3. Mesures des propriétés optiques

II.3.3.3.1. Estimation de la valeur de la bande interdite

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. L'absorption fondamentale correspond à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et ce seuil brutal de l'absorption peut être utilisé pour déterminer la valeur de la bande interdite (gap).

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, pour un grand nombre de semi-conducteurs, nous pouvons déterminer l'énergie de gap optique à partir de la relation de Bardeen, qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie de la lumière incidente $h\nu$ par [30] :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II-8})$$

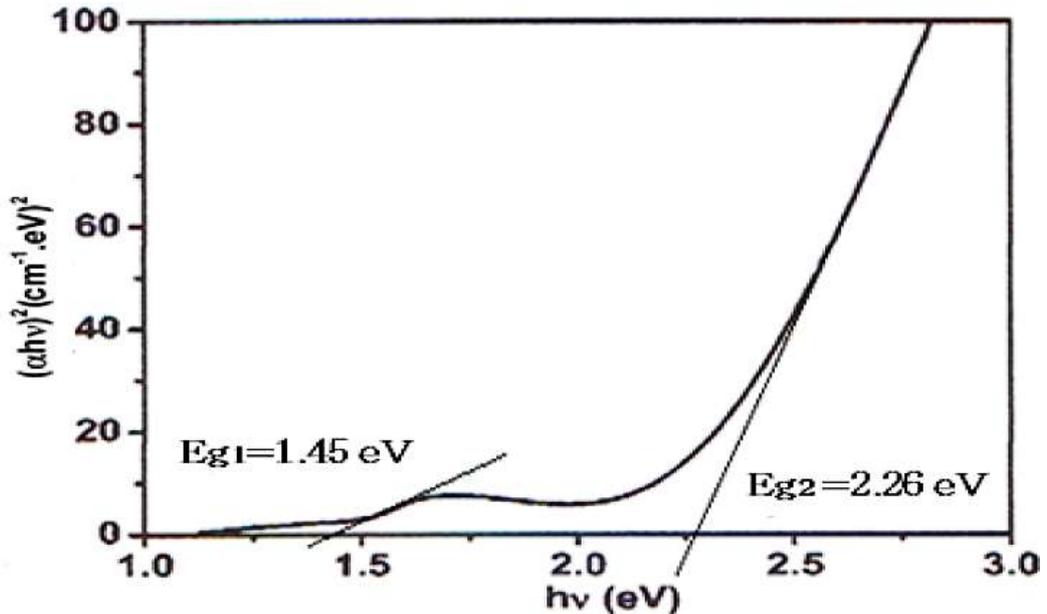


Figure II.18 : Valeurs de gap de Co_3O_4 sous forme de couche obtenues par les intersections des extrapolations linéaires de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des abscisses ($h\nu$) [31].

II.3.3.3.2. Estimation de la valeur d'énergie d'Urbach

Le spray pneumatique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes qui arrivent sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons Co-O. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par E_v et E_c du réseau cristallin seront étendus. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence (B_v) et de conduction (B_c). Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (Figure II-19). Par ailleurs, la largeur de queue appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre [26]

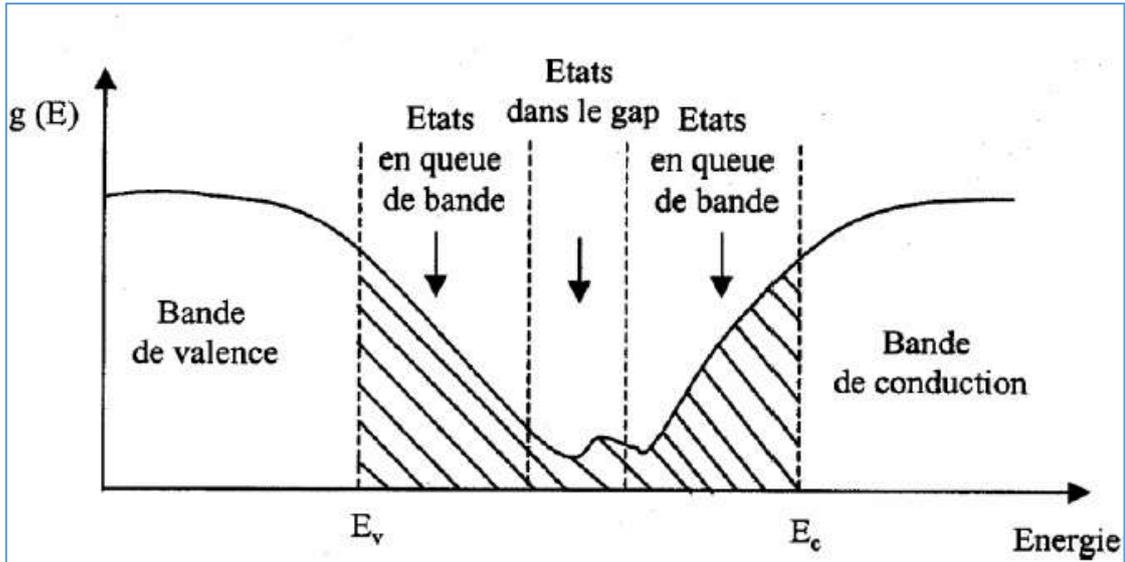


Figure II.19 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [26].

II.3.4.Méthode des quatre points

C'est une méthode simple et rapide qui mesure la résistivité des couches minces. Elle est basée sur l'utilisation de quatre points (sondes) équidistantes en contact direct avec la surface de l'échantillon, placées soit linéairement, soit sous forme d'un carré. Le principe de la mesure est simple, il suffit d'injecter un courant (I) aux deux points extrêmes et de mesurer la tension (V) au niveau des deux points internes [32].

Cette méthode permet de déterminer le rapport $\frac{|\Delta V|}{I}$ qui est relié à la résistivité du matériau par la relation suivante [10] :

$$\rho = 2\pi S \frac{|\Delta V|}{I} \quad (II-9)$$

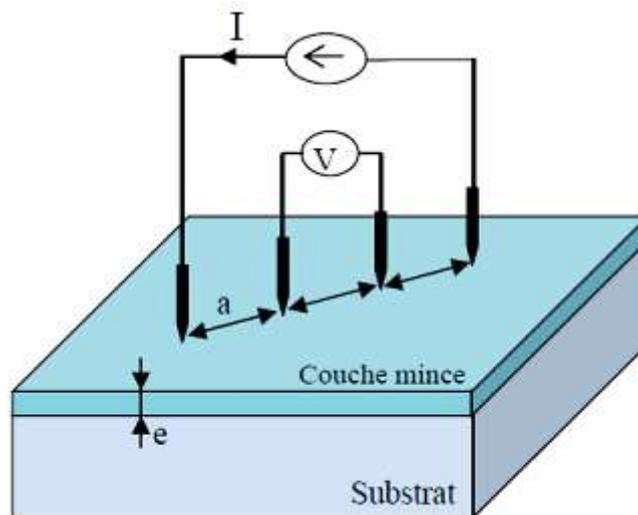


Figure II.20 : Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre points [17]

Références

- [1] A.Hafdallah, « Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par Spray Ultrasonique », mémoire de magister, université mentouri-costantine, (2007).
- [2] S .Benramache, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider –Biskra, (2012).
- [3]O. Daranfed, «Elaboration et caractérisation des couches Minces de Sulfure de Zinc préparées par spray Ultrasonique», mémoire de magister, Université mentouri Constantine,
- [4] F.Bourfaa, «Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc», mémoire de magister, Université mentouri Constantine, (2012)
- [5]Shim ES, Kang HS, Kang JS, Kim JH, Lee SY, Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited on sapphire substrate using PLD, Applied Surface Science, Vol.186, No.1-4, 474-476, 2002
- [5] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanooptiques et structures hybrides – Brasov (2003)
- [6] A.Douayar, « Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme) », Thèse de Doctorat, Université Mohamed V Rabat
- [7] S. Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de magister, Université mentouri Constantine, (2009).
- [8]H.Mokhtari, «Etude des propriétés physiques des oxydes nanomatériaux pour des applications en photovoltaïques et optoélectroniques», Thèse de doctorat, université Mohamed-Boudiaf Oran, (2018).
- [9] D.Guitoume, « Elaboration et étude des couches minces photo catalytiques à base de TiO₂-Fe₂O₃», mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, (2008).
- [10] T. GOUDJIL, «Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque», mémoire de magister, Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [11] F. Ynieb, «Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)», mémoire de magister, Université mentouri Constantine, (2010).

- [12] A. Zairi, «Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques», Thèse de Doctorat, ParisTech, (2013)
- [13] K. Kamli « Etude et élaboration des composés binaires et ternaires destinés à des Applications photovoltaïques », Thèse de doctorat, université badjimokhtar-annaba, (2017).
- [14] Revue des Energies Renouvelables Vol 18 N°4 (2015) 713 – 719
- [15] H. Tahi, «Etude et réalisation d'un bâti de recuit pour les couches minces semi-conductrices transparentes (TCO) », mémoire de magister, Université Mouloud MAMMERRI, Tizi-Ouzou, (2005).
- [16] B.Kharroubi, « Effet du dopage par le manganèse et le cobalt, sur les propriétés structurales et optiques des couches minces nanostructurées de ZnO préparées par spray pyrolyse ultrasonique », Thèse de Doctorat, Univ- Mohamed Boudiaf, (2014).
- [17] G.Godillot, « Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs», Thèse de Doctorat, Univ-Bordeaux 1, (2012).
- [18] A. Taabouche, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», mémoire de magister, Université mentouri Constantine, (2010).
- [19] T. Abdelaziz, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Mémoire de Magistère, Université de Biskra, (2013).
- [20] K. Kamli, « Elaboration et caractérisations physico-chimiques des couches minces de Sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain » Mémoire de Magister, université Mohamed khider-biskra, (2013).
- [21] N. Kouidri, « Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique », Thèse de Doctorat, université Mohamed khider-biskra, (2019)
- [22] M. A. Mahadik, Degradation of organic impurities in water using nanocrystalline ferric oxide semiconductor thin films, PhD thesis, Shivaji University, (2014).

- [23] F-Josef Haug, «High efficiency thin-film passivated silicon solar cells and modules THiFiC: Thin film on crystalline Si», Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001)
- [24] 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, (2012).
- [25] S. Makhoulfi, «Elaboration et propriétés physicochimiques des oxydes $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ », thèse de Doctorat, université Mohamed khider-biskra, (2016).
- [26] H. Benamra, « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique », Mémoire de magister. Université Biskra. (2013).
- [27] 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).
- [28] M. Attallah, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Costantine, (2010).
- [29] 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).
- [30] M. MAACHE, «Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel», Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2014).
- [31] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang, Chemical Control of Super paramagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Spinel Ferrite Nanoparticles through Atomic Level Magnetic Couplings, Journal of the American Chemical Society, vol. 122, pp.6263-6267, 2000.
- [32] A. Saad, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes Complexes pour applications photonique », thèse de Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).

CHAPITRE III

RÉSULTATS

ET

DISCUSSIONS

III.1. Introduction

L'élaboration d'un matériau de bonne qualité et la maîtrise de ses propriétés structurales, optiques et électriques est un défi de grande envergure. Une bonne maîtrise des procédés expérimentaux permet de modifier les propriétés physiques du matériau en fonction du besoin imposé par le type d'application [1].

Dans ce chapitre nous présenterons les étapes nécessaires pour l'élaboration (préparation des différentes solutions, des substrats, dépositions des couches minces,). Ainsi que les résultats détaillés obtenus par la caractérisation optique de nos couches minces d'oxyde de cobalt.

III.2. Procédure expérimentale

Les travaux expérimentaux ont été menés au Laboratoire de Physique des Rayonnements et de la Surface des Plasmas (LRPPS) de l'Université de Kasdi Merbah, Ouargla, afin de préparer des couches d'oxyde de cobalt pur par la technique du spray pyrolyse.

III.2.1 Montages expérimentaux utilisés

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire d'électrodéposition de l'université de, Ouargla un banc de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique « spray pyrolyse ». Ce dernier est constitué à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point dans un premier temps est montré sur la figure (III.1) :

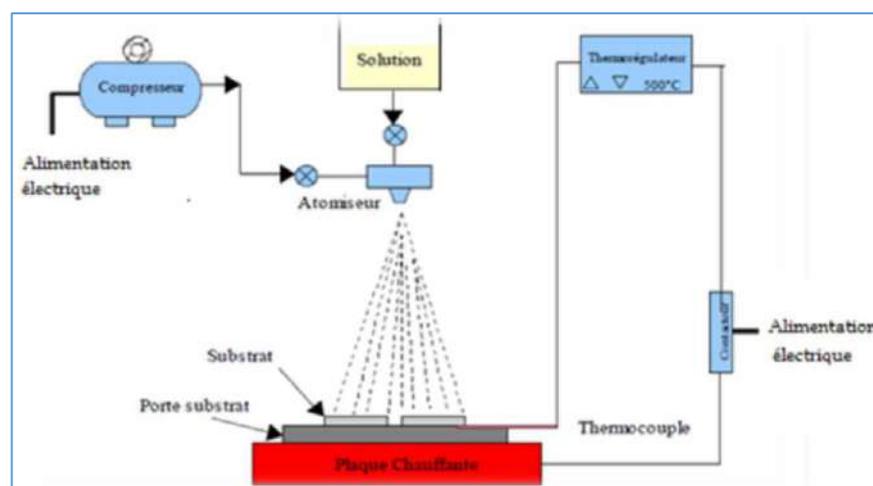


Figure III.1. Montage expérimental du système de spray pyrolyse [1].

III.2.2. Eléments du montage

III.2.2.1. principaux éléments du montage sont [1].

- ✓ **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- ✓ **Une enceinte** étanche et calorifugée qui constitue le porte solution. Elle est formée d'un cylindre (d'une capacité de 100 ml) ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat pour éviter l'augmentation de la pression interne, ce qui risque d'empêcher la volatilisation des gouttelettes, un petit trou fermé par une vis, joue le rôle d'une valve.
- ✓ **Un atomiseur** ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- ✓ **Un chronomètre** ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.
- ✓ **Une porte substrat** qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide d'un thermostat et un thermocouple. Dans d'autres systèmes ; les substrats sont placés sur un bain liquide d'étain dont la température est commandée électroniquement [90].
- ✓ **Les autres éléments sont** : matériels (équipement) de contrôle et de mesures, obturateur, transformateur (12V), contacteur et un circuit électrique pour l'alimentation du système.

III.2.3. Produits chimiques utilisés dans la préparation de la solution d'oxyde de cobalt

Tableau (III .1) : indique les produits chimiques utilisés pour préparer la solution d'oxyde de cobalt.

	<p>1. Cobalt Chloride Hexahydrate Formule moléculaire : $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Masse molaire : 237.93g/mol</p> <p>Densité : 1,920 g/cm³</p> <p>Point de fusion : 56 C°</p>
	<p>2. Méthanol Formule moléculaire : CH_3OH</p> <p>Masse molaire : 32.04g/mol</p> <p>Densité : 0.792g/cm³</p> <p>Point de fusion : -97.6 °C</p>
	<p>✓ Acetic acid Formule moléculaire : CH_3COOH</p> <p>Masse molaire : 60.05g/mol</p> <p>Densité : 1.05g/cm³</p> <p>Point de fusion : .16.6 °</p>

III.3. Préparation des substrats

Un agent important dans la formation de la zone d'interface pendant le dépôt est la présence des contaminants de surface qui empêchent les réactions chimiques et ou la diffusion des atomes. Dans tous les cas, le non propreté des substrats entraîne la formation de trous et de porosité dans les couches déposées. Donc la bonne préparation des substrats est une condition essentielle pour l'obtention des couches homogènes [1].

III.4. Choix du substrat de dépôt

III.4.1. Le choix des substrats est dicté par

- ✓ L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- ✓ La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits.
- ✓ Les propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde, il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués.

Pour l'étude menée dans le cadre de ce mémoire, on a utilisé : substrats en verre (solide glass), le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le l'oxyde de cobalt ($\alpha_{\text{verre}}=8,5.10^{-6}\text{k}^{-1}$), de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films le visible[2].

III.4.2. Nettoyage des substrats

Les substrats utilisés sont des lames de verre de dimension $7.5*2.5*1\text{mm}^3$ (figure III.2). Ce choix nous permet d'effectuer une bonne caractérisation optique et électrique des couches.

Le nettoyage de substrat est une étape très importante (la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état du substrat), donc il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'oeil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur

le substrat, et à son uniformité. Les substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un coupe-verre.
- Mettez le substrat dans HCl dilué avec eau distille pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Mettez le substrat dans l'acétone + éthanol pendant 15 min afin de les dégraisser.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Séchage à l'air ou à l'aide le séchoir.
- Couverture les substrats par un papier.

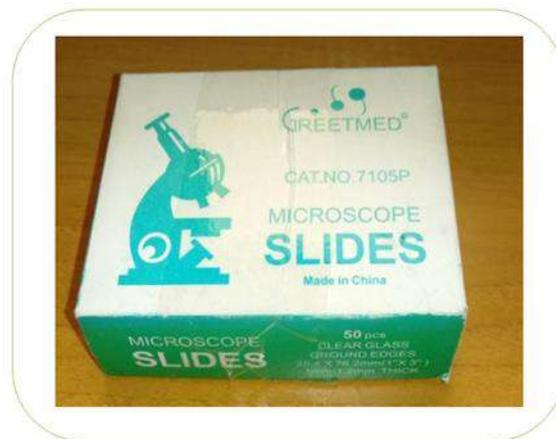


Figure III.2 : Les substrats de verre utilisés.

III.4.3. Préparation des solutions

Afin de préparer une solution d'oxyde de cobalt à déposer sous forme de couches minces, nous avons d'abord mesuré deux masses différentes ($m = 1,427 \text{ g}$), ($m = 2,141 \text{ g}$) : $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec une masse molaire de $M = 237,93 \text{ g/mol}$, que l'on obtient de la relation suivante :

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

Où : C : la concentration de la solution est estimée à $0,2 \text{ mol/l}$, et $0,4 \text{ mol/l}$ V : le volume de la solution est estimé à 30 ml .

Après avoir broyé chaque bloc dans un presse-purée (Hawn), on le dissout en ajoutant (20 ml) d'eau distillée et (10 ml) de méthanol, puis on met la solution sur un mélangeur magnétique pendant 30 minutes pour accélérer le processus de dissolution, et après 15 minutes , nous

ajoutons des gouttes d'acide acétique de la solution afin d'accélérer la réaction et la dissolution de la substance.

III.5. Conditions expérimentales de préparation d'un film mince d'oxyde de cobalt pur :

- ✓ Stabilisation de la température à 400°C.
- ✓ Volume de la solution initiale utilisée ($V=30 \text{ ml}=0,03 \text{ l}$)
- ✓ Concentration de la solution ($C=0,2 \text{ mol/l}$) et ($0,4 \text{ mol/l}$)
- ✓ Le temps de stabilisation est fixé à 20 min.
- ✓ La distance entre l'atomiseur et le substrat est de 12cm

III.6. 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 les substrats au-dessus d'un porte substrat et pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante

Progressivement jusqu'à la température choisie pour les dépôts (400°C). Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère nos échantillons [2].

III.7. Techniques de caractérisation

Dans ce travail, nous nous concentrerons sur l'étude des propriétés optiques des couches de cobalt pur déposés par spray pyrolyse en modifiant à la concentration initiale de la solution, puis en faisant une comparaison entre les résultats. Ces couches déposées ont été examinés par spectrophotomètre UV-VIS.

III.8. Analyser et discussions des résultats :

III.8.1. Calcul de l'épaisseur des couches :

L'épaisseur des films d'oxyde de cobalt pur préparés à chacune des conditions expérimentales ($C = 0,2 \text{ mol}$; $T = 20 \text{ min}$) et ($C = 0,4 \text{ mol}$; $T = 5 \text{ min}$) a été calculée sur la base de la mesure de la balance sensible, où nous avons pesé le substrat de verre avant et après le processus de déposition et basé sur la relation suivante :

$$(II.1) \quad d = \frac{\Delta m}{\rho s}$$

Où d est l'épaisseur des films, Δm est la différence de masse avant et après dépôt, ρ : la densité de la membrane, s : la surface de la membrane.

L'épaisseur de la membrane a été déterminée et les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau (III.2).

Tableau III.2 : Valeurs de l'épaisseur, la transmittance, la bande interdite, l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction des couches d'oxyde de cobalt purs.

	(C=0.2 Mol ; T=20 min)	(C=0.3 Mol ; T=20min)
Épaisseur de l'échantillon d (nm)	301	327
Transmission optique (T) à (550 nm)	67.31%	81.24%
Gap énergétique interdit (eV) Eg	3.92	3.95
Indice de réfraction (n) à (550 nm)	1.65	1.84
Coefficient d'extinction (k) à (550 nm)	$1.25 \cdot 10^{-5}$	$2.08 \cdot 10^{-3}$

III.8.2. Les propriétés optiques

III.8.2.1. Spectres de transmission optique

La (**Figure III.3**) montre les spectres de transmission optique des films d'oxyde de cobalt élaborés avec différents de concentration. Les mesures ont été effectuées dans le domaine UV-visible, correspondant à la gamme de longueurs d'ondes : 200 - 800 nm. Comme on peut le voir sur cette figure la présence d'une région de forte transparence située entre 400 et 800nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 67.31 à 81.24 % dans le visible pour les échantillons

Préparer par une concentration de $C=0.2$ et $C=0.4$ mol/l respectivement. D'autre part, la région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$)

Dans les couches d'oxyde de cobalt, qui est due à la transition électronique inter bande. Ces résultats montrent bien que ce matériau peut être utilisé comme un oxyde transparent dans les cellules solaires [3].

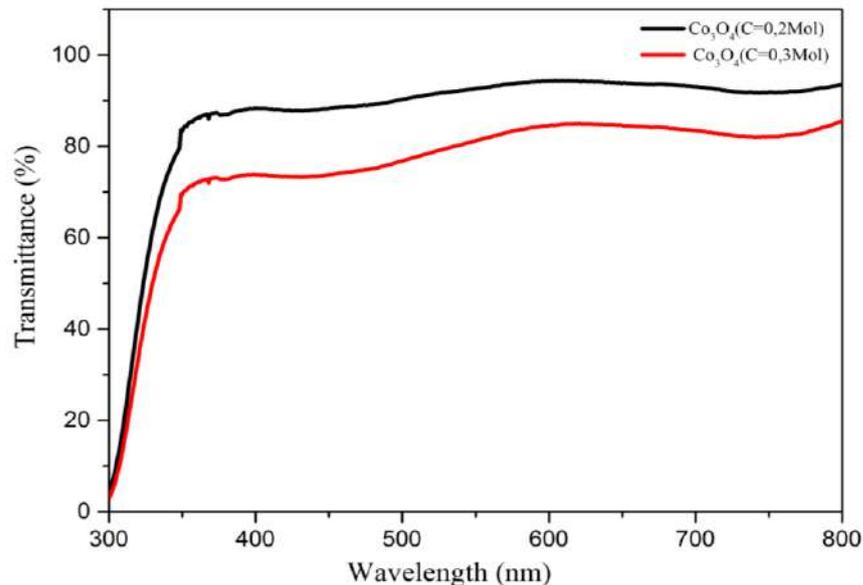


Figure III.3. Spectres de transmission optique des films d'oxyde de cobalt élaborés avec différents de concentration.

III.8.2.2. Gap optique

A partir du transmittance et l'énergie de photon, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et que l'on continue la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe abscisses (c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$). Sur la (figure III.4), nous avons rapporté la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches d'oxyde de cobalt pour différentes concentrations dans le Tableau (III.2). Les valeurs des gaps obtenus varient entre 3,92 et 3,95 eV pour les échantillons préparés par une concentration de $C=0.2$ et $C=0.4$ mol/l respectivement. L'augmentation du gap des films d'oxyde de cobalt quand la concentration augmente de $C=0.2$ à $C=0.4$ mol/l peut être expliquée par l'augmentation de la largeur de la bande interdite mais peut se comprendre si des niveaux d'énergies du bas de la bande de conduction sont déjà peuplés d'électrons. Les électrons transitent de la bande de valence vers un niveau d'énergie situé dans la bande de conduction [4].

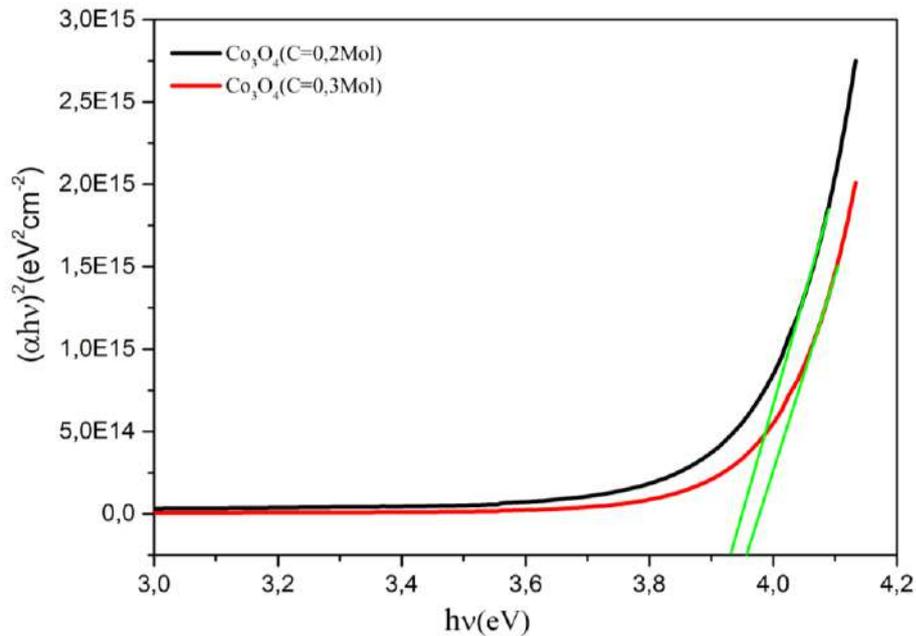


Figure III.4. Variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches d'oxyde de cobalt pour différentes concentrations

III.8.2.3. Indice de réfraction

La (figure III.5) représente l'allure de l'indice de réfraction d'oxyde de cobalt élaboré avec différents de concentration avec la longueur d'onde de 300 nm à 800 nm. Comme montré, les spectres de l'indice de réfraction présentent une chute brutale au voisinage de 400 nm puis prend une valeur quasiment indépendante de la longueur d'onde dans la région visible et proche Infrarouge. La valeur de l'indice de réfraction des couches d'oxyde de cobalt pur préparés dans les conditions expérimentales susmentionnées à la longueur d'onde (550 nm) et indiquée dans le tableau (2.III). On peut observer que les couches minces préparés dans les conditions expérimentales ($C = 0,4$ mol) ou $n = 1,84$, présente une valeur plus fort en comparant avec les couches minces préparés dans les conditions expérimentales ($C = 0,2$ mol) ou $n = 1,65$. La variation de l'indice de réfraction est directement liée à la nature de la surface du matériau déposé ou lorsqu'elle est affectée par la vitesse de propagation de la lumière lors de son passage sur le couche mince [5].

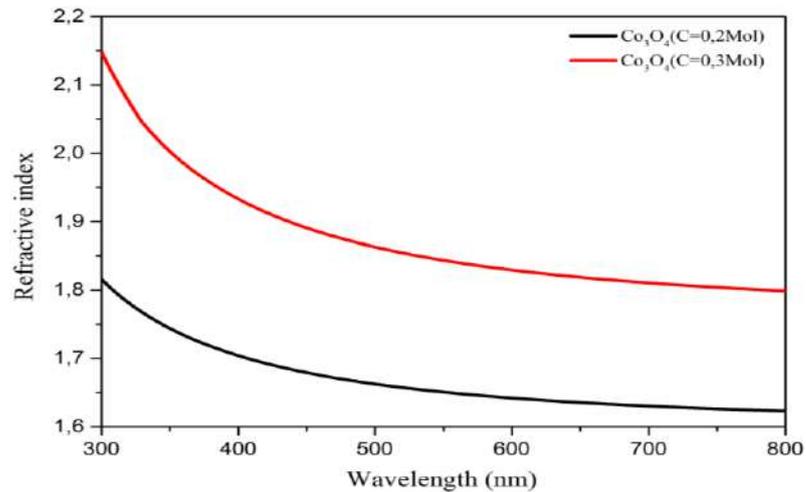


Figure III.5. Variation de l'indice de réfraction en fonction de λ des films d'oxyde de cobalt pour différentes concentrations

III.8.2.4. Coefficient d'extinction :

La figure III.6 représente la variation du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde de 300 nm à 800 nm d'oxyde de cobalt élaboré avec différents de concentration. On remarque que le coefficient d'extinction est fortement dépendant de la longueur d'onde dans l'UV, mais il reste sensiblement constant dans le domaine du visible et proche Infrarouge (400-800 nm). Nous constatons que pour toutes les couches le coefficient d'extinction k décroît avec la longueur d'onde pour atteindre des valeurs assez faibles dans le visible et le proche infrarouge. Le coefficient d'extinction diminue globalement avec l'augmentation de l'épaisseur. Les petites valeurs de dans la gamme 400-800 nm explique le caractère transparent des films préparés [6]

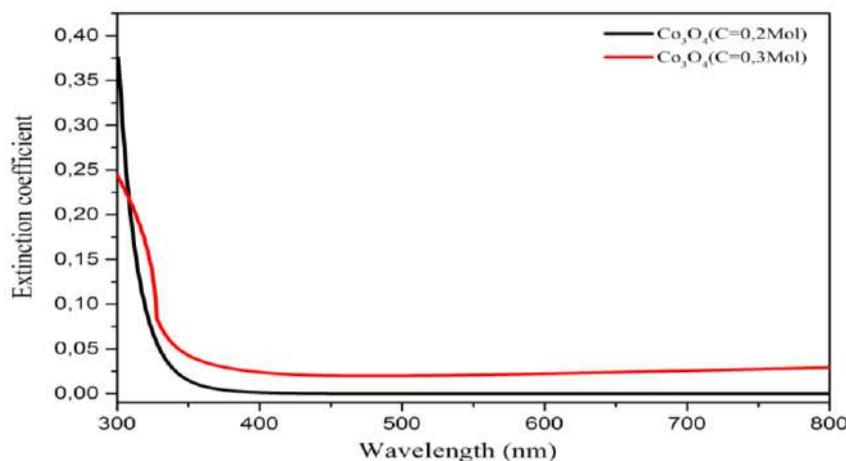


Figure III.6. Variation de d'extinction en fonction de λ des films d'oxyde de cobalt pour différentes concentrations

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Des couches minces transparentes d'oxyde de cobalt ont été déposées par la technique de spray pyrolyses partant d'une solution aqueuse de chlorure de cobalt utilisé comme sources de Co.

La caractérisation optique sur une gamme de 300 à 800 nm montré que les couches ont une moyenne d'absorbance de l'ordre de 67,31%-81,24%, À partir des mesures de transmission nous avons mesuré les deux énergies de bande interdite Eg1 et Eg2 qui correspondent avec (3,92 et 3,95 volts) respectivement.

Enfin et à partir des résultats obtenus Les propriétés optiques des couches produites dans des conditions optimales sont convenables pour les applications optiques, leur transmission optique élevée dans la région visible du spectre solaire.

Références

[1]S.Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, mémoire de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2012.

[2] Benchiha kheira, Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray, mémoire de Magister en Physique, Université Mohamed Khider – Biskra, 2013.

[3]T. Mohamed Samy, M. Ali Bey, Elaboration et caractérisation des couches minces à base d'oxyde de zinc (ZnO) pour des applications en optoélectronique, Mémoire de Master, Université SAAD DAHLAB de BLIDA, 2019

[4]A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, Journal of Alloys and Compounds 509(2011) 7267–7270.

[5]S. Benramache, B. Benhaoua, Superlattices and Microstructures 52 (2012) 807-815

[6]H. Slimi, Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, Université du Littoral Côte d'Opale ; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2019.

Résumé

Dans ce travail, nous avons déposé des couches minces d'oxyde de cobalt pur (Co_3O_4) à partir d'une solution de chlorure de cobalt hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à différentes concentrations (0,2mol/l, 0,3mol/l) où nous avons déposé ces couches sur des supports en verre à une température de 400 °C grâce à la technologie de pulvérisation pyrolytique. Le but de ce travail est d'étudier l'effet de la concentration en solution sur les propriétés optiques des films d'oxyde de cobalt afin de les améliorer.

Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-VIS. Les résultats de la spectroscopie ont montré que la transmittance variait entre (67,31 % et 81,24 %) dans le champ visible, et la valeur d'énergie de la bande interdite E_{g1} et E_{g2} variait entre 3,92 et 3,95 volts, respectivement, avec l'augmentation du taux de concentration.

Mots clés : Couches minces, oxyde de cobalt, spray pyrolyses, Co_3O_4

Abstract

In this work, we deposited thin films of pure cobalt oxide (Co_3O_4) from a solution of cobalt chloride hexahydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) at different concentrations (0.2mol / l, 0.3mol / l) where we deposited these films on glass supports at a temperature of 400 ° C using spray pyrolysis technology. The aim of this work is to study the effect of concentration in solution on the optical properties of cobalt oxide films in order to improve them.

To characterize these samples, we used a UV-VIS spectrophotometer. The results of the spectroscopy showed that the transmittance varied between (67.31% and 81.24%) in the visible field, and the energy value of the band gap E_{g1} and E_{g2} varied between 3.92 and 3.95 volts, respectively, with increasing concentration rate.

Key words: thin films, cobalt oxide, spray pyrolyses, Co_3O_4 ,

ملخص

في هذا العمل قمنا بترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد الكوبالت النقي (Co_3O_4) انطلاقاً من محلول هيكساهايدرات كلوريد الكوبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) بتركيزات مختلفة (0.2mol/l , 0.3mol/l) حيث قمنا بإيداع هذه الطبقات على مساند من الزجاج عند درجة حرارة 400 °C بواسطة تقنية الرش الانحلالي الحراري. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير تركيز المحلول على الخواص الضوئية لأغشية أكسيد الكوبالت من أجل تحسينها.

لتحديد خصائص هذه العينات استخدمنا مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية المرئية. UV-VIS أظهرت نتائج التحليل الطيفي أن النفاذية تتراوح بين (67.31 % و 81.24 %) في المجال المرئي، وتراوحت قيمة طاقة النطاق الممنوع E_{g1} و E_{g2} ما بين 3.92 فولت إلى 3.95 فولت على الترتيب مع زيادة معدل التركيز .

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، أكسيد الكوبالت ، رذاذ الانحلال الحراري، Co_3O_4