



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie
Département de Sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière
Physique
Énergétique et Énergies Renouvelables

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Hamed Hadjer & Meddah Fatima
Le : 06-07-2021

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

Jury :

Chala Abdelouahad	Professeur	Université Med khider-Biskra	Président
Khattar Aicha	M.C.A	Université Med khider-Biskra	Rapporteur
Rahmane Saad	Professeur	Université Med khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

REMERCIEMENTS

Nous remercierons en premier Dieu, de nous avoir donné la force, la patience et la volonté de mener à terme ce présent travail.

Nous sommes très reconnaissantes à notre prof Madame Khattar Aicha, Maître assistance A à l'université de Biskra, d'avoir proposé le sujet de ce mémoire et le dirigé de bout en bout grâce à son aide, ainsi que ses connaissances scientifiques qui nous ont aidé à finaliser notre travail dans des bonnes conditions. Nous lui exprimons nos sincères remerciements pour sa patience, sa disponibilité qui nous' a permis de mener à bien ce travail.

Nous avons un grand plaisir à remercier Monsieur Abdelouahad Chala, Professeur à l'université de Biskra, pour avoir également accepté de présider le jury de cette mémoire. Nous voudrions remercier à Monsieur Saad Rahmane, Professeur à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.

Nous sommes également très reconnaissantes à remercier Monsieur T. Tibermacine, Professeur à l'université de Biskra, pour sa gentillesse et son aide pour les mesures électriques par les quatre pointes.

Monsieur Gasmî Brahim et Mme Touhami Hanane, (ingénieures au laboratoire LPCMA d'université de Biskra), Je les remercie pour, leur disponibilité, les conseils et pour les mesures par MEB et DRX.

Et un grand remerciement aux doctorantes : Ben Khetta Okba , Ben Messaoud Ouarda.

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

الإهداء

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

إلى من سهرت وتعبت وبذلت الغالي والنفيس من اجلي إلى من تمنيت حضورها إلى من كانت سببا بعد الله في نجاحي هذا
"أمي الحبيبة رحمها الله"

إلى من كنت أنامله ليقدّم لنا لحظة سعادة ويحمد لنا ورب العلم "أبي العزيز"

وإلى سندي "إخوتي و اخواتي"

إلى كل عائلة حامد

إلى كل خريجي قسم الفيزياء دفعة 2021

حامد هاجر

إلى بسممة الشجر ينبوع الصبر والتفاؤل "والدي"

إلى نبض القلب سندي وفتي إلى من تنتظر هذه اللحظة أكثر مني "والدي"

إلى كل من علمني حرفا في هذه الدنيا الفانية

إلى من أظروا لي ما هو أحلى من الحياة ونهني وأخواتي

إلى كل عائلتي وأصدقائي إلى هواة ويستوبيفيسكي

مداح - فطيمة

Sommaire

Introduction générale.....	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique sur l'oxyde de cobalt et les techniques de dépôt des couches minces de Co₃O₄</i>	
I.1. Métaux de transition	4
I.1.1.Oxydes de métaux de transition (OMT).....	5
I.1.2.Propriétés optoélectroniques des OMT	5
I.2.Le cobalt.....	8
I.3. Structure du cobalt	8
I.4. Structure spinelle	9
I.5. Type de structure spinelle	10
I.6.Oxyde de cobalt	11
I.6.1.Structure type CoO.....	11
I.6.2.Structure type Co ₂ O ₃	12
I.6.3.Structure type Co ₃ O ₄	12
I.7.Propriétés de l'oxyde de cobalt (Co ₃ O ₄).....	13
I.7.1. Propriétés magnétique	13
I.7.2. Conduction électrique	13
I.7.3. Propriétés optique.....	14
I.8. Le dopage de Co ₃ O ₄	17
I.8.1. Dopage aux différents métaux de transition.....	17
I.8.2. Dopage de Co ₃ O ₄ par le Nickel	19
I.9. Applications de Co ₃ O ₄	19
I.10.Les techniques de dépôt des couches minces	20
A. Procédé physique.....	21
A.1.Dépôts physique en phase vapeur (PVD)	21

Sommaire

A.2.La pulvérisation cathodique.....	22
A.3.La pulvérisation par faisceau d'ions	23
A.4.L'évaporation sous vide.....	23
A.5. Pulvérisation radio fréquence (RF).....	23
B. Procédé chimique	24
B.1.Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).....	24
B.2.Dépôts chimiques en solution	25
B.2.1. Electrodeposition.....	25
B.2.2. Sol-Gel	25
B.2.3. Dépôt par bain chimique	26
B.2.4. Procédé de spray pyrolyse.....	27
B.2.4.1. Technique d'un spray ultrasonique	28
B.2.4.2.Technique d'un spray pneumatique	28
Références chapitre I.....	30
 <i>Chapitre II : Méthode d'élaboration et de caractérisation des couches minces de Co_3O_4</i>	
II.1. Montage expérimentale	35
II.2. Procédure expérimentale	36
II.2.1.Choix des substrats	36
II.2.2 Nettoyage des substrats.....	37
II.2.3.Préparation des solutions	37
II.2.4. Conditions expérimentales.....	39
II.2.5.Procédure de dépôt des couches minces de Co_3O_4	40
II.3.Les techniques de caractérisation	42
II.3.1.Caractérisation structurale	42
II.3.1.a. Diffraction des rayons X (DRX)	42
II.3.1.b. Le principe de diffraction des rayons X.....	43

Sommaire

II.3.1.c. Détermination de la taille des grains	45
II.3.1.d. Détermination des contraintes	45
II.3.1.e. Détermination des paramètres cristallins.....	46
II.3.1.f. Mesure de l'épaisseur	46
II.3.2. Caractérisations optiques	46
II.3.2.a. Spectrophotomètre UV-Visible	46
II.3.2.b. Le principe de la spectrophotomètre UV-Visible	47
II.3.2.c. Détermination du coefficient d'absorption.....	48
II.3.2.d. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.....	48
II.3.3. Microscopie électronique à balayage MEB	50
II.3.3.1. Le principe de MEB	50
II.3.3.2. Le principe de l'EDS	52
II.3.4. Caractérisation électrique.....	53
Références chapitre II.....	54

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion

III. Résultats et discussions	56
III.1. L'adhérence des films.....	56
III.2. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance	56
III.3. Propriétés structurales.....	58
III.3.1. Le paramètre de maille.....	62
III.3.2. Détermination de la taille de grain et la déformation	63
III.3.3. La densité de dislocations	65
III.4. Propriétés morphologiques	66
III.5. Propriétés optiques	67
III.5.1. Transmittance.....	68
III.5.2. Détermination de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach.....	69

Sommaire

III.6. Propriétés électriques.....	74
Références chapitre III	77
Conclusion générale	79
Résumé.....	81

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Tableau périodique des éléments d'après Housecroft et Constable	4
Figure I.2 : Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT.....	6
Figure I.3 : Dégénérescence des orbitales d du cation en symétrie tétraédrique pour l'ion isolé et en symétrie octaédrique.....	7
Figure I.4 : Position du cobalt (Co) dans le tableau périodique des éléments.....	8
Figure I.5 : Système Hcp à gauche, système CFC à droite.....	9
Figure I.6 : Schéma de la structure spinelle de $MgAl_2O_4$	10
Figure I.7 : Structures cristallographiques du (a) spinelle normal $MgAl_2O_4$ et (b) spinelle inverse $NiFe_2O_4$ et (c) le spinelle mixte $NiCo_2O_4$	11
Figure I.8 : Cellule de CoO , où les atomes O et Co sont cubique face centré (CFC). Chaque ion a 6 premiers voisins de nature différentes à une distance de $(1/2) a_0=2.130\text{Å}$, ainsi 12 ions de même nature dans une distance $(\sqrt{2}/2) a_0$ comme second voisin et 8 ions de nature différente à la distance $(\sqrt{3}/2) a_0$	12
Figure I.9 : a) Structure spinelle constituée d'un empilement CFC idéal d'atomes d'oxygène (en rouge). Les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques (vert) et les cations trivalents se situent dans la moitié des sites octaédriques (bleu) b) Structure du spinelle Co_3O_4	13
Figure I.10 : Absorbance de Co_3O_4 sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infra-rouge.....	14
Figure I.11 : Détermination de l'énergie du gap	16
Figure I.12 : Représentation simplifiée du diagramme de bande interdite de Co_3O_4	17
Figure I.13 : Schéma des méthodes de dépôt des couches minces.....	21
Figure I.14 : Schéma de méthode PVD.....	22
Figure I.15 : Schéma de La pulvérisation cathodique.....	23

Liste des figures

Figure I.16 : Schéma de méthode de CVD.....	24
Figure I.17 : Schéma de méthode électrodéposition.....	25
Figure I.18 : Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating - (b) dip-coating.....	26
Figure I.19 : Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.....	27
Figure I.20 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	27
Figure II.1 : Montage expérimentale de système de Spray pneumatique.....	35
Figure II.2 : Solutions préparées de chlorure de Cobalt à différent taux de Nickel.....	38
Figure II.3 : Chlorure de Cobalt (II) Hexa hydrate.....	38
Figure II.4 : Chlorure de Nickel Hexa hydrate.....	39
Figure II.5 : Représente les étapes de déposition des couches minces de Co_3O_4 : Ni.....	41
Figure II.6 : Famille des plans cristallins en conditions de Bragg.....	42
Figure II.7 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	44
Figure II.8 : Diffractomètre de rayons X.....	44
Figure II.9 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	45
Figure II.10 : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis.....	47
Figure II.11 : Spectrophotomètre UV-Visible UV 770.....	48
Figure II.12 : Détermination de E_g de cobalt pur.....	49
Figure II.13 : Détermination de E_u cobalt pur.....	50
Figure II.14 : Schéma de principe de fonctionnement du MEB.....	51
Figure II.15 : Microscope Électronique à Balayage de type TESCAN VEGA.....	52
Figure II.16 : Vue schématique de la mesure de résistivimétrie quatre points.....	53
Figure II.18 : Montage expérimentale de système de quatre points.....	53

Liste des figures

Figure III.1 : Variation de l'épaisseur et de la vitesse de croissance des couches minces de Co_3O_4 : Ni en fonction du taux de Nickel.....	57
Figure III.2 : Carte JCPDS N° :042-1467 de l'oxyde de cobalt.....	59
Figure III.3 : Spectres de diffraction des rayons X du Co_3O_4 dopés à différentes concentration de Nickel.....	60
Figure III.4 : Structure du spinelle Co_3O_4 avec des cations Co^{+2} tétraédriques (a) et Co^{+3} octaédriques (b), remplacé par des cations Ni^{+2}	61
Figure III.5 : Taille des grains D et la déformation des couches de Co_3O_4 :Ni pour différentes concentration du Ni.....	64
Figure III.6 : Variation de la taille des grains et la densité des dislocations des couches de Co_3O_4 : Ni pour différentes concentration de Ni.....	65
Figure III.7 : Images MEB et spectres EDS des films de Co_3O_4 dopés à différents taux de Nickel : a) 0%, b) 3%, et c) 9%.....	67
Figure III.8 : Spectres de la transmittance des films (Co_3O_4 : Ni) en fonction de la longueur d'onde.....	68
Figure III.9 : Détermination l'énergie de gap la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour les couches minces de Co_3O_4 : Ni.....	70
Figure III.10 : Présentation de la variation de gap optique E_{g1} la transition $\text{O}^{-2} \longrightarrow \text{Co}^{+3}$ et E_{g2} pour la transition $\text{O}^{-2} \longrightarrow \text{Co}^{+2}$ en fonction du taux de nickel	72
Figure III.11 : Variation de l'énergie de gap optique E_{g1} et l'énergie d'Urbach E_{u1} en fonction de la concentration du dopant.....	73
Figure III.12 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	74
Figure III.13 : Variation de la résistivité électrique des films Co_3O_4 en fonction du taux de Nickel.....	75
Figure III.14 : Variation de la conductivité électrique des films Co_3O_4 en fonction de différentes concentrations du nickel.....	75

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Quelques oxydes de métaux de transition, leurs positions dans le tableau périodique, leurs énergie de gap E_g , et leurs nature de conduction.....	5
Tableau I.2 : Structure cristalline et paramètres de maille du Co.....	9
Tableau II.1 : Différentes propriétés physico-chimiques de la source d'oxyde de Cobalt....	38
Tableau II.2 : Différentes propriétés physico-chimiques de la source de Nickel.....	39
Tableau II.3 : Conditions expérimentales.....	39
Tableau III.1 : L'épaisseur et la vitesse de croissance des couches minces Co_3O_4 pour différentes concentrations de Nickel.....	57
Tableau III.2 : Valeur du paramètre de maille et la distance inter réticulaire pour différentes concentrations de Nickel.....	62
Tableau III.3 : Valeurs de taille des grains, la déformation et la densité des dislocations pour différents taux du nickel.....	63
Tableau III.4 : Variations de gap optique en fonction de taux de Nickel.....	72
Tableau III.5 : Largeur de la bande interdite (E_g) et l'énergie d'Urbach (E_u) à différents Concentration du dopant.....	72
Tableau III.6 : Résistance carrée (R_s), résistivité électrique (ρ) et conductivité électrique (σ) des couches de Co_3O_4 : Ni.....	74

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes de métaux de transition (OMT) sont considérés comme des matériaux importants et prometteurs qui ont attiré une grande attention dans de nombreuses applications technologiques en raison de leurs propriétés électroniques, optiques, magnétiques et catalytiques exceptionnelles [1, 2].

Parmi les oxydes métalliques de transition, l'oxyde de cobalt Co_3O_4 est l'un des oxydes les plus étudiés en raison de son importance pour divers domaines scientifiques. L'oxyde de cobalt est un semi-conducteur de type p avec deux gaps optiques directes de 1.48 et 2.19 eV. Il cristallise en une structure spinelle normale stable du type AB_2O_4 ; où les ions Co^{+2} occupent les sites tétraédriques 8a et Co^{+3} occupent les sites octaédriques 16d. En outre, le Co_3O_4 en couches minces a été le sujet de nombreuses recherches scientifiques, il est utilisé comme électrodes de batterie d'ion de lithium, catalyseurs, matériaux d'émission de champ, couches absorbantes dans les cellules photovoltaïques et matériaux magnétiques [3,4].

Les couches minces de Co_3O_4 peuvent être préparées par différentes méthodes telles que : CVD (dépôt chimique en phase vapeur), PVD (dépôt physique en phase vapeur)...etc. Parmi ces méthodes, la technique de spray pneumatique (pyrolyse) est facile, simple, peu coûteuse et permet la possibilité d'obtenir des couches minces de Co_3O_4 avec des propriétés intéressantes qui lui permettent d'être utilisés dans différentes applications [5].

Les oxydes de métaux de transition de structure spinelle sont d'importants semi-conducteurs OMT qui présentent une riche variété de propriétés électriques, magnétiques et optiques et leurs performances peuvent être encore améliorées en les dopant avec une large gamme de cations de métaux de transition [6].

L'objectif se repose sur l'étude de l'influence du taux de Nickel sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de Co_3O_4 déposés sur les substrats de verre par la technique d'élaboration spray pneumatique, dans le but d'obtenir des couches de bonne qualité optique, structurale et électrique. On a utilisé une solution de chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme source de cobalt et chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme source de nickel en tant que précurseur dissout dans l'eau distillée. Les échantillons ainsi élaborés sont ensuite caractérisés par différentes techniques : étude structurale par la diffraction des rayons

X, caractérisation optique par la spectroscopie UV-Visible, caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB) et études des propriétés électriques par la méthode quatre pointes.

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en trois chapitres comme suit :

- **Le premier chapitre** est réservé à une recherche bibliographique sur les propriétés structurales, optiques et électriques des oxydes de cobalt spécialement le Co_3O_4 avec quelques applications, et expose les différentes techniques d'élaboration des couches minces et en particulier la technique 'spray'.
- **Le deuxième chapitre** présente, la description des différentes étapes d'élaboration des couches minces $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$ par notre système (spray pneumatique). Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail tel que : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-Visible et la technique quatre pointes.
- **Le dernier chapitre** expose les différents résultats expérimentaux obtenus sur les couches minces de Co_3O_4 dopé nickel élaborées par la technique spray pneumatique et la discussion et l'interprétation de ces résultats ainsi obtenu à travers les caractérisations structurales, optiques et électriques faite sur nos films.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce travail.

References

- [1] A. I. Hassan et al., Preparation and characterization of Cu:Co₃O₄/Si heterojunction prepared by spray pyrolysis, *Energy Procedia*, 119, (2017).
- [2] E. Turana et al., Effects of bath temperature and deposition time on Co₃O₄ thin films produced by chemical bath deposition, *Thin Solid Films*, 692, (2019).
- [3] V. Patil et al., Synthesis and Characterization of Co₃O₄ Thin Film, *Soft Nanoscience Letters*, 2, (2012).
- [4] V.R. Shinde, et al., Supercapacitive cobalt oxide Co₃O₄ thin films by spray pyrolysis, *Applied Surface Science*, 252, (2006).
- [5] R. Manogowri et al., Effect of annealing temperature on the structural, morphological, optical and electrical properties of Co₃O₄ thin film by nebulizer spray pyrolysis technique, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2, (2015).
- [6] Thi Ly Le et al., Microstructural and optical properties of spinel oxide M_xCo_{2-x}MnO₄ (M = Ni, Zn or Cu; 0 < x < 1) thin films prepared by inorganic, *Thin Solid Films*, 612, (2016).

Chapitre I

*Etude bibliographique sur l'oxyde
de cobalt et les techniques de dépôt des
couches minces de Co_3O_4*

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les oxydes des métaux transition (OMT) et spécialement l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) avec leurs principales propriétés, nous découvrons également leurs applications, et enfin nous présentons quelques méthodes de dépôt des couches minces selon la voie physique ou chimique et particulièrement la méthode spray pyrolyse.

I.1. Métaux de transition

Les éléments de transition ont tous leur orbitale s saturée mais, diffèrent par leur orbitale d incomplète. C'est précisément cette orbitale qui, parce qu'elle n'est pas totalement remplie, permet aux métaux de transition de former des complexes avec des ligands non métalliques, voir (Figure I.1) [1].

Parmi les différentes familles de matériaux absorbants de lumière. Les premiers métaux de transition du tableau périodique sont non magnétiques, et seuls Fe, Co et Ni sont connus pour être ferromagnétiques parmi les métaux 3D [2].

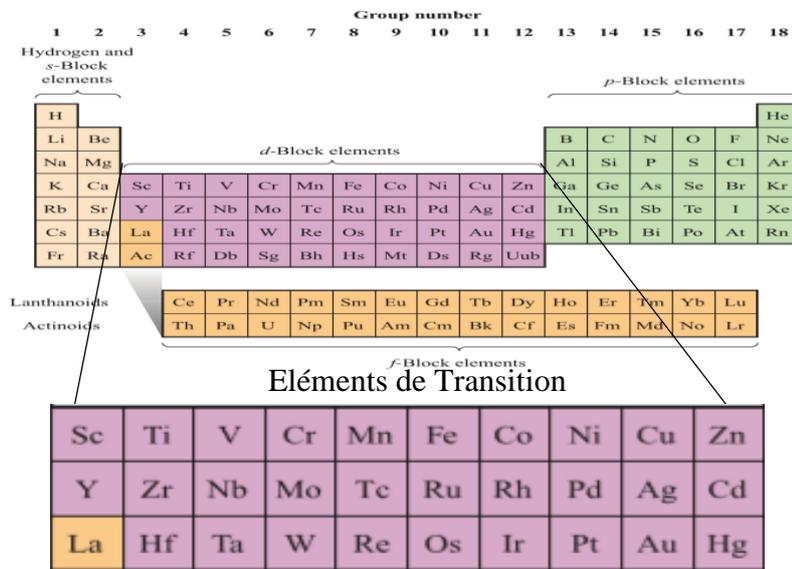


Figure I.1 : Tableau périodique des éléments d'après Housecroft et Constable [1]

I.1.1. Oxydes de métaux de transition (OMT)

Les oxydes de métaux de transition (OMT), des oxydes binaires les plus simples aux composés d'oxydes les plus complexes, sont une classe de matériaux aux propriétés fonctionnelles très variées. Ceux-ci vont du comportement isolant, semi-conducteur ou métallique, à la ferroélectricité, au magnétisme, à la magnéto-résistance ou à la supraconductivité, entre autres. Les OMT sont maintenant régulièrement appliqués dans de nombreuses applications électroniques et optoélectroniques [3].

Tableau I.1 : Quelques oxydes de métaux de transition, leurs positions dans le tableau périodique, leurs énergie de gap E_g et leurs nature de conduction [4]

Nom d'élément	Position dans le tableau périodique	E_g (ev)	Nature de conduction
Mn_3O_4	Groupe VII : transition métal	2.5	SC-P
Fe_3O_4	Groupe VIII : transition métal	0.1	Métallique
Co_3O_4	Groupe IX : transition métal	2.0-0.2	SC-P
NiO	Groupe X : transition métal	3.6-4.2	SC-P
CuO	Groupe XI : transition métal	1.2-1.8	SC-P

I.1.2. Propriétés optoélectroniques des OMT

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle (MTO) sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales $2p^6$) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation d vides. L'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur plus ou moins affirmé [5].

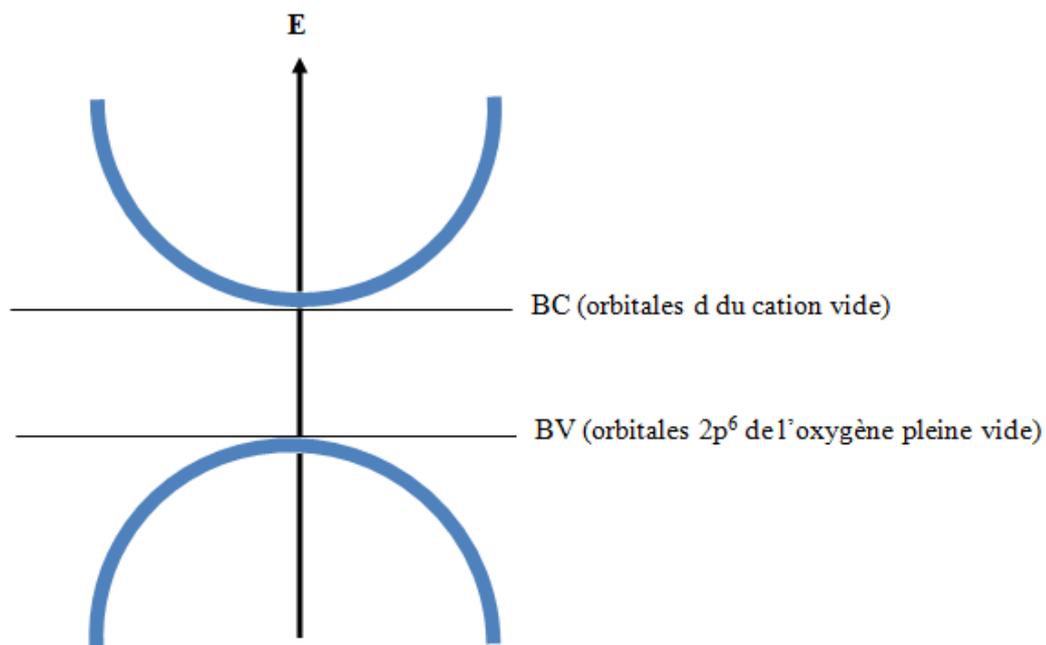


Figure I.2 : Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT [6]

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

Transfert de charges interatomiques : il y'a deux transition dans ce cas, transition (p-d) (entre anion et cation) et transition (d-d) (entre cations), responsables des propriétés d'absorption rencontrées dans les oxydes de type spinelle, le transfert de charges anion-cation est le phénomène présentant des intensités en absorption les plus élevées. Pour des faibles valeurs de E_g , comprises dans la gamme du visible, C'est pour cela que les OMT (dont les spinelles) à faible gap nous apparaissent colorés. Dans le cas contraire, pour des gap n'étant pas compris dans la gamme du visible, le transfert d'électrons d'orbitales $2p^6$ de l'oxygène (BV) vers les orbitales $3dn$ du cation métallique (BC) n'est pas permis. Justifiant le fait que certains OMT (dont les spinelles) à large gap nous apparaissent très clairs voire transparents (TCO). Cependant, certains OMT à large gap peuvent nous apparaître colorés lorsqu'ils sont dopés par des éléments accepteurs ou donneurs d'électrons sous formes d'impuretés. Dans ce cas des transitions électroniques BV accepteurs (h^+ , p) ou donneurs d'électrons (e^- , n) peuvent avoir lieu par absorption de longueur d'onde du visible. D'autres propriétés d'absorption des OMT liées à un transfert de charges interatomiques entre cations peuvent avoir lieu : on parle de transfert de charge d'inter valence (ICT) ; le transfert interatomique peut être direct (cas du

recouvrement des orbitales des cations) ou indirect (transfert via l'oxygène). Ce transfert de charge intervient entre deux cations de transitions de degrés d'oxydation différents. Ceci explique notamment la couleur bleue du saphir liée à un transfert de charge d'intervalence sous illumination entre les ions Fe^{+2} et Ti^{+4} [5].

Transfert de charges intra-atomiques (transitions d-d sur un même cation) qui n'est valable que dans certains cas (effet des champs des ligands). Les propriétés d'absorption des OMT peuvent aussi être liées à un autre type de transfert de charges intervenant au sein d'un même cation. Dans la configuration électronique classique d'un OMT, les cinq orbitales d d'un cation métallique libres ont toutes la même énergie, on dit qu'elles sont dégénérées. L'apparition d'un champ cristallin, induit par les interactions entre le cation métallique et les anions O^{2-} , provoque une levée de dégénérescence partielle des orbitales d des cations. Dans le cas des complexes octaédriques et tétraédriques, deux groupes (I et II) d'orbitales d sont alors formés (I : orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) et (II : orbitales $d_{x^2-y^2}, d_z^2$). Lorsque le cation se trouve en environnement tétraédrique, les orbitales $d_{x^2-y^2}, d_z^2$ (notées e) du cation sont déstabilisées vers des plus basses énergies tandis que les orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} (notées t2) sont déstabilisées vers des plus hautes énergies. L'inverse est observé quand le cation est en environnement octaédrique : les orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} sont notées t2g et les orbitales $d_{x^2-y^2}, d_z^2$ notées eg. Ces phénomènes s'expliquent par des raisons de symétrie entre les orbitales du cation et des ligands [5].

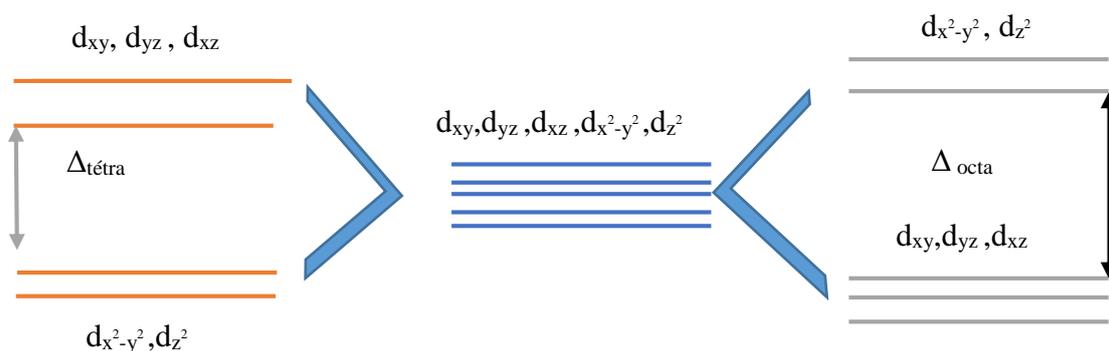


Figure 1. 3 : Dégénérescence des orbitales d du cation en symétrie tétraédrique pour l'ion isolé et en symétrie octaédrique [7]

I.2. Le cobalt

Le cobalt (symbole chimique Co) est un métal de transition d-block. Il apparaît dans la première longue période du tableau périodique entre le fer et le nickel. Le cobalt partage de nombreuses propriétés chimiques et physiques avec ces deux éléments, de numéro atomique 27 et de masse atomique 58,93g/mol. Le cobalt a deux états d'oxydation principaux (+2 et +3). L'état d'oxydation courant pour les composés simples est le Co^{+2} . Selon la géométrie et l'environnement, les rayons ioniques du Co varient entre 56 pm et 90 pm. Il a un point de fusion élevé de 1495 C° et est ferromagnétique [8].

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté, avec le cobalt (Co) entouré d'un cercle rouge. Le tableau est organisé en périodes (numérotées 1 à 7) et en groupes (numérotés 1 à 18). Les éléments sont colorés par groupes : les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) sont en rouge ; les métaux alcalin-terreux (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) sont en orange ; les métaux de transition (Sc à Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe) sont en rose ; les métalloïdes (B, Si, As, Se, Br, Kr) sont en vert ; les non-métaux (C, N, O, P, S, Cl, A) sont en bleu ; les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) sont en gris ; les lanthanides (La à Lu) sont en violet ; et les actinides (Ac à Lr) sont en magenta.

Figure I.4 : Position du cobalt (Co) dans le tableau périodique des éléments [9]

I.3. Structure du cobalt

Le Cobalt peut cristalliser en une structure hexagonale compacte (hcp) dans les basses températures, ou en cubique à face centré (CFC) dans le domaine des hautes températures, comme représenté par la Figure I.5 [10] :

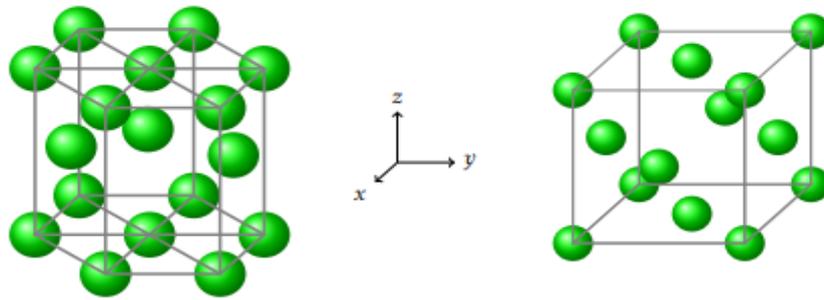


Figure I.5 : Système Hcp à gauche, système CFC à droite [10]

On peut résumer les propriétés structurales de cobalt par le **Tableau I.2** :

Tableau I.2 : Structure cristalline et paramètres de maille du Co [10]

Élément	Structure	a(Å)	c(Å)	c/a
Cobalt	CFC	3.55	-	-
	Hcp	2.51	4.07	1.62

I.4. Structure spinelle

La structure spinelle est nommée d'après le minéral $MgAl_2O_4$, et les composés de cette famille ont la formule générale AB_2O_4 . Où A et B sont soit des cations divalents (+2) et trivalents (+3), soit tétravalents (+4) et divalents. La structure cristalline a été déterminée indépendamment par Bragg et Nishikawa. La maille primitive est cubique et contient 8 unités formulaires. Les ions oxygène forment un empilement compact CFC (cubique à faces centrées) où les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques et les cations trivalents occupent la moitié des sites octaédriques, comme représenté sur **la Figure I.6 (I-9a)** [11,12].

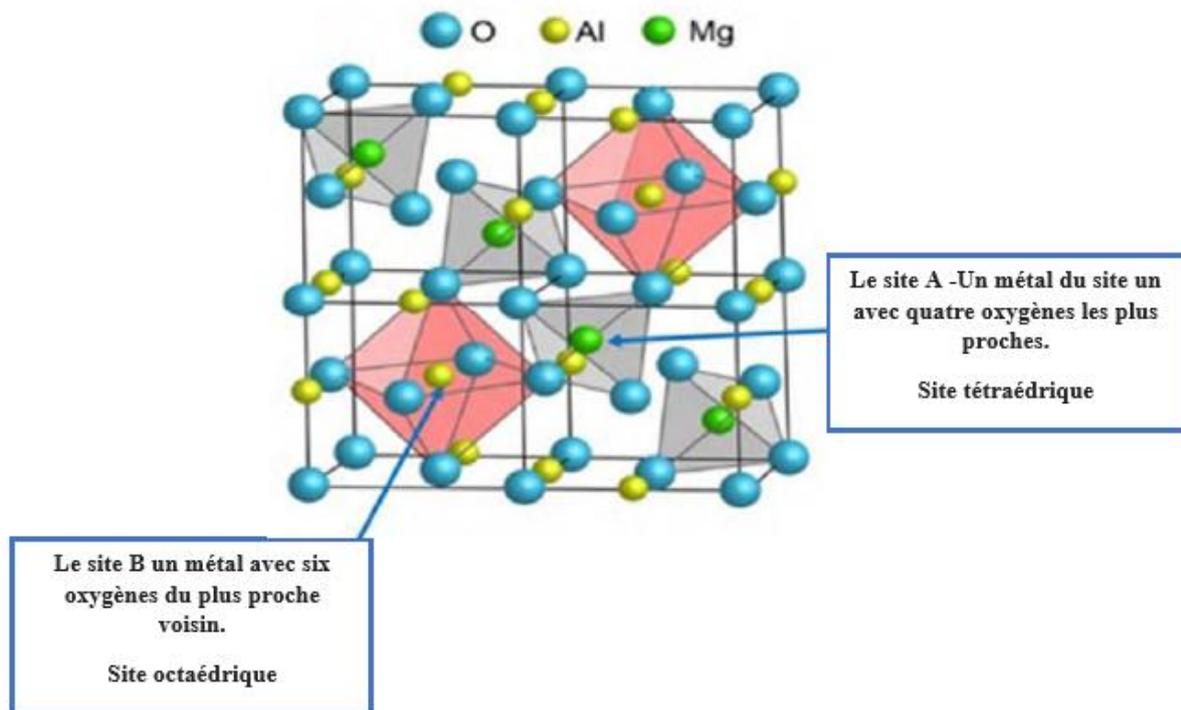


Figure I.6 : Schéma de la structure spinelle de $MgAl_2O_4$ [11]

I.5. Type de structure spinelle

La Figure I.7 présente les exemples de trois types de spinelle, le spinelle normal de $MgAl_2O_4$ avec tous les cations Mg^{+2} positionnés dans des sites tétraédriques tandis que les sites octaédriques sont remplis de cations Al^{+3} . Dans le spinelle inverse de $NiFe_2O_4$, les cations Fe^{+3} sont répartis également entre les sites tétraédriques et octaédriques, tandis que les cations Ni^{+2} occupent des sites octaédriques. Dans le spinelle mixte de $NiCo_2O_4$, la structure est intermédiaire entre les deux structure normale et inverse, ou les cations Ni^{+2} et Co^{+3} occupent les deux sites Oh et Td, la distribution des cations peut être exprimée en terme de formule générale comme $(Co^{2+}_x Co^{3+}_{1-x}) [Co^{3+} Ni^{2+}_{1-x} Ni^{3+}_x] O^{2-}_4$ ($0 < x < 1$) [11].

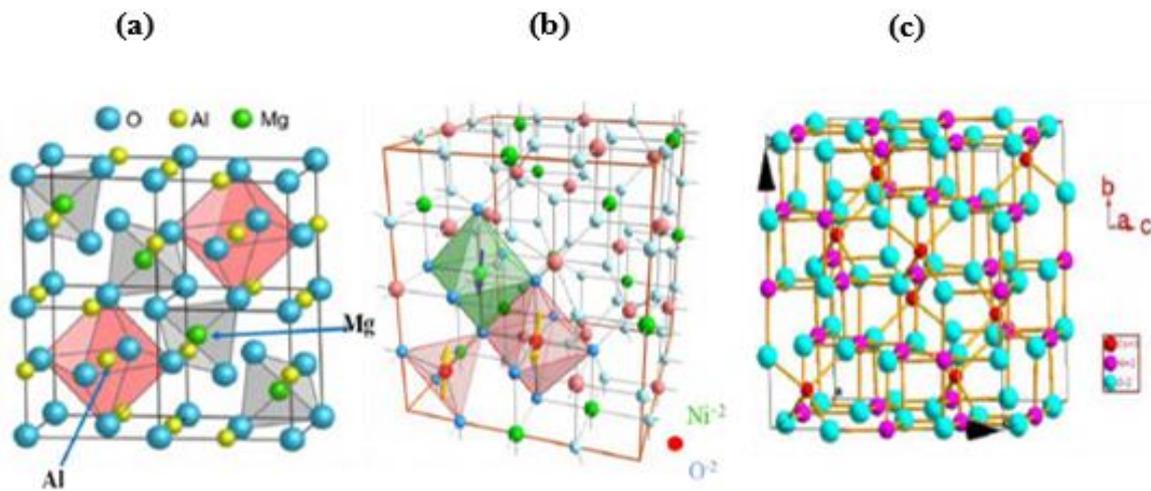


Figure I.7 : Structures cristallographiques du (a) spinelle normal $MgAl_2O_4$ et (b) spinelle inverse $NiFe_2O_4$ et (c) le spinelle mixte $NiCo_2O_4$ [11]

I.6.Oxyde de cobalt

L'oxyde de cobalt fait partie des matériaux semi-conducteurs de type p. Il existe sous trois formes différentes, l'oxyde de cobalt (CoO) ; l'oxyde de cobaltique (Co_2O_3) et l'oxyde de cobaltite (Co_3O_4), Parmi les oxydes de cobalt, le Co_3O_4 est l'oxyde de cobalt le plus stable [13,14].

I.6.1.Structure type CoO

CoO (monoxyde de cobalt) a un comportement antiferromagnétique avec une température Néel (T_N) de 290K. Sa structure cristallographique est de type CFC (structure type Na Cl) (le **Figure I.8**) et se présente comme une interpénétration de réseaux de Co^{+2} et O^{-2} . Le paramètre de maille de cette structure de CoO est de 4.260 Å. Chaque ion Co^{+2} est situé dans une position octaédrique entourée par six ions O^{-2} et vice versa. Les intégrales de saut entre les orbitales Co 3d et 2p d'O sont grandes, mais la faible consommation d'énergie des orbitales d'oxygène signifie qu'il y a peu d'hybridation entre les orbitales Co et O . 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 [5].

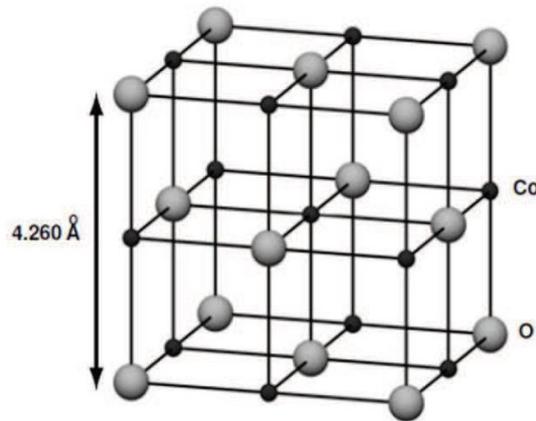


Figure I.8 : Cellule de CoO, où les atomes O et Co sont cubique face centré (CFC). Chaque ions a 6 premiers voisins de nature différentes à une distance de $(1/2) a_0=2.130\text{Å}$, ainsi 12 ions de même nature dans une distance $(\sqrt{2}/2) a_0$ comme second voisin et 8 ions de nature différente à la distance $(\sqrt{3}/2) a_0$ [15]

I.6.2. Structure type Co_2O_3

Ce type d'oxyde est très métastable, son existence dans l'état solide n'est pas encore vérifiée de façon claire. Le modèle de Co_2O_3 ressemble étroitement à celui du $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec un espacement (d) similaire [5,16].

I.6.3. Structure type Co_3O_4

La phase Co_3O_4 cristallise dans une structure de type spinelle $\text{Co}^{+2}\text{Co}^{+3}\text{O}_4^{-2}$ avec un paramètre de maille $a_{\text{cub}}= 8,084 \text{Å}$. Elle peut être décrite dans le groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$ où les atomes d'oxygène occupent les sites 32 e, les ions Co^{+2} les sites tétraédriques 8a et les ions Co^{+3} les sites octaédriques 16d. Deux origines, en 16c et 8a, sont généralement utilisées pour décrire la position des atomes. Du fait de la différence de charge et de taille des ions situés dans les sites tétraédriques et octaédriques, l'empilement cubique est légèrement distordu, comme illustré dans la **Figure I.9b** pour la structure de Co_3O_4 réelle. Les octaèdres occupés sont liés entre eux par des arêtes et forment un sous-réseau tridimensionnel. Ce réseau est alors percé de tunnels formés par les octaèdres vacants qui constituent, eux-aussi, un réseau 3D identique au précédent. Les tétraèdres, isolés les uns des autres, sont situés à l'intersection des tunnels et partagent des sommets avec les octaèdres [12].

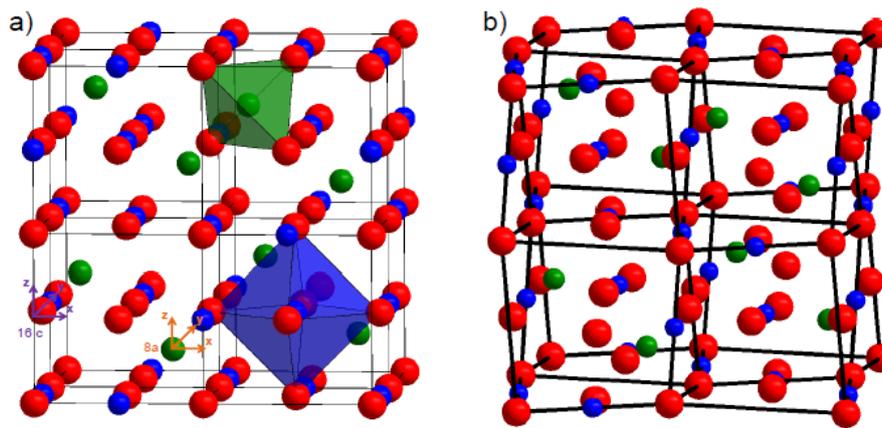


Figure I.9 : a) Structure spinelle constituée d'un empilement CFC idéal d'atomes d'oxygène (en rouge). Les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques (vert) et les cations trivalents se situent dans la moitié des sites octaédriques (bleu) b) Structure du spinelle Co_3O_4 [12]

I.7. Propriétés de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4)

I.7.1. Propriétés magnétique

Le Co_3O_4 est paramagnétique à température ambiante. Il devient antiferromagnétique en dessous de $T_N \approx 40$ K où l'antiferromagnétisme est principalement dû à la faiblesse du couplage entre les Co^{2+} les plus proches voisins. Les propriétés magnétiques de Co_3O_4 sont dues au moment magnétique du cation Co^{2+} dont la valeur est telle que $\mu_{\text{Co}^{2+}} = 3,26 \mu_B$ les cations Co^{2+} se trouvent donc dans une configuration haut spin en environnement tétraédrique [17].

I.7.2. Conduction électrique

Les propriétés de conduction électrique dans Co_3O_4 , comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de hopping ou saut de petits polarons. Le polaron étant une entité constituée d'un trou ou un électron piégé accompagné de la polarisation qu'il induit lors de son introduction dans un solide ionique. Co_3O_4 est isolant à température ambiante. Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de $5,1 \times 10^4$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous-stoechiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de Co^{+3} en Co^{+2} en site octaédrique pour retrouver l'électroneutralité du

composé; une conduction par hopping est alors possible. Co_3O_4 est généralement un semi-conducteur de type p à l'ambiante. Suivant le mode d'élaboration (film ou céramique), la conductivité électrique peut varier. Des valeurs de conductivité sur films minces jusqu'à quatre fois supérieures à celle observée sous forme de céramiques ont pu être observées [17].

I.7.3. Propriétés optique

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) [17].

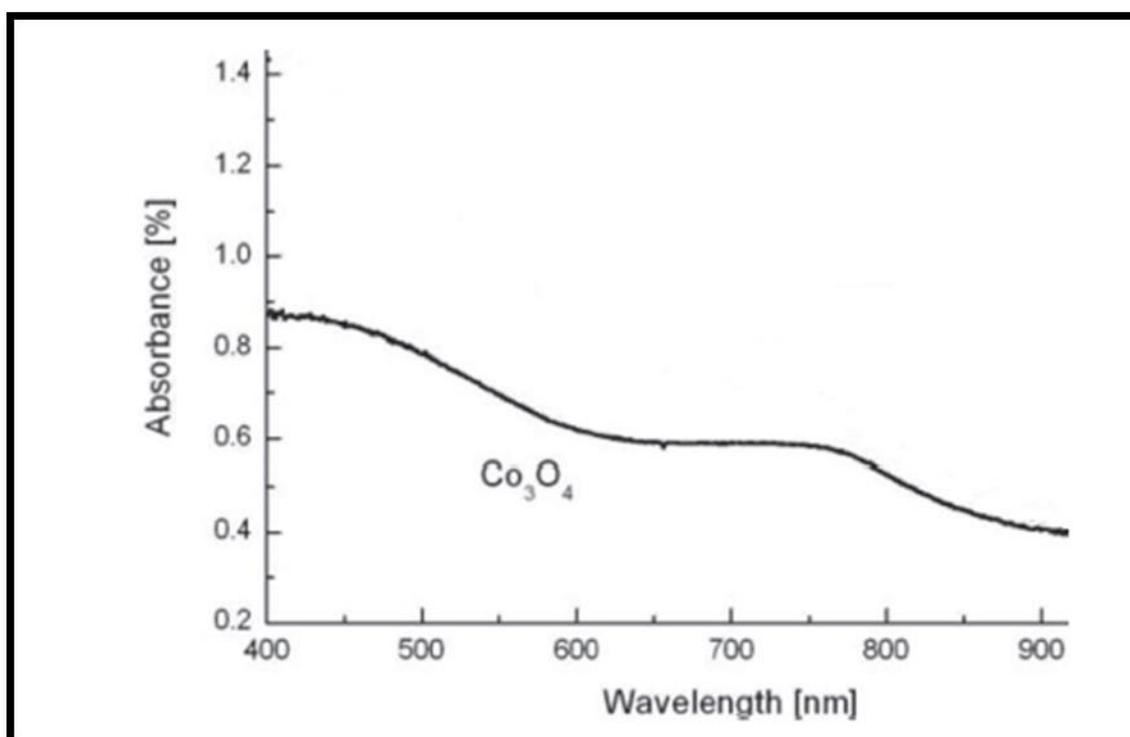


Figure I.10 : Absorbance de Co_3O_4 sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infrarouge [17]

- 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 [17].

Les valeurs de bande interdite (E_g) associées au spectre d'absorption des oxydes sont généralement déterminées dans la littérature par la relation de Tauc. Suivant la meilleure interpolation exponentielle de la courbe $(\alpha h\nu)^x$ en fonction de $h\nu$, il est alors possible de déterminer la nature du gap :

pour $x = 1/2$ la transition sera indirecte

et pour $x= 2$ la transition sera directe.

En outre, il est possible de déterminer la valeur de E_g par l'intersection de l'extrapolation linéaire de $(\alpha h\nu)^x$ avec l'axe des abscisses ($h\nu$) [17].

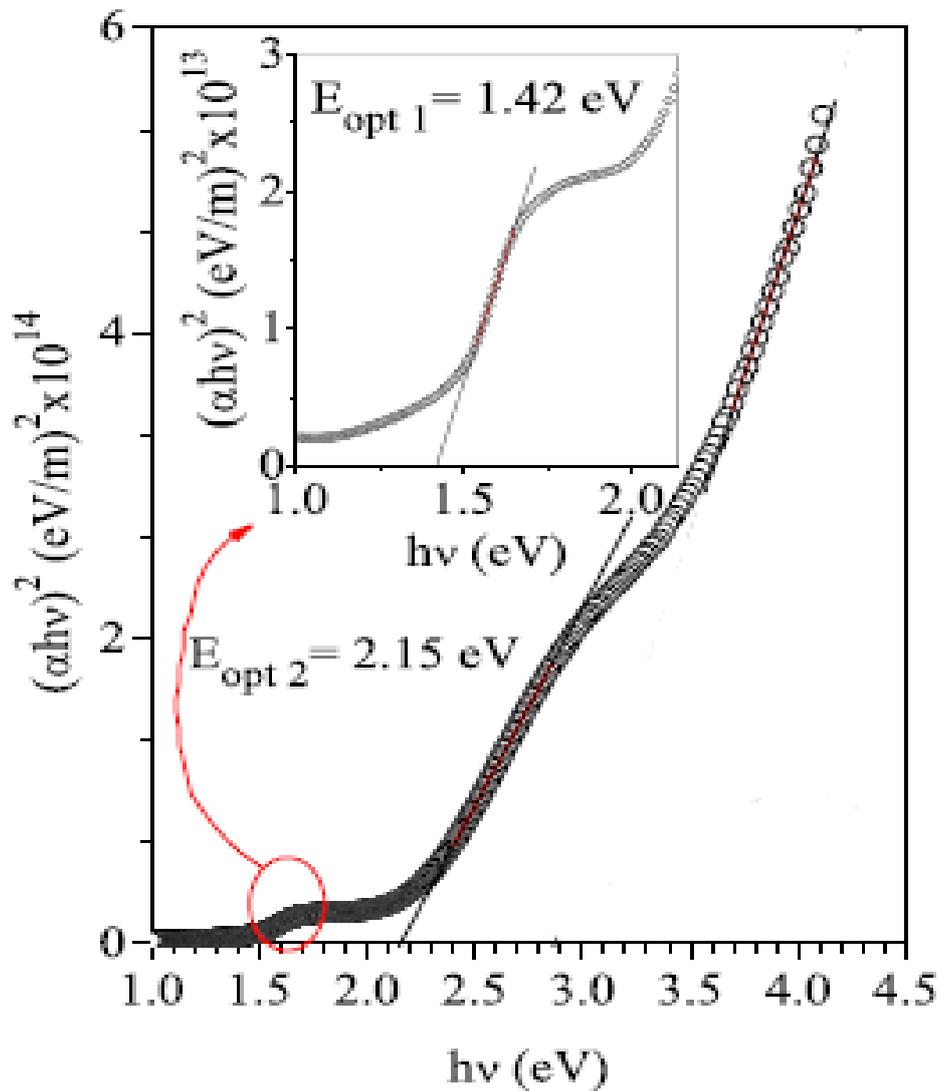


Figure I.11 : Détermination de l'énergie du gap [18]

Deux gap directs sont associés aux deux fronts d'absorption observés (**Figure I.12**).

Des valeurs proches et inférieures à 1,5 eV, sont ainsi généralement associées à un transfert de charges $\text{Co}^{3+} d(t_{2g}) \rightarrow \text{Co}^{2+} d(t_2)$ alors que des valeurs proches et inférieures à 2 eV, observées pour le *gap* de plus haute énergie sont associées à des transferts de charges $\text{O}^{2-} (2p^6) \rightarrow \text{Co}^{2+} (3d^7)$ et $\text{O}^{2-} (2p^6) \rightarrow \text{Co}^{3+} (3d^6)$ [17].

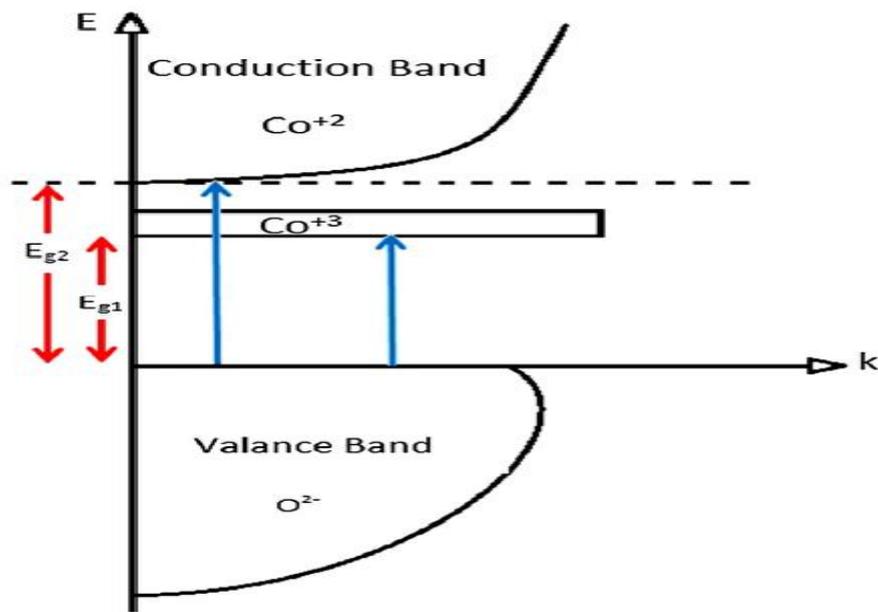


Figure I.12 : Représentation simplifiée du diagramme de bande interdite de Co_3O_4 [19]

I.8. Le dopage de Co_3O_4

I.8.1. Dopage aux différents métaux de transition

Le dopage chimique est considéré comme une stratégie efficace pour influencer et adapter la fonctionnalité des oxydes complexes aux applications souhaitées. Profitant de la tolérance aux défauts de la structure spinelle, il est possible de substituer une fraction importante des cations cobalt par d'autres métaux de transition [20].

De telles modifications affecteront les propriétés physico-chimiques de l'oxyde et permettront leur ajustement. Plusieurs études ont rapporté un dopage réussi de l'oxyde de cobalt avec différents métaux de transition.

R. Venkatesh et al [21] ont déposé des films minces de Co_3O_4 non dopé et dopé au cuivre par la technique spray pneumatique, en faisant varier la concentration de dopant au Cu (4, 6, 8 at. %). L'analyse par diffraction des rayons X confirme la présence de Co_3O_4 monophasé et un petit décalage de pic indique que Cu a été incorporé avec succès dans le Co_3O_4 . La concentration de dopant cuivre joue un rôle décisif dans la détermination de la taille des cristallites, de la morphologie et des paramètres optiques du Co_3O_4 . L'analyse élémentaire et l'état chimique du Cu dans le Co_3O_4 ont été estimés à partir des analyses EDS et XPS. La résistivité électrique des

films a considérablement diminuer à $0,32\Omega\text{cm}$ pour le film de CuCo-2 (6at %) avec l'inclusion de dopant Cu déterminé à partir de la méthode de quatre pointes. Les valeurs estimées des deux bande interdite des films de Co_3O_4 non dopé et dopés au Cu manifestent un décalage vers le rouge lors de l'augmentation de la concentration de dopant.

V. Vannier et al [22] ont préparé par la méthode de CVD les films minces d'oxyde de cobalt dopé au Chrome. Les films ont été démontré que présentaient des changements systématiques dans leurs propriétés structurelles, optiques et électriques. Les spectres de diffraction révèlent la nature polycristalline des films avec une structure cubique de type spinelle pour les stoechiométries de $\text{Co}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ avec des rapports de dopage inférieurs à $x = 0,22$. À ce taux de chrome et à des taux plus élevés, la phase Cr_2O_3 s'est formée comme deuxième phase, comme indiqué par la spectroscopie Raman. Les énergies de bande interdite optique pour les transitions E_{g1} et E_{g2} ont augmenté de manière cohérente avec le dopage au chrome jusqu'à cette limite structurelle. L'insertion des ions chrome préférentiellement dans les sites octaédriques est cohérente avec les énergies observées. La conductivité électrique des films dopés au chrome présente un comportement semi-conducteur et reflète le changement structurel observé près de $x = 0,16$.

M. Manickam et al [23] ont préparé des couche mince d'oxyde de cobalt non dopé et dopés avec le Fer (2.5, 5, 7.5 et 10%wt) sont préparées avec succès par la technique spray pyrolyse pneumatique à une température de substrat de $350\text{ }^\circ\text{C}$. Une structure cubique polycristalline monophasée de type spinelle avec une orientation préférentielle (220) est observée dans l'analyse XRD pour des films d'oxyde de cobalt purs et dopés Fe. À partir de l'analyse optique, deux bandes interdites sont observées dans la plage (1,36-1,71) eV et (2,84-2,92) eV pour les régions d'énergie inférieure et supérieure respectivement. Les images HR-SEM ont révélé la formation de particules bien recouvertes et de forme sphérique dans les films formés. L'augmentation de la conductivité électrique avec la concentration de dopage Fe a été confirmée à température ambiante. La valeur de capacité spécifique maximale est observée pour un taux de 2,5 % de Fe(pourcentage massique) à la vitesse de balayage de 2 mV/s .

I.8.2. Dopage de Co_3O_4 par le Nickel

Le nickel est un élément de transition de numéro atomique 28 et de symbole Ni, solide cristallisé. Sa masse molaire est 58.69g/mol, et son point d'ébullition à pression normale est 2730°C. La densité est 8.9 g/cm³, il est ainsi insoluble dans l'eau [24].

A.Lakehal et al [25] ont préparé des couches minces $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$ (0 à 9 (%)). Les films ont été déposés par la technique sol-gel. Les résultats structurels montrent que les échantillons obtenus étaient composés de (Co_3O_4) polycristallin de type spinelle orienté préférentiellement dans le plan (311). Les résultats optiques montrent que les couches ont une grande transparence sur la zone visible (85% pour Co_3O_4 et ~ 60-75% $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$). Les bandes interdites optiques des films se sont avérées être ($E_{g1} = 1,50 \text{ eV}$, $E_{g2} = 2,20 \text{ eV}$) et ($E_{g1} = 1,42 \text{ eV}$, $E_{g2} = 2,07 \text{ eV}$) pour le Co_3O_4 pur et Co_3O_4 dopé 9% Ni respectivement.

L. Julieta et al [26] ont préparé des couches minces d'oxyde de cobalt pur et dopé au Ni avec un dopage à 4% . Les films ont été déposés par la technique hydrothermale. Après le traitement thermique final à 300°C, l'analyse par diffraction des rayons X a indiqué la formation d'oxyde de spinelle de cobalt avec un remplacement complet du nickel dans le réseau, ainsi qu'une taille de particule d'environ 20 nm et d'environ 30 nm pour le Co_3O_4 et le $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, respectivement. La bande interdite énergétique a été trouvée par spectroscopie UV-Vis dans deux régions différentes : les valeurs E_{g1} et E_{g2} varient entre (1,51 et 1.54eV) et (2,04 et 2.74 eV) respectivement pour les échantillons dopés au nickel. Les résultats SEM ont indiqué la formation de nanostructures de forme semi-cubique et de tiges irrégulières.

I.9. Applications de Co_3O_4

Les couches minces d'oxyde de cobalt ont attiré des efforts de recherche important ces dernières années en raison de leur application potentielle dans divers domaines technologique.

- Ils peuvent être utilisés à haute température comme absorbeurs sélectifs solaires [27,28].
- condensateurs électrochimiques, et on peut utiliser depuis des décennies en médecine spécialement comme agents radio thérapeutiques potentiels pour le cancer [29,30].

- capteurs de gaz optiques et Les supercondensateurs sont utilisés dans diverses applications telles que les machines lourdes, les véhicules hybrides et la fabrication à petite échelle d'équipements électroniques et sont également très utiles pour prolonger la durée de vie de la batterie [31,32].
- matériaux électro chromiques anodiques dans les dispositifs de fenêtre intelligents [33].
- électrodes négatives dans les batteries lithium-ion et matériaux magnétiques [34,35].
- couches de protection ou pigment pour verres, céramiques, etc. en raison de leur propriétés optiques et électriques extrêmement intéressantes [36].

I.10. Les techniques de dépôt des couches minces

Les propriétés physiques du Co_3O_4 ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les couches minces Co_3O_4 sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur et par des procédés physique ou chimique [37].

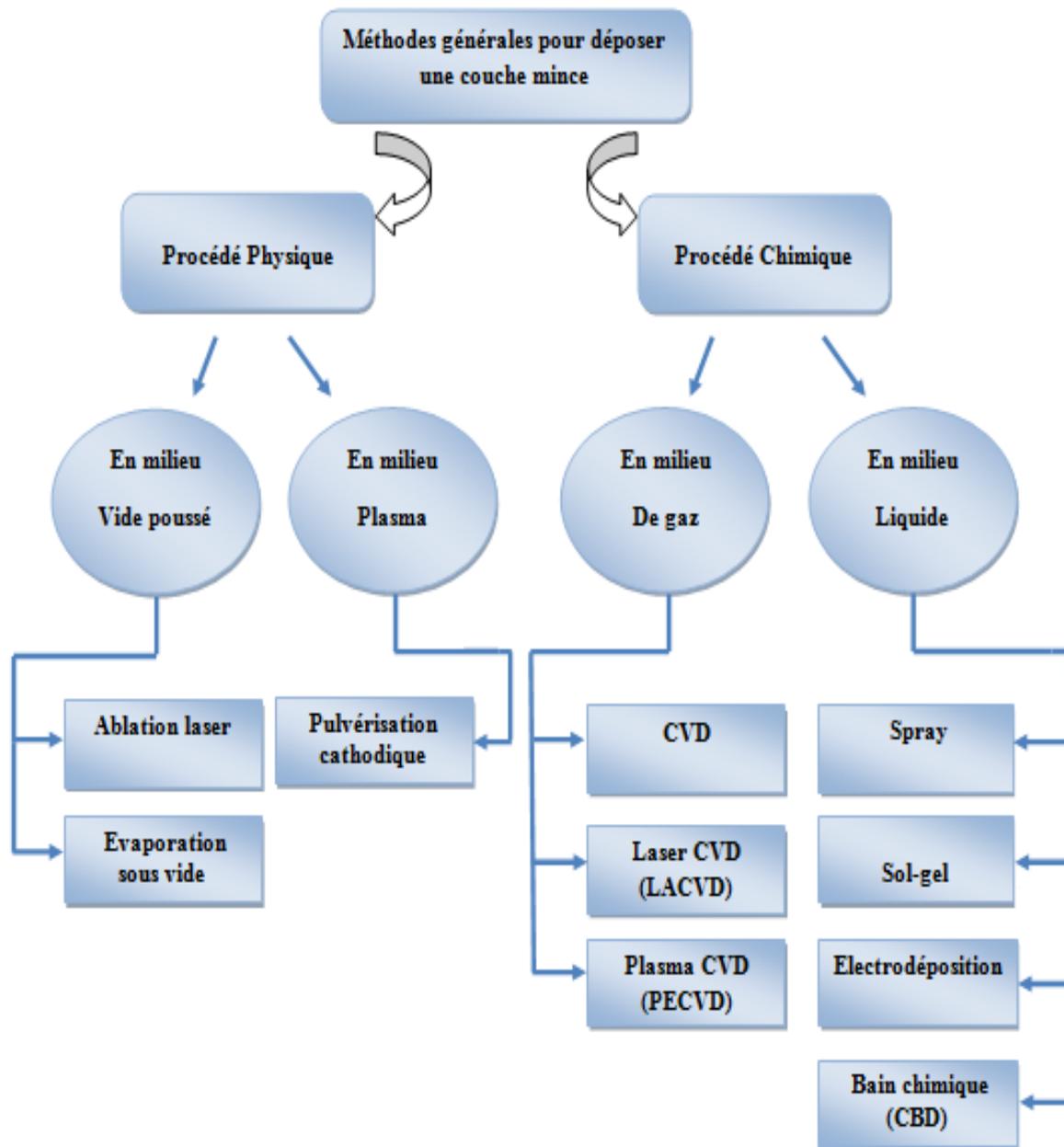


Figure I.13 : Schéma des méthodes de dépôt des couches minces [38,39]

A. Procédé physique

A.1. Dépôts physique en phase vapeur (PVD)

La couche mince est obtenue par une condensation du matériau de sa phase vapeur. Il existe différentes techniques PVD, en fonction de la nature des trois composantes

- Le mode de la production de la vapeur.

- L'état électrique du substrat.
- La nature du gaz constituant le milieu. Influence du mode de production de la vapeur [40].

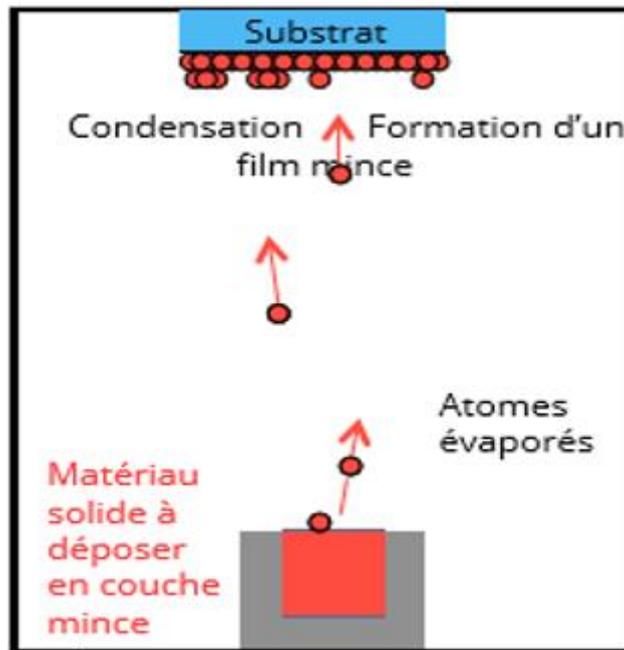


Figure I.14 : Schéma de méthode PVD [41]

A.2. La pulvérisation cathodique

Une tension électrique suffisante est appliquée entre les deux électrodes provoquant l'ionisation de l'atmosphère (Ar) et la création d'un plasma de décharge lumineuse. Les ions présents sont alors accélérés jusqu'à la cathode (la cible). La mise en phase vapeur se fait suivant un processus purement mécanique, par transfert de l'énergie cinétique des ions aux atomes de la cible qui seront éjectés [40].

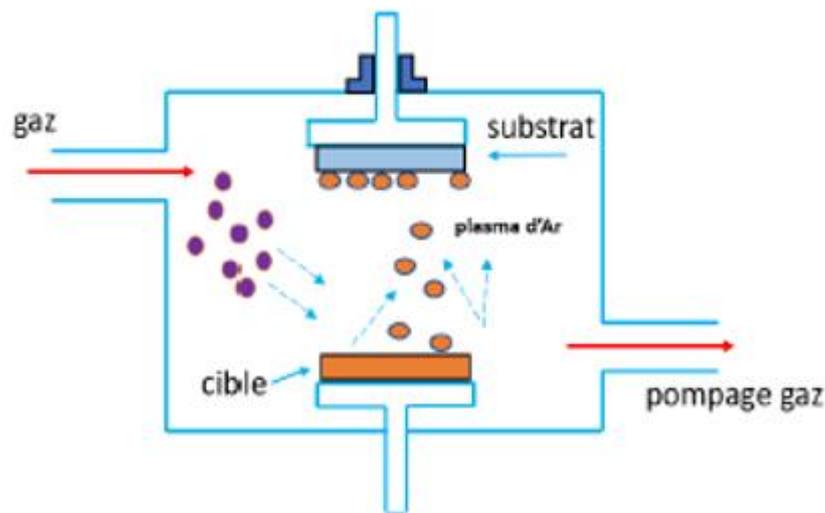


Figure I.15 : Schéma de La pulvérisation cathodique [42]

A.3. La pulvérisation par faisceau d'ions

Comme précédemment, la vapeur résulte de l'interaction entre la cible (source) et des ions possédant une forte énergie cinétique. Les ions ne sont pas générés autour de la source, mais proviennent d'un canon à ions. Cette technique un peu plus souple que la précédente, permet l'utilisation d'ions plus énergétiques qu'en pulvérisation cathodique [40].

A.4. L'évaporation sous vide

L'évaporation du matériau source peut être obtenue, soit par effet joule, par induction de chaleur, par bombardement ionique ou électronique ou par faisceau laser. Les dépôts sont réalisés sous vide poussé de façon à conférer une grande pureté aux couches. Plus la pression est basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront rectilignes. Dans ce cas, seules les parties du substrat directement en regard de la source seront recouvertes [40].

A.5. Pulvérisation radio fréquence (RF)

Les méthodes utilisant une tension continue sont limitées dans le cas de matériaux isolants. En effet, il se forme rapidement à la surface de la cible une zone de charges d'espace qui arrête le processus de pulvérisation. Pour pallier ce problème, il est nécessaire d'utiliser une tension radiofréquence (13.56 MHz) [43].

Le problème rencontré dans le cas d'une cible isolante en pulvérisation DC, peut être évité si la tension appliquée aux bornes des électrodes est alternative à fréquence élevée. Lors de l'alternance négative du signal, les ions sont attirés vers la cathode (cible), au cours de l'alternance positive suivante, ce sont les électrons qui vont être attirés à leur tour vers la cible, neutralisant ainsi la charge positive sur la cible qui est apparue au cours de la précédente alternance [44].

B. Procédé chimique

B.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Cette technique consiste à entraîner, à l'aide d'un flux gazeux inerte (Ar ou N_2) par deux voies, des vapeurs chimiques contenant deux précurseurs réactifs dans une enceinte où se trouvent plusieurs substrats. La réaction des précurseurs peut être activée par chauffage et doit se faire au voisinage des substrats pour former le matériau solide en couche [45].

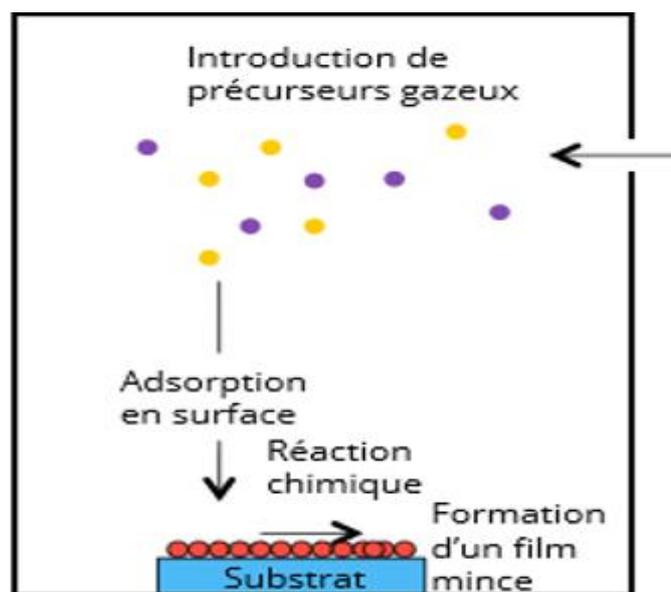


Figure I.16 : Schéma de méthode de CVD [41]

B.2. Dépôts chimiques en solution

B.2.1. Electrodeposition

L'électrodeposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer, suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité, de courant, régime continu, régime pulsé...) [46].

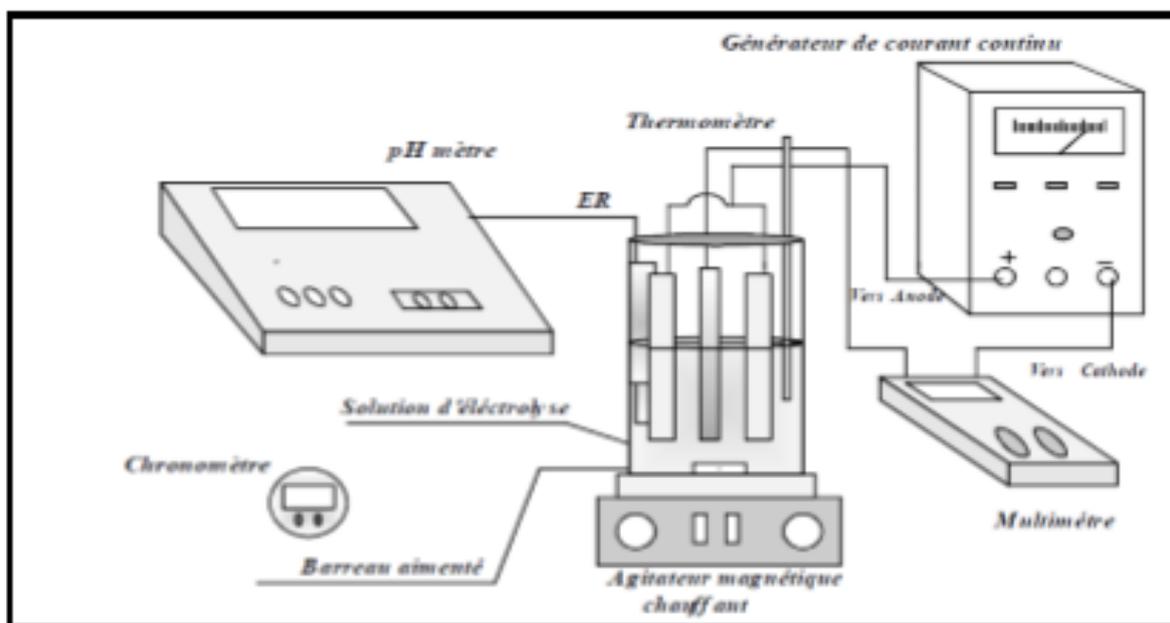


Figure I.17 : Schéma de méthode électrodeposition [2]

B.2.2. Sol-Gel

Le procédé sol-gel est une technique assez récente de synthèse de matériaux céramiques à l'état solide sous forme de couche minces par exemple. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de Précurseurs chimiques. La base du procédé sol-gel est : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Le procédé sol-gel est lorsqu'un substrat est recouvert par une solution, l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimiques qui, ensuite, peuvent réagir entre elles pour former une couche. Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont Le "spin-coating" et le "dip-coating" (Figure I.19) [45].

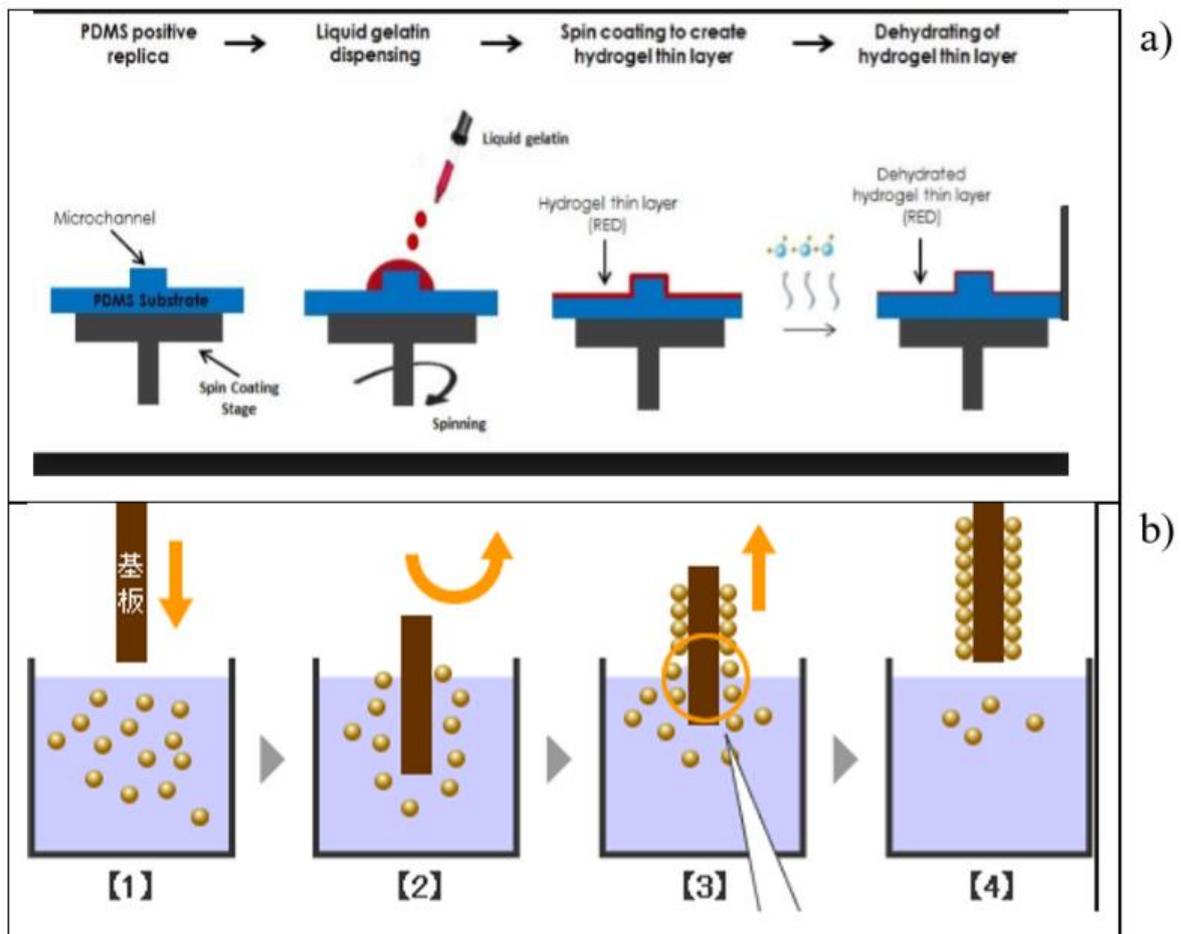


Figure I.18 : Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating - (b) dip-coating [47]

B.2.3. Dépôt par bain chimique

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition ; CBD) se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro nucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [48].

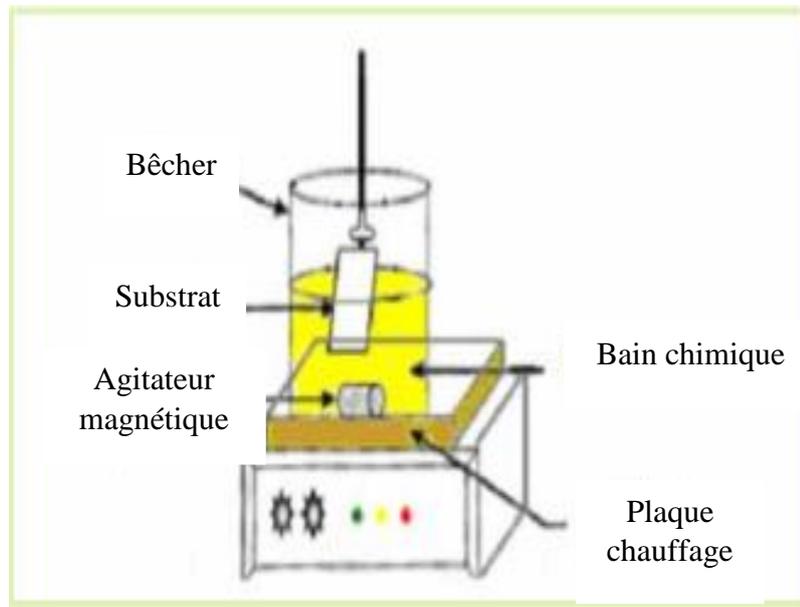


Figure I.19 : Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique [49]

B.2.4. Procédé de spray pyrolyse

Cette méthode consiste à projeter une solution vaporisée de deux ou plusieurs composés réactifs à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé ce qui permet d'activer thermiquement la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat [50]. 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, Formation des gouttelettes à la sortie du bec [51].

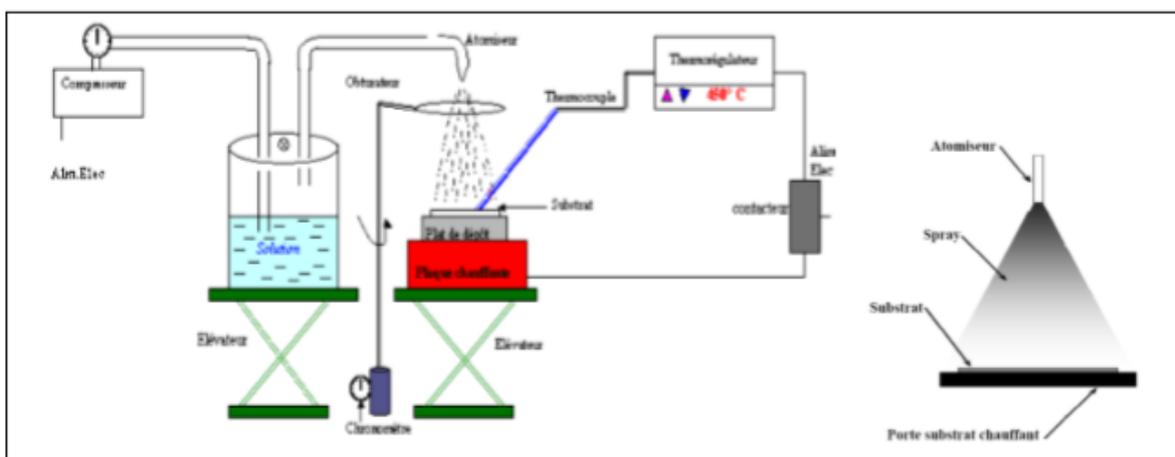


Figure I.20 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [50]

Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse. En générale, les systèmes utilisés pour produire un jet en spray se classent en deux catégories :

B.2.4.1. Technique d'un spray ultrasonique

Dans ce cas, l'atomisation du liquide est produite par des ondes ultrasoniques. Cette méthode présente de nombreux avantages [52] :

- ✚ Distribution très étroite du diamètre des gouttelettes.
- ✚ Possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante.
- ✚ Possibilité de pulvériser de très petits débits.
- ✚ Grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi, que leur concentration suivant le flux de ce gaz.
- ✚ Très faible consommation.

B.2.4.2. 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 gouttelette. Le jet sort du bec avec une vitesse initiale dépendant des valeurs de la pression et du diamètre du bec, mais l'inconvénient c'est que les tailles des gouttes ne sont pas homogènes [51].

Dans ce mode d'atomisation, la pulvérisation du précurseur de la solution en fines gouttelettes est provoquée par l'effet d'un gaz porteur (l'air comprimé). Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important. La distribution et la taille des gouttelettes, sont un peu plus important comparé à celle obtenue avec une génération ultrasonique. Par contre, les tailles des gouttes dans ce mode ne sont pas homogènes contrairement obtenues par le processus ultrasonique. Cette méthode présente de nombreux avantages [52] :

- ✚ La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- ✚ Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.

- ✚ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ✚ Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- ✚ C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- ✚ On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.

Références chapitre I

- [1] J.Trepreau, Perception du stress métallique (nickel/cobalt) par le système de signalisation transmembranaire Cnr chez *Cupriavidus metallidurans* CH34, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble Français, (2011).
- [2] N.Guesmia, L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborées par spray pneumatique, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, (2017).
- [3] K. Habchi, Effect of substrate temperature on the properties of Co_3O_4 thin films elaborated by spray pneumatic, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, (2017).
- [4] M.Lamri Zeggar, Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application, Thèse de Doctorat, University Mentouri-Constantine 1, (2016).
- [5] 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 Med Khider Biskra (2019).
- [6] A.Abdelmoneim et al., Outstanding stability and photo electrochemical catalytic performance of (Fe, Ni) co-doped Co_3O_4 photo electrodes for solar hydrogen production, international journal of hydrogen energy, 46, (2021).
- [7] A.Le Nestour, Corrélation structure - propriétés d'absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I Français, (2006).
- [8] O.Pourret and M.P.Faucon, Cobalt, Encyclopedia of Geochemistry, (2016).
- [9] A.-S. Audion, C. Hocquard, J.-F. Labbé et J.-J. Dupuy, Panorama du marché du cobalt,(2013).
- [10] M.Tinouche, Élaboration et caractérisations de couches minces à base de cobalt, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif1, (2010).
- [11] Thi Ly Le, Preparation of transition metal oxide thin films used as solar absorbers, Thèse de Doctorat, Université Toulouse, (2016).
- [12] G. Godillot, Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux, (2012).

- [13] S. Offiah et al., Chemical Bath Synthesis and physico-chemical Characterizations of NiO-CoO Composite Thin Films for Super capacitor applications, *Int. J. Electrochem*,9,(2014).
- [14] M.Martínez-Gil et al., Effect of annealing temperature on the thermal transformation to cobalt oxide of thin films obtained via chemical solution deposition, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107, (2020).
- [15] Bhawana, Preparation and characterization of Cobalt Oxide thin films, Master of technology, Indian institute of technology Roorkee, India, (2006).
- [16] J.Chenavas et al., Low-spin high-spin state transition in high pressure cobalt sesquioxide , *M. Solid State Communications*,9,(1971).
- [17] S.Guillaume, Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0!x!3$) et Cu_2O , Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2013).
- [18] E.Turan et al., Effects of bath temperature and deposition time on Co_3O_4 thin films produced by chemical bath deposition, *Thin Solid Films*, 692,(2019) .
- [19] O.Gencyilmaz et al., Synthesis characterization and ellipsometric study of ultrasonically sprayed Co_3O_4 films, *Materiel science and processing*, 4, (2015).
- [20] M.Hamdani, et al., Co_3O_4 and Co- Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes,*Int. J. Electrochem. Sci*, 5,(2010).
- [21] R. Venkatesh et al., Tailoring the physical properties and electrochromic performance of nebulizer spray coated Co_3O_4 films through copper doping, *Solid State Ionics* ,334 ,(2019).
- [22] V.Vannier et al., Preparation and characterisation of chromium-doped cobalt oxide spinel thin films, *J Mater Sci*, 47, (2012).
- [23] M.Manickam et al., Structural, optical, electrical and electrochemical properties of Fe: Co_3O_4 thin films for super capacitor applications, *J Mater Sci: Mater Electron*, 7849,(2017).
- [24] H.Ben zarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par Pulvérisation chimique (ZnO, NiO), Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba ,(2008).
- [25] A.Lakehal et al., Structural optical and electrical properties of Ni-doped Co_3O_4 prepared via Sol-Gel technique ,*Materials Research*,21,(2018) .
- [26]J.Leydi et al., Synthesis and evaluation of nickel doped Co_3O_4 produced through hydrothermal technique, *Revista Dyna*, 87, (2020).

- [27] A. Louardi et al., Characterization of cobalt oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, (2011).
- [28] S.W. Sharshir et al., Effect of copper oxide/cobalt oxide nanocomposite on phase change material for direct/indirect solar energy applications: Experimental investigation, *Journal of Energy Storage*, 38, (2021).
- [29] A. Miquelot et al., Morphological structural optical and electrical study of nanostructured thin films: Charge transport mechanism of p-type Co_3O_4 , *Materials Chemistry and Physics Elsevier*, 240, (2020).
- [30] Y. Belghith et al., Spectroscopic and molecular structure characterization of the bis(2-aminophenol)(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato) cobalt(II) complex, *Open Journal of Inorganic Chemistry*, 2, (2012).
- [31] E.F. Rakotonarivo et al., Optimization of the electrodeposition of the pure and cobalt doped copper oxide for solar cells and other applications, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 609, (2021).
- [32] M. Isacfranklin, et al., Nickel-bismuth and cobalt vanadium oxides for supercapacitor applications, *Ceramics International*, 46, (2020).
- [33] L. Kunhikrishnan and R. Shanmugham, High electrochemical performance of morphologically controlled cobalt oxide for supercapacitor application, *Materials Characterization*, 177, (2021).
- [34] S.L. Gaikwad et al., Binderless synthesis of nanoknotnet-like cobalt oxide for supercapacitor application, *Materials Today: Proceedings*, 43, (2021).
- [35] W. Ndambakuwa et al., Nanostructured nickel-cobalt oxide and sulfide for applications in super capacitors and green energy production using waste water, *Surface & Coatings Technology*, 410, (2021).
- [36] P.N. Shelke et al., Studies on electrochemical deposition and characterization of Co_3O_4 films, *J. Nano- Electron. Phys.*, 3, (2011).
- [37] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, *Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra*, (2008).
- [38] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, *Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra*, (2012).

- [39] A.Belarbi, Elaboration et Caractérisation optique des couches d'oxydes et Applications ,Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen , (2018)
- [40] A. Mennad, Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications, Revue des Energies Renouvelables, 4, (2015).
- [41] S.Matzen , Techniques de dépôt de couches minces , Maître de conférences Université Paris-Sud / CNRS , (2017).
- [42] Y.Cherifi, Elaboration et caractérisation de nano-composite et leurs application environnementales pour traitement des eaux, thèse de doctorat, univ-Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2019).
- [43] M.Khechba , caractérisation de la réaction interfaciale entre couche mince de tungstène et un substrat d'acier, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine ,(2008).
- [44] S.Hariech , Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) , Mémoire Magister , Université Mentouri-Constantine , (2009).
- [45] K.Bouchouareb, Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS_2 , Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf -Oran, (2015).
- [46] W.Hemeir ,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, Université Mohamed Khider de Biskra,(2019).
- [47] H.Slimi, Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale; Université de Sfax. (2019)
- [48] K.Kamli , Elaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain , Mémoire Magister , Université Mohamed Khider-Biskra ,(2013).
- [49] E.Benyahia, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, Memoire de Magister, Université Mentouri-Constantine,(2012).
- [50] M.Maache , Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel, Thèse de Doctorat , Université Mohamed Khider-Biskra, (2014).

[51] L.Drici et N.Djahra, Etude des propriétés des couches minces Co_3O_4 : Ag élaborées par spray pneumatique, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider- Biskra, (2020).

[52] R.Boumessah et W.Ben Aisa, L'effet de taux de Co sur les propriétés des couches minces de ZnO par spray, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2019).

Chapitre II

Méthode d'élaboration et de
caractérisation des couches minces
de $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$

Dans ce chapitre, nous décrivons les conditions expérimentales suivant les quelles ce travail s'est déroulé. Nous aborderons dans la première partie le système de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces de $Co_3O_4 : Ni$ par spray pneumatique. Et les différentes méthodes de caractérisation de ces couches seront décrites dans la seconde partie de ce chapitre.

II.1. Montage expérimentale

La **Figure II.1** illustre le montage expérimentale du système de dépôt que nous avons utilisé dans notre travail.

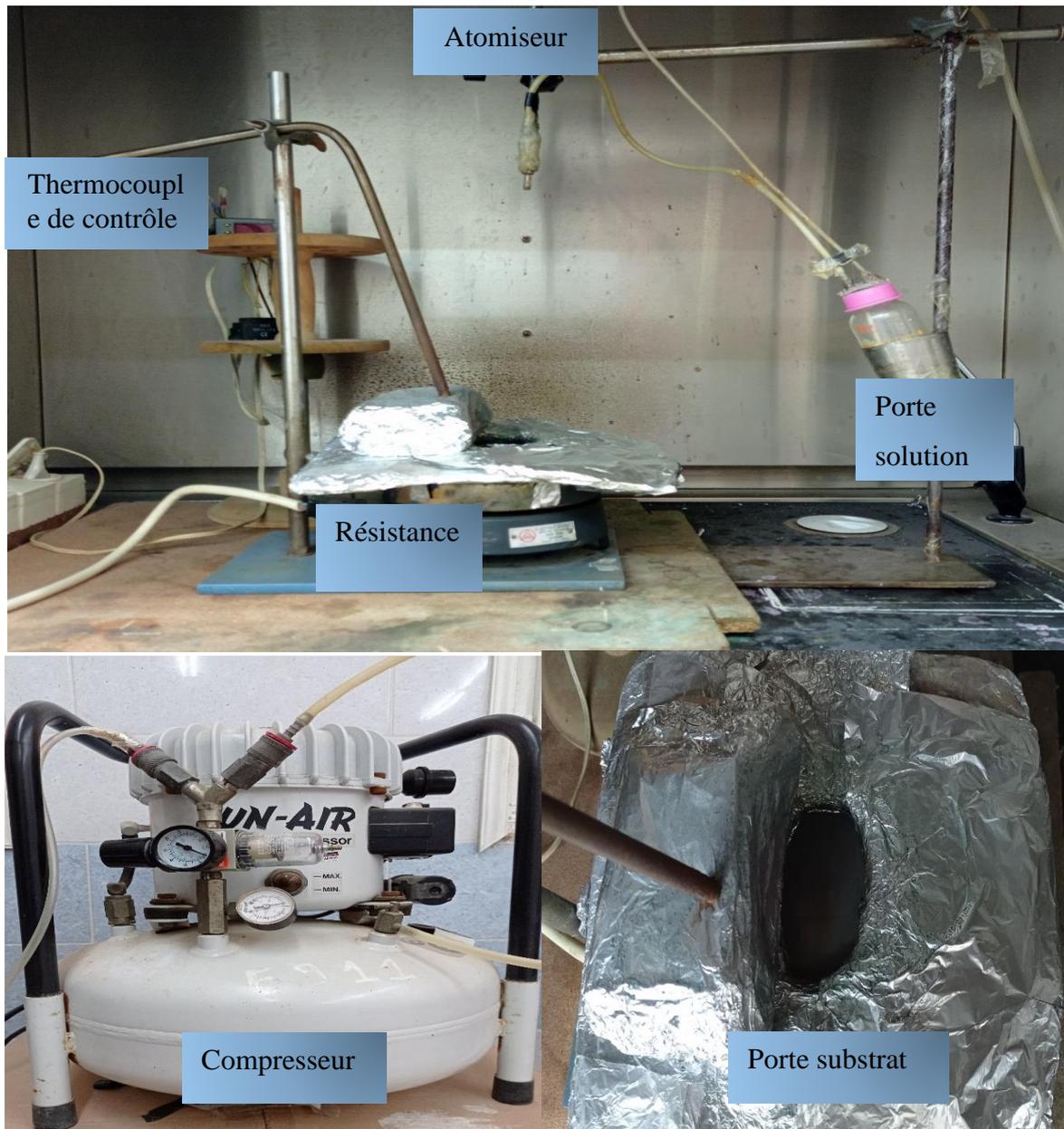


Figure II.1 : Montage expérimentale de système de Spray pneumatique

Les principaux éléments du montage sont :

- ✚ **Une porte solution** : c'est une burette 100 ml contenant la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur pneumatique avec un faible débit qui peut être contrôlé.
- ✚ **Porte substrat** : c'est un plateau métallique de diamètre 20x10 cm, chauffé par effet joule dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple.
- ✚ **Résistance** : pour chauffer le substrat.
- ✚ **régulateur de température** : il sert à contrôler les variations de la température.
- ✚ **Atomiseur** : l'emplacement où se déroule la transformation de la solution en gouttelettes. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec substrat.
- ✚ **Thermocouple de contrôle** : le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel- Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un thermocouple permettant la lecture directe de la température. Il nous offre également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.
- ✚ **compresseur** : qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable .celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

II.2. Procédure expérimentale

II.2.1.Choix des substrats

Les couches de $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$ sont déposées sur le verre comme un seul type de substrats. Le choix du verre est à cause de bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$, de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat. En plus de sa transparence qui s'adapte bien à la caractérisation optique des films dans le visible. Les raisons économiques ne sont pas négligées.

II.2.2 Nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité, et minimiser les impuretés qui peut engendrer la contamination et le décollement des couches minces déposées.

Le procédé de nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Coupure des substrats par un en petits carrées de dimensions $(2.5*1.9)$ cm^2 .
- Nettoyage au savon et rinçage à l'eau distillée.
- Nettoyage à l'acétone pendant $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'éthanol pendant 10 min.
- Rinçage à l'eau distillé pendant.
- Séchage avec un papier absorbant.

II.2.3.Préparation des solutions

Pour la préparation des couches minces de Co_3O_4 : Ni. Nous avons utilisé le chlorure de cobalt hexa hydraté ($\text{CoCl}_2_6\text{H}_2\text{O}$) et le chlorure de Nickel hydrate($\text{NiCl}_2_6\text{H}_2\text{O}$) comme matériaux sources avec une concentration de (0.1M). Les solutions sont préparées par mélange de 1.1897 g de chlorure de cobalt hexa hydrate avec des pourcentages de dopage de chlorure de Nickel hydrate (0, 1, 3, 5, 7, 9%) dans 50ml d'eau distillée, les solutions ont été à température ambiante. Suivi de l'ajoute d'acide chlorhydrique (HCl) comme catalyseur sous, une agitation magnétiques pour 15 min, on obtient finalement une solution claire et homogène.



Figure.II.2 : Solutions préparées de chlorure de Cobalt à différent taux de Nickel

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

❖ **Chlorure de cobalt ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)**

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

Nom d'élément	Chlorure de Cobalt hexa hydraté
Apparence	Solide Cristallin, Rose Fonces
Formule Moléculaire	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$
Masse Molaire (g/mol)	237.93 g/mol
Point de fusion (C°)	87 °C



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

❖ Chlorure de Nickel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)**Tableau II.2** : Différentes propriétés physico-chimiques de la source de Nickel [2]

Nom d'élément	Chlorure de Nickel hexa hydraté
Apparence	Solide cristaux, vert
Formule Moléculaire	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
Masse Molaire (g/mol)	237.69 g /mol
Point de fusion (C°)	140 °C

**Figure.II.4** : Chlorure de Nickel Hexa hydrate**II.2.4. Conditions expérimentales**

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

Tableau II.3 : Conditions expérimentales

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt
La molarité de solution	0.1 (mol /L)
La température de substrat	400 °C
Distance bec-substrat	30 cm
La pression	1 bar
Le temps de dépôt	3 min
Le volume de solution	50 ml

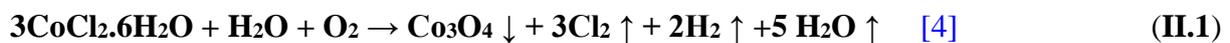
II.2.5. Procédure de dépôt des couches minces de Co_3O_4

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

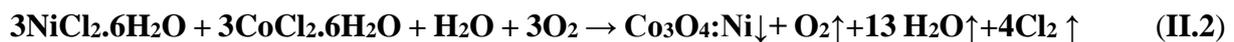
- ❖ On place le porte substrat au-dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température.
- ❖ le porte substrat est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour le dépôt 400°C .
- ❖ Lorsque le chauffage est réalisée, on ouvre la vanne d'air du compresseur à une pression choisie pendant 3 min (temps de dépôt) sur la solution qui subit des agitations et remontée jusqu'au bec.
- ❖ À la fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante (pour éviter le choc thermique des substrats [3]).

La formation probable des couches mince de Co_3O_4 est donnée par les deux équations suivantes :

Pour le Co_3O_4 pur (non dopé) ;



Pour le $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$:



Ces étapes sont résumées dans la (**Figure II.5**) :

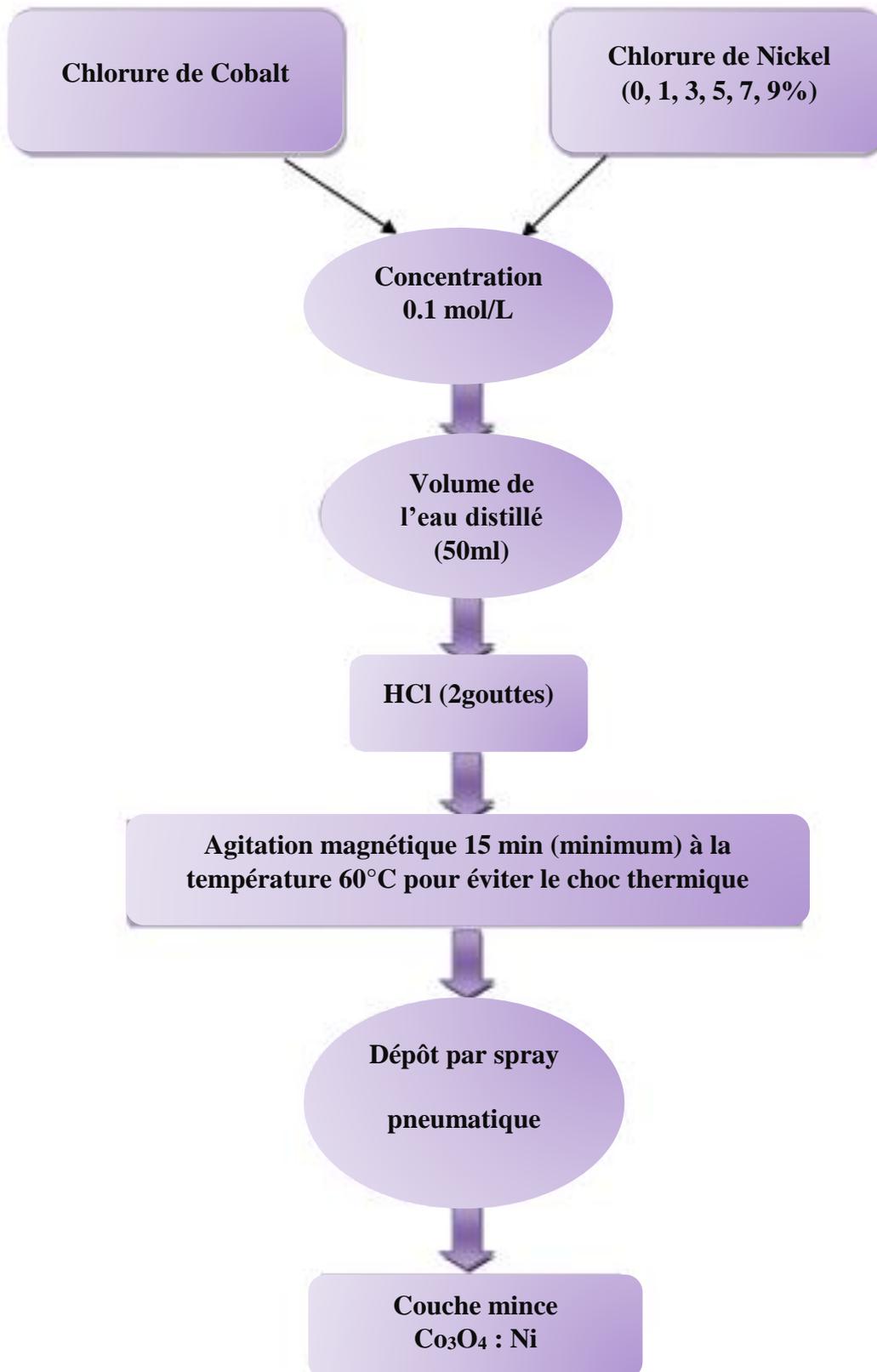


Figure II.5 : Représente les étapes de déposition des couches minces de Co_3O_4 : Ni

II.3. Les techniques de caractérisation

Les techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces réalisées :

- ✓ La diffraction de rayon X (DRX) : pour l'étude des propriétés structurales.
- ✓ Le spectrophotomètre UV-Visible : pour l'étude des propriétés optiques.
- ✓ Le Microscopie électronique à balayage (MEB) : pour l'étude des propriétés Morphologie.
- ✓ Quatre points : pour l'étude des propriétés électrique.

II.3.1. Caractérisation structurale

II.3.1.a. Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation structurale de couches minces a été effectuée par analyse de (DRX) qui permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique frappe un cristal sous un angle θ (**Figure II.6**), des interférences constructives et un pic dans l'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée [5].

Cette loi relie la distance d entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde λ des rayons X et l'angle d'incidence θ par la loi de Bragg :

$$PP' = PO + OP' = (OO'.\sin\theta) + (OO'.\sin\theta) = 2(OO'.\sin\theta) = 2d.\sin\theta = n.\lambda \quad (\text{II.1})$$

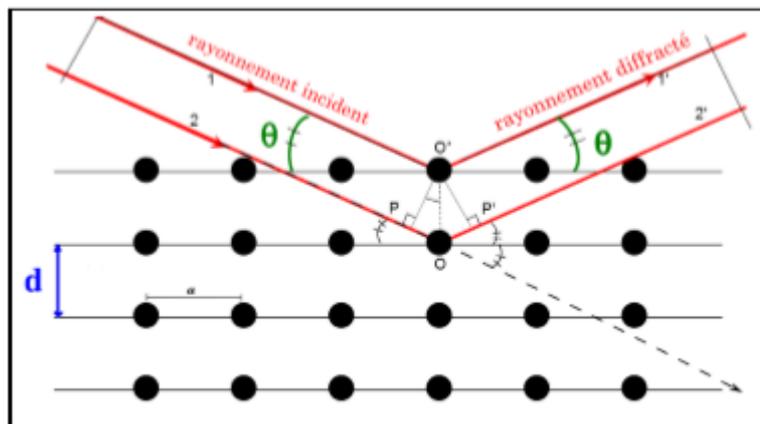


Figure II.6 : Famille des plans cristallins en conditions de Bragg [5]

Pour une famille de plans cristallins d'indices (hkl) :

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

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

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire

θ : l'angle d'incidence du faisceau

λ : la longueur d'onde du rayonnement incident.

II.3.1.b. Le principe de diffraction des rayons X

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la **Figure.II.7**. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur [6].

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture. Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [6].

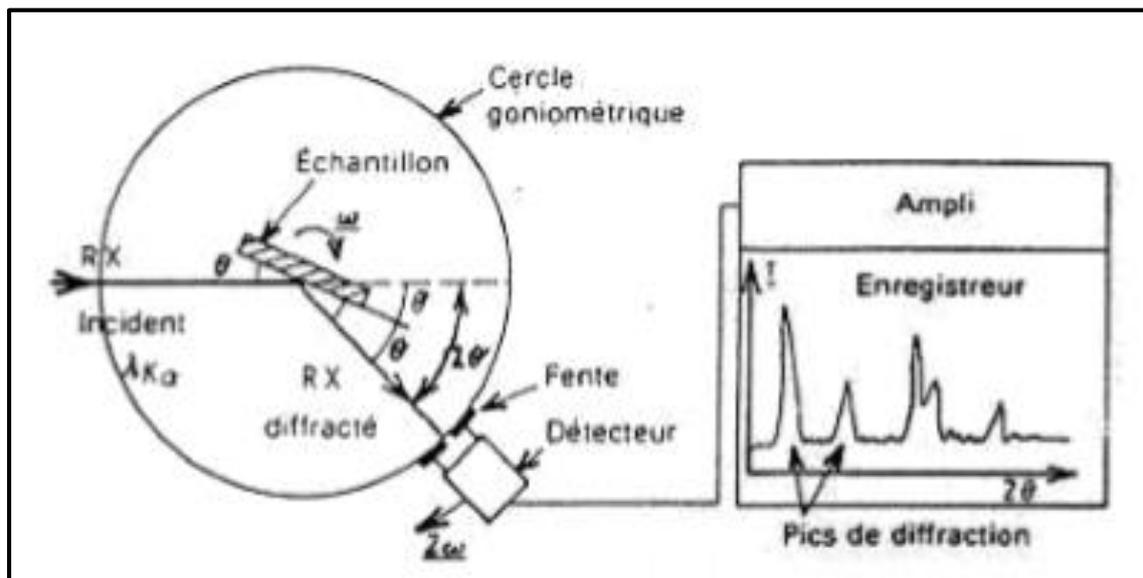


Figure II.7 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [7]



Figure II.8 : diffractomètre de rayons X Rigaku-Type MiniFle 600 (LPCMA Univ-Biskra)

II.3.1.c. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [6].

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

D : la taille moyenne des cristallites (taille des grains)

β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (voir **Figure. II.9**).

θ : l'angle de diffraction.

λ : la longueur d'onde de la raie Cu $K\alpha_1$.

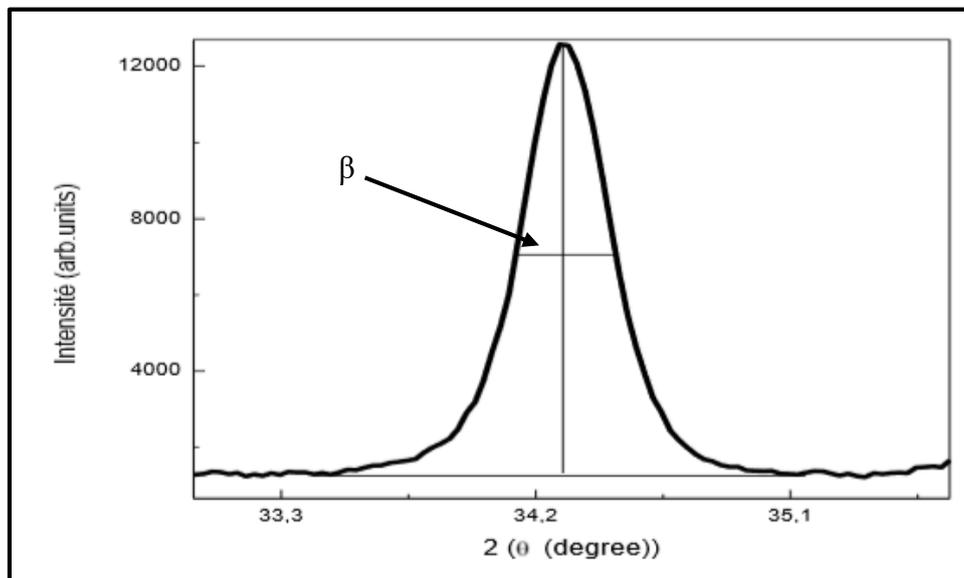


Figure. II.9 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X [6]

II.3.1.d. Détermination des contraintes

La densité de dislocation δ , et les contraintes ε ont été calculés par les formules suivantes, respectivement [8] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II.4})$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{II.5})$$

II.3.1.e. Détermination des paramètres cristallins

Pour calculer le paramètre cristallin (paramètre de maille « a ») des couches minces de Co_3O_4 on a utilisé la relation reliant la distance interréticulaire des plans (hkl) au paramètre cristallographique [9] :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II.6})$$

II.3.1.f. Mesure de l'épaisseur

On calcule l'épaisseur 'd' en utilisant la méthode gravimétrique [9] :

$$d = \frac{\Delta m}{S \times \rho} \quad (\text{II.7})$$

Où Δm : est la différence de masse de la substrat avant et après le dépôt.

S : est la surface de l'échantillon.

ρ : est la densité de la couche.

II.3.2. Caractérisations optiques

II.3.2.a. Spectrophotomètre UV-Visible

La technique de spectrophotométrie UV-Visible est basé sur les propriétés de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optiques des matériaux tels que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. Les spectres de transmittance optique des couches investis dans le cadre de notre travail ont été réalisés à température ambiante par un spectrophotomètre **UV-Visible UV 770** dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 250 nm à 1500 nm. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure (**Figure II.10**) [11].

II.3.2.b. Le principe de la spectrophotomètre UV-Visible

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique à l'aide d'un monochromateur. Ces méthodes d'analyses sont non destructrices vis -à-vis de l'échantillon. Le spectrophotomètre est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et référence. Cette spectroscopie électronique consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur d contenant une espèce absorbante [12].

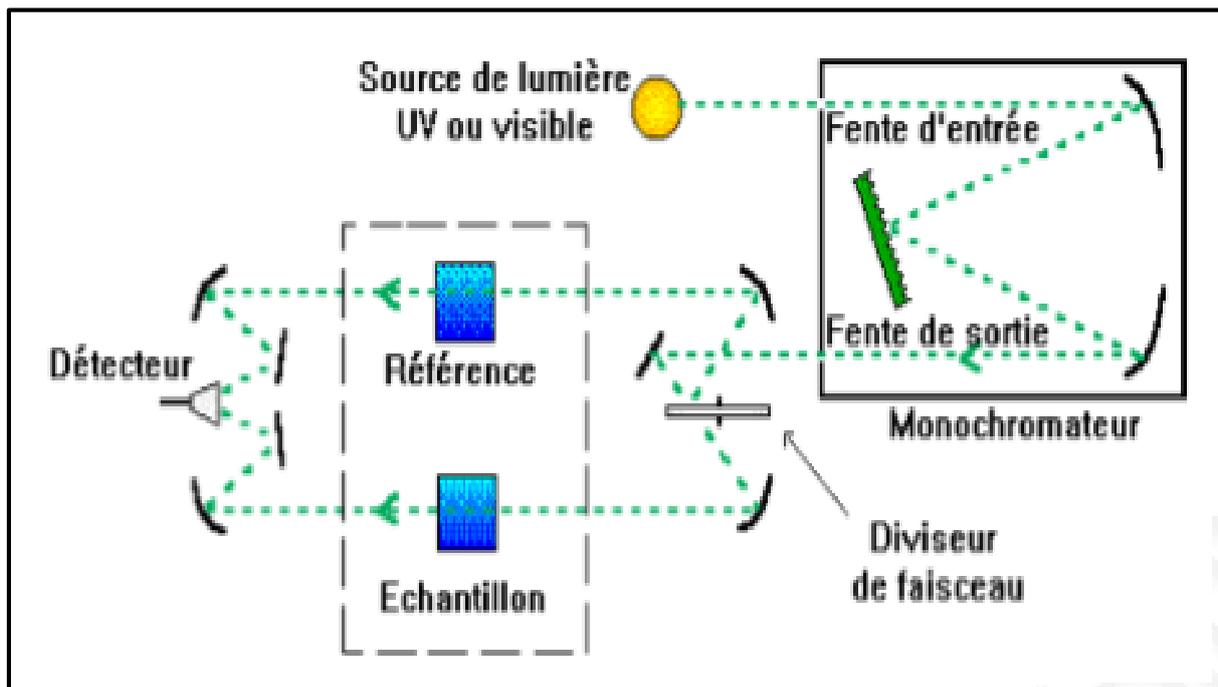


Figure II.10 : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis [10]

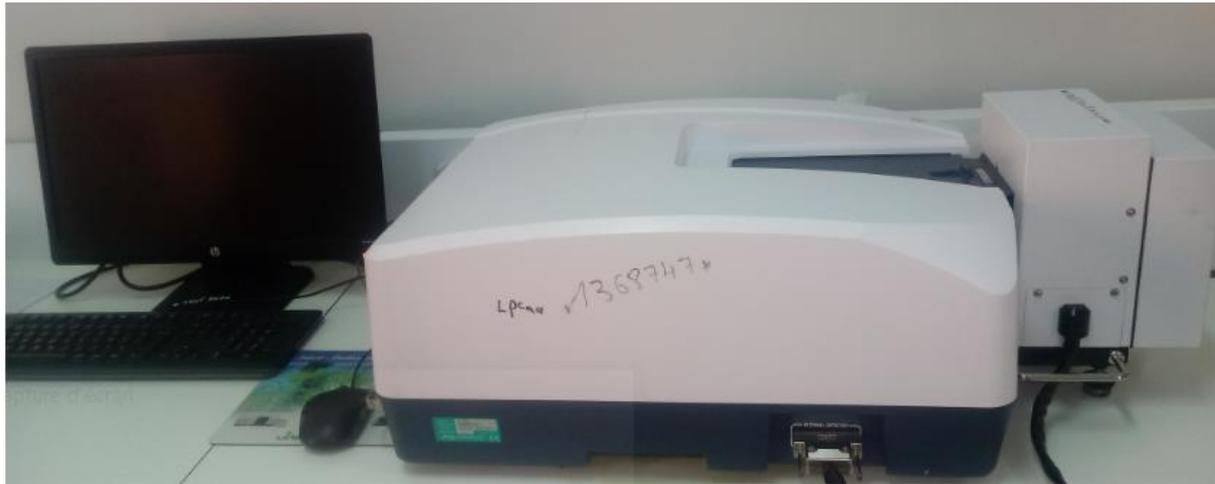


Figure II.11 : Spectrophotomètre UV-Visible UV 770

II.3.2.c. Détermination du coefficient d'absorption

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, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [13] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.8})$$

Si on exprime la transmittance T , en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{II.9})$$

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

II.3.2.d. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

➤ Gap optique

Pour un gap direct, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [13] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (\text{II.10})$$

A : une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe :

E_g : gap optique (eV) ; $h\nu$: énergie d'un photon.

Ainsi, si l'on trace en fonction de l'énergie d'un photon sachant que [5] :

$$h\nu(\text{eV}) = \frac{h \times c}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda} \quad (\text{II.11})$$

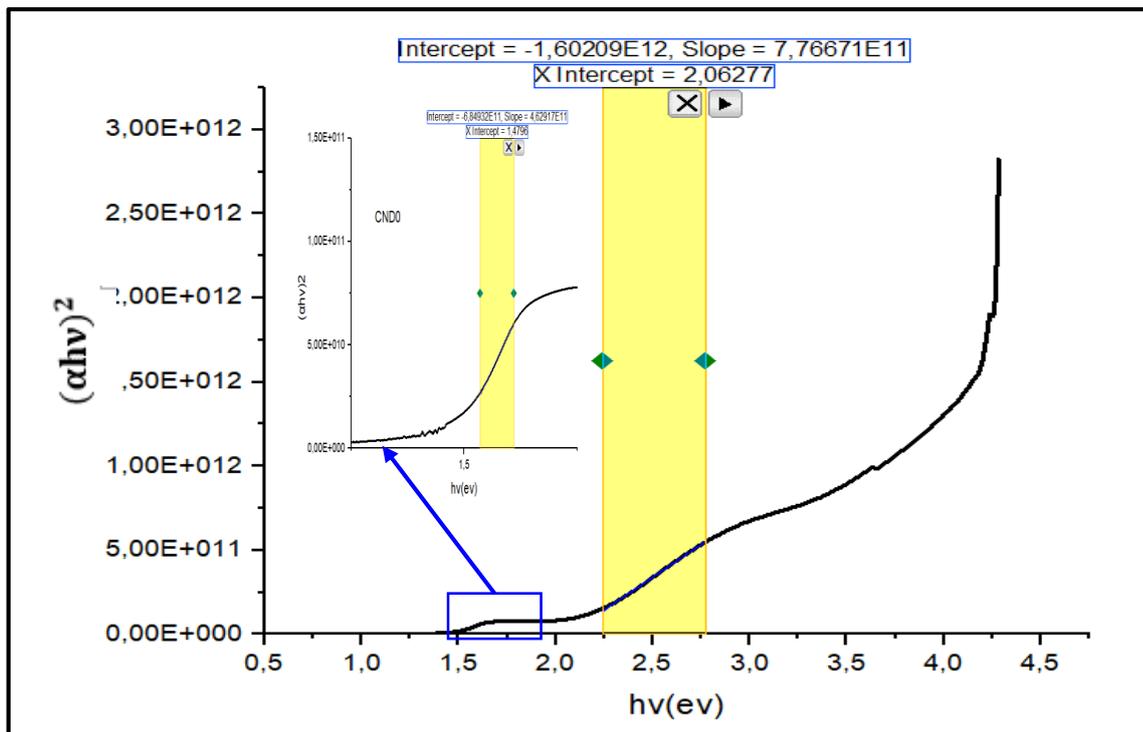


Figure II.12 : Détermination de E_g de cobalt pur

➤ L'énergie d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [13] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{II.12})$$

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

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u} \quad (\text{II.13})$$

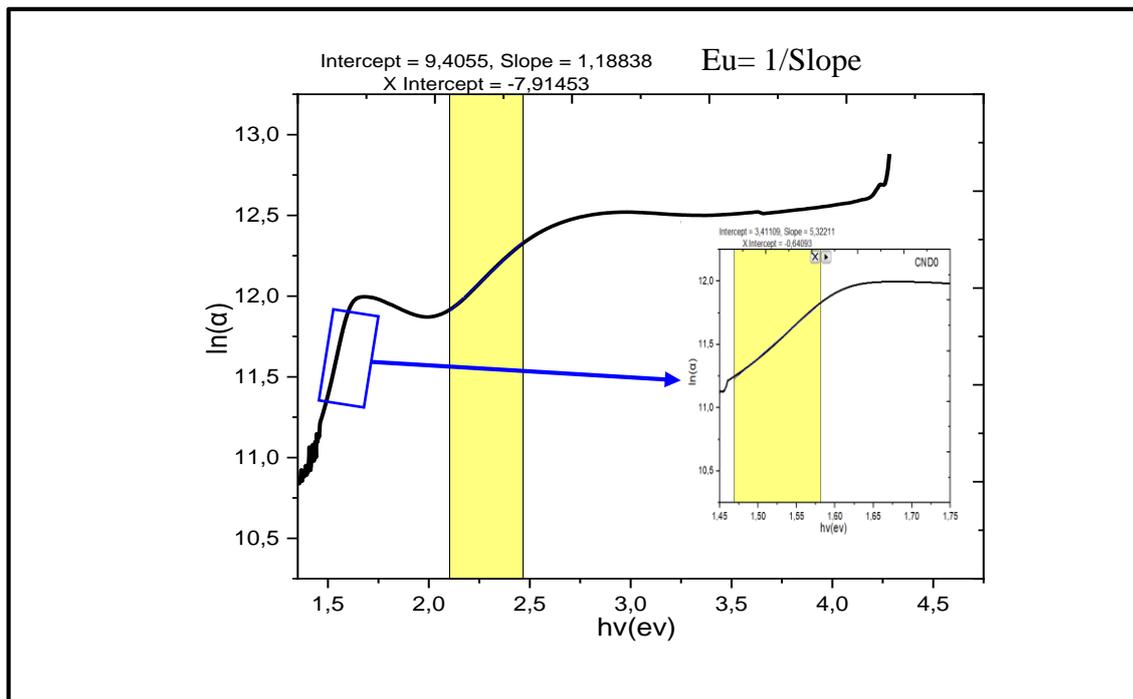


Figure II.13 : Détermination de Eu cobalt pur

II.3.3. Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage MEB (Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'étude de la morphologie et la composition de la surface des couches minces. Cette technique ne nécessite pas une préparation de l'échantillon lors de la caractérisation. Cependant, l'échantillon doit être conducteur car les électrons ont une charge qui doit s'écouler à la terre. Pour les couches minces isolantes, la métallisation est nécessaire [14].

II.3.3.1. Le principe de MEB

La microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électron très fin accéléré par une anticathode qui balaye rectangulairement point par point la surface de l'échantillon observé à l'aide de deux bobines (Lentilles magnétiques). L'image de chaque point balayé est formée dans un tube cathodique à partir des électrons réémis par la matière. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, des électrons Auger, les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon). Un détecteur approprié est nécessaire à l'analyse de ces particules. L'image est réalisée par :

- Des électrons secondaires libérés par les atomes de l'échantillon. Cette émission de faible énergie renseigne sur la topographie de surface.
- Des électrons rétrodiffusés appartenant au faisceau incident et ayant subi des chocs avec les atomes de l'échantillon. Cette émission d'énergie proche permet d'obtenir un contraste de nature chimique du matériau analysé. Le schéma de principe du microscope électronique à balayage est montré sur la (Figure II.14) [14].

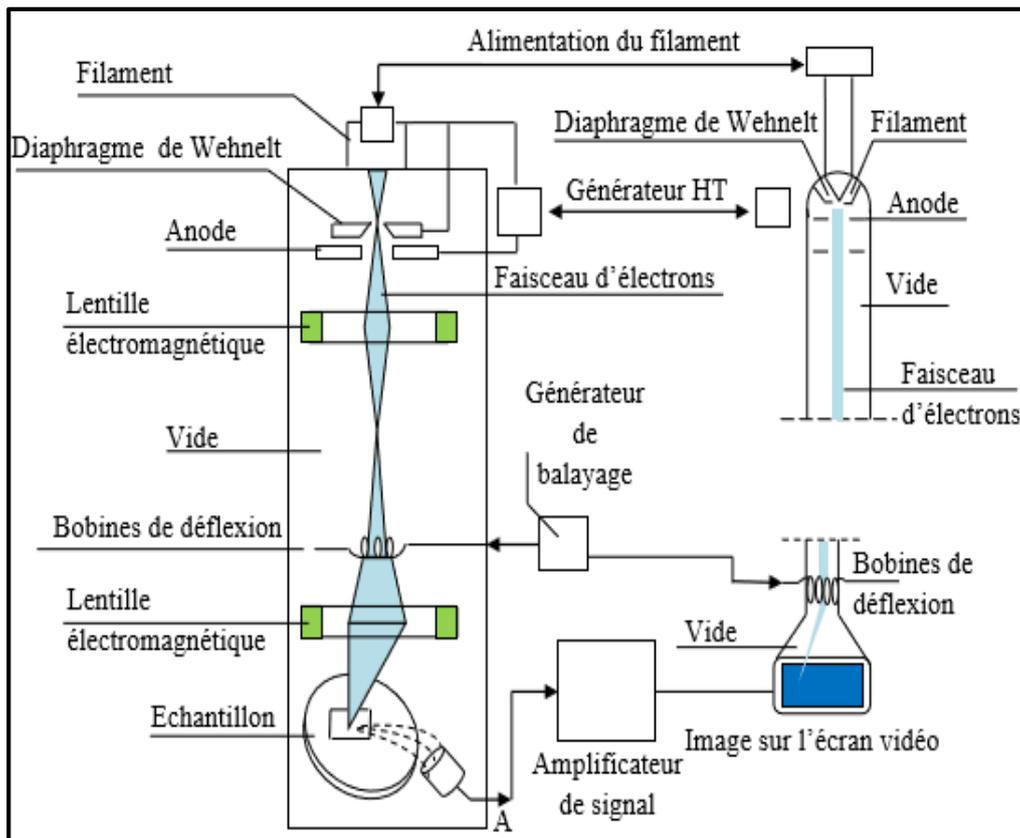


Figure II.14 : Schéma de principe de fonctionnement du MEB [15]



Figure II.15 : Microscope Électronique à Balayage de type TESCAN VEGA

II.3.3.2. Le principe de l'EDS

La Microanalyse X est utilisée pour déterminer la détection et la quantification des éléments présents dans un échantillon à l'échelle du micromètre environ. Le principe de l'EDS, s'appuie sur l'interaction d'un faisceau électronique avec l'échantillon à étudier. Les électrons incidents pourraient arracher des électrons des couches profondes des atomes composants le matériau irradié. On observe des émissions X qui font suite aux transitions électroniques pour combler les lacunes produits, auxquelles se superpose un spectre continu du rayonnement de freinage, compté comme un bruit de fond. Les raies X émises sont donc caractéristiques des éléments émetteurs. Le rendement de l'émission X, produit de la section efficace avec l'énergie de liaison de la couche concernée, présente un maximum pour les hautes énergies des électrons incidents et pour un numéro atomique croissant de l'élément à détecter. Il faut donc ajuster à chaque fois l'énergie du faisceau sonde en choisissant une tension accélératrice convenable pour explorer une gamme donnée d'éléments. Par ailleurs, l'EDS n'est pas sensible aux lourds ou très légers [14].

II.3.4. Caractérisation électrique

Cette mesure permet de connaître la résistance carrée R_{sh} très rapidement. Une sonde composée de 4 contacts métalliques, alignés ou croisés, est appliquée sur la surface de l'échantillon. Un faible courant (I) est appliqué entre deux contacts, et la tension (U) est mesurée entre les deux autres contacts. La résistance carrée est donnée par U/I multiplié par un facteur de correction qui permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon. L'équation permet ensuite de déduire la résistivité à partir de R_{sh} et d [16].

$$R = 4,53 \cdot |\Delta V / I| \quad [5] \quad (II.14)$$

$$\rho = R_{sh} \cdot d \quad [13] \quad (II.15)$$

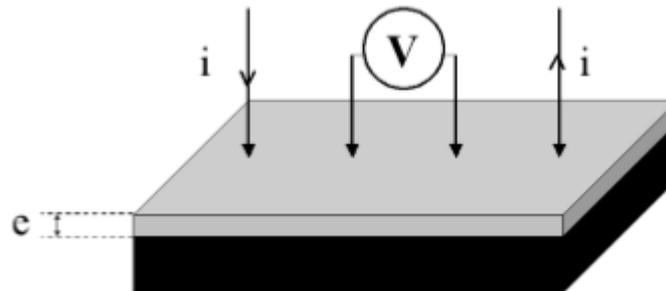


Figure II.16 : Vue schématique de la mesure de résistivité quatre points [17]



Figure II.17 : Montage expérimental de système de quatre points

Références chapitre II

- [1] S.Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium ,Thèse de Doctorat ,Université Mohamed Khider – Biskra ,(2012).
- [2] <https://www.sordalab.com>
- [3] S.Rahmane, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, These de Doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra, (2008).
- [4] V.R.Shinde and all, Supercapacitive cobalt oxide (Co_3O_4) thin films by spray pyrolysis, Applied Surface Science ,252, (2006).
- [5] S.Yahyaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, (2014).
- [6] Y.Larbah, Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS, mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2011).
- [7] S.Chelouche, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, (2012).
- [8] F.Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [9] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, third ed., Prentice-Hall, New Jersey, (2001).
- [10] V.Patil et al., Synthesis and Characterization of Co_3O_4 Thin Film, Soft Nanoscience Letters,2, (2012).
- [11] A.Bouzidi, Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel , Mémoire de Master , Université Med-Boudiaf - M'sila ,(2017).
- [12] S.Hammachi, Couches minces nanocristallines et texturées d'oxyde de Zinc préparées par Sol-Gel, Mémoire de Master, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, (2017).
- [13] A.Hafdallah, Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2016).

- [14] F.Cherrad, Elaboration des couches minces de Molybdène par voie électrolytique, caractérisation structurale et morphologique, Thèse de Doctorat, Université Hadj Lakhdar-Batna (2016).
- [15] S.Dilimi et I.Tali, Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, (2018).
- [16] A.Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Thèse Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2009).
- [17] I.Guesmi, Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur, Thèse Doctorat, Université Paris Sud – XI, (2012).

Chapitre III

Résultats expérimentaux
et discussions

Dans ce chapitre nous allons étudier l'influence de la concentration de Nickel sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de Co_3O_4 déposées par spray pneumatique. Les couches obtenues ont été caractérisés par différentes techniques tels que: La diffraction des rayons X pour l'étude structurale (les paramètres structuraux, la taille des grains et les déformations), la microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la morphologie des couches minces, la spectrophotométrie dans l'UV-Visible pour la détermination des propriétés optiques (la transmission, le gap optique et l'énergie d'Urbach) et la technique quatre point pour les mesures électriques.

III. Résultats et discussions

III.1. L'adhérence des films

Les caractéristiques essentielles d'une couche mince étant son adhérence et son épaisseur. Pour l'adhérence, il existe plusieurs façons de s'assurer qu'une couche mince est fermement fixée au substrat. On a utilisé un test de ruban adhésif, qui a montré que nos films ont une bonne adhésion et ce qui permet la caractérisation par la suite.

III.2. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance

Pour déterminer l'épaisseur on a choisi la méthode gravimétrique (différence de masse) en utilisons la relation(**II.7**) :

$$d = \frac{\Delta m}{s \times \rho}$$

Puis on utilise la relation ci-dessous pour calculer la vitesse de croissance (V_c) :

$$V_c = \frac{d}{t} \quad \text{III.1}$$

Où t : le temps de dépôt.

Les résultats de nos échantillons sont regroupés dans le **Tableau III.1**.

Tableaux III.1 : L'épaisseur et la vitesse de croissance des couches minces Co_3O_4 pour différentes concentrations de Nickel

Echantillons N°	Le taux de Nickel (%)	$d \cdot 10^{-5}(\text{cm})$	$d(\text{nm})$	$V_c(\text{nm}/\text{min})$
1	0	1.5531	155.31	51,6666
2	1	2.8473	284.73	94,6666
3	3	6.2123	621.23	207 ,0766
4	5	6.3848	638.48	212,6666
5	7	7.2476	724.76	241,3333
6	9	7.5928	759.28	253 ,0933

Sur la **Figure III.1**, nous avons rapporté la variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance de nos échantillons de $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$ en fonction du taux de nickel.

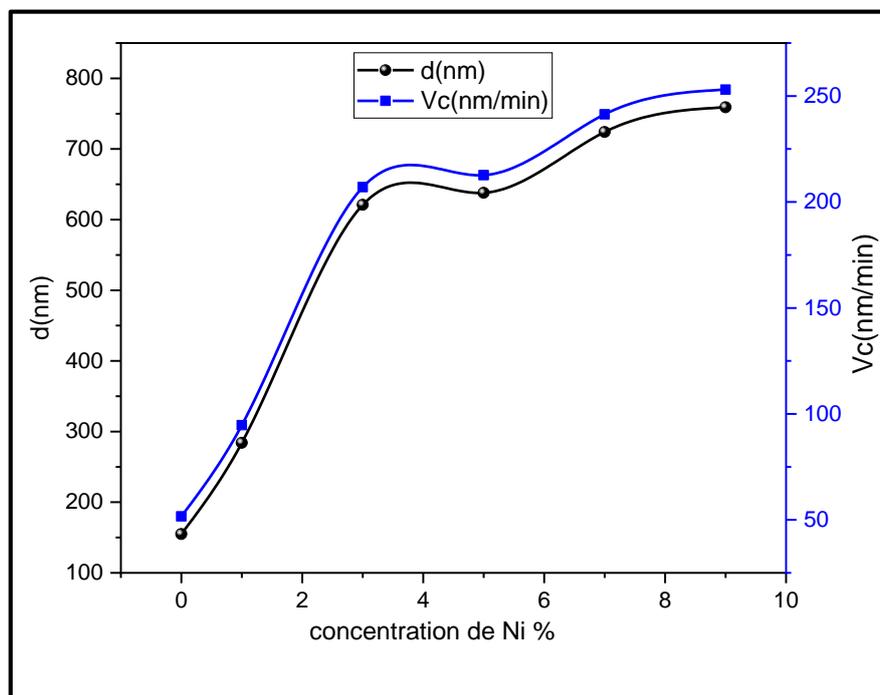


Figure III.1 : Variation de l'épaisseur et de la vitesse de croissance des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$ en fonction du taux de Nickel

D'après le **Tableau III.1** et la **Figure III.1**, remarquer que l'épaisseur a la même variation que la vitesse de croissance en fonction du taux de Nickel. Comme on peut le voir, les deux grandeurs augmentent avec l'augmentation de la concentration du dopant (de 155 à 759 nm pour l'épaisseur et de 51 à 253nm/min pour le taux de dépôt) respectivement pour des taux de Nickel de 0 à 9 %. Cela est dû probablement à l'augmentation de la quantité de matière par l'ajout du Nickel ce qui engendre une augmentation de la cinétique de la réaction formant l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et donc à l'augmentation de l'épaisseur ce qui confirme l'incorporation des atomes de Ni dans le réseau de la structure spinelle, nos résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [1].

III.3. Propriétés structurales

Les propriétés structurales des films $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Ni}$ ont été caractérisées à l'aide d'un diffractomètre Rigaku-Type Mini Fle 600 (LPCMA Univ-Biskra), avec anode en cuivre ayant un faisceau de rayons X de longueur d'onde $K\alpha$ (Cu) = 1.5418 Å, avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 15 mA. L'analyse des spectres de DRX est réalisée par la comparaison de nos spectres de rayons X avec les fiches JCPDS N° de carte (00-042-1467) d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) qui est représenté dans la **Figure III.2**. Cette analyse a pour but de préciser la structure des couches, identifier les pics de diffractions (hkl) ainsi que le type du réseau cristallin et de déterminer la taille des cristallites...Etc

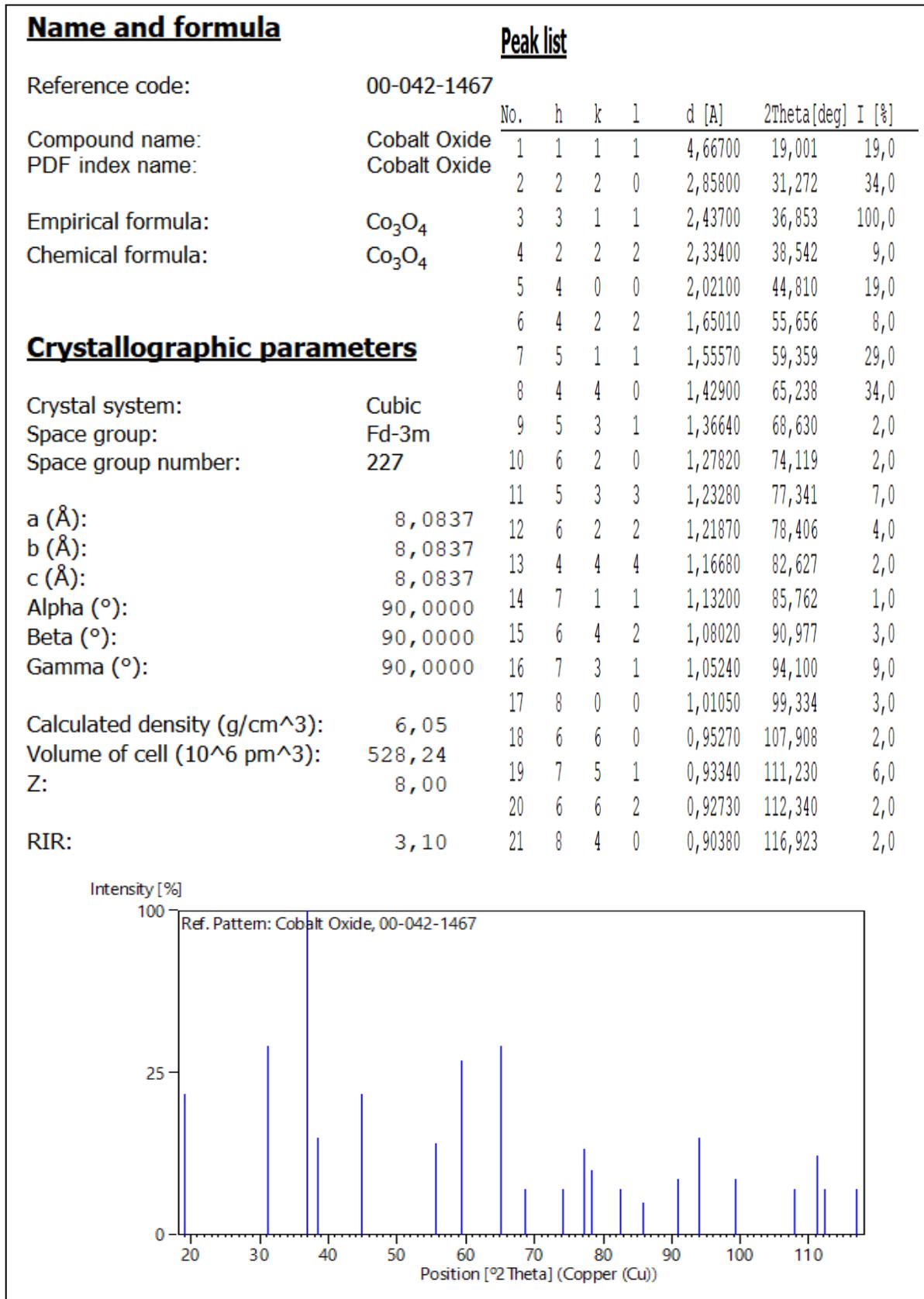


Figure III.2 : Carte JCPDS N° : 042-1467 de l'oxyde de cobalt

Les spectres de diffraction des rayons X de nos couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Ni}$ sont présentés dans la **Figure III.3**.

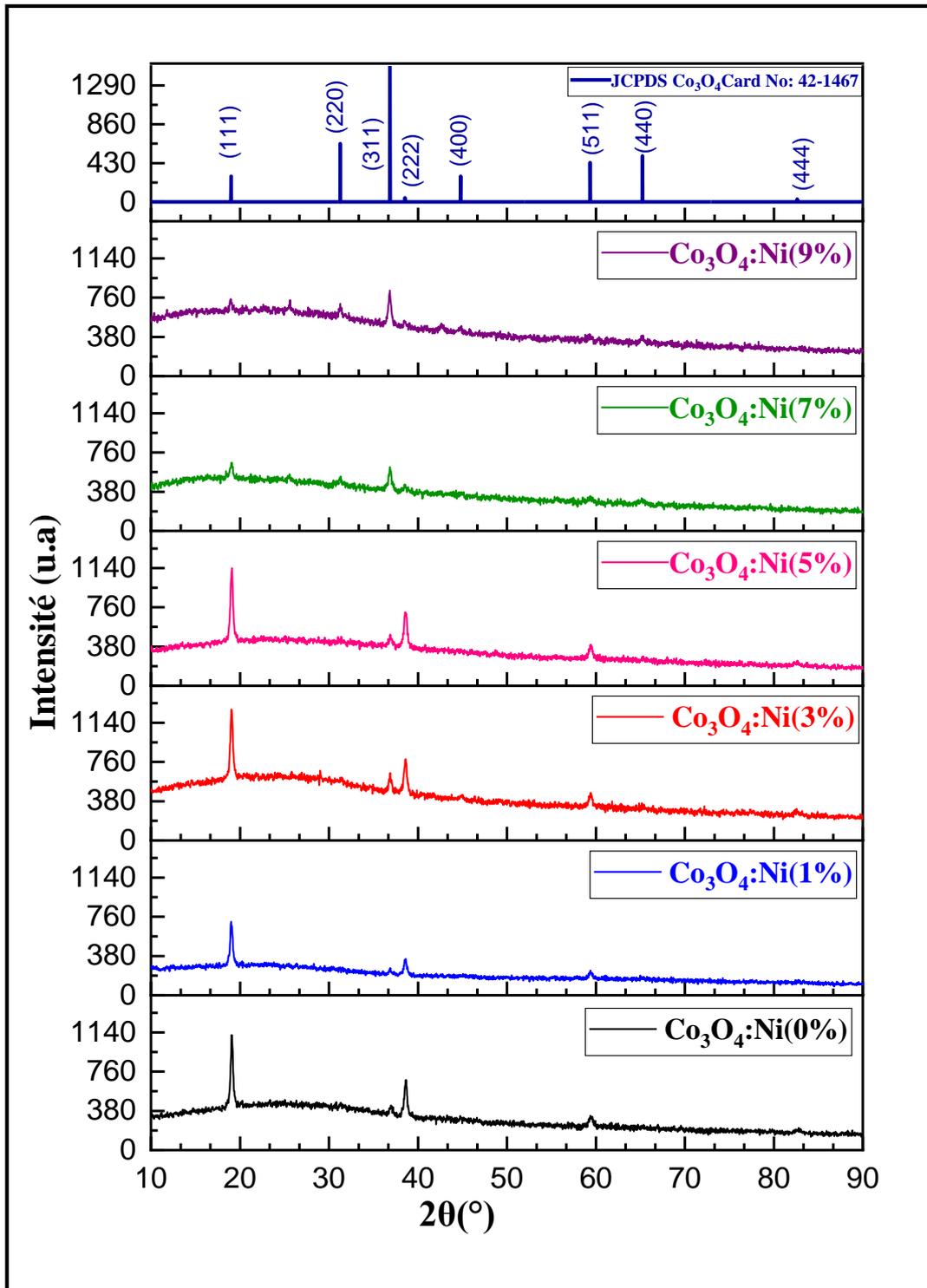


Figure III.3 : Spectres de diffraction des rayons X du Co_3O_4 dopés à différentes concentrations de Nickel

À partir de la comparaison entre les résultats obtenus (**Figure III.3**) et la fiche JCPDS N° de carte (00-042-1467) de Co_3O_4 (**Figure III.2**). On peut déduire que nos films obtenus sont polycristallins avec une structure cubique de type spinelle. Dans l'ensemble des films, On observe plusieurs directions de croissance (111), (220), (311), (222), (511) et (440) qui correspondent avec l'angle 2θ autour de 19° , 34° , 36° , 38° , 59° et 82° respectivement avec différentes intensités. On peut remarquer que l'orientation préférentielle qui est le plan à haute densité et à faible énergie de surface [2] pour des taux de Nickel qui varie entre 1 et 5% est l'orientation (111), situé autour de l'angle 19° tandis que pour des pourcentage de dopage entre 7% et 9% les atomes tendent à s'orienter vers le plan (311) situé autour de l'angle 36° .

Cependant on note qu'aucune phase correspondant aux composés du Nickel n'a été détectée dans les spectres DRX ce qui confirme l'incorporation - atomes de Ni dans le réseau de l'oxyde de cobalt sans changer sa structure cristalline ce qui est en accord avec d'autres travaux [3, 4].

L'analyse par DRX a indiqué la formation d'oxyde de cobalt de structure spinelle avec un remplacement du Nickel dans le réseau. La **Figure III.4** montre la substitution du Nickel aux sites $+2$ et $+3$ de Co_3O_4 . Quand le nickel est ajouté, il remplace de préférence les sites octaédriques de Co^{+3} par stabilisation sur les sites $+2$ et $+3$ [5].

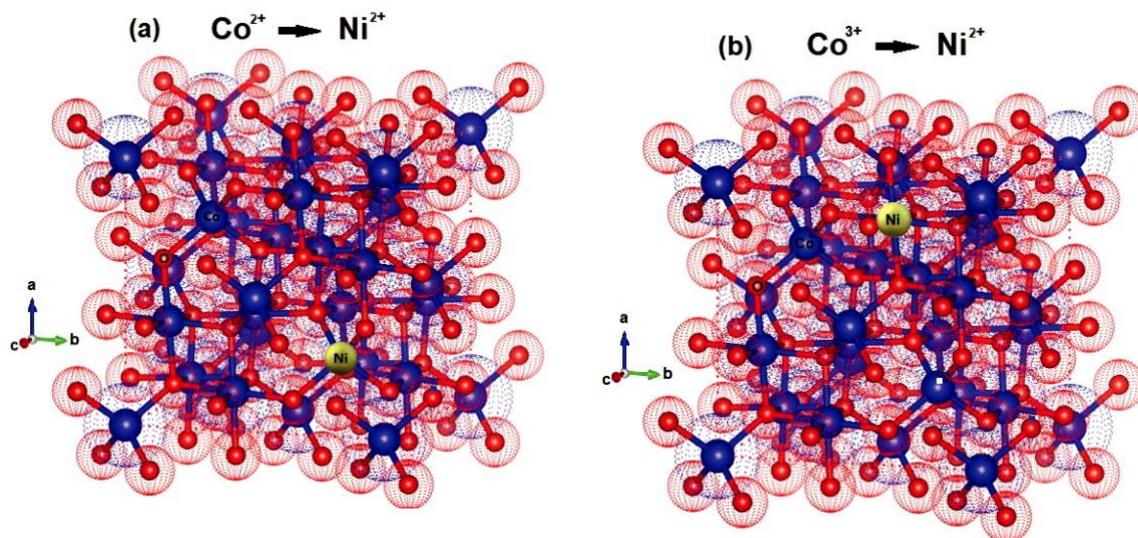


Figure III.4 : Structure du spinelle Co_3O_4 avec des cations Co^{+2} tétraédriques (a) et Co^{+3} octaédriques (b), remplacé par des cations Ni^{+2} [5]

III.3.1. Le paramètre de maille

Pour déterminer les distances inter réticulaires d_{hkl} on utilise la loi de Bragg (II.2). Et pour calculer le paramètre de maille (a) en utilisant la relation (II.7) pour le pic le plus intense qui correspond à l'orientation préférentielle selon la direction (111) de 0% à 5% et la direction (311) de 7% et 9% de la maille cubique spinelle de $Co_3O_4: Ni$.

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

$$a = d \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$$

$$a = 4.6468 \sqrt{(1^2 + 1^2 + 1^2)} \quad \longleftrightarrow \quad a = 8.0484 \text{ \AA}$$

$$a = 2.4365 \sqrt{(3^2 + 1^2 + 1^2)} \quad \longleftrightarrow \quad a = 8.0809 \text{ \AA}$$

Tableau III.2 : Valeur du paramètre de maille et la distance interréticulaire pour différentes concentrations de Nickel

Le taux de Nickel(%)	2 θ	β (°)	d_{hkl} (Å)	a (Å)
0	19,0857	0,3248	4,6468	8,0484
1	19,0378	0,3333	4,6584	8,0685
3	19,0581	0,3465	4,6535	8,0600
5	19,0709	0,3587	4,6504	8,0547
7	19,0333	0,3693	2,4365	8,0809
9	18,9559	0,2697	2,4390	8,0892

Nous avons comparé nos résultats expérimentaux (Tableau III.2) avec la fiche JCPDS d'oxyde de cobalt (Figure III.2), on a constaté que la valeur du paramètre de maille qui peut être supérieure ou inférieure la valeur théorique ($a_0 = 8.0837 \text{ \AA}$). la variation du paramètre de maille est due probablement à la différence des rayons atomiques des ions Ni^{+2} (0.83 \AA) substituant celle du cobalt Co^{+2} (0.838 \AA) dans les positions tétraédriques et ou le Co^{+3} (0.718 \AA) dans les positions octaédriques dans la structure spinelle de l'oxyde de Cobalt [6].

III.3.2. Détermination de la taille de grain et la déformation

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des cristallites "D" des films.

Nous avons calculé la taille des grains à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en utilisant la relation de Scherrer donnée par l'équation (II.3) et la déformation par la relation (II.5)

Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau (III.3)**.

Tableau III.3 : Valeurs de taille des grains, la déformation et la densité des dislocations pour différents taux du nickel

Le taux de Nickel (%)	$2\theta(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	(hkl)	D(nm)	D_{moy} (nm)	$\delta \cdot 10^{15}$ (m^{-2})	$\epsilon(10^{-3})$
0	19,08	0,28	(111)	27,88	26.20	1,46	0.132
	38,62	0,34	(222)	24,52			
1	19,03	0.30	(111)	26.07	24.79	1,63	0.139
	38.58	0.35	(222)	23.51			
3	19,05	0,31	(111)	25.83	24.53	1,66	0.141
	38.59	0.36	(222)	23.23			
5	19,07	0,32	(111)	25.04	23.90	1,75	0.145
	38.60	0.36	(222)	22.76			
7	19,02	0,36	(111)	22.47	23.27	1,85	0.148
	36.86	0.34	(311)	24.07			
9	18,95	0,23	(111)	34.56	22.89	1,91	0.151
	37.94	0.74	(311)	11.21			

Sur la **Figure III.5** nous avons rapporté l'évolution de la taille des grains et la déformation en fonction des différentes concentrations du Ni.

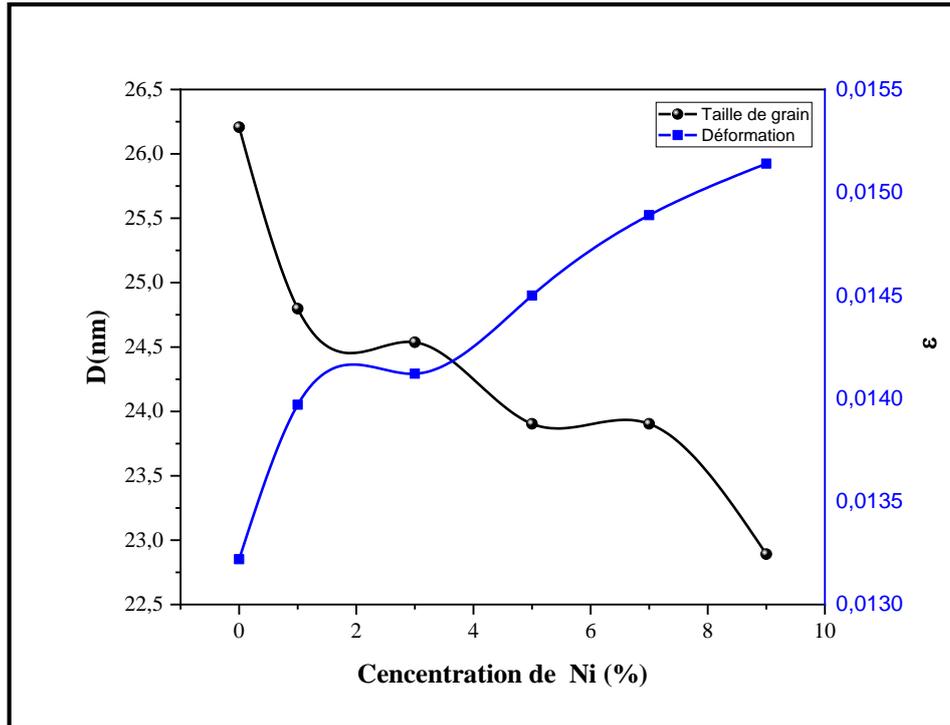


Figure III.5 : Taille des grains et la déformation des couches de $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$ pour différentes concentrations du Ni

La variation de la taille des grains et la déformation des films de Co_3O_4 dopées avec différentes concentration de (Ni) sont représentées sur la **Figure III.5**. On peut remarquer que taille des cristallites diminue avec l'augmentation du taux de nickel. Ou elle varie entre 26,20 nm et 22,89 nm pour des taux de (0 à 9%) de Nickel. Nous observons qu'il existe une relation inverse entre la taille des grains et la déformation. L'augmentation de la déformation avec une diminution de la taille des grains des films indique une dégradation de la cristallisation des films due probablement à la substitution des ions du cobalt par celle de Ni^{+2} parce que le rayon ionique de Nickel est plus grand que le rayon ionique du cobalt (Co^{+3} (0,718 Å), Ni^{+2} (0,83 Å)), ce qui engendre une augmentation de la déformation et une réduction de la taille des grains [6].

III.3.3. La densité de dislocations

La densité de dislocation δ peut être définie comme la longueur de lignes de dislocation par unité de volume de cristal, est calculée à partir de la relation de Williamson et Smallman (II.4) :

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

La variation de la densité de dislocation en fonction des différents taux de nickel est illustrée sur la **Figure III.6**.

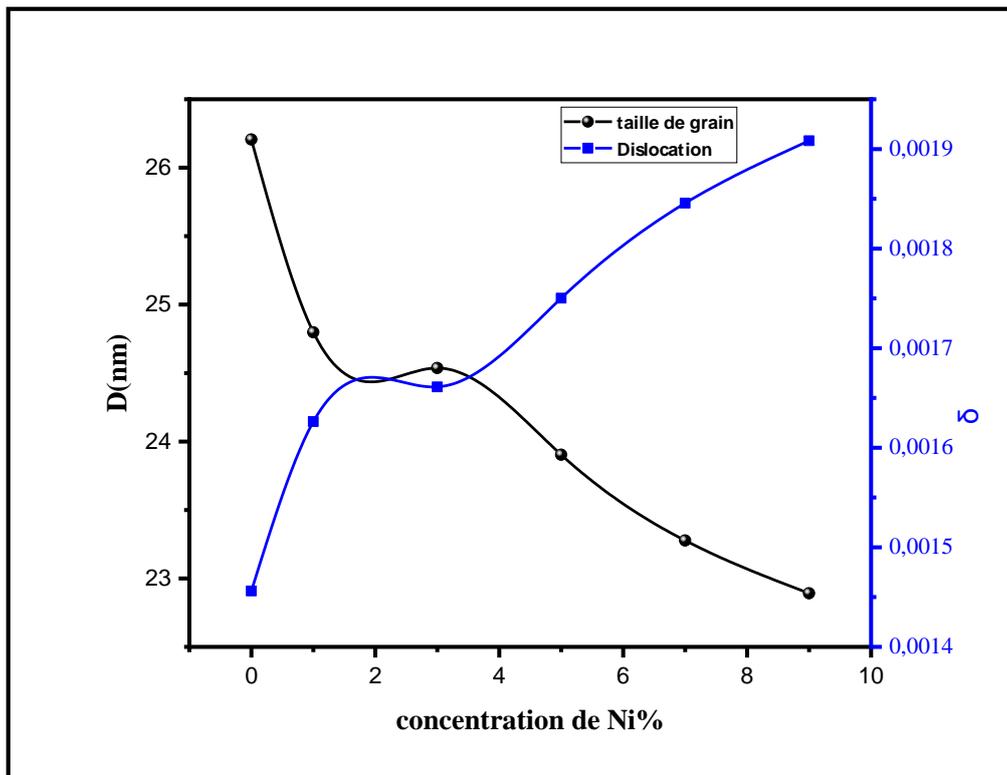


Figure III.6 : Variation de la taille des grains et la densité des dislocations des couches de Co_3O_4 : Ni pour différentes concentration de Ni

Dans la **Figure III.5** et la **Figure III.6**, nous notons qu'il existe un accord dans la variation de la déformation et de la densité des dislocations et ayant une relation inverse avec la taille des grains. Nous expliquons cette relation inverse par la présence des joints de grains, ils sont des zones de discontinuité et renferment une très grande densité de défauts cristallins et d'impuretés. Si la taille des cristallites diminue, le nombre du joint de grains augmente, de sorte que les défauts augmentent fortement [7].

III .4. Propriétés morphologiques

Nous avons analysé par la microscopie électronique à balayage (MEB) la morphologie de surface des couches Co_3O_4 : Ni (0, 3 et 9%). Le microscope électronique à balayage (MEB) est couplé à un système d'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) qui permet de déterminer la composition chimique des échantillons. Les images de la morphologie de la surface des échantillons, obtenue par le MEB dans l'échelle de 20 μm et les spectres EDS de la composition chimique des couches sont représentés dans la **Figure III.7**.

Les images MEB montrent que les couches sont homogènes, et les résultats de l'EDS ont révélé que les films étaient constitués de cobalt, d'oxygène, de nickel et de silicium (**Figure III.7**) ce sont des éléments essentiels dans la composition de nos couches. La présence de silicium (Si) peut provenir du substrat de verre. La grande quantité de silicium indique que les couches formées sont très minces.

On peut remarquer que l'état de surface des échantillons dopés s'est amélioré car les films deviennent plus compacts et plus denses.

On observe aussi que le film de Co_3O_4 dopé avec une concentration de 9% de Ni montre des sites de nucléation plus grandes sur toute la surface du film (**Figure III.7 c**) ce qui est justifié par l'accroissement de l'épaisseur. Cette augmentation de la rugosité des films avec l'augmentation de la concentration du taux du dopant est bénéfique pour les activités électrochimiques en raison de l'augmentation de la surface [1].

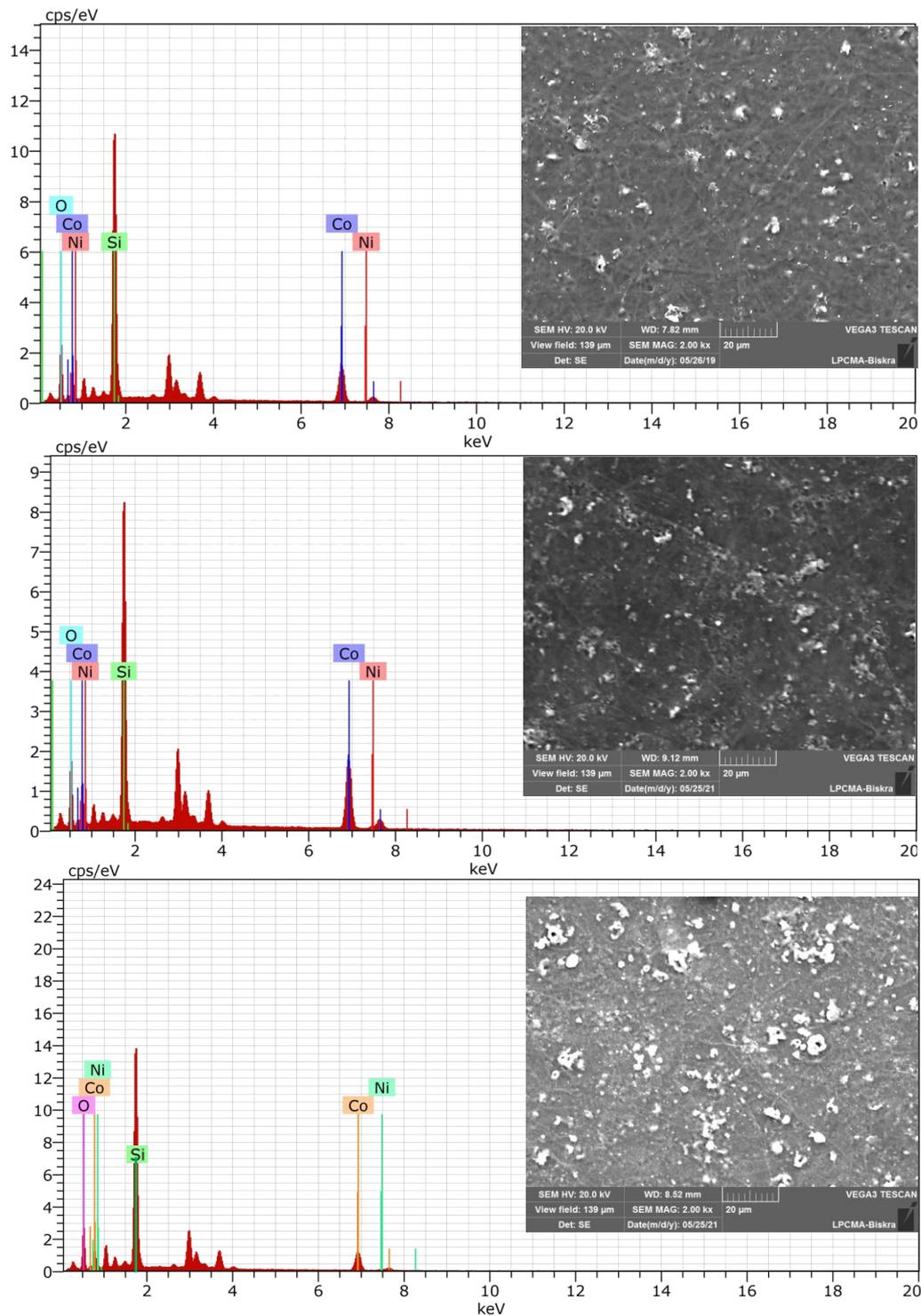


Figure III.7 : Images MEB et spectres EDS des films de Co_3O_4 dopés à différents taux de Nickel: a) 0%, b) 3%, et c) 9%

III.5. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous allons étudier par spectrophotomètre de type (JASCO V-770 LPCMA- Univ-Biskra) les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de cobalt.

III.5. 1. Transmittance

La transmittance optique de nos films $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$ a été faite par un spectrophotomètre UV-Visible dans la gamme spectrale de longueurs d'onde est de 250 à 1500 nm. Les spectres de transmittance de nos échantillons $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$ avec différents taux de nickel sont présentés dans la **Figure III.8**.

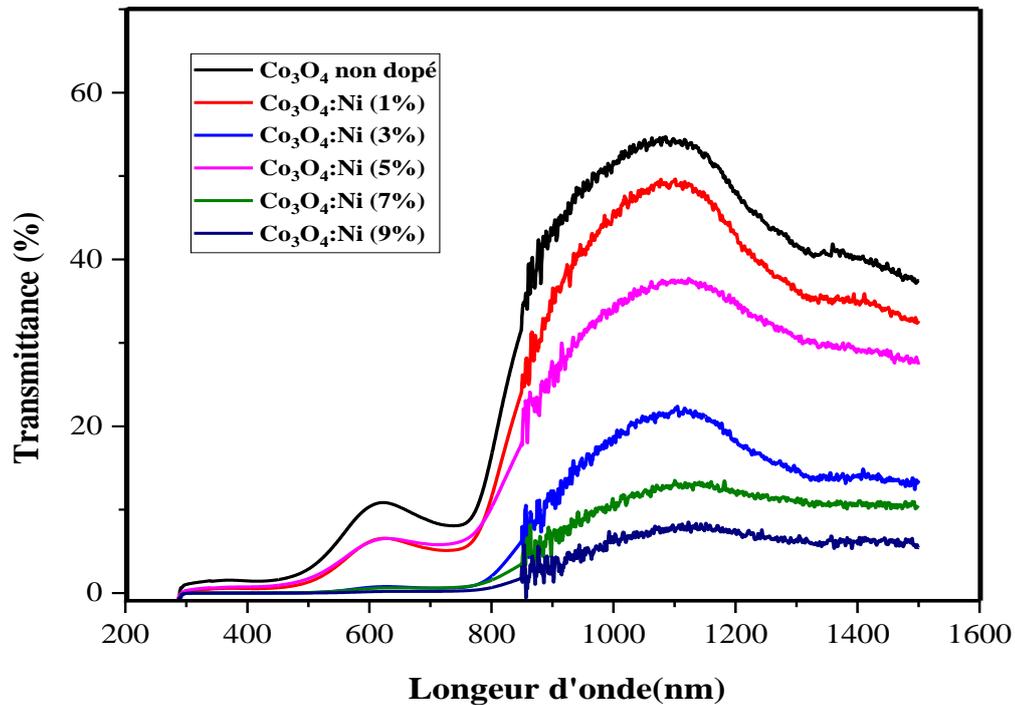


Figure III.8 : Spectres de la transmittance des films $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$ en fonction de la longueur d'onde

L'ensemble des spectres de transmission obtenus pour nos échantillons Ils contiennent essentiellement trois régions :

- ✚ Une région de forte absorption située entre 300 et 500 nm.
- ✚ la deuxième région correspond à une très faible transmittance située entre 500 et 800nm, la valeur de la transmission varie de 0 à 11 % avec la variation du taux dopage. confère aux couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Ni}$ le caractère d'absorbance dans le visible. (Ce résultat est confirmé par la couleur noir de nos échantillons).
- ✚ la troisième région correspond à une forte transmittance ($\lambda > 800$), des films de $\text{Co}_3\text{O}_4: \text{Ni}$.

On remarque d'après la **Figure III.8** que la transmittance optique des films diminue avec l'augmentation du taux de dopage, cette diminution peut être attribuer à la variation de l'épaisseur des films déposés qui est reliée à la transmittance par loi de Beer-Lambert (relation **II.8**), la transmittance est une fonction de $e^{-\alpha d}$, où d est l'épaisseur et α est le coefficient d'absorption. Par conséquent, une augmentation de l'épaisseur est alors suivie d'une réduction de la transmittance [7]. Aussi, la diminution pourrait être provoquée par l'incorporation d'atomes de nickel dans la matrice d'oxyde de cobalt et conduis à la création des nouveaux niveaux localisés dans la partie inférieure de la bande de conduction[8].

III.5.2. Détermination de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit le gap optique E_g et le désordre E_u des films de Co_3O_4 suivants des méthodes détaillés dans le chapitre précédent.

L'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) avec l'axe des énergies permettent la détermination du gap optique.

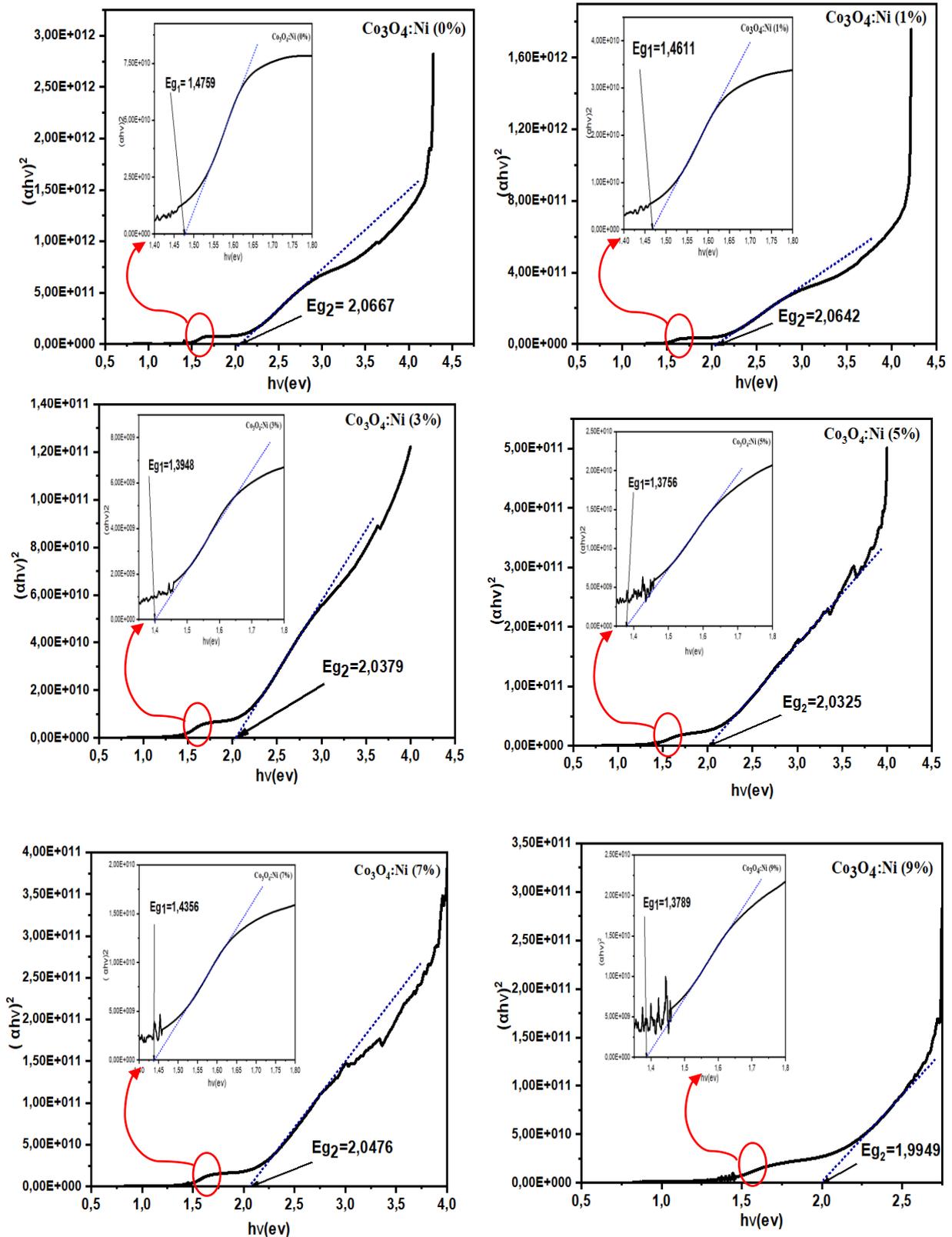


Figure III.9 : Détermination de l'énergie du gap de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$

Les différents résultats de la largeur de la bande interdite obtenus des courbes précédentes la **Figure III.9** sont présentés dans le **Tableau III.4**.

Tableau III.4 : Variations de gap optique en fonction de taux de Nickel

Le taux de nickel	Eg ₁ (ev)	Eg ₂ (ev)
0	1,4759	2,0667
1	1,4611	2,0642
3	1,3948	2,0379
5	1,3756	2,0325
7	1,4356	2,0476
9	1,3789	1,9949

Sur la **Figure III.11** nous avons présenté la variation du gap optique (Eg₁ et Eg₂) des films Co₃O₄ : Ni en fonction du taux de nickel.

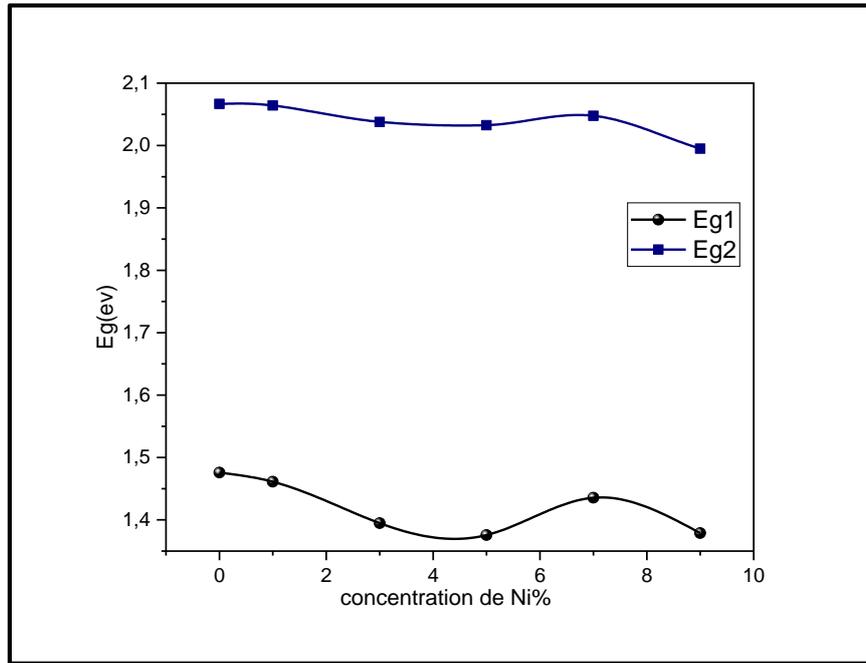


Figure III.10 : Présentation de la variation de gap optique E_{g1} la transition $O^{2-} \longrightarrow Co^{+3}$ et E_{g2} pour la transition $O^{2-} \longrightarrow Co^{+2}$ en fonction du taux de nickel

La **Figure III.10** montre, la diminution légère de la bande interdite par rapport au Co_3O_4 pur avec l'augmentation des concentrations de dopage. L'énergie de bande interdite E_{g1} est passée de 1,47 à 1,37 eV et E_{g2} est passée de 2,06 à 1,99 eV, pour le Co_3O_4 pur et le $Co_3O_4:Ni$ 9% respectivement, ces valeurs des énergies de bandes interdites sont en accord avec celle rapportées par la littérature [9,10]. Ce comportement peut être dû aux distorsions du réseau causé par l'introduction d'ions nickel dans la matrice Co_3O_4 et la formation de niveau d'énergie d'impuretés (niveau accepteur) [4].

Nous avons calculé la largeur de queue E_u des films $Co_3O_4:Ni$ ont utilisant la relation (II.12) :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)$$

Les valeurs du désordre (E_u) sont illustrées dans le **Tableau III.5**.

Tableau III.5 : Largeur de la bande interdite (E_g) et l'énergie d'Urbach (E_u) à différentes concentrations du dopant

Le taux de nickel	E_{g1} (ev)	E_{g2} (ev)	E_{u1} (ev)	E_{u2} (ev)
0	1,4759	2,0667	0,1998	0,883
1	1,4611	2,0642	0,2171	0,8776
3	1,3948	2,0379	0,3411	1,0625
5	1,3756	2,0325	0,448	1,1861
7	1,4356	2,0476	0,2974	0,945
9	1,3789	1,9949	0,413	1,1203

À partir du tableau, les valeurs ($E_{g1} - E_{u1}$) en fonction du taux de nickel est illustré dans la **Figure III.11**.

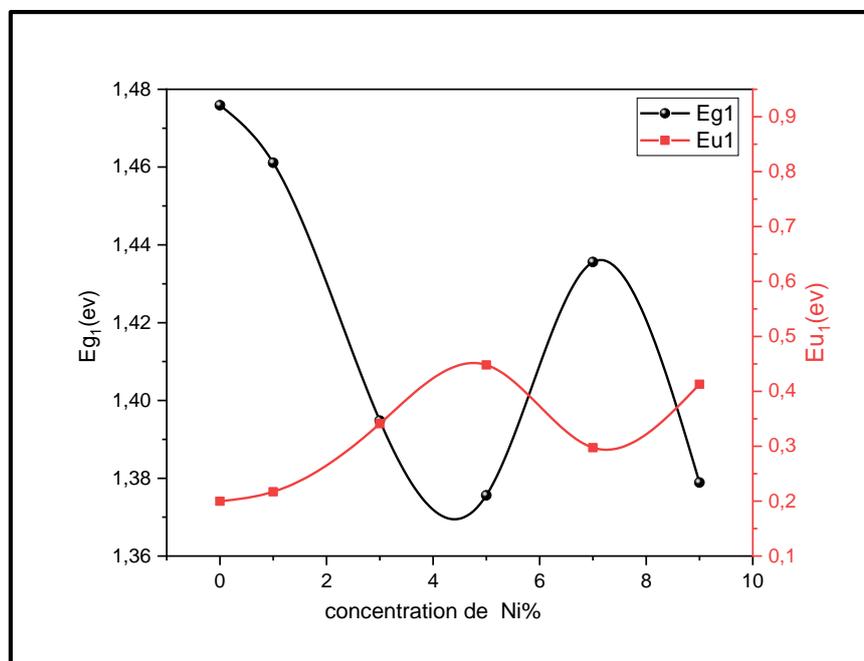


Figure III.11 : Variation de l'énergie de gap optique E_{g1} et l'énergie d'Urbach E_{u1} en fonction de la concentration du dopant

On remarque l'existence d'une variation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach la **Figure III.11**, cette variation inverse est logique parce que, le désordre est caractérisé par le largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes. Donc, une augmentation de désordre structural, avec l'augmentation de la concentration des atomes étrangers (dopants), est accompagnée par une diminution du gap optique [11, 12].

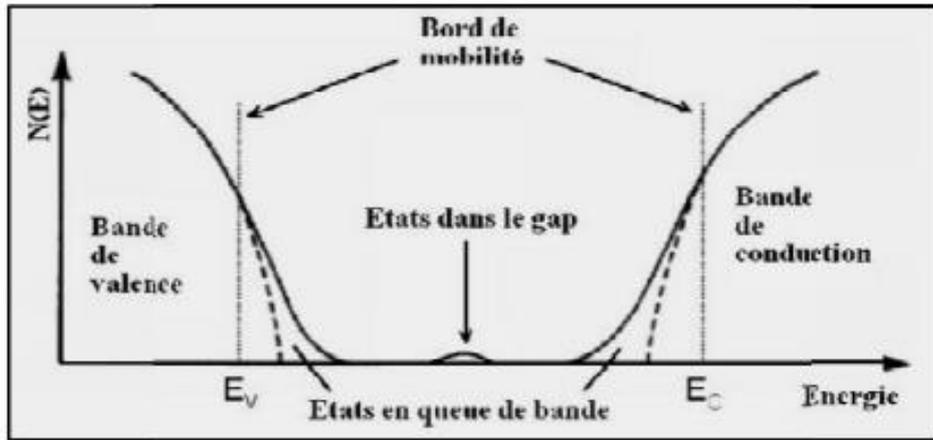


Figure III.12 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes

III.6. Propriétés électriques

À l'aide de la méthode quatre pointes, on peut mesurer la résistivité (ρ) et la conductivité électrique (σ) de nos couches de ($\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$) en fonction de la concentration du Nickel.

Les résultats obtenus sont représentés dans le **Tableau III.6**.

Tableau III.6 : Résistance carrée (R_s), résistivité électrique (ρ) et conductivité électrique (σ) des couches de $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ni}$

Le taux de Nickel (%)	R_s (10^3) (Ω)	Résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Conductivité σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
0	301.24	4,67	0,21
1	219.25	6,24	0,16
3	28.52	1,77	0,56
5	25.69	1,64	0,60
7	8.34	0,60	1,65
9	8.80	0,66	1,49

L'évolution de la résistivité et la conductivité électrique en fonction du taux de Nickel sont présentées dans la **Figure III.13** et la **Figure III.14** respectivement.

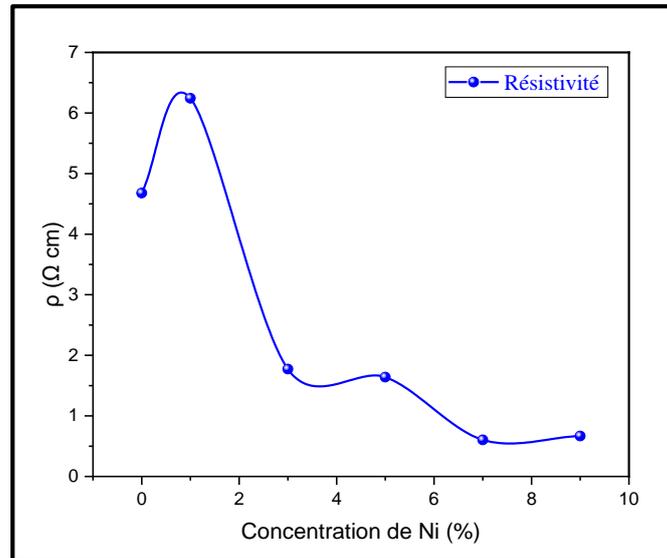


Figure III.13 : Variation de la résistivité électrique des films Co_3O_4 en fonction du taux de Nickel

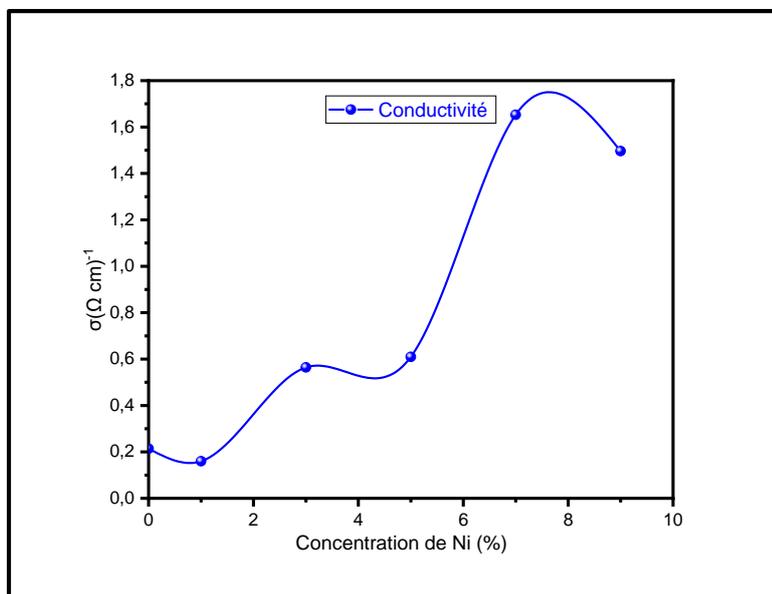


Figure III.14 : Variation de la conductivité électrique des films Co_3O_4 en fonction de différentes concentrations du nickel

Dans la **Figure III.14** on remarque que La conductivité du film mince $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Ni}$ augmente de $0,21 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ à $1,49(\Omega.\text{cm})^{-1}$ avec l'augmentation de concentration de Ni (de 0 à 9%), on note qu'il existe une relation inverse entre la conductivité électrique et la résistivité.

L'augmentation de la conductivité électrique et due aux ions de Ni qui ont remplacé les ions de Co aux sites octaédriques dans le réseau d'oxyde spinelle(le Nickel préfère les sites octaédriques),cette redistribution était en partie responsable de la réduction de la résistivité à des valeurs de Ni plus élevées, (ces résultats de mesures électriques montrent clairement que ces changements de composition contribuent également au désordre structurelresultats confirmés par DRX) [8,14], comme le montre la **Figure III.14**.

La conduction électrique dans les structures spinelles est réalisée par le mouvement des porteurs libre le long des sites octaédriques (la conduction électrique est supposée avoir lieu par sauts de trous le long des sites octaédriques). Le dopage de la structure avec l'altération de l'occupation des sites octaédriques et l'introduction ultérieure de défauts devrait améliorer la conductivité du matériau en augmentant la densité des porteurs de charges, une substitution préférée de cobalt dans ce site impliquera une influence majeure sur la conductivité du matériau [6, 15].

Références chapitre III

- [1] M. Harry et al., Elemental Cu doped Co_3O_4 thin film for highly sensitive non-enzymatic glucose detection, *Sensing and Bio-Sensing Research*, 23,(2019).
- [2] M.Chowdhury et al., Binderless Solution Processed Zn Doped Co_3O_4 Film on FTO for Rapid and Selective Non-enzymatic Glucose Detection, *Electroanalysis*, 28,(2016).
- [3] M. Farhan et al., Study of the Structural and Optical Properties of Ni-doped Co_3O_4 Thin Films Using Chemical Spray Pyrolysis Technique, *Materials Science and Engineering*, 871, (2020).
- [4] A.Lakehal et al., Structural optical and electrical properties of Ni-doped Co_3O_4 prepared via Sol-Gel technique, *Materials Research*, 21, (2018).
- [5] J.Leydi et al., Synthesis and evaluation of nickel doped Co_3O_4 produced through hydrothermal technique, *Revista Dyna*, 87, (2020).
- [6] N.Bahlawane et al., Preparation of Doped Spinel Cobalt Oxide Thin Films and Evaluation of their Thermal Stability, *chemical vapor deposition*,13,(2007).
- [7] 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 de Biskra, (2019).
- [8] C. Windisch Jr et al., Conducting spinel oxide films with infrared transparency, *Thin Solid Films*, 420-421, (2002).
- [9] D. Barreca et al., Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition, *Chem. Mater*,13,(2001).
- [10] A. Louardi et al., Effect of annealing treatment on Co_3O_4 thin films properties prepared by spray pyrolysis, *JMES*, 8, (2017).
- [11] A. Abdelkrim, Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO_2 thin films prepared by spray pyrolysis, *optic*,5,(2016).
- [12] P.Sivakumar, Effect of Ti doping on structural, optical and electrical properties of SnO_2 transparent conducting thin films deposited by sol-gel spin coating, *Optical Materials* ,113, (2021) .

[13] O.Ben Messaoud, L'effet du dopage par le fluor sur les propriétés des couches minces de l'SnO₂ élaboré par spray pneumatique, Mémoire de Master,(2016).

[14] R. Venkatesh et al., Tailoring the physical properties and electrochromic performance of nebulizer spray coated Co₃O₄ films through copper doping, Solid State Ionics, 334 ,(2019).

[15] V.Vannier et al., Preparation and characterisation of chromium-doped cobalt oxide spinel thin films, J Mater Sci, 47, (2012).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons préparés et caractérisés des échantillons des couches minces de Co_3O_4 dopé par nickel à différentes concentrations (0, 1, 3, 5, 7 et 9%), où nous avons déposées ces couches sur des substrats en verre à une température (400°C) par la technique spray pneumatique, le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité de mise en œuvre. Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisé plusieurs techniques, tel que la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la morphologie, la spectroscopie UV- pour l'étude des propriétés optiques et la technique à quatre points pour mesurer la résistivité électrique.

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

- ✚ L'analyse par DRX indique que les films minces de Co_3O_4 non dopés et dopés Ni avec des concentrations (0, 1, 3 et 5 %) ont une nature polycristalline cristallisant dans une structure spinelle cubique avec une orientation préférentielle (111) et qui devient (311) pour les concentrations 7 et 9 % à ce qui confirme que les atomes du Ni ont été incorporés avec succès dans le réseau cristallin du Co_3O_4 sans changer la structure cristalline spinelle du Co_3O_4 absence de phase d'oxyde de Ni ou autre composé de Ni). On a observé que la taille des grains diminue avec des taux de nickel de 1 à 9% ou elle varie entre 24,22 nm et 26,20 nm.
- ✚ L'étude microstructurale des films par MEB a montré la continuité et l'homogénéité des dépôts et que l'état de surface des films s'est amélioré avec l'augmentation de la concentration du dopant car les films deviennent plus compact et plus dense.
- ✚ La caractérisation optique sur une gamme de 250 à 1500 nm nous a montré que nos films ont une moyenne d'absorbance de l'ordre de 90%-100% à partir des mesures de transmission nous avons mesuré les deux énergies de bande interdite E_{g1} et E_{g2} qui correspondent avec (1,37 à 1,46 eV) et de (1,99 à 2,06 eV) respectivement. Les résultats du UV-VIS affirment que l'incorporation des atomes du Ni dans le réseau du Co_3O_4 en substituant les ions du cobalt dans la structure spinelle, a changé la structure électronique de Co_3O_4 .

- ✚ Les mesures électriques nous ont permis de déterminer la conductivité des films Co_3O_4 non dopé et dopé à différents taux de nickel, les valeurs trouvées vari de 0,21 à 1,65 $[\Omega \text{ cm}]^{-1}$ cette augmentation est dû à l'augmentation des nombres de porteurs libres créés par l'incorporation des atomes de nickel (les atomes Ni^{+2} qui substituent les ions Co^{+3}) dans le réseau du Co_3O_4 .

Enfin et à partir des résultats obtenus lors des caractérisations menées on peut conclure que les couches déposées à une température de 400°C avec une concentration de 7% de nickel à les meilleures propriétés, et peuvent être considérées comme les films semi-conducteurs les plus prometteur pour des applications technologiques telles que la couche absorbante dans les cellules solaires.

Résumé

Dans ce travail, nous avons déposé des couches minces d'oxyde de cobalt Co_3O_4 dopés avec différentes concentrations de Nickel (0, 1, 3, 5, 7 et 9 %) sur des substrats en verre à une température de 400°C , par la technique spray pneumatique. Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisés plusieurs techniques , tell que la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible, la Microscopie électronique à balayage (MEB) et la méthode quatre pointes.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que les couches déposées ont une structure cubique de type spinelle avec une orientation préférentielle selon la direction (111) pour les concentrations (0, 1, 3, 5%) et elle devient (311) pour les concentrations 7 et 9%, ainsi on a trouvé que la taille des grains de nos couches varie dans l'intervalle (24,22 à 26,20 nm). Les mesures optiques ont montré que les couches déposées de Co_3O_4 : Ni présente une forte absorbance de l'ordre de 90%-100% dans la région visible avec deux bandes interdites E_{g1} et E_{g2} qui varie de (1,38 à 1,47 eV) et de (1,99 à 2,06 eV) respectivement. La conductivité maximale mesurée est $1.65 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ pour une concentration de 7% de Nickel.

Mots-clés : Co_3O_4 , Couches minces, Nickel, Spray pneumatique, Propriétés.

ملخص

في هذا العمل قمنا بترسيب شرائح رقيقة لأكسيد الكوبالت Co_3O_4 مطعمة بتركيز مختلفة من النيكل (0، 1، 3، 5، 7، 9 %) عند درجة حرارة المسند 400°C ، على ركائز زجاجية بواسطة تقنية الرش بالهواء المضغوط. ولتحديد خصائص هذه العينات استعملنا العديد من التقنيات بما في ذلك انعراج الأشعة السينية، المطيافية فوق البنفسجية والمرئية ، المجهر الإلكتروني الماسح وتقنية الأربع نقاط.

أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن الشرائح الرقيقة المحضرة لأكسيد الكوبالت ذات بنية بلورية مكعبة من نوع سبينال وفق الاتجاه المفضل (111) في نسب التطعيم (1، 3، 5%) و وفق الاتجاه (311) في النسب 7 و 9% ، كما وجدنا أن حجم الحبيبات يتراوح ما بين (24,22 – 26,20 نانومتر) ، بينت نتائج المطيافية أن الشرائح تمتاز بامتصاص قوي في حدود (90% – 100%) في المجال المرئي و نطاق ممنوع ذو عرضين E_{g1} و E_{g2} تتراوح قيمتهما من 1,38 الى 1,47 إلكترون فولت و من 1,99 الى 2,06 إلكترون فولت على التوالي و أكبر قيمة للناقلية المقاسة هي $1.65 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ من أجل نسبة التطعيم 7%.

الكلمات المفتاحية: Co_3O_4 ، الشرائح الرقيقة، النيكل، الرش بالهواء المضغوط ، الخصائص .