



Université Mohamed Khider de Biskra

Faculté des Sciences Exactes et de des Sciences de la nature et de la vie

Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Drici Lamia-Djahra Noura

Le :

Etude des propriétés des couches minces Co_3O_4 : Ag élaborées par spray pneumatique

Jury :

| | | | |
|--------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------|
| BELAHSEN Okba | Professeur | Université Med Khider-Biskra | Président |
| Belhamra Nadjette | M.C.B | Université Med Khider-Biskra | Rapporteur |
| BENCHAREF Zahia | M.A.A | Université Med Khider- Biskra | Examineur |

Année universitaire : 2019-2020

The background of the page is white and decorated with a vertical stream of falling black graduation caps (mortarboards) and golden confetti. The caps are scattered along the left side, appearing to fall from the top. The confetti consists of small, irregular golden shapes and streamers, creating a celebratory atmosphere.

Dédicace

A mes parents
A toute ma famille et amis
A chaque personne m'a aidé à préparer ce mémoire
A la famille de la physique

Noura - Lamia



REMERCIEMENTS

Je remercie "**ALLAH**" que m'a aidé à achever er cette mémoire.

Je remercie mon encadreur Dr "**BELHAMRA NADJETTE**" pour le choix du sujet et pour toute son aide du début à la fin.

Je remercie monsieur "**BELAHSEN OKBA**" et madame "**BENCHAREF ZAHIA**" pour accepte

De faire partie de jury.

Je remercie chaque personne m'a aidé à préparer ce mémoire.

Sommaire

Sommaire

Table des matières

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 2 |
|----------------------------|---|

Chapitre I : Recherche bibliographique

| | |
|--------------------------------------------------------------|----|
| I.1.Introduction | 5 |
| I.2.Les oxydes des métaux de transition (OMT) | 5 |
| I.2.1. La structure spinelle..... | 6 |
| I.2.2. Propriétés optoélectroniques des OMT | 7 |
| I.3.L'oxyde de Cobalt Co_3O_4 | 9 |
| I.3.1. Structure cristalline..... | 9 |
| I.3.2. Propriétés de Co_3O_4 | 10 |
| I.3.2.1. Propriétés magnétiques | 10 |
| I.3.2.2.Propriétés électriques | 10 |
| I.3.2.3.Propriétés optoélectroniques | 11 |
| I.3.3. Les applications de Co_3O_4 | 12 |
| I.3.4.Dépôt de Co_3O_4 dopé et non dopé..... | 12 |
| I.4. Propriétés physiques et chimiques de l'argent | 13 |

Chapitre II: Méthodes de dépôt et techniques de caractérisations

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1. Introduction..... | 16 |
| II.2. Définition d'une couche mince..... | 16 |
| II.3.Quelques méthodes de dépôt des couches minces de Co_3O_4 | 16 |
| II.4. Choix de la technique | 17 |
| II.4.1. Définition | 18 |
| II.4.2. Principe général du procédé spray pyrolyse..... | 18 |
| II.4.2.a. Solutions de départ (source) | 19 |
| II.4.2.b. Génération des gouttelettes (transport)..... | 19 |
| II.4.2.c. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)..... | 20 |
| II.5.Méthodes de caractérisations de couches minces de Co_3O_4 | 20 |
| II.5.1. Diffractomètre de rayon X (DRX) | 20 |

Sommaire

| | |
|-----------------------------------------------|----|
| II.5.2.Caractérisations optiques | 22 |
| II.5.2.1. La spectroscopie UV-visible | 23 |
| II.5.2.2.Mesures des propriétés optiques..... | 24 |
| II.5.3.Dispositif quatre pointes | 26 |

Chapitre III: Procédure expérimentale & résultats et discussions

| | |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| III.1. Introduction | 30 |
| III.2.Procédure expérimentale | 30 |
| III.2.1.Montage utilisé | 30 |
| III.2.2.Conditions expérimentales..... | 31 |
| III.2.3.Choix des substrats | 31 |
| III.2.4. Nettoyage des substrats..... | 32 |
| III.2.5. Préparation des solutions | 32 |
| III.3. Résultats et discussions | 34 |
| III.3.1. Propriétés structurales..... | 34 |
| III.3.1.1.L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) | 34 |
| III.3.1.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites..... | 37 |
| III.3.1.3.Détermination de la déformation (ϵ) | 39 |
| III.3.1.4. La densité de dislocations (δ)..... | 40 |
| III.3.2.propriétés optiques..... | 42 |
| III.3.2.1. L'analyse du spectrophotomètre UV-Visible | 42 |
| III.3.2.1.1.la transmittance | 42 |
| III.3.2.1.2. L'absorbation | 44 |
| III.3.2.1.3.Coefficient d'absorbation..... | 45 |
| III.3.2.1.4.L'énergie de gap..... | 46 |
| III.3.2.1.5. Energie d'Urbach | 47 |
| III.3.3.Les propriétés électriques | 49 |
| Conclusion générale..... | 54 |
| Références..... | 57 |

Liste des tableaux

Chapitre I

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau I.1: Différents types de spinelle..... | 7 |
| Tableau I.2: Données cristallographique de Co_3O_4 à température ambiante . | 10 |
| Tableau I.3: Propriétés physiques de l'argent métal . | 14 |

Chapitre III

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau III. 1: tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour les paramètres de maille (a)..... | 36 |
| Tableau III. 2: JCPDS N° de carte (98-00-9362) de cobalt..... | 37 |
| Tableau III. 3: Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour de la taille des grains (D)..... | 38 |
| Tableau III. 4: variation des déformations des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage d'argent..... | 39 |
| Tableau III. 5 :variation des dislocations des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage d'argent..... | 41 |
| Tableau III. 6: tableau récapitulatif des résultats pour la transmittance max. | 43 |
| Tableau III. 7: tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie de gap. | 47 |
| Tableau III. 8: tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie d'Urbach . | 48 |
| Tableau III. 9 : tableau récapitulatif des résultats pour la tension (v)..... | 49 |
| Tableau III. 10: les valeurs des propriétés électriques pour chaque échantillon. | 50 |

Liste des figures

Chapitre I :

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I.1:Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents | 6 |
| Figure I.2: Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT | 7 |
| Figure I.3 : Dégénérescence des orbitales du cation en symétrie tétraédrique pour l'ion isolé et en symétrie octaédrique..... | 9 |
| Figure I.4: Représentation schématique de la structure de bande électronique de Co_3O_4 | 12 |

Chapitre II :

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure II. 1: Différentes méthodes d'élaboration des films | 17 |
| Figure II. 2: Schéma de diffraction de rayon (X) par une famille de plan (hkl). | 21 |
| Figure II. 3: Diffractomètre de type Rigaku_Miniflex600..... | 22 |
| Figure II. 4: Spectromètre utilisé dans ce travail UV-Visible Lambda25..... | 23 |
| Figure II. 5: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-VIS-NIR | 23 |
| Figure II. 6: Détermination du gap d'énergie E_g par l'extrapolation linéaire (la courbe en pointillé rouge) à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du spectre $h\nu$ pour un film de a) Co_3O_4 et b) ZnO | 25 |
| Figure II. 7: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes | 26 |
| Figure II. 8:Exemple de la détermination du paramètre d'Urbach à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction $h\nu$ | 26 |
| Figure II. 9: Schéma d'un dispositif quatre pointes | 27 |
| Figure II. 10: Appareil de quatre points (Université Mohammed khider –Biskra)..... | 28 |

Chapitre III :

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure III. 1: montage expérimental du système de spray pneumatique..... | 30 |
| Figure III. 2: Substrats de verre..... | 32 |
| Figure III. 3: Les solutions en différentes concentrations de (CoCl_2 dopé par Ag)..... | 33 |
| Figure III. 4: Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de cobalt pour différents pourcentages d'argent. | 35 |
| Figure III. 5: les spectres des DRX en même allure avec différentes concentrations du Ag... .. | 36 |
| Figure III. 6:la variation de la taille de grain de la couche mince de l'oxyde de cobalt en fonction des pourcentages d'argent. | 38 |
| Figure III. 7: la taille de grains et les déformations en fonction les pourcentages du Ag..... | 40 |

Liste des figures

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure III. 8: la taille de grains et dislocation en fonction les pourcentages du dopage du argent. | 41 |
| Figure III. 9: spectres de tranmittance optique d'oxyde de cobalt (dopé par Ag) et (non dopé) en fonction de la longueur d'onde. | 42 |
| Figure III. 10: la transmittance max en fonction de la concentration de dopage du Ag. | 43 |
| Figure III. 11: Spectres de absorption optique d'oxyde de cobalt (dopé par Ag) et (non dopé) en fonction de longueur d'onde. | 44 |
| Figure III. 12: coefficient d'absorbance des couches minces de Co_3O_4 dopé par Ag. | 45 |
| Figure III. 13: les courbes illustres la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour la couche mince de $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Ag}$ | 46 |
| Figure III. 14: variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour déterminer le gap d'énergie des couches minces d'oxyde de cobalt dopé par Ag (2%). | 46 |
| Figure III. 15: variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour déterminer l'énergie d'Urbach (E_u) des couches minces d'oxyde de cobalt dopé par Ag. | 48 |
| Figure III. 16: (a) et (b) | 49 |
| Figure III. 17: la variation de la conductivité électrique d'oxyde de cobalt en fonction les pourcentages du dopage d'argent. | 50 |
| Figure III. 18: Variation de conductivité électrique et l'énergie d'Urbach (E_u) en fonction de la concentration d'Ag. | 51 |
| Figure III. 19: variation de conductivité électrique et la taille de grains $D(\text{nm})$ en fonction de la concentration de Ag. | 52 |

Introduction
Introduction
Générale
Générale

Introduction générale

Les oxydes des métaux de transition (OMT) sont des matériaux couramment utilisés comme couches interfaciales dans les dispositifs photovoltaïques organiques. Cette famille regroupe de nombreux matériaux que l'on peut classer en deux catégories, les oxydes de type N et les oxydes de type P.

Cependant l'oxyde de cobalt spécialement le Co_3O_4 qui est l'un des oxydes des métaux de transition (OMT) de type P qui a fait l'intérêt de chercheurs. Il est stable à température ambiante, cristallise dans la structure spinelle cubique, possède deux bandes interdites directes à la température ambiante [1], avec une forte absorbance dans le domaine UV-VIS et une bonne conductivité électrique, il est considéré comme le matériau semi-conducteur le plus prometteur pour des applications technologiques diverses comme stockage d'énergie, catalyseurs hétérogène, anodes dans des batteries rechargeables Li-ion, absorbeur d'énergie solaire [2, 3].

Plusieurs méthodes de dépôts de l'oxyde cobalt (II, III) existent, tels que des dépôts par CVD (chemical vapor deposition), voies sol-gel, électrochimie ... Dans ce travail, la technique de spray pneumatique a été utilisée pour déposer les films minces.

L'objectif de ce travail repose sur l'étude de l'effet du dopage d'argent sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de Co_3O_4 déposés sur substrats de verre par la technique d'élaboration spray pneumatique. Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de Physique des Couches Minces de l'Université de Biskra.

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

- ❖ **Dans le premier chapitre**, nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux oxydes des métaux de transition (OMT). Ensuite, nous étudierons les propriétés de l'oxyde de cobalt et ses applications, sans oublier de mentionner certaines des propriétés de l'argent.

Introduction générale

- ❖ **Le deuxième chapitre** comprend en deux parties : Dans la première partie, nous présenterons une étude introductive aux couches minces et les techniques expérimentales utilisées dans la déposition. Dans la deuxième partie nous parlons à différentes méthodes de caractérisations de couche mince telle que la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-Visible et la technique des quatre pointes.
- ❖ **Le troisième chapitre** présente la description des différentes étapes d'élaboration des couches minces $\text{Co}_3\text{O}_4 : \text{Ag}$ avec différentes concentrations et regroupe les résultats expérimentaux ainsi obtenus avec les discussions correspondantes.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Chapitre I :
Recherche
bibliographique

I.1.Introduction

Pendant les dernières années, les oxydes des métaux de transition (OMT) étaient l'objet de très nombreux travaux de recherches. Le développement de ces matériaux est lié à leurs propriétés physiques intéressantes, qui combinent la conduction électrique et l'absorbance optique dans le domaine spectral de l'UV-VIS.

Parmi les OMT, on trouve l'oxyde de cobalt, avec une forte absorbance dans le domaine UV-VIS, qui est considéré comme le matériau semi-conducteur le plus prometteur pour des applications technologiques comme stockage d'énergie [1].

I.2.Les oxydes des métaux de transition (OMT)

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

Parmi les différentes familles de matériaux absorbants de lumière, les oxydes de métaux de transition cristallisant dans la structure de type spinelle ont toujours été l'objet d'une grande attention du fait principalement de leurs propriétés optiques, électroniques et magnétiques très intéressantes liées à la multi-valence du cation métallique constituant. Certains de ces oxydes ont déjà été largement étudiés ces dernières décennies pour diverses applications (conversion photo-thermique, pigments pour peintures utilisées dans l'aéronautique et l'espace, la thermolyse, les résistances thermiques de type NTC, les verres-céramiques, les capacités à fortes charges, la catalyse...). De plus, ces oxydes, à base de métaux de transition en abondance naturelle, sont, pour la plupart, inertes chimiquement et sans effet néfaste pour l'Environnement [4].

I.2.1. La structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [5]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 .

On note que le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes $a/2$. La figure (I.1) montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$. Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées traduits l'un par rapport à l'autre de $a/4$ le long de la direction $[111]$. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$. [6]

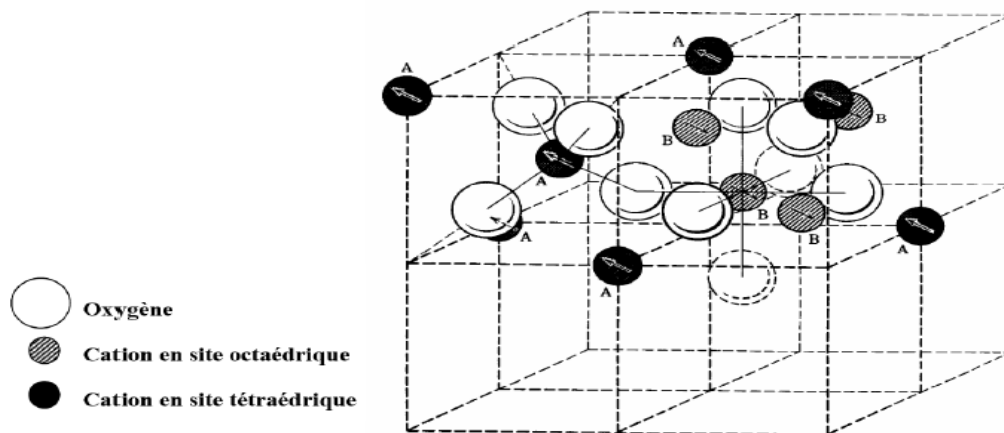


Figure I.1:Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents

() Représente les sites Tétraédrique ; [] représente les sites octaédrique

| Type | Formula générale |
|---------|-----------------------------------------------------|
| Normal | $(A^{2+})[B_2^{3+}]O_4$ |
| Inverse | $(B^{3+})[A^{2+} B^{3+}]O_4$ |
| Mixte | $(A^{2+}_{1-x} B_x^{3+})[A_x^{2+} B_{2-x}^{3+}]O_4$ |

Tableau I.1: Différents types de spinelle [6].

I.2.2. Propriétés optoélectroniques des OMT

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle, comme la plupart des oxydes de métaux de transition (OMT), sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales $2p^6$) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation d vides. Suivant la valeur de la bande interdite (différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction appelée *gap*), l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur plus ou moins affirmé.

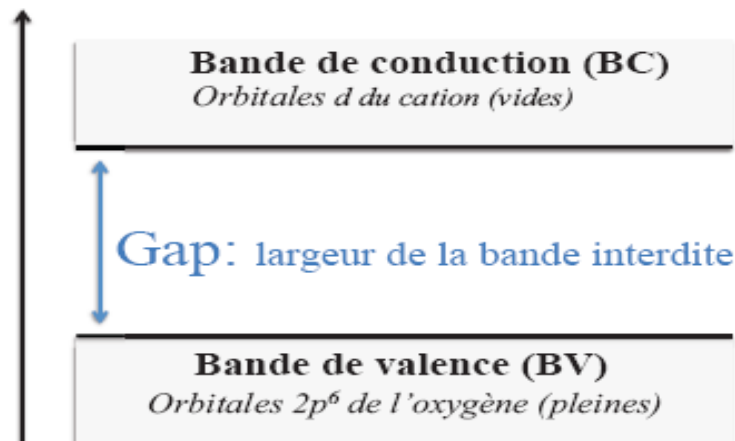


Figure I.2: Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT [4].

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

- ✓ transfert de charges inter-atomiques qui peut se faire entre anion et cation (transitions p-d) ou entre cations (transitions d-d) donnant naissance à de larges fronts d'absorption.
- ✓ transfert de charges intra-atomiques (transitions d-d sur un même cation) qui n'est valable que dans certains cas (effet des champs des ligands).
- ✓ Transfert de charges inter-atomiques (anion-cation et cation-cation).

Chapitre I : recherche bibliographique

Parmi les transferts de charges inter-atomiques responsables des propriétés d'absorption rencontrées dans les oxydes de type spinelle, le transfert de charges anion-cation (théorie des bandes) est le phénomène présentant des intensités en absorption les plus élevées. Pour des faibles valeurs de *gap*, comprises dans la gamme du visible, le phénomène d'absorption est alors lié à un transfert d'électrons d'orbitales $2p^6$ de l'oxygène (BV) vers les orbitales $3d^n$ vides (BC) du cation métallique. C'est pour cela que les OMT (dont les spinelles) à faible *gap* nous apparaissent colorés. Dans le cas contraire, pour des *gap* n'étant pas compris dans la gamme du visible, le transfert d'électrons d'orbitales $2p^6$ de l'oxygène (BV) vers les orbitales $3d^n$ 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 intra-atomiques entre cations peuvent avoir lieu : on parle de transfert de charge d'inter valence (ICT) [7.8] ; 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'inter valence sous illumination entre les ions Fe^{2+} et Ti^{4+} , Zhou et al. [9] ont également observé ce type de transitions dans des oxydes de structure spinelle à partir de mesures magnétiques sur des couches d'oxydes de $CoFe_{2-x}M_xO_4$ ($M= Mn, Al, Sc$); le transfert de charges associé correspond à une transition entre Co^{2+} (t_{2g}) et Fe^{3+} (t_{2g}) via l'oxygène pour une énergie correspondante d'environ 2,27 eV.

- Transfert de charges intra-atomique (d-d)

Les propriétés d'absorption des OMT peuvent aussi être liées à un autre type de transfert de charges intervenant au sein d'un même cation. 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 (Figure I.3). 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 t_2) 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 t_{2g} et les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 notées e_g (Figure I.3). Ces phénomènes s'expliquent par des raisons de symétrie entre les orbitales du cation et des ligands.

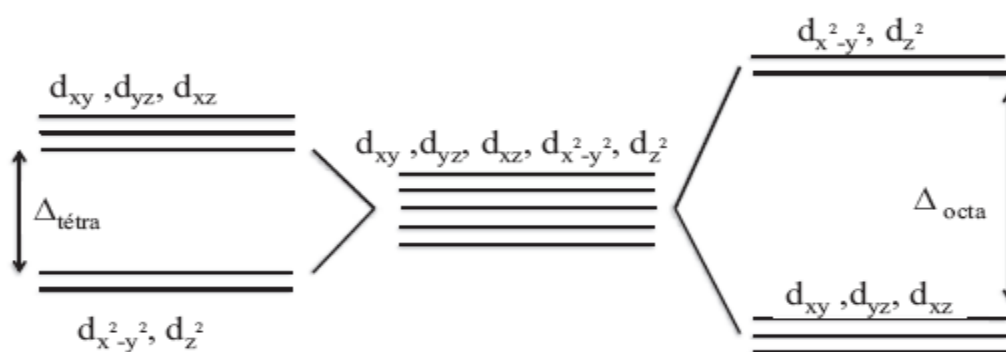


Figure I.3 : Dégénérescence des orbitales du cation en symétrie tétraédrique pour l'ion isolé et en symétrie octaédrique

Les valeurs d'énergies des transitions $d-d$ qui ont lieu dans les oxydes métalliques sont fréquemment dans le domaine du visible [4].

I.3.L'oxyde de Cobalt Co_3O_4

I.3.1. Structure cristalline

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

| Atome | Positions de wyckoff | X | Y | Z |
|------------------|----------------------|--------|--------|--------|
| Co ²⁺ | 8a | -0.125 | -0.125 | -0.125 |
| Co ³⁺ | 16d | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| O ²⁻ | 32 ^e | 0.263 | 0.263 | 0.263 |

Tableau I.2: Données cristallographique de Co₃O₄ à température ambiante [4].

La distribution cationique est telle que le degré d'inversion est nul (spinelles direct) et s'écrit : Co²⁺ [Co³⁺]₂ O²⁻₄. Cette distribution a été confirmée par de nombreux auteurs par différentes techniques de caractérisation (mesures magnétiques, diffraction des neutrons [4], etc).

I.3.2. Propriétés de Co₃O₄

I.3.2.1. Propriétés magnétiques

A température ambiante, le comportement de Co₃O₄ est de type paramagnétique classique. En revanche, en dessous d'une température d'ordre (Néel) égale à TN = 40°K, elle présente un caractère antiferromagnétique, principalement dû au léger couplage entre les ions voisins Co²⁺. Par contre, il n'y aura aucune interaction antiferromagnétique entre l'état tétraédrique (Co²⁺) et octaédrique (Co³⁺). Les propriétés magnétiques de Co₃O₄ sont dues au moment magnétique du cation Co²⁺ dont la valeur est telle que $\mu_{Co^{2+}} = 3,26 \mu_B$ les cations Co²⁺ se trouvent donc dans une configuration haut spin en environnement tétraédrique [10].

I.3.2.2. Propriétés électriques

Les propriétés de conduction électrique dans Co₃O₄, comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de hopping ou saut de petits polarons. Le polaron étant une entité constituée d'un trou ou un électron piégé accompagné de la polarisation qu'il induit lors de son introduction dans un solide ionique. Selon Verwey, ces sauts sont possibles entre cations d'un même élément possédant des états d'ionisation différents d'une unité et occupant des sites cristallographiques équivalents. La probabilité de sauts est accrue entre les sites octaédriques car la distance entre ces sites est inférieure à celle séparant les sites tétraédriques.

Co₃O₄ est isolant à température ambiante. La distribution est telle qu'aucun cation n'a de degré de valence différent sur un même site cristallographique pour permettre le

transfert de charge par hopping. Les mesures de résistivité sur un monocristal sont de l'ordre de 10^6 (Ω , cm). Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de $5,1 \cdot 10^4$ (Ω , cm) ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous-stœchiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de Co^{3+} en Co^{2+} en site octaédrique pour retrouver l'électro neutralité du composé; une conduction par hopping est alors possible. Sa conductivité à basse température est de type p et intrinsèque à haute température, avec un gap mesuré de 1.6 eV pour un film nano cristallisé [1].

I.3.2.3. Propriétés optoélectroniques

Dans l'oxyde de cobalt, la bande de valence a un fort caractère d' O^{2-} (2p), tandis que la contribution principale à la bande de conduction provient de l'orbitale Co^{2+} 3d. Par conséquent, les états p d'ion O^{2-} sont situés à proximité des états d des ions Co^{3+} et, par conséquent, les électrons de p peuvent éventuellement subir une transition $p(\text{O}^{2-}) \rightarrow eg(\text{Co}^{3+})$. Ce pic se dédouble et donne généralement un doublet correspondant à $p(\text{O}^{2-}) \rightarrow eg(\text{Co}^{3+})$ et $p(\text{O}^{2-}) \rightarrow t_2(\text{Co}^{2+})$, appelés transitions d'énergie de la bande interdite (E_{g1} et E_{g2}).

Habituellement, les valeurs de bande interdite des films de Co_3O_4 sont supérieures à celles de Co_3O_4 en volume.

L'augmentation de la bande interdite des nanoparticules de Co_3O_4 peut être attribuée aux effets de confinement quantique. Une des raisons du décalage vers bleu shift de la bande interdite d'énergie peut être due au fait que, si la taille d'un semi-conducteur est suffisamment petite, les interactions électron-trou avec l'interface deviennent fortes. Cela peut entraîner un confinement des porteurs et ainsi le fossé énergétique devient plus grand que le volume [1].

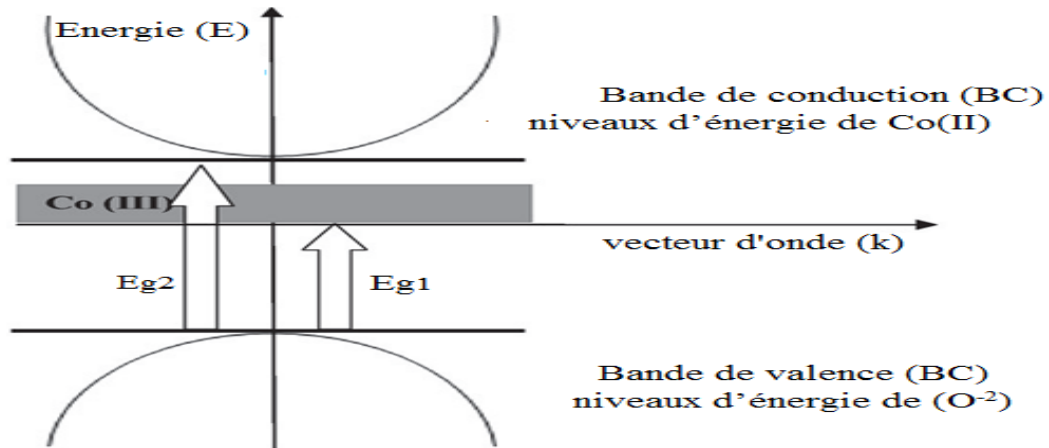


Figure I.4: Représentation schématique de la structure de bande électronique de Co_3O_4 [1].

I.3.3. Les applications de Co_3O_4

Parmi les oxydes de métaux de transition, l'oxyde de cobalt (Co_3O_4), un important semi-conducteur magnétique de type p, a fait l'objet d'une attention considérable ces dernières années en raison de son potentiel d'application dans de nombreux domaines technologiques tels que la catalyse hétérogène, le matériau anodique dans les batteries rechargeables au lithium [11,12], capteurs, dispositifs électrochromiques, absorbeurs d'énergie solaire, etc [13]. Cependant, la synthèse de Co_3O_4 contrôlée par la morphologie est un défi de taille pour la science des matériaux et ses propriétés physiques et chimiques dépendent fortement de sa taille et de sa forme.

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

I.3.4. Dépôt de Co_3O_4 dopé et non dopé

D'après Greiner et al [14], l'oxyde de Cobalt (II, III) Co_3O_4 possède un travail de sortie proche de celui du NiO (proche de -6eV). De plus ce matériau présente de bonnes propriétés électriques avec une conductivité de l'ordre de 10^{-3} à 1 S.m^{-1} en fonction des méthodes de dépôt [15,16], ainsi qu'une mobilité de trous de l'ordre de $10^{-1} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à

température ambiante [16].

Cependant, malgré ses atouts, l'oxyde de cobalt possède un certain nombre de désavantages. En particulier sa bande interdite est inférieure à 2eV avec une bande de conduction basse, ce qui peut représenter un frein au blocage des électrons [14,16]. Une faible bande interdite signifie aussi que le matériau est absorbant dans le visible et le proche.

L. Abdelhak et al [17] ont synthétisé des couches minces d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) dopées au métal de transition (Ni, Mn et Cu) en utilisant une technique de sol gel afin d'étudier leurs propriétés structurelles, optiques et électriques. L'introduction de l'ion (Tm dans le Co_3O_4 induit une diminution de la transmission optique des échantillons.

Ils ont trouvé que les valeurs des énergies de bande interdite diminuaient avec le dopage par un métal de transition (Ni, Mn et Cu)

I.4. Propriétés physiques et chimiques de l'argent

L'argent est le deuxième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique. Le nom scientifique "argent" vient du latin "argentum" qui dérive du mot grec "arguros" qui signifie "blanc étincelant" ou "blanc clair". L'argent est un métal de transition, il est bien connu pour son aptitude à former des agrégats de faible nucléarité, dans différents matrices et supports. Il est le seul cation monovalent noble qui forme des espèces mononucléaires stables dans l'eau. Il a une excellente conductivité, propriété utilisée en électronique. L'étude des agrégats d'argent permet d'aborder la spectroscopie des amas de métaux de transition pour être rapprochée du cas des métaux alcalins mieux connus. Toutes ces raisons ont conduit à utiliser l'argent comme métal modèle [18].

Ajoutons que les agrégats d'argent présentent l'avantage de posséder un spectre d'absorption optique dans le domaine UV-visible, spécifique de la quantité d'atomes réduits en solution et du diamètre des agrégats [19]. Quelques propriétés physiques de ce métal sont présentées dans le Tableau (I. 3).

Chapitre I : recherche bibliographique

| | |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| Numéro atomique | 47 |
| Masse atomique | 107,87 |
| Configuration électronique | [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹ |
| Structure | CFC |
| Rayon métallique (mm) | 0,153 |
| Rayon atomique (Å) | 1,6 |
| Densité (g.cm ⁻³) | 10,5 |
| Température de fusion(K) | 1235,43 |
| Température d'ébullition(K) | 2485 |

Tableau I.3: Propriétés physiques de l'argent métal [18].

Chapitre II :
Méthodes de dépôt et
Techniques de
caractérisations

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques de dépôt des couches minces de Co_3O_4 et nous décrivons particulièrement la technique de spray pneumatique utilisée de notre travail. Ensuite nous exposons les techniques d'analyse structurale, optique et électrique mises à profit dans ce travail de mémoire.

II.2. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limite reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [17,20]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [20].

II.3. Quelques méthodes de dépôt des couches minces de Co_3O_4

Selon, le type du matériau utilisé comme source (solide, gaz, liquide) pour déposer une couche mince, et suivant le procédé de transport vers le substrat, on distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces: les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la décomposition en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Déposition) [21].

Le diagramme ci-dessous montre, quelques méthodes chimiques et physiques, pour L'élaboration de couches minces.

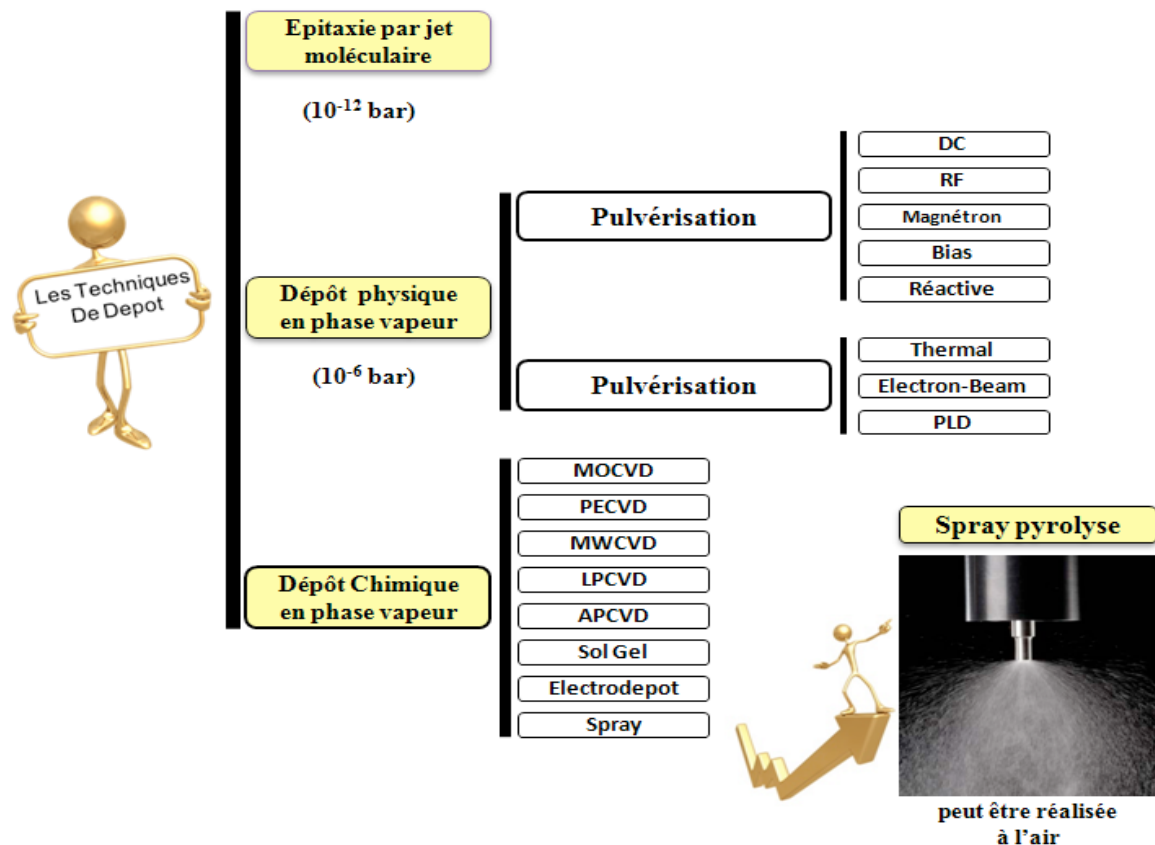


Figure II. 1: Différentes méthodes d'élaboration des films [22].

Plusieurs méthodes de dépôts de l'oxyde de Cobalt Co_3O_4 ont été utilisées 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 physiques ou chimiques. Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont: sol-gel [23], dip-coating [23,24], spray pyrolyse [25,26], dépôt bain chimique [27], électrodéposition [28]... Dans ce travail, en utilisant la technique de spray pneumatique.

II.4. Choix de la technique

Le spray pyrolyse est une technique relativement simple qui utilise des moyens non coûteux et la possibilité de déposer un large choix de matériaux. Elle permet d'obtenir des couches minces de TCO avec une vitesse de croissance élevée et bonne adhérence. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail [29].

Chapitre II : Méthodes de dépôt et Techniques de caractérisations

II.4.1. Définition

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

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

"**Pyrolyse**" vient de pyrolytique est indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [30].

Cette méthode présente de nombreux avantages:

- ✓ 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 [31].

II.4.2. Principe général du procédé spray pyrolyse

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

1. Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
2. Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse [32].

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

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

Chapitre II : Méthodes de dépôt et Techniques de caractérisations

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

Dans le premier cas, le jet sort du bec avec une vitesse initiale dépendant des valeurs de la pression et du diamètre du bec, mais l'inconvénient c'est que les tailles des gouttes ne sont pas homogènes. Par contre, dans le deuxième processus la vitesse de sortie du bec est nulle mais la taille des gouttelettes est très fine et homogènes [22].

II.4.2.a. Solutions de départ (source)

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

Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [33]. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant.

Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [34]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque (mole/litre). Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [33]. D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution.

Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [35].

II.4.2.b. Génération des gouttelettes (transport)

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

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

Chapitre II : Méthodes de dépôt et Techniques de caractérisations

études de spray pyrolyse, par exemples: pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation, etc. [36].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu' au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu'O₂ pour ZnO et pour Co₃O₄. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N₂ ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et/ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [37].

II.4.2.c. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé, dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat.

Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [38].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche [1].

II.5.Méthodes de caractérisations de couches minces de Co₃O₄

II.5.1. Diffractomètre de rayon X (DRX)

L'analyse non destructive des échantillons cristallisés par diffraction des RX est une méthode de choix pour identifier des structures connues ou parfois nouvelles pour l'activité catalytique. Lorsque les agents actifs se présentent sous forme de composés définis amorphes ou mal cristallisés, leur identification devient très difficile et nécessite pour être déterminée l'intervention de plusieurs méthodes générales.

❖ Principe de la technique ‘DRX’

Cette technique consiste à placer l'échantillon à étudier dans un faisceau de RX monochromatique de longueur d'onde λ , qui converge du tube à RX sous un angle de 6° .

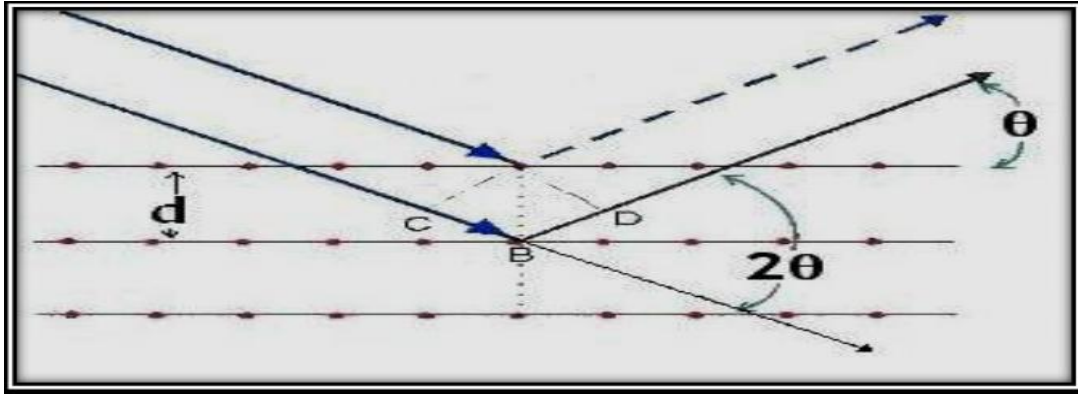


Figure II. 2: Schéma de diffraction de rayon (X) par une famille de plan (hkl) [39].

Le faisceau diffracte et est analysé par un compteur à scintillations capable de mesurer des rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre 0.05 et 0.3 nm. Pour balayer la plage d'angle nécessaire à la mesure, l'échantillon tourne à une vitesse angulaire constante θ' alors que le compteur est en rotation à la vitesse double de $2\theta'$.

La distance interarticulaire, d (hkl) caractéristique de l'échantillon est déduite de la valeur 2θ (angle de diffraction) par la loi de Bragg [40] :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Où :

n: Nombre entier qui est l'ordre de diffraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau incident.

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

θ : Angle de faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

Donc, cette technique nous permet de mettre en évidence les phases cristallines qui constituent le dépôt à l'aide d'un fichier international fichier A.S.T.M "American Society Tasting Matériel" donnant les principales raies de diffraction des couches que nous avons rencontrées. Ainsi, on peut identifier le réseau, les paramètres de maille et aussi l'orientation.

❖ Appareillage utilisé dans la diffraction



Figure II. 3: Diffractomètre de type Rigaku_Miniflex600.

II.5.2. Caractérisations optiques

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage par rapport aux méthodes électriques d'être non destructives et n'exigent pas la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- ❖ Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.
- ❖ Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

II.5.2.1. La spectroscopie UV-visible



Figure II. 4: Spectromètre utilisé dans ce travail UV-Visible Lambda25

Les techniques spectroscopiques qui reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible, utilisent des longueurs d'onde comprise entre 300 nm et 2500 nm. Cette partie du spectre solaire a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, c'est pourquoi elle a été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes. Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer- Lambert [41].

$$T = T_0 \cdot \exp(-ad) \dots \dots \dots (II.2)$$

Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-VIS-NIR d'université de Constantine. à double faisceau. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). Et son principe de fonctionnement est représenté sur la Figure (II.5). Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

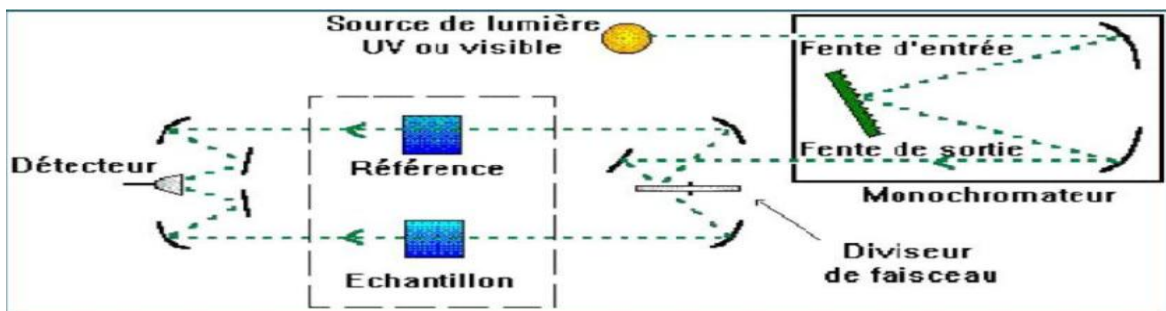


Figure II. 5: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-VIS-NIR [1].

Chapitre II : Méthodes de dépôt et Techniques de caractérisations

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente.

En exploitant ces courbes, nous avons pu calculer l'épaisseur des films. Ainsi que certaines caractéristiques optiques de la couche mince : seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption ou absorbance, et le largeur de la bande de valence.

La transmittance de nos couches est obtenue par soustraction de la transmittance de la lame de verre vierge (faisceau de référence) de la transmittance de l'échantillon (faisceau de mesure). Pour cela on intercale sur le chemin optique du faisceau de référence une lame de verre vierge, alors que sur le chemin optique du second faisceau on intercale la couche mince de sur son substrat [1].

II.5.2.2. Mesures des propriétés optiques

II.5.2.2.1. Estimation de la valeur de la bande interdite

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

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, pour un grand nombre de semi-conducteurs, nous pouvons déterminer l'énergie de *gap* optique à partir de la relation de Bardeen, qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie de la lumière incidente ($h\nu$) par [42] :

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \dots \dots (II.3)$$

Où E_g est l'énergie du *gap* optique, A est une constante et $n = 2$ ou $1/2$ suivant une transition de *gap* directe ou indirecte. Alors, pour un *gap* direct tel que celui du ZnO et Co_3O_4 , ce qui est le cas de nos oxydes, α s'exprime en fonction E_g selon l'équation suivante [32]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \dots \dots (II.4)$$

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et que l'on extrapole la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , Figure (II.6).

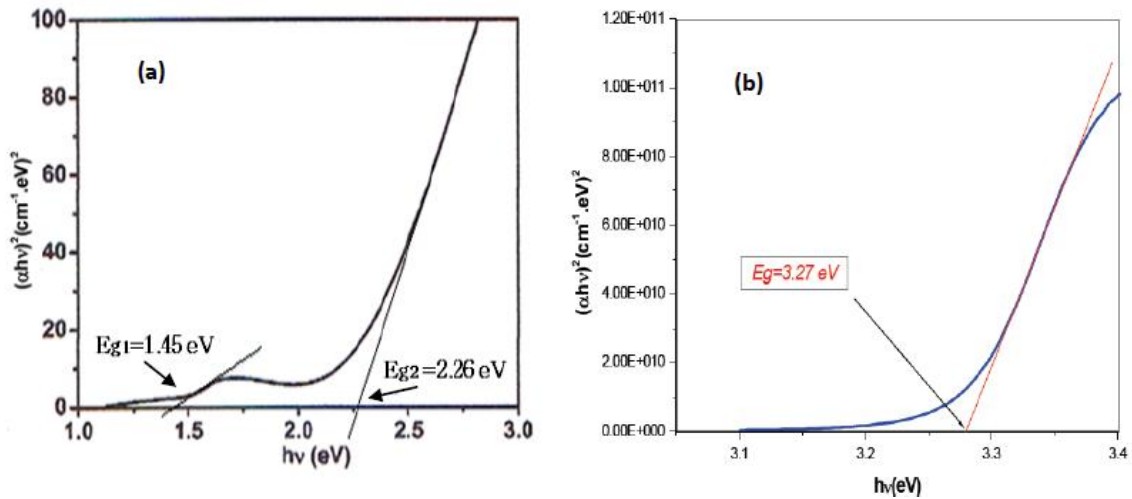


Figure II. 6: Détermination du gap d'énergie E_g par l'extrapolation linéaire (la courbe en pointillé rouge) à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie du spectre $h\nu$ pour un film de **a)** Co_3O_4 et **b)** ZnO

La méthode permettant son extraction consiste dans un premier temps à calculer le coefficient d'absorption α , en cm^{-1} . Pour un semi-conducteur à transition directe, la méthode consiste ensuite à tracer la courbe $(\alpha hv)^2 = f(h\nu)$ où $h\nu$ est l'énergie des photons en eV. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses (énergies) donne la valeur de la bande interdite.

II.5.2.2.2. Estimation de la valeur d'énergie d'Urbach

Le spray pneumatique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes qui arrivent sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons Co-O. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par E_v et E_c du réseau cristallin seront étendus. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence (B_v) et de conduction (B_c). Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (Figure II.7). Par ailleurs, la largeur de queue appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre [41].

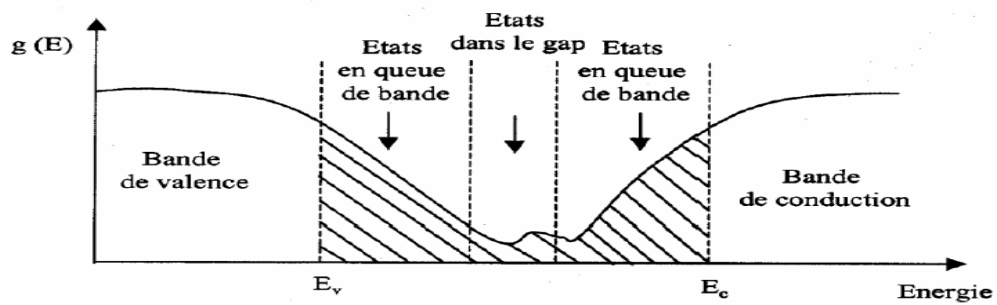


Figure II. 7: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [41].

Le coefficient d'absorption (α) peut être déterminé à partir des spectres de réflexion et de transmission en incidence normale suivant la relation suivante [32] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp (hv/ E_u) \dots \dots \dots (II.5)$$

Où α_0 : Constant, E_u : Energie d'Urbach (eV).

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

$$\ln(\alpha) = \ln (\alpha_0) + hv/ E_u \dots \dots \dots (II.6)$$

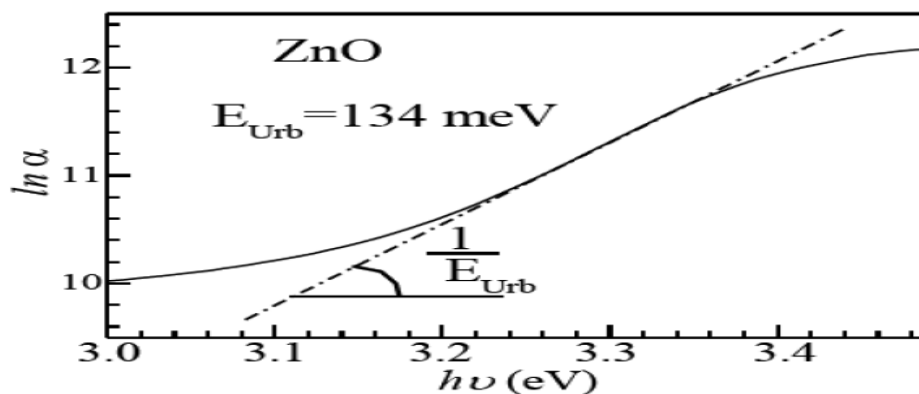


Figure II. 8: Exemple de la détermination du paramètre d'Urbach à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction $h\nu$.

II.5.3. Dispositif quatre pointes

Pour connaître directement la résistance surfacique R_{sh} , nous avons employé un dispositif quatre pointes, modèle JIPELEC SRM 200. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, figure (II.9). Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, i.e.e $\ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées

Chapitre II : Méthodes de dépôt et Techniques de caractérisations

comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{e} \dots \dots \dots (\text{II.7})$$

Où : ρ : la résistivité de la couche.

e : l'épaisseur.

Le rapport $\frac{\rho}{e}$ caractérisant la couche se note R_{sh} et s'exprime en $\Omega/\text{carrée}$. A un coefficient K prêt, R_{sh} est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $\frac{\ln(2)}{\pi}$. D'après les considérations précédentes, nous avons la formule pour déduire **la résistivité de la mesure quatre pointes** en connaissant l'épaisseur [43]:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln(2)} \frac{U}{I} \right) \cdot e = R_{sh} \cdot e \dots \dots \dots (\text{II.8})$$

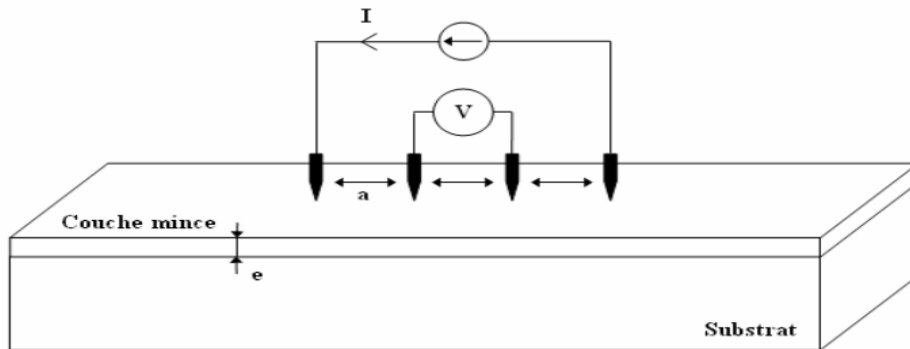


Figure II. 9: Schéma d'un dispositif quatre pointes [44].

Chapitre II : Méthodes de dépôt et Techniques de caractérisations



Figure II. 10: Appareil de quatre points (Université Mohammed khider –Biskra)

Chapitre III :
Procédure expérimentale
&
résultats et discussions

III.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre la procédure expérimentale utilisée et les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de cobalt déposés par la technique de spray pneumatique sur un substrat de verre. Et on va discuter, les résultats expérimentaux de l'influence du dopage par argent sur les différentes propriétés structurale, optiques et électriques. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques: la diffraction des rayons X pour l'étude de la structure et la spectrophotométrie UV- VIS pour la caractérisation optique. Enfin, la technique des quatre points pour les propriétés électriques.

III.2.Procédure expérimentale

III.2.1.Montage utilisé

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



Figure III. 1: montage expérimental du système de spray pneumatique.

Les principaux éléments du montage sont:

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

Chapitre III : Procédure expérimentale & résultats et discussions

Porte substrat: plateau céramique, chauffé par effet Joule, donc La température est régulée à l'aide d'un régulateur de température relié à un thermocouple.

Résistance: source de chauffage pour le substrat.

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

Thermocouple de contrôle: La température de la réaction est contrôlée par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et connecté à un thermocouple permettant une lecture directe de la température.

La solution utilisée dans notre travail est le chlorure de cobalt (CoCl_2) dopé par le chlorure d'argent (AgCl), cette solution est généralement utilisée pour le dépôt d'oxyde de cobalt.

L'objectif de notre travail est l'étude d'effet du dopage au à 400°C pour améliorer les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de Co_3O_4 .

III.2.2. Conditions expérimentales

La méthode spray pneumatique est un processus de dépôt qui dépend des divers conditions telles que:

- La concentration de Co_3O_4 non dopé est de 0.2M ;
- Les propriétés du précurseur (Source dopage est Chlorure d' Argent (AgCl)) ;
- La concentration de la solution dopant (0,1, 2, 3,4 (% mass au Ag)) ;
- La distance entre le bec et le substrat (18cm) ;
- Le temps de dépôt (environ 3 minutes pour chaque échantillon) et la température du substrat égale à 400°C .

III.2.3. Choix des substrats

La couche d'oxyde de cobalt étudiée ; déposées sur des substrats en verre, le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison de la bonne dilatation thermique et de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible. Pour effectuer une étude optique des couches minces, nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces d'oxyde de

Chapitre III : Procédure expérimentale & résultats et discussions

cobalt propres (les caractéristiques optiques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface).

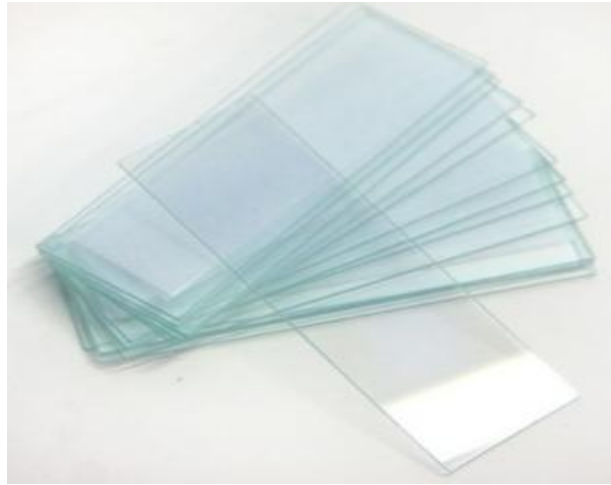


Figure III. 2: Substrats de verre.

III.2.4. Nettoyage des substrats

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

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant avec des dimensions (20mm x 15mm x 1mm).
- ✓ Nettoyage au savon et rinçage à l'eau distillé.
- ✓ Nettoyage à l'acétone pendant 10 min et plus.
- ✓ Rinçage à l'eau distillé
- ✓ Nettoyage avec l'éthanol pendant 5 à 10 min au moins.
- ✓ Enfin, séchage avec un papier absorbant.

III.2.5. Préparation des solutions

La préparation des couches minces de Co_3O_4 purs et dopés au Ag a été faite par deux précurseurs :

- ❖ le chlorure de Cobalt hexa hydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Chapitre III : Procédure expérimentale & résultats et discussions

Le chlorure de cobalt est un sel de cobalt. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est du chlorure de cobalt hexa hydraté qui possède des molécules de lattes de chlorure de cobalt attirées par six molécules d'eau. Cette forme hydratée a une couleur rouge rose et c'est un composé cristallin.

Leurs propriétés physico-chimiques sont :

- Masse molaire de ce composé est de 237,93 g/mol ;
- Densité est d'environ 1,924 g/cm³ ;
- Point de fusion 86°C ;
- Solubilité dans l'eau 43.6 g/100 ml (0 °C), 450 g/l (7 °C), 529 g/l (20 °C).

❖ Le chlorure d'Argent (AgCl)

Le chlorure de argent est un sel de argent de formule chimique AgCl. C'est un solide gris ou incolore, leurs propriétés physico-chimiques sont :

- Masse moléculaire 143.321 g/mol ;
- Point d'ébullition 455°C ;
- Point de fusion 1150°C ;
- Densité 5.56 g/cm³ ;
- Solubilité dans l'eau 52.10^{-6} g/100 g (50°C, eau).

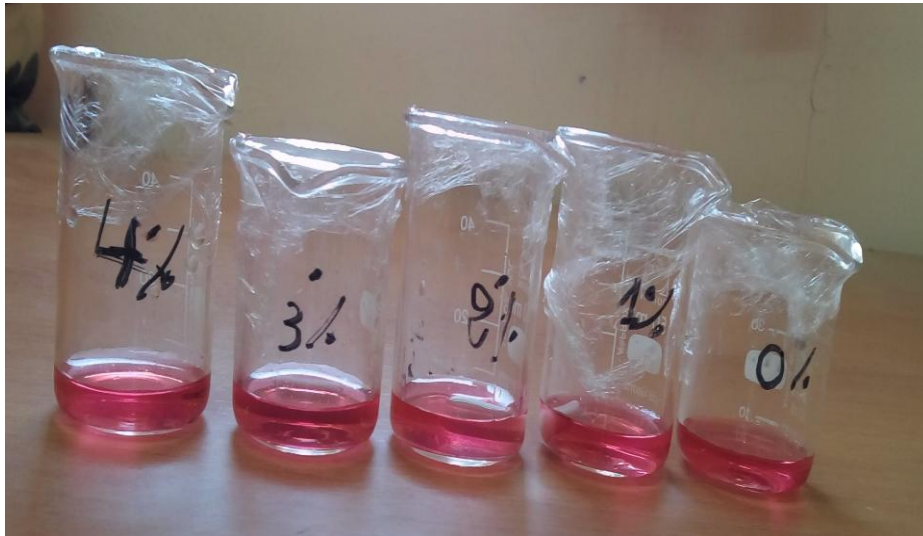


Figure III. 3: Les solutions en différentes concentrations de (CoCl_2 dopé par Ag)

III.3. Résultats et discussions

Les couches minces Co_3O_4 obtenues ont été caractérisées par diffraction de rayons X afin de déduire l'évolution de leur structure. Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV-Visible. La technique des quatre pointes pour mesurer les caractéristiques électriques telles que: (la résistivité et la conductivité électrique).

III.3.1. Propriétés structurales

III.3.1.1.L'analyse de diffraction des rayons X (DRX)

Afin d'identifier les couches minces formés, et leurs structures, nous avons utilisé un diffractomètre de type Rigaku-Miniflex 600, équipé d'une anticathode de cuivre utilisant la radiation k_α de longueur d'onde $\lambda_{k\alpha}=1.541838\text{Å}$. Les conditions de travail sont $U= 40$ kv et $I=15$ mA.

La figure III.4 montre l'effet de dopage de l'argent Ag (1 ; 2 ; 3 et 4 % mass) sur la structure cristalline des films minces de Co_3O_4 . D'après les résultats des diffractogrammes on remarque la présence du pic (111), ce qui confirme la structure cubique des films. Le paramètre de maille (a) de chaque couche déposée a été calculé et sa valeur est donnée dans le tableau III.1. Ces valeurs sont en bon accord avec la valeur du paramètre cristallinitée dans la fiche (JCPDS N° 98-000-9362) concernant le composé Co_3O_4 (tableau III.2).

Dans ces résultats, l'orientation préférentielle le long du plan (111). grâce à une augmentation de la concentration en Ag on note une diminution de l'intensité (111) et (222) et une augmentation mineure de l'intensité (311), Cela indique :

- Le dopage au Ag diminue la cristallinité de l'échantillon, ce qui peut être vue à partir de diminution de l'intensité de la diffraction pic [24].
- La tendance de croissance change selon la direction des granules (les granules croissent dans le sens de (111) avec l'augmentation dopage, la croissance des granules devient dans le sens de (311)).

Chapitre III : Procédure expérimentale & résultats et discussions

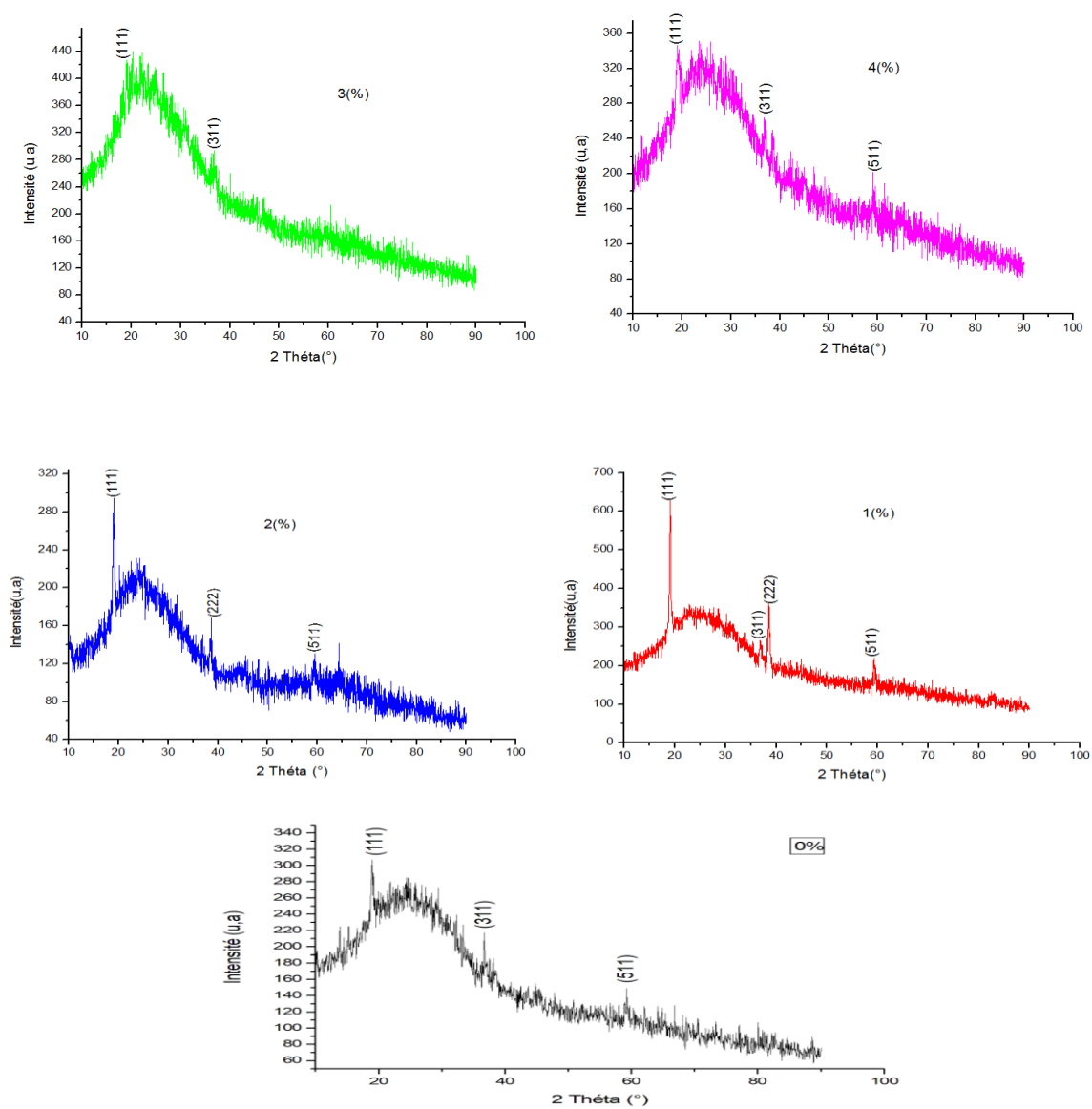


Figure III. 4: Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de cobalt pour différents pourcentages d'argent.

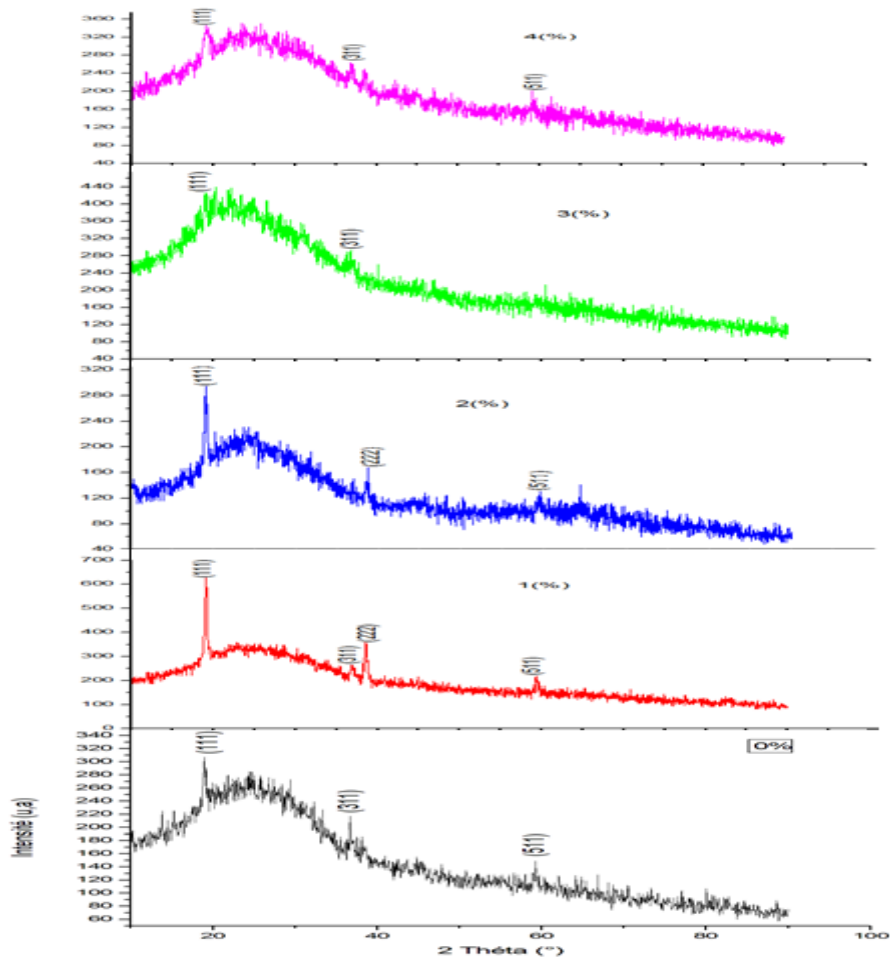


Figure III. 5: les spectres des DRX en même allure avec différentes concentrations du Ag.

| ➤ Pourcentage du Ag(%) | 2θ (°) | $d_{(hkl)}$ (Å) | a (Å) |
|------------------------|---------|-----------------|--------|
| 0% | 19.0185 | 4.6425 | 8.0410 |
| 1% | 19.0759 | 4.6563 | 8.0649 |
| 2% | 18.9613 | 4.6802 | 8.1065 |
| 3% | 19.0102 | 4.6646 | 8.0793 |
| 4% | 19.1213 | 4.6416 | 8.0395 |

Tableau III. 1: tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour les paramètres de maille (a).

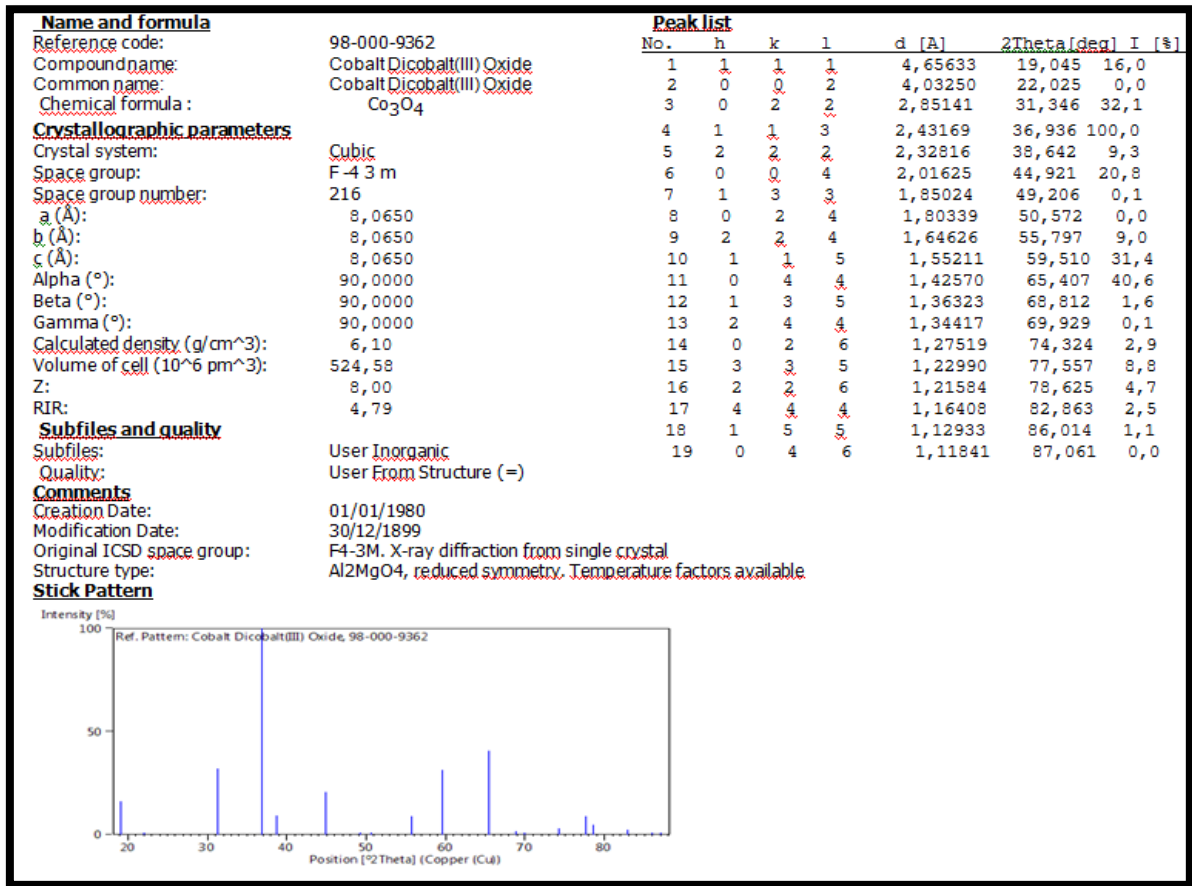


Tableau III. 2: JCPDS N° de carte (98-00-9362) de cobalt.

III.3.1.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites

La taille moyenne des grains D de différentes couches de Co₃O₄ pur et dopés au Ag est calculée, en utilisant la formule de Scherrer, les résultats obtenus sont illustrés dans

le tableau III.3 :

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \dots \dots \dots (III.1)$$

Avec : λ est la longueur d'onde intense en DRX ;

θ est l'angle de Bragg ;

β est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic en radians [29].

Chapitre III : Procédure expérimentale & résultats et discussions

| Concentration du Ag (%) | 2 θ | FWHM β (°) | La taille des grains D (nm) | Moyen de La taille des grains D (nm) |
|-------------------------|------------|------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| 0(%) | 19.0185 | 0.432 | 18.662 | 18.662 |
| 1(%) | 19.0759 | 0.1771 | 45.6301 | 29.7388 |
| | 36.9452 | 0.7085 | 11.8316 | |
| | 38.5489 | 0.2362 | 35.6362 | |
| | 59.4053 | 0.3542 | 25.8575 | |
| 2(%) | 18.9619 | 0.3542 | 22.7742 | 17.8411 |
| | 38.6080 | 0.4723 | 17.8232 | |
| | 59.5342 | 0.7085 | 12.9261 | |
| 3(%) | 19.0102 | 0.5040 | 15.9871 | 12.8378 |
| | 36.7322 | 0.8640 | 9.6886 | |
| 4(%) | 19.1213 | 0.7085 | 11.3752 | 10.9572 |
| | 36.9192 | 0.7085 | 11.8221 | |
| | 59.2490 | 0.9446 | 9.6745 | |

Tableau III. 3: Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour de la taille des grains (D).

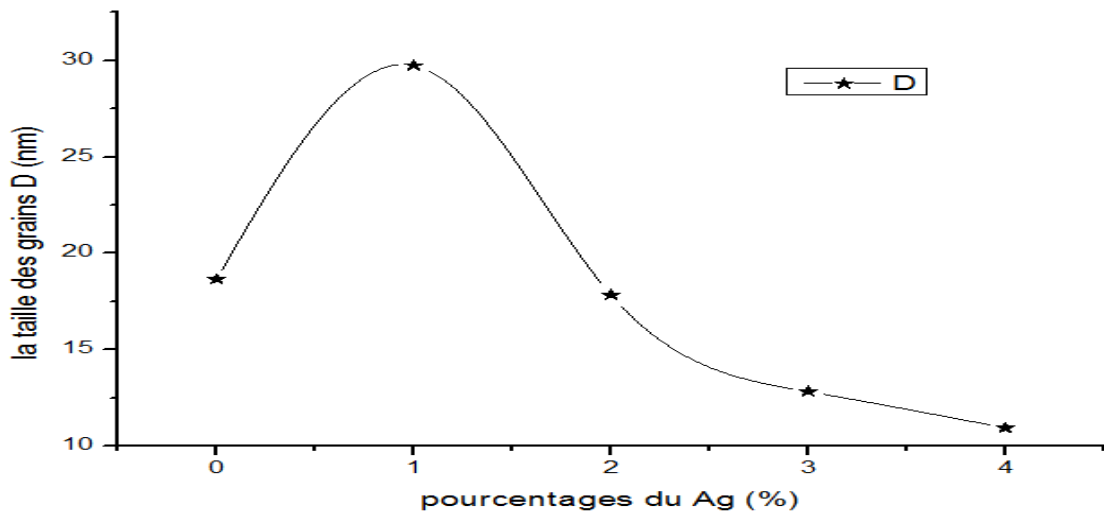


Figure III. 6: la variation de la taille de grain de la couche mince de l'oxyde de cobalt en fonction des pourcentages d'argent.

Notons dans la courbe une forte augmentation de la taille du grain avec une augmentation du pourcentage jusqu'à la valeur de 29.7388 (nm) aux pourcentages de 1% suivie d'une diminution de volume à la concentration de 2%, 3% et 4%, jusqu'à ce que

Chapitre III : Procédure expérimentale & résultats et discussions

vous atteigniez 10.9572 (nm). nous concluons que l'augmentation de la concentration de Ag conduit à diminution de la taille cristalline et de ces résultats en bon accord avec les travaux de [45].

III.3.1.3. Détermination de la déformation (ϵ)

La micro-contrainte inadaptée -la déformation- (ϵ) est l'un des facteurs les plus importants influençant négativement les propriétés structurales résultant d'une inadéquation géométrique aux limites inter phases entre les réseaux cristallins de films et de substrat. Les valeurs de contrainte (ϵ) de Co_3O_4 film pour dopage et non dopage ont été calculées à l'aide de la formule suivante : $\epsilon = \frac{\beta \cdot \cos\theta}{4}$ (III.2)

Avec : θ est l'angle de Bragg ;

β est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic en radians [29].

Les résultats sont extraits et donnés dans le tableau et la courbe suivante :

| Concentration du Ag (%) | la déformation ϵ (%) | Moyen de la déformation ϵ (%) |
|-------------------------|-------------------------------|----------------------------------------|
| 0(%) | 0.001856 | 0.001856 |
| 1(%) | 0.000759 | 0.0015 |
| | 0.002928 | |
| | 0.000972 | |
| | 0.001340 | |
| 2(%) | 0.001523 | 0.0020 |
| | 0.001944 | |
| | 0.002683 | |
| 3(%) | 0.002167 | 0.0028 |
| | 0.003576 | |
| 4(%) | 0.003044 | 0.0031 |
| | 0.002931 | |
| | 0.003581 | |

Tableau III. 4: variation des déformations des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage d'argent.

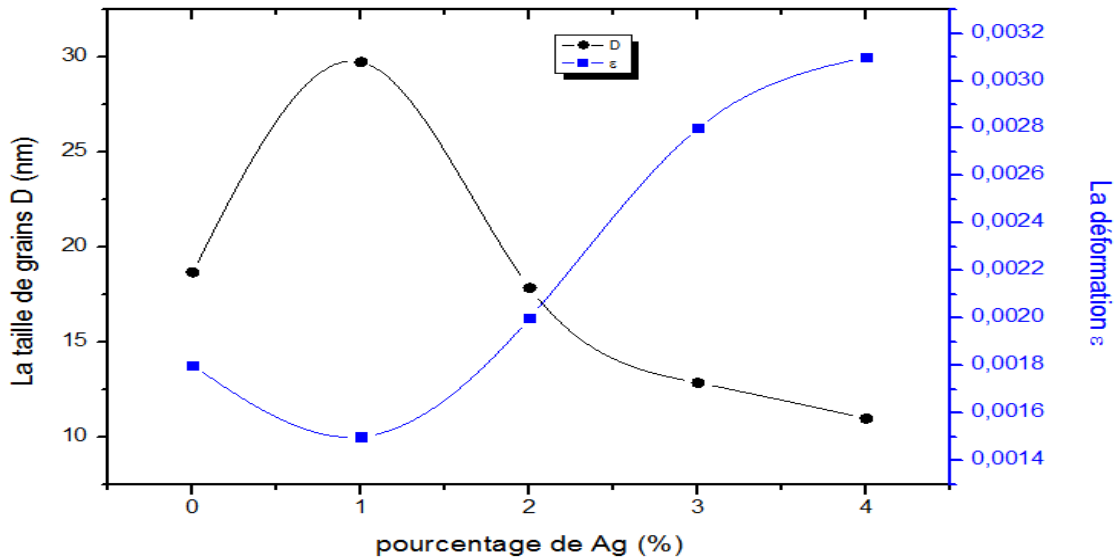


Figure III. 7: la taille de grains et les déformations en fonction des pourcentages de Ag.

Nous observons que la taille des grains est inversement proportionnelle à la déformation, cela peut être attribué à l'augmentation des défauts et des espaces vides dans la structure cristalline quand la taille des grains diminue. On peut remarquer que le film avec la meilleure structure a la plus petite valeur de déformation moyenne, ce qui affecte le niveau de cristallisation [46].

III.3.1.4. La densité de dislocations (δ)

Le mécanisme de croissance impliquant une dislocation est une question d'importance. En effet, la dislocation joue un rôle important dans la variation de la résistance électrique des films. La densité de dislocation qui définit la longueur des lignes de dislocation par unité de surface (lignes/m²).

La valeur de la densité de dislocations, qui donne le nombre de défauts dans le film, a été calculée à partir des valeurs de la taille des cristallites D par la relation:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots \dots \dots (III.3)$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le (tableau III.5):

| Concentration du Ag(%) | Moyen de La taille des grains D (nm) | La dislocation (δ) |
|------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| 0(%) | 18.662 | 0.00287 |
| 1(%) | 29.7388 | 0.00113 |
| 2(%) | 17.8411 | 0.00314 |
| 3(%) | 12.8378 | 0.00606 |
| 4(%) | 10.9275 | 0.00832 |

Tableau III. 5 :variation des dislocations des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage d'argent.

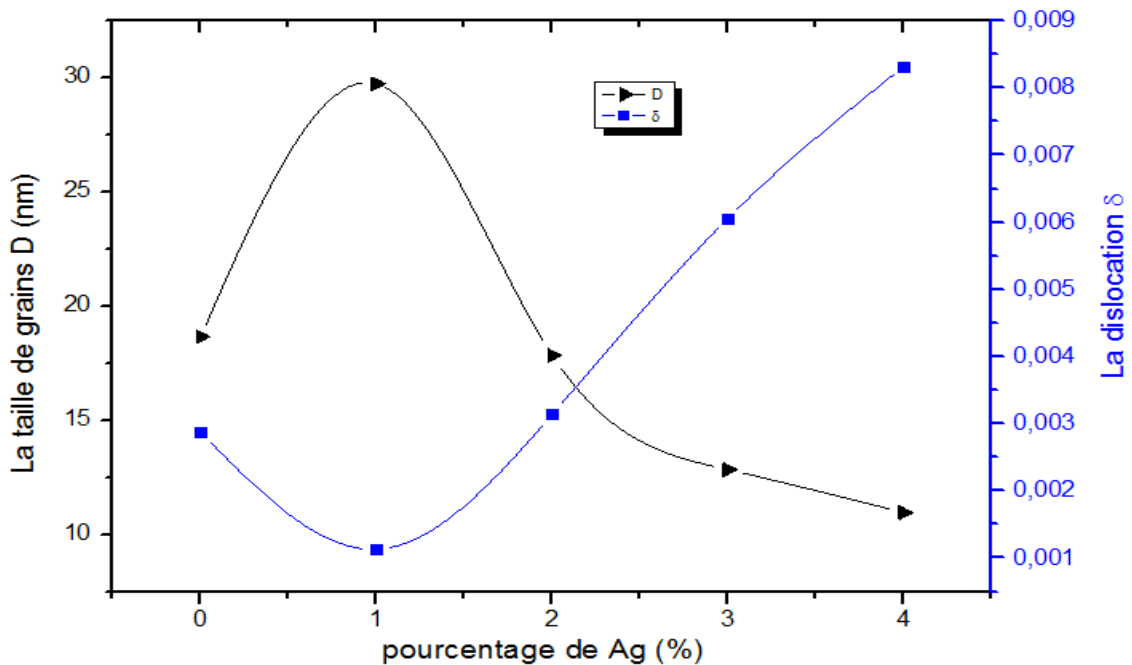


Figure III. 8: la taille de grains et dislocation en fonction les pourcentages du dopage du argent.

Dans la figure III.8, nous notons qu'il existe un accord dans la variation de la densité de déformation et de dislocation et ayant une relation inverse avec la taille des grains.

Du le tableau (III.5), nous remarquons qu'il y a une diminution δ et augmentation D lorsque la concentration 1%, l'indique la cristallisation des meilleurs films [47]. et puis il augmente δ et diminue D lorsque les concentrations (2; 3; 4 %mass),

La raison en est la densité de dislocations qui contribue au grain brisé, par contre les joints de grains sont des zones de discontinuité et contiennent une très grande densité de défauts cristallins et d'impuretés. Si la taille des grains diminue, le nombre de joints de grains augmente, de sorte que les défauts augmentent fortement.

III.3.2. propriétés optiques

III.3.2.1. L'analyse du spectrophotomètre UV-Visible

Les propriétés optiques des films $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Ag}$ ont été caractérisées à l'aide d'un Spectrophotomètre (UV-Visible) de type PERKIN ELMER LAMBDA 25 dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 300 nm à 1000 nm.

Comme il a été détaillé dans le deuxième chapitre, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le coefficient optique d'absorption, le gap optique et l'énergie d'Urbach.

III.3.2.1.1. la transmittance

Les spectres de transmittance optique des films minces de Co_3O_4 non dopés et dopés par Ag par le technique spray pneumatique, sont représentés sur la figure (III.9).

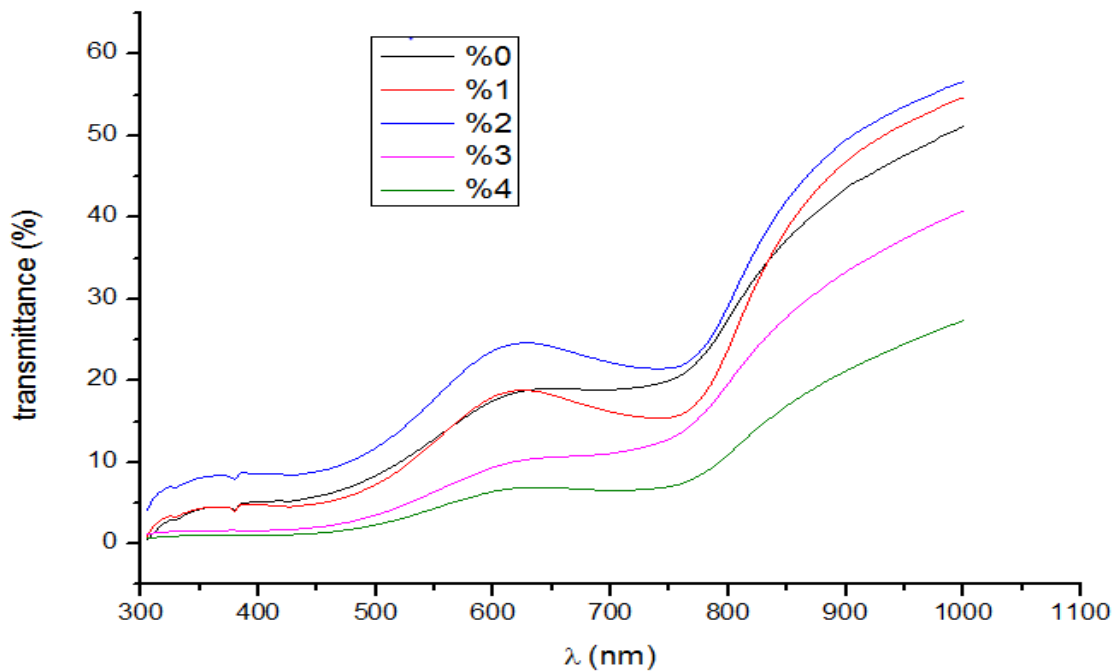


Figure III. 9: spectres de transmittance optique d'oxyde de cobalt (dopé par Ag) et (non dopé) en fonction de la longueur d'onde.

Les spectres de transmission ont une forme générale caractérisée par la présence de deux régions d'absorption comprises entre 400 et 600 nm et entre 700 et 900 nm, qui sont attribuées à l'événement de transfert de charge ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) et ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$) dans Co_3O_4 . Ceci indique la présence de deux énergies de bande interdite, en accord avec la littérature [48.7]. La bande interdite supérieure doit être associée au transfert de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ (excitation de la valence à la bande de conduction) et la bande interdite inférieure associée

Chapitre III : Procédure expérimentale & résultats et discussions

au transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$ (avec Niveau Co^{3+} situé sous la bande de conduction) [49.50.51]. et la bande interdite inférieure associée au transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$ (avec Niveau Co^{3+} situé sous la bande de conduction).

Les spectres présentent deux régions :

- ✓ La première dans le domaine du U.V ($300 < \lambda < 400$ nm) les couches ont une faible transparence, cela est dû au fait qu'à de petites longueurs d'onde, l'énergie est grande, permet aux électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire que l'absorption optique se produit [52].
- ✓ La deuxième région dans le domaine du visible ($400 < \lambda < 800$) les couches ont une grande transparence, ceci explique que l'énergie des photons incidents est inférieure à la valeur de l'énergie de gap [52].

On remarque que les valeurs de transmittance diminuent avec une augmentation de la concentration du dopage du Ag (1%.3%.4%). On note aussi que la couche dopée par (2 % Ag) présente la plus grande transparence. Les résultats sont illustrés dans le (tableau III.6) et (figure III.10).

| Concentration d'Ag (%) | 0% | 1% | 2% | 3% | 4% |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Transmittance max (%) | 27.49 | 23.92 | 29.18 | 19.66 | 10.94 |

Tableau III. 6: tableau récapitulatif des résultats pour la transmittance max.

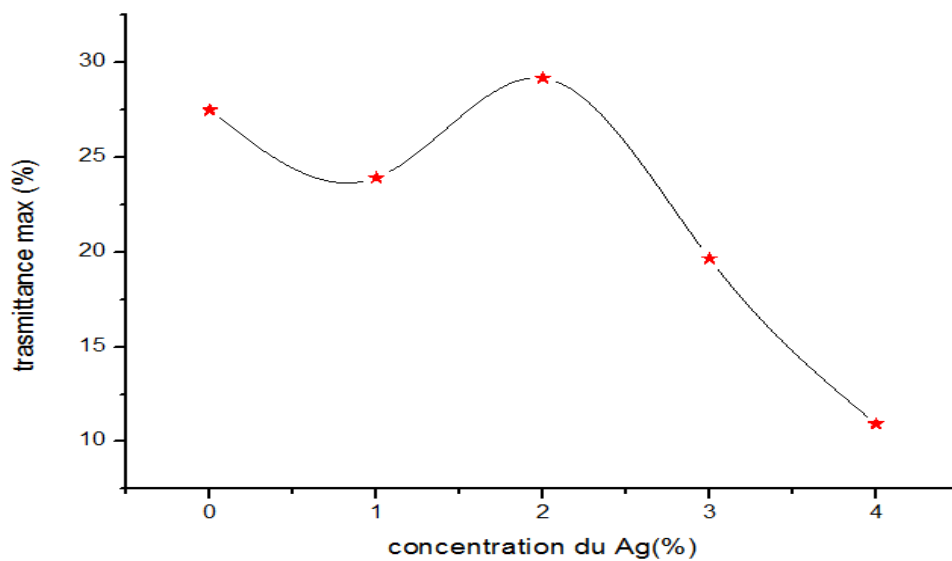


Figure III. 10: la transmittance max en fonction de la concentration de dopage du Ag.

Chapitre III : Procédure expérimentale & résultats et discussions

Nous notons que la transmittance est généralement inversement proportionnelle à la concentration, c'est parce que la concentration plus élevée permet de fournir une plus grande épaisseur cela augmente le processus d'absorption optique dans la couches minces, et de l'absorption d'une grande partie des rayons tombant sur la couches minces [53].

L'augmentation de la concentration conduit à une augmentation de la rugosité de surface (défauts de surface), ce qui conduit à une augmentation des rayons diffusés à la surface, et donc à une diminution de la transmittance [54].

III.3.2.1.2. L'absorption

Les spectres de l'absorption optique des films minces de Co_3O_4 non dopés et dopés Ag par le technique spray pneumatique, dans la gamme de la longueur d'onde entre 300 et 800 nm, sont représentés sur la figure (III.11).

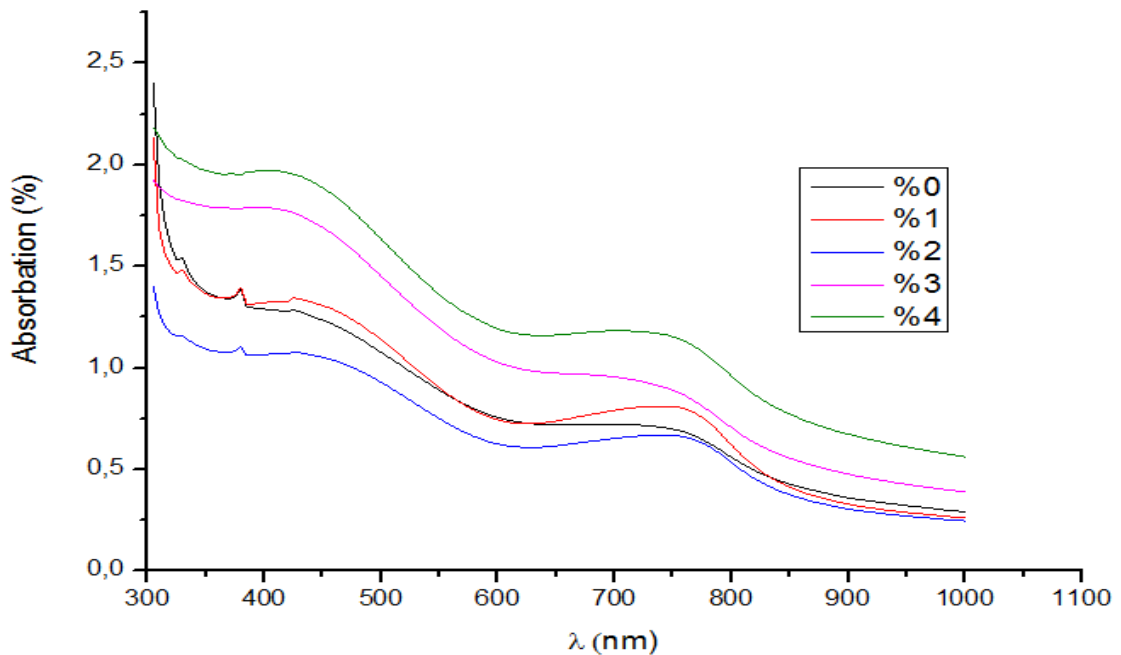


Figure III. 11: Spectres de absorption optique d'oxyde de cobalt (dopé par Ag) et (non dopé) en fonction de longueur d'onde.

On remarque que l'absorbance augmente avec l'augmentation de concentration de dopage d'Ag. Cela est due au fait que l'augmentation du rapport de concentration a conduit à la formation de niveaux locaux dans l'énergie de gap qui ont interféré avec les niveaux faisceaux d'énergie [55.56].

III.3.2.1.3. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption optique a été calculé à partir des données de Transmission en utilisant la loi de Beer Lambert [29]:

$$\alpha = (1/ t) \ln (100/ T).....(III.4)$$

α : coefficient d'absorption.

t : épaisseur des couches minces.

T : transmittance.

Comme le montre la figure (III.12), le coefficient d'absorption augmente avec l'augmentation de l'énergie de photon jusqu'à ce que vous prouviez sa valeur énergétique (3ev).

On note également que le coefficient d'absorption augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration en Ag dans la couche mince, cette augmentation du coefficient d'absorption est due à la formation de niveaux donneurs à l'intérieur de l'énergie de gap proche de la bande de conduction qui a conduit à l'absorption de photons d'énergies faibles [57] cela indique la possibilité d'une transitions électroniques directes entre les bandes de valence et de conduction à ces énergies[52]. Cela a également conduit à une déviation du bord d'absorption vers les énergies faibles [57].

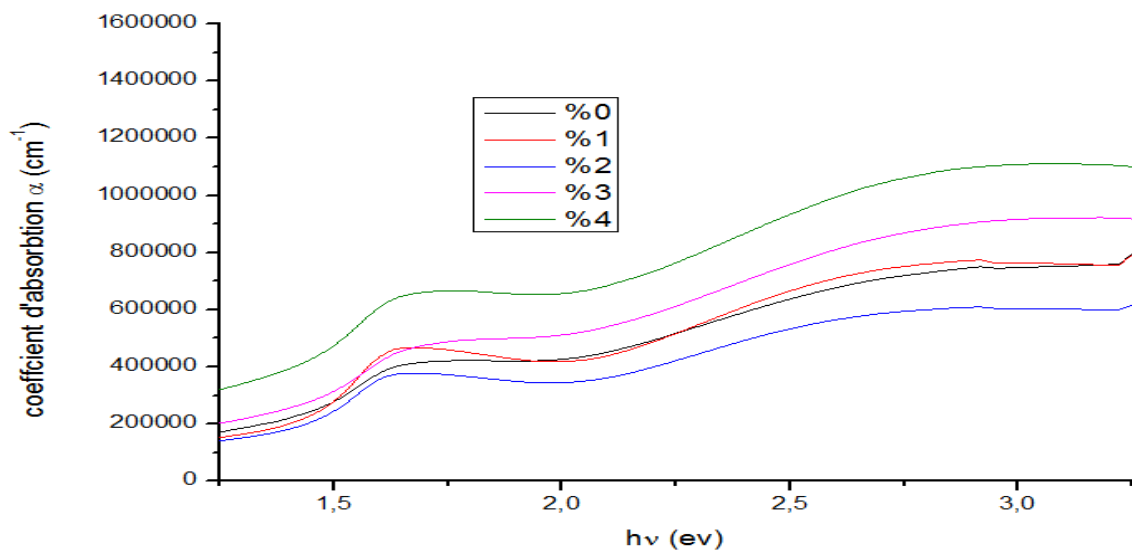


Figure III. 12: coefficient d'absorbance des couches minces de Co_3O_4 dopé par Ag.

III.3.2.1.4.L'énergie de gap

Largeur de la bande interdite optique donne une idée claire de l'absorption optique ou la couche mince est transparente au rayonnement dont l'énergie est inférieure à E_g ($h\nu < E_g$) est l'absorption dont l'énergie est supérieure à E_g ($h\nu > E_g$).

Dans ce travail, la bande interdite directe a été déterminée en traçant un graph entre $(\alpha h\nu)^2$ et $(h\nu)$ en eV.

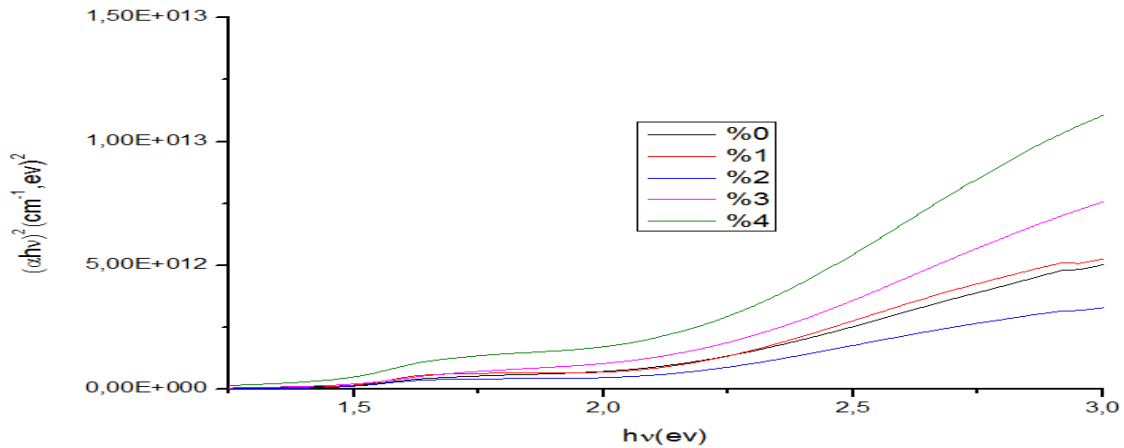


Figure III. 13: les courbes illustres la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour la couche mince de $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Ag}$.

Deux régions linéaires apparaissent, indiquant l'existence de deux valeurs différentes d'énergie de la bande interdite, L'extrapolation de deux droites à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ donne les valeurs des bandes interdites directes des films minces de Co_3O_4 dopé par Ag [29].

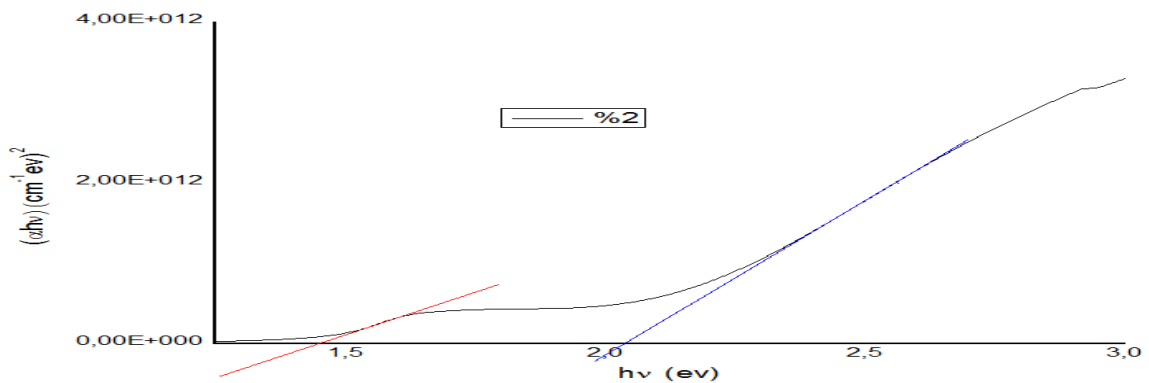


Figure III. 14: variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour déterminer le gap d'énergie des couches minces d'oxyde de cobalt dopé par Ag (2%).

Chapitre III : Procédure expérimentale & résultats et discussions

| Concentration de Ag (%) | 0% | 1% | 2% | 3% | 4% |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Le gap E_{g1} (ev) | 1.437 | 1.443 | 1.453 | 1.431 | 1.405 |
| Le gap E_{g2} (ev) | 2.023 | 2.038 | 2.042 | 2.016 | 1.982 |

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

A partir le tableau (III.7) nous remarquons que les valeurs de E_{g1} et E_{g2} augmentent lorsque les concentrations augmente jusqu'à 2% Ag. L'augmentation de l' énergie de gap avec l'augmentation de la concentration en atomes d'Ag s'explique par le fait que les atomes d'Ag ont conduit à une augmentation de la cristallisation du matériau et une réduction des niveaux locaux proches de la bande de valence et de la bande de conduction ce qui a conduit à un l'énergie de gap croissant [53].

Nous notons également que l'énergie de gap E_{g1} et E_{g2} diminue lorsque la concentration a dépassé 2% d'Ag (3%,4%), cette diminution s'explique par le fait que les atomes d'Ag ont conduit à la formation de niveaux donnés à l'intérieur du l'énergie de gap et à proximité de la bande de conduction, ce qui a conduit au déplacement du plan de fermi vers le faisceau de conduction et donc à l'absorption de photons d'énergie faible [58].

III.3.2.1.5. Energie d'Urbach

On peut déduire le désordre (énergie d'Urbach) des couches minces de Co_3O_4 à partir la loi d'Urbach, Comme il a été détaillé dans le deuxième chapitre :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp (hv/ E_u) \dots \dots (III.5)$$

Où : α : est le coefficient d'absorption

E_u : est la largeur de queue de bande (ou queue d'Urbach)

Nous traçons le logarithme de $\ln(\alpha)$ en fonction de hv :

Chapitre III : Procédure expérimentale & résultats et discussions

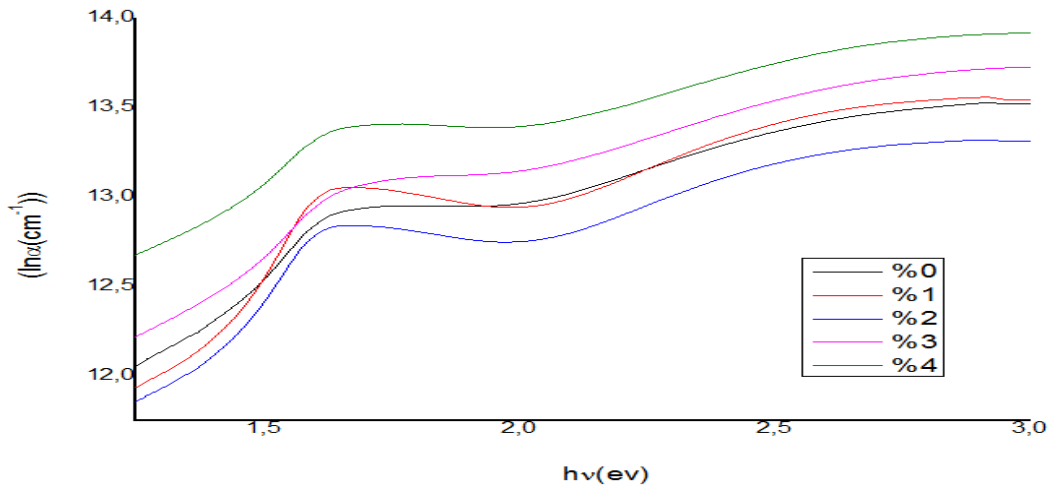


Figure III. 15: variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour déterminer l'énergie d'Urbach (E_u) des couches minces d'oxyde de cobalt dopé par Ag.

Deux régions linéaires apparaissent, indiquant l'existence de deux valeurs différentes d'énergie d'Urbach (le désordre), en calculant la pente logarithmique ($1/E_u$) dans cette région, le désordre du film E_u en prenant l'inverse de cette pente [59].

| Concentration d'Ag (%) | 0% | 1% | 2% | 3% | 4% |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| E_{u1} (ev) | 0.304 | 0.669 | 0.685 | 0.648 | 0.744 |
| E_{u2} (ev) | 1.097 | 2.235 | 2.610 | 1.923 | 2.246 |

Tableau III. 8: tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie d'Urbach

Notons que l'énergie d'urbach augmente généralement avec la concentration croissante d'Ag, Nous expliquons cette augmentation de l'énergie d'urbach par la présence d'une forte densité de niveaux localisés au sien du gap d'énergie résultant de la présence de défauts cristallins à l'intérieur de la couche mince [60].

A partir de là, les électrons sont transférés des niveaux locaux situés au-dessus du faisceau de valence vers les niveaux étendus du faisceau de conduction, et cette transition nécessitera peu d'énergie [60].

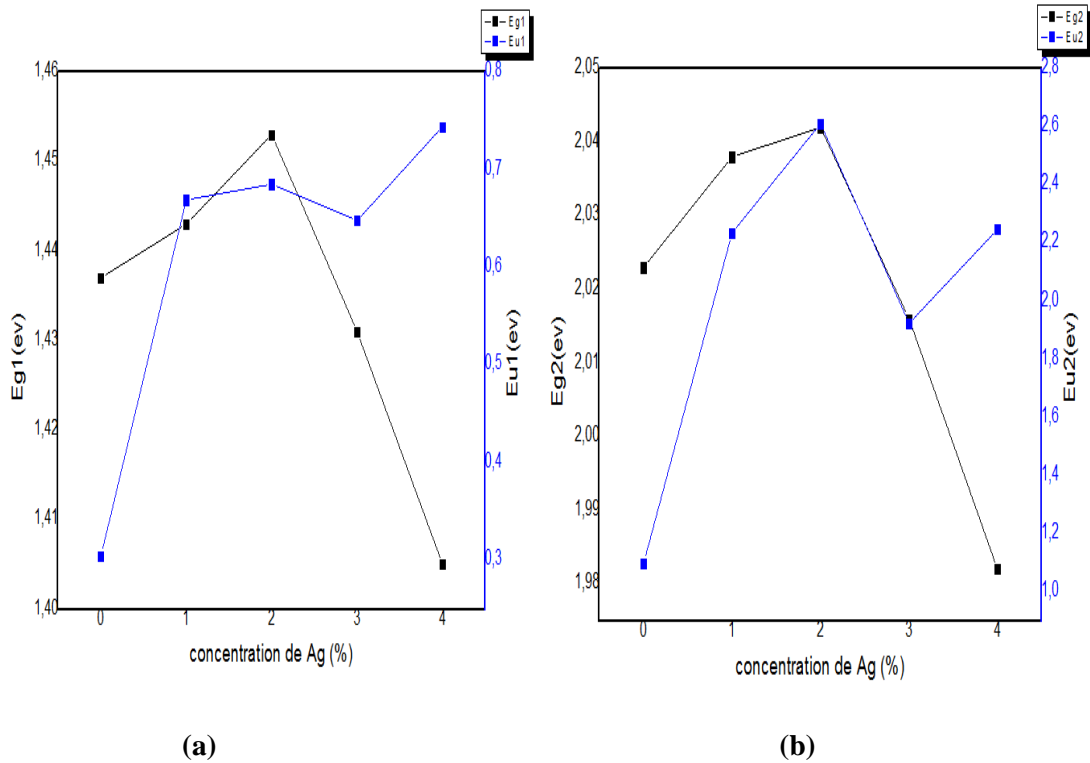


Figure III. 16 : (a) et (b)

(a) : La relation entre E_{g1} et E_{u1} est variable en fonction de concentration du dopant Ag (%).
 (b) : La relation entre E_{g2} et E_{u2} est variable en fonction de concentration du dopant Ag (%).

III.3.3. Les propriétés électriques

Un faible courant ($I = 0.1 \mu A$) est appliqué entre les deux contacts externes et la tension (U) est mesurée entre les deux contacts internes. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau (III.9).

| Concentration de l'argent (%mass) | 0% | 1% | 2% | 3% | 4% |
|-----------------------------------|----|----|----|----|----|
| La tension(u) mesurée (mV) | 42 | 39 | 38 | 42 | 46 |

Tableau III. 9 : tableau récapitulatif des résultats pour la tension (v).

On calcule le rapport U / I qui donne la résistance $R_{mesurée}$. La résistance $R_{mesurée}$ dépend de la géométrie de l'échantillon, et du positionnement des quatre pointes [61.62].

$$R_{mesuré} = U / I = K R_{Sh} = k \rho / d \dots \dots (III.6)$$

- ρ : Résistivité de la couche
- d : Épaisseur
- k : Facteur de correction ($\ln(2) / \pi$)

Chapitre III : Procédure expérimentale & résultats et discussions

– R_{Sh} : la résistance surfacique exprimée en (Ω / carrée)

La résistance surfacique, pour les pointes alignées et équidistantes, est donnée par l'expression :

$$R_{Sh} = 4.53 R_{mesuré} \dots \dots \dots (III.7)$$

La conductivité électrique est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = 1/\rho = 1/(R_{Sh} . d) \dots \dots \dots (III.8)$$

A l'aide de la méthode quatre pointes, on peut mesurer la résistance surfacique (R_{sh}) et la résistivité électrique (ρ) et la conductivité électrique (σ) de nos couches d'oxyde de cobalt en fonction de concentration d'Ag (%), les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.10).

| Concentration d'Ag (%) | L'épaisseur d (nm) | La résistance surfacique $R_{sh}(\Omega) \times 10^4$ | La résistivité $\rho (\Omega .cm)$ | la conductivité $\sigma (\Omega.cm)^{-1}$ |
|------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|
| 0 % | 394.623 | 190.26 | 75.08097 | 0.01331 |
| 1 % | 399.879 | 176.67 | 70.64662 | 0.01415 |
| 2 % | 407.206 | 172.14 | 70.09644 | 0.01426 |
| 3 % | 447.512 | 190.26 | 85.14363 | 0.01173 |
| 4 % | 408.857 | 208.38 | 85.19762 | 0.01174 |

Tableau III. 10: les valeurs des propriétés électriques pour chaque échantillon.

À partir du tableau, les valeurs de la conductivité électrique (σ) en fonction du dopage par (Ag) sont illustrées dans figure (III.17).

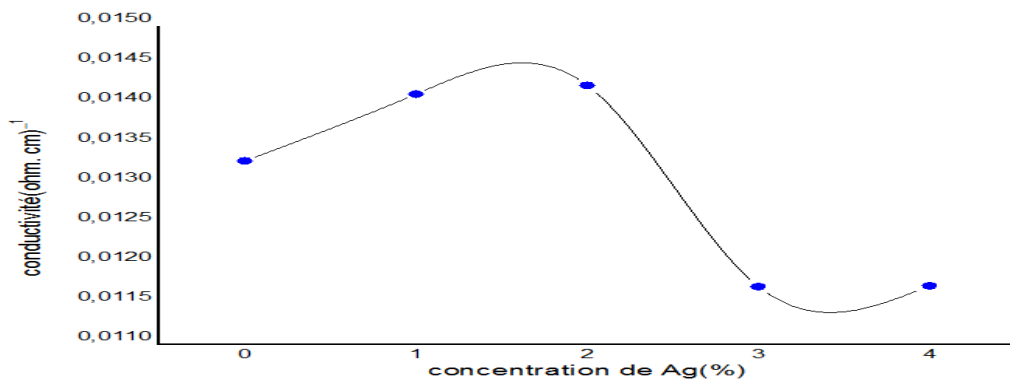


Figure III. 17: la variation de la conductivité électrique d'oxyde de cobalt en fonction les pourcentages du dopage d'argent.

Chapitre III : Procédure expérimentale & résultats et discussions

La courbe montre l'évolution de la conductivité électrique des couches minces d'oxyde de cobalt en fonction des différents pourcentages d'argent, où nous observons l'augmentation de la conductivité électrique avec l'augmentation des pourcentages de vaccination jusqu'à la valeur maximale de $0,01426 (\Omega.cm)^{-1}$ à la du pourcentages 2%. Cette augmentation de la conductivité électrique est due probablement à l'augmentation du nombre de porteurs de charges et leur mobilité, qui est générée par l'augmentation des ions Ag^+ qui substituent les ions du cobalt [63], elle diminue pour atteindre une valeur minimale de $0,01173 (\Omega.cm)^{-1}$ pour une concentration de 3%.

De plus, la variation de la conductivité électrique est contrôlée par l'énergie d'Urbach. Lorsque la concentration d'Ag augmente l'énergie d'Urbach du matériau devient plus importante, par conséquent les régions inter-cristallites seront plus vastes. Ceci est traduit, par l'existence des liaisons incomplètes entre les atomes, qui induisent un grand nombre de défauts dans la couche. Ces derniers peuvent limiter le phénomène de transport qui induit une réduction de la conductivité électrique [21].

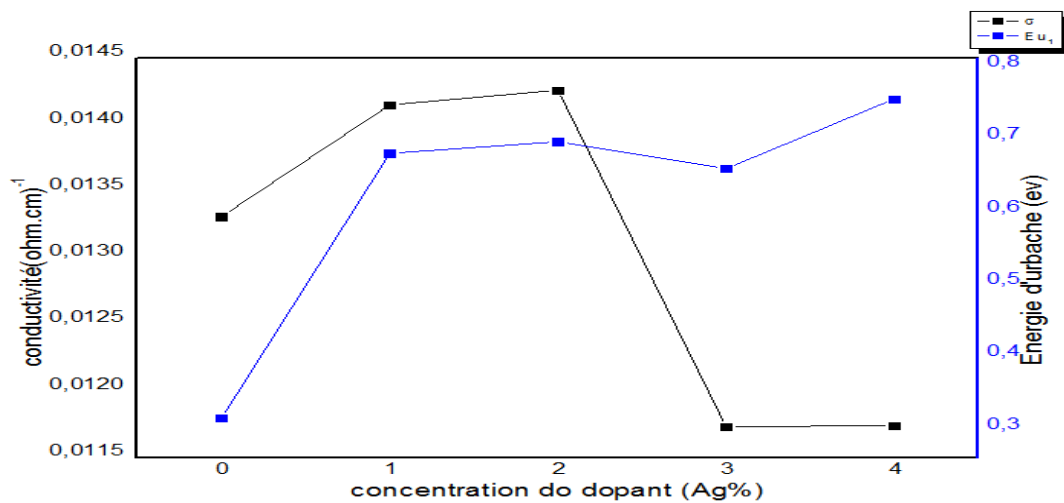


Figure III. 18: Variation de conductivité électrique et l'énergie d'Urbach (Eu) en fonction de la concentration d'Ag.

On remarque une diminution dans la conductivité électrique et cela est dû probablement à la diminution de porteurs libres et/ou leur mobilité en raison du désordre structural et à certains centres de diffusion induits par le processus de dopage [64]. Il est clair que le phénomène de diffusion des électrons libres dans les films dépend de la taille des grains dans ces films. En effet, plus la taille des grains est faible plus est important le nombre de joints (décroissement de la conductivité (Figure III.19)), ce qui

Chapitre III : Procédure expérimentale & résultats et discussions

constitue un obstacle à la mobilité des électrons libres en réduisant le temps de leur durée de vie. Cette différence de valeur de conductivité électrique est due dans ce cas à la microstructure [1].

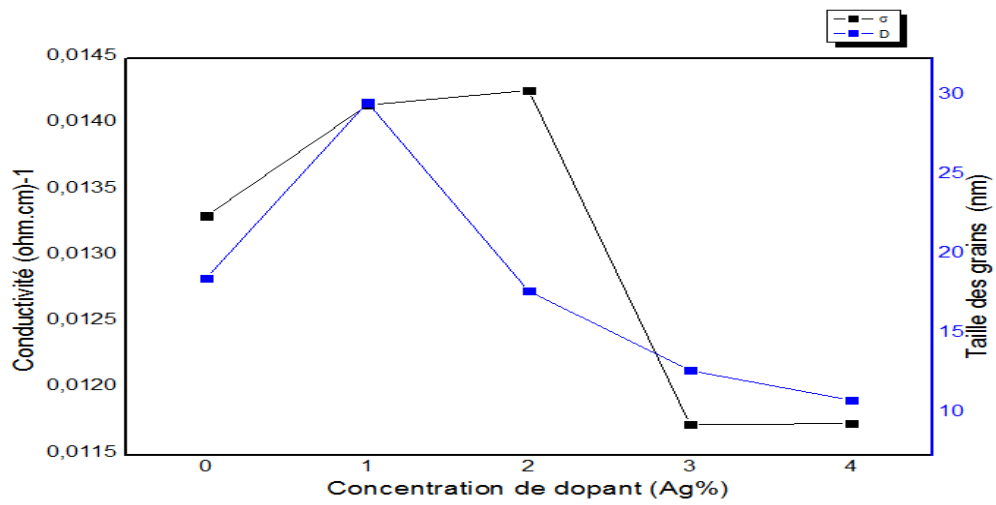


Figure III. 19: variation de conductivité électrique et la taille de grains D (nm) en fonction de la concentration d'Ag.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail est d'étudier l'effet du dopage de l'oxyde de cobalt par l'argent sur les propriétés structurales, les propriétés optiques et les propriétés électriques. Les couches ont été déposées sur des substrats de verre par la technique de spray pneumatique. utilisé une solution de chlorure de cobalt comme source de cobalt et chlorure de argent comme source de argent en tant que précurseur dissous dans l'eau distillée.

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

L'étude structurale des films par (DRX) montre que toutes les couches minces d'oxyde de cobalt dopé et non dopé obtenues se cristallisent dans la structure cubique de type spinelle avec une orientation préférentielle selon le plan (111) dans les couche polycristallins, d'autre part, l'exploitation de ces spectres nous a permis d'obtenir les valeurs des tailles des cristallites, de la déformations et de la dislocation . Nous avons remarqué une diminution de la taille des cristallites et une augmentation de la déformation et la dislocation en fonction de l'augmentation de la concentration de l'argent.

La caractérisation optique sur une gamme de 300 nm à 1000 nm a montré que nos films ont deux régions d'absorption comprises entre 400 et 600 nm entre 700 et 900 nm, Ceci indique que la présence de deux énergies de bande interdite. Les résultats UV-VIS étaient que la transmittance dans le domaine longueurs d'onde (300-800 nm). Nous remarquons que la transmittance augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration d'Ag. D'autres part, les valeurs d'énergie du gap optique (E_{g1}) varient entre 1.437 et 1.405 eV et valeur d'énergie du gap optique (E_{g2}) varient entre 2.023 et 1.982 eV, la plus grande valeur qui est $E_{g1}=1.453$ eV et $E_{g2}=2.042$ eV a été trouvée pour le dopage à 2 % mass Ag. Nous avons remarqué que l'énergie d'Urbach augmente avec l'augmentation de la concentration d'Ag.

Conclusion générale

Concernant les propriétés électriques, les résultats obtenus par méthode de quatre points, nous révélons que la meilleure conductivité est celle qui a été obtenue pour la couche d'oxyde de cobalt dopé à 2% argent, elle est de l'ordre de $0.01426 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

D'après ces résultats, on peut dire que le dopage de l'oxyde de cobalt par l'argent à 2% a nettement amélioré ses propriétés optiques et électriques. En plus du fait que le dopage de 1% a amélioré les propriétés structurales.

Nos travaux se sont limités à l'étude de l'effet du dopage avec différentes concentrations d'argent sur les propriétés structurales, optiques et électriques, pour les couches d'oxyde de cobalt, existe d'autres facteurs qui peuvent influencer les propriétés de ces couches minces comme le changement de (température du substrat ou temps de sédimentation ...), l'un de ces facteurs pourrait faire l'objet de nouvelles recherches.

Références

Références

- [1] N. Kouidri. « Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique ». Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra. 2019.
- [2] A. Hassan. « Préparation and caractérisation of Cu:Co₃O₄ Si hétérojonction prepared by spray pyrolyses ». *Énergie Procédai*. 119. (2017). 961-971.
- [3] A. Louardi. « Effet of annealing trématent on the Co₃O₄ thin films propretés prépare by spray pyrolyses». *Journal of matériels Environnemental Sciences*. 8. (2017). 485-493.
- [4] S.GUILLAUME. « Élaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumierea partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes Mn₃-XCO_xO₄ (0≤x≤3) et Cu₂O ». Thèse de doctorat. Université de toulouse iii - paulsabatie . 2013.
- [5] 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 wurtsite ». thèse de doctorat .université de bordeaux 1. 2006.
- [6] K. Belakroum. « Magnétisme et structure dans le système spinelle cuycryzr₂-yse₄ (1.00≤y≤1.30): frustration et comportement verre spin ». thèse de doctorat. Université mentouri Constantine .2009.
- [7] D.Barreca. et al. « Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtaine dfroma Novel Cobalt (II) Precursor by Chemical Vapor Deposition ». *Chemistryof Materials*.Vol. 13. 2001. 588-593.
- [8] J.Tang. et al. « Magnetite Fe₃O₄ Nanocrystals : Spectroscopic Observation of Aqueous Oxidation Kinetics ».Vol. 107. 2003. 7501–7506.
- [9] B. Zhou. et al « Correlation between structure and intervalence charge-transfer transitions in nanocrystallineCoFe₂-xM_xO₄ (M=Mn, Al, Sc) thin films ». *Physical Review B*. Vol. 68. 2003. 024426.1-8.
- [10] G. Godillot. « Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs ». Thèse de Doctorat. Univ-Bordeaux 1. (2012).
- [11] A. Louardi. et al. *J. Appl. Eng. Res.* 11(2). 1432–1435, (2016).

Références

- [12] H. Che. et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 25. 3209–3218, (2014)
- [13] P.N. Shelke. *J. Nano-Electron. Phys.* 3(1), 486–498, (2011).
- [14] M.T.Greiner.*et al.* Universal energy–level alignment of molecules on metal oxides. *Nat. Mater.* 10. 1–6 (2011).
- [15] S. Sakamoto.*et al.* «Mechanical Properties, and Electrical Conductivity of Co₃O₄ Ceramics ». *J. Am. Ceram. Soc.* 80. 267– 268, (1997).
- [16] C. Cheng. « Electrical conductivity of Co₃O₄ films prepared by chemical vapour deposition ». *Mater. Chem. Phys.* 53, 225–230 (1998).
- [17] www.wikipedia.org/wiki/couche_mince
- [18] W. Djeghboub. « Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation ». mémoire de magister. Université de Constantine. Algérie (2010).
- [19] M. Che. et al.« *Advances in Catalysis* ».p (707-712). vol 2. 1989.
- [20] T. Ait Ahcene. « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse ». Diplôme de magister. Université de Constantine.(1992).
- [21] S. Boulmelh. « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ». mémoier de magister. Université de Frères Mentouri Constantine. 2015.
- [22] A. L. TABET. « Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray ». Diplôme de magister. Université Mohamed Khider – Biskra. 2013.
- [23] A. Lakehal. et al. « Tuning of the physical properties by various transition metal doping in Co₃O₄: TM (TM= Ni, Mn, Cu) thin films: A comparative study ». *Chinese Journal of Physics.* (2018). doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.08.012>.
- [24] C. Stella. « Un doped and Mn-doped Co₃O₄ nanorods for ethanol sensing ». *J Mater Sci: Mater Electron* (2015) 26:4178–4184. DOI 10. 1007/s10854-015-2963-x.
- [25] R. Venkatesh. et al. « Analysis of optical dispersion parameters and electrochromic properties of manganese-doped Co₃O₄ dendrite structured thin films ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2018.06.015>.

Références

- [26] N. Kouidri. et al. « Substrate temperature-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films ». *Journal of Materials Science Materials in Electronics*. November 2018. DOI: 10.1007/s10854-018-0384-3.
- [27] R. M. Obodo. et al. « Influence of pH and annealing on the optical and electrochemical properties of cobalt (III) oxide (Co₃O₄) thin films ». *Journal Surfaces and Interfaces* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.05.006>
- [28] F. GUILLAIN. « Dépôt par voie liquide de couches inter faciales pour cellules photovoltaïques organiques ». Thèse de doctorat (2014).
- [29] A. Allag. « Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray ». Thèse Doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra. 2018.
- [30] Adem. « Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : perfectionnement du système de dépôt ». Thèse de magistère. Université d'OumEl-Bouaghi. (2007).
- [31] M.-T. Ho. et al. *Appl. Phys. Lett* 87. 133103 (2005).
- [32] K. Kamli. « Elaboration et caractérisations physico chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain ». Mémoire de Magister. Université de Biskra. 2013.
- [33] K. Okuyama, et al. *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 537-547
- [34] D.K. Schroeder. « Semi conductor Material and Device Characterization ». Wiley 1990
- [35] C. Mazon. et al. CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [36] I. Wuled Lengooro. et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* (1998) pp. L 288–L 290.
- [37] R. Schroeder. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg. (2001).
- [38] Ch. Comninellis. et al. *Journal of applied electrochemistry* (1996). 83-89.
- [39] خ. شالة. "دراسة الخصائص الفيزيائية للاغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم باللاتيوم مرسب بتقنية الرش الكيميائي الحراري". ماستر اكايمي . جامعة قاصدي مرباح ورقلة .

Références

- [40] A. TAABOUCHE. « Étude structurale et optique de films de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique ». Thèse de doctorat. Université frères mentouri constantine. 2015.
- [41] H. Benamra. « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique ». mémoire de magister. Université Biskra. 2013.
- [42] M. MAACHE. « Elaboration de films minces d'oxydes semi conducteurs par voie Sol-Gel, Thèse de doctorat ». Université de Biskra. 2014.
- [43] User Manuel. D8-Xray Diffractomètre. Germany. (1995).
- [44] S. CHELOUCHE. "Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS". thèse de magister. Université ferhat abbas – setif –ufas. December 2012.
- [45] A.I.Hassan. et al. « Structural and optical properties of copper- doped cobalt oxide thin films prepared by spray pyrolysis ». University of Technology / Baghdad.
- [46] N. Khedmi, et al. Structural Morphological and Optical Properties of SnSb₂S₄ Thin Films Grown by Vacuum Evaporation Method, J. Mater. Sci.Technol, 30 (2014) 1006-1011.
- [47] Z.Sheikh Mehrabadi. et al. « Synthesis and Charectrization of Cu doped Cobalt Oxide nanocrystals as methane sensors ». Physics Scripta. vol:84. pp (1-4). (2011).
- [48] A. Louardi, A. Rmili, F. Ouachtari, A. Bouaoud, B. Elidrissi, H. Erguig, J.Alloys Compd. 509 (2011) 9183– 9189.
- [49] J. Pal, P. Chauhan, Materials characterization. 61 (2010) 575-579.
- [50] J. P. Jacobs, A.Maltha, J. G. Reintjes, J. Drimal, V. Ponec, H. H. Brongersma, Journal of Catalysis. 147 (1994) 294-300.
- [51] M. Shelef, M. A. Z. Wheeler, H. C. Yao, Surface Science. 47 (1975) 697-703.
- [52] ص, عليوي ضبع, "دراسة تأثير التشعيع والمعاملة الحرارية على الخواص التركيبية والبصرية لآغشية CuO غير المشوبة والمشوبة بالانديوم In , مجلة كلية التربية الاساسية , العدد 51 , 2017 .

Références

- [53] ص, شهاب محمد, ع, رمزي عبد الغفور, ع, محمد ابراهيم, "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية اكسيد الكاديوم النقي والمطعم باوكسيدالكاليوم وتطبيقاتها كمتحسس غاز", مجلة الكوفة_ الفيزياء, مجلد 9, العدد 2, 2017
- [54] ح, علي نور, د, عباس عبد زيد, "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لاغشية كبريتيد الكاديوم النقية والمشوبة بالليثيوم بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي", مجلة الكوفة_ فيزياء, مجلد 9, العدد 2, 2017
- [55] A. Hasnat, et al, « Dielectric propretés of spray pyrolizedAluminumdoped Cadmium sulfide (Al-dopedCdS) thinfilms », Physical Sciences, Vol. 7(47), pp 6158-6161, 2012.
- [56] F. Caballero-brionesa. et al. « mg-doped cds films prepared by chemical bath deposition. Optical and electrical properties », Chalcogeni de Letters Vol.12. No.4. p.137–14. 2015
- [57] أ.خليل ابراهيم. "دراسة تأثير التطعيم بالفضة على الخواص البصرية لغشاء $ZnIn_2S_4$ الرقيق".مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة. المجلد 3. العدد 2. 2009
- [58] K. Al-rawi. « Studying the Optical Properties of Quaternary Compound effect of doping by (cd) and (Pb) on the opticalpropertiesé ». M.Sc .Anbar université. (2008).
- [59] R, BARIR, Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nikel (NiO) Elaborées par Spray, Thèse de doctorat, université kasdi merbah Ouargla, 2018
- [60] ع. نجم صالح. "تأثير المولارية وزمن التلدين على طاقات اورباخ لاغشية المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري". مجلة تكريت للعلوم الصرفة. المجلد 18. العدد 4. 2013
- [61] R. Castagné. « Dispositifs et circuits intégrés semi conducteurs, physique et technologie », édition Dunod, 1987.
- [62] A. E. AMRANI, « Etude des comportements statique et dynamique de dispositifs photo-transistor et photocoupleur organiques », Thèse de doctorat. Université de Limoges (2008).
- [63] S. Benramache, et al , «Effect of substrate temperature on the stability of transparent conducting cobalt doped ZnO thin films», Journal of Semi conductors, 33 (2012) 093001-093004.
- [64] Y. Caglar, Journal of Alloys and Compounds 560 (2013) 181–188.

Résumé

Dans ce travail , nous avons préparé et caractérisé des échantillons des couches minces d'oxyde de cobalt, qui ont été dopés aux différentes concentration de l'argent ,où nous avons déposé ces couches sur des substrat en verre à une température de 400°C en utilisant la technique spray pneumatique. Le but de ce travail est d'étudier l'effet du dopage d'argent sur les propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde de cobalt.

Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisé plusieurs techniques, tel que la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible et la méthode à quatre points. Les spectres obtenus par la diffraction des rayons X ont montré que les couches minces déposées sont d'une nature poly-cristalline et ont une structure cubique du type spinelle. Les mesures optiques ont montré que la transmittance comprise entre 10.94% et 29.18% dans le domaine visible, et valeur du bande interdite E_{g1} et E_{g2} comprise entre (1.405 à 1.453ev) et (1.982 à 2.042ev) respectivement. La conductivité maximale mesurée est $0.01426 (\Omega \cdot \text{Cm})^{-1}$ pour la concentration 2% mass d'argent.

Mots clés: OMT, Couches minces, oxyde de cobalt, dopage au Ag, spray pneumatique.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بإعداد و توصيف عينات من اكسيد الكوبالت و التي تم تطعيمها بتركيزات مختلفة من الفضة، حيث قمنا بإيداع هذه الطبقات على مساند من الزجاج عند درجة حرارة 400°C بواسطة تقنية الرش الهوائي. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الفضة على الخواص البنيوية، البصرية و الكهربائية لأكسيد الكوبالت.

لتحديد خصائص هذه العينات استخدمنا العديد من التقنيات بما في ذلك حيود الاشعة السينية، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية و الطريقة ذات الاربع نقاط. اظهرت الاطياف التي تم الحصول عليها بواسطة حيود الاشعة السينية ان الطبقات المودعة ذات طبيعة متعددة البلورات لديها بنية مكعبة من نوع الاسبيزل. أظهرت نتائج التحليل الطيفي ان النفاذية تتراوح بين 10.94% الى 29.18% في المجال المرئي، وقيمة طاقة النطاق الممنوع E_{g1} و E_{g2} تتراوح ما بين (1.405 الى 1.453) و (1.982 الى 2.042) الكترون فولط على الترتيب. الناقلية العظمى المقاسة هي $0.01426 (\Omega \cdot \text{Cm})^{-1}$ عند التركيز 2% من الفضة.

الكلمات المفتاحية: OMT، اغشية رقيقة، اكسيد الكوبالت، تطعيم بالفضة، رذاذ هوائي .