

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N° : 2024/INST/02



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : INSTRUMENTATION

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de
Master Académique

Présenté par:

Fayssal Ala Eddine SALAMANI & Salah Eddine ZIDANI

Intitulé :

**Étude et caractérisation des propriétés
optoélectroniques des couches minces
absorbantes de l'oxyde de cobalt non dopée et
dopées magnésium**

Soutenu devant le jury composé de:

Mr. KAHLOUCHE Ahmed	Université de M'sila	Président
Mr. GUERMAT Noubel	Université de M'sila	Rapporteur
Mr. SAADAKHELKHAL Faycal	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2023 /2024

Remerciements

Avant d'entrer dans les détails de notre projet de fin d'études, il est important pour nous de rendre hommage à toutes les personnes méritantes sans lesquelles ce travail n'aurait jamais pu être accompli.

Nous exprimons nos sincères remerciements à notre superviseur Prof. Noubel GUERMAT pour son soutien inconditionnel, sa disponibilité, ses conseils précieux, sa contribution au projet et son aide constante tout au long du processus.

Nous ressentons une profonde gratitude et estime envers notre tuteur de stage pour ses orientations, ses conseils avisés et son assistance précieuse tout au long de notre période de stage.

Nous sommes également reconnaissants envers les membres du jury, Dr.SAADA khelkhal faycal et Dr. KAHLOUCHE Ahmed qui ont bien voulu évaluer ce travail avec bienveillance.

Enfin, nous souhaitons exprimer notre gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Naturellement, nos pensées les plus fortes vont à nos mères, à qui chacun de nous doit une part d'elle essentielle à mon caractère. Faites-lui savoir que l'amour que vous nous donnez continue de nous guider et nous permet de voir l'avenir comme un défi.

Aussi au Père de chacun de nous pour les efforts que vous continuez à fournir pour votre sollicitude pour nous ayant formé, pour beaucoup de privations, des amours et des sacrifices ;

A nos frères : Vous avez rempli nos moments de joie et de bonheur. Je vous souhaite le meilleur;
à nos familles,
Surtout nos amis, nos camarades de classe

Merci à tous ceux qui nous ont accompagnés, encouragés et qui ont été avec nous dans les situations les plus difficiles. Pour quelqu'un qui a tout notre amour et notre respect.

Liste de tableaux

Tableau I.1. Liste des principaux oxydes métalliques.

Tableau I.2: Données cristallographiques de Co_3O_4 à température ambiante

Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental.

Tableau III.1 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM), la taille des cristallites (D) et la déformation (ϵ) de nos films élaborés

Tableau III.2 : Valeurs maximum de la transmission pour $\lambda = 900$ nm des couches minces à base de Co_3O_4 non dopé et dopés magnésium (1% Mg, 2% Mg et 3% Mg).

Tableau III.3 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de nos films.

Tableau III.4 : Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.

Liste des figures

Figure I.1: Structure des couches minces: (a) théorique, (b) réelle.

Figure I.2: Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a): l'arrivée de sa tomes sur un substrat, (b): la morphologie du substrat

Figure I.3: Les étapes ultérieures de la croissance.

Figure I.4: Les différentes étapes de croissance d'une couche mince réalisée industriellement

Figure I.5: Représentation schématique de la structure de bande électronique de Co_3O_4

Figure I.6: Représentation schématique de la structure de bande électronique de Co_3O_4

Figure I.7 : Présentation schématique de l'ablation laser

Figure I.8 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique

Figure I.9: Méthodes d'évaporation (a), (b) Bâti de dépôt par évaporation thermique

Figure I.10: Représentation schématique des processus de la CVD

Figure I.11 : Schéma de méthode électrodéposition

Figure I.12 : Dip-coating et Spin-coating (a), et xérogel : séchage classique (évaporation Normale) (b)

Figure I.13 : schéma du dispositif spray

Figure II. 1 : Nitrate de Cobalt hexahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Figure II.2 : Image de l'acétate de magnésium ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Figure II.3 : Diagramme schématique de (a) équipement de dépôt par spray

pyrolyse et (b) principe d'élaboration

Figure II.4 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

Figure II. 5: Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin.

Figure II. 6: Diffractomètre de type Rigaku_Miniflex600

Figure II.7: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Vis

Figure II.8: Spectrophotomètre double faisceau UV-Visible

Figure II.9 : Image du spectrophotomètre double faisceau UV-Visible

Figure II.9.10 Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.

Figure II.11 : Détermination de l'énergie d'Urbach.

Figure II.12: Principe de l'effet Hall.

Figure III.1 : Variation de l'épaisseur des films de Co_3O_4 non dopé et dopés Mg (1%, 2% et 3%).

Figure III.2 : Spectres de diffraction DRX de nos films.

Figure III.3 : Position de pic (311) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films Co_3O_4 pur, $\text{Co}_3\text{O}_4/1\%$ Mg, $\text{Co}_3\text{O}_4/2\%$ Mg et $\text{Co}_3\text{O}_4/3\%$ Mg.

Figure III.4 : Variation de la taille des cristallites (D) et la déformation en fonction de nos échantillons.

Figure III.5 : Spectres de transmission optique des films de Co_3O_4 non dopé et dopés Mg (1%, 2% et 3%).

Figure III.6 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour Co_3O_4 non dopé et dopés magnésium.

Figure III.7 : Valeurs des deux gaps optiques (E_{g1} et E_{g2}) des couches minces à base de Co_3O_4 non dopé et dopés magnésium.

Figure III.8 : Détermination de l'énergie d'urbach (désordre) fonction de l'énergie du photon de nos films.

Figure III.9 : Valeurs des deux énergies d'urbach (E_{U1} et E_{U2}) des couches minces à base de Co_3O_4 non dopé et dopés magnésium.

Figure III.10 : Evolution de la résistivité (ρ), de la mobilité des porteurs de charge (μ) et de la concentration en porteurs de charge (n) des films Co_3O_4 en fonction de dopage en Mg

Table des matières

Dédicaces

Remerciements

Abstract

Liste des tableaux

Liste des figures

Sommaire

Introduction Générale **1**

Chapitre I : État de l'art sur l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) et ses applications

I.1. Introduction	7
I.2. Les oxyde métallique	7
I.2.1. definition	7
I.2.2 .Gènèraleter sur Les oxyde métallique	7
I.2.3.a. Propriétés structurelles	8
I.2.3.b. Propriétés électronique	8
I.2.3.c. Propriétés optiques	8
I.2.3.d. Propriétés chimique	9
I.2.4 . LesApplications des oxyde métallique	10
I.3. couche mince	11
I.3.1 . definition	11
I.3.2. Applications des couche mince	12
I.3.3 Mécanisme de formation d'une couche mince	13
I.3.3.a. La nucleation	13
I.3.3.b. La coalescence	13
I.3.3.c. La croissance	14
I.4. L'oxyde de Cobalt Co_3O_4	15
I.4.1. Structure cristalline	15
I.4.2. Propriétés de Co_3O_4	16

I.4.2.a. Propriétés magnétique	16
I.4.2.b. Propriétés électriques	16
I.4.2.C. Propriétés optoélectroniques	17
I.4.3. Co ₃ O ₄ dopé de type P et de type N	17
I.4.3.a. Co ₃ O ₄ dopé de type P	17
I.4.3.b. Co ₃ O ₄ dopé de type N	18
I.5. Méthodes de dépôt des couches minces de Co₃O₄	18
I.5.1. Méthodes physiques	18
I.5.1. Méthodes chimiques	21
I.6 Applications des couches minces de Co₃O₄	24
I.7 Conclusion	25
Références du chapitre I	26

Chapitre II : Méthode d'élaboration et les techniques de Caractérisation

II.1. Introduction	31
II.2. Procédé de spray pyrolyse	31
II.2.1. Préparation des solutions	31
II. 2.2. Préparation des échantillons	33
II.2.3. Technique de spray pyrolyse	33
II.2.4. Principe général du procédé spray pyrolyse	35
II.2.5. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces	35
II.3. Les méthodes de caractérisation	36
II.3.1. Diffractomètre de rayon X (DRX)	36
II.3.2. Spectroscopie UV-Visible	38
II.3.3. Technique de l'effet Hall	40
II.4. Conclusion	41
Références du chapitre II	42

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	44
III.2. Variation de l'épaisseur	44
III.3. Caractérisation structurelle	45
III.4. Caractérisation optiques	49
III.5. Caractérisation électriques	55
III.6. Conclusion	57
Références du chapitre III	58
Conclusion Générale	61
Résumé	

Introduction générale

Récemment, de nombreux efforts ont été faits pour créer des systèmes nanostructurés à base de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) avec de propriétés physico-chimiques ajustables pour diverses applications. Le Co_3O_4 est un semi-conducteur de type P avec des bandes interdites optiques à 1.48 et 2.19 eV [1-2]. La présence de lacunes en oxygène crée des trous dans la bande de valence du matériau, ce qui lui confère des propriétés de semi-conducteur de type P [1]. Ces trous peuvent se déplacer librement à travers le matériau et agir comme porteurs de charge [1]. Les bandes interdites du Co_3O_4 peuvent être mesurées par des techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie d'absorption UV-Vis. En raison de la nature directe de ces bandes interdites, l'énergie absorbée est utilisée pour promouvoir un électron de la bande de valence à la bande de conduction sans nécessiter d'état intermédiaire [3]. Cette double bande interdite contribue à des caractéristiques optiques et électroniques intéressantes [3]. Dans l'ensemble, la combinaison d'une conductivité de type P et de lacunes énergétiques optiques directes fait du Co_3O_4 un matériau prometteur pour l'application dans la conversion de l'énergie solaire [1]. La conductivité induite par les électrons, qui résulte des excitations électroniques provoquées par la lumière, est à l'origine de la photodétection [1]. Lorsque les photons interagissent avec les électrons liés aux sites du réseau des semi-conducteurs, cela entraîne la création d'un plus grand nombre de paires d'électrons-trous, augmentant ainsi la densité de porteurs et par conséquent la conductivité du matériau [1].

Il existe plusieurs méthodes pour élaborer des films minces, notamment la spray pyrolyse, la pulvérisation magnétron RF, l'électrodéposition, la pulvérisation magnétron DC et le dépôt par bain chimique. Parmi ces méthodes, on s'intéresse au spray pyrolyse qui présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes traditionnelles. Elle plus simple et plus économique pour déposer des films minces sur de grandes surfaces tout en permettant de contrôler les différents paramètres expérimentaux tels que : la température du substrat et la taille des gouttelettes, il est possible de produire une excellente couche cristalline [4-8]. Par conséquent, les films de Co_3O_4 peuvent être déposés avec succès par spray pyrolyse.

Le dopage est l'une des méthodes efficaces pour contrôler la taille des particules, modifier la forme de la surface et de la nanostructure, ce qui contribue à améliorer les caractéristiques physico-chimiques des films Co_3O_4 tels que : l'absorption optique et la conductivité

Introduction générale

électrique. Le dopage avec des éléments tels que le fer (Fe), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le nickel (Ni), le cobalt (Co), le titane (Ti), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le magnésium (Mg), etc., peut améliorer les propriétés structurales et optoélectroniques de ce matériau à l'échelle nanométrique, notamment pour les applications optoélectroniques. Ces dopants permettent de modifier les caractéristiques des matériaux, influençant leur conductivité, leur absorption de la lumière et d'autres propriétés importantes pour les applications dans les dispositifs optoélectroniques [9-11].

Dans ce travail, nous avons élaboré des films minces de Co_3O_4 sur substrat en verre ordinaire par la méthode spray pyrolyse et étudié l'influence de l'incorporation de magnésium (Mg) à des concentrations variables (1%, 2% et 3%) sur les propriétés structurales, optiques et électriques. L'objectif principal de cette étude est de fournir des informations sur l'effet du dopage au magnésium sur les couches minces de Co_3O_4 et explorer également son adéquation aux applications photovoltaïques.

Le mémoire présenté dans le cadre de cette étude se compose, en trois (03) chapitres principaux, ainsi qu'une introduction générale et une conclusion générale.

- ✚ Le premier chapitre est réservé à une recherche bibliographique sur les propriétés structural, optique et électrique de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) avec l'application photovoltaïque.
- ✚ Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode spray pyrolyse utilisés dans cette étude pour élaborer des films minces de Co_3O_4 pur et dopés magnésium (Mg) ainsi qu'une description des différentes techniques de caractérisations utilisées dans cette mémoire.
- ✚ Le dernier chapitre, consacré à la discussion et l'interprétation de résultats obtenus à travers les caractérisations structurale, optique et électrique faite sur nos échantillons.

L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale dans la quelle nous notons tous les résultats significatifs que nous avons obtenus au cours du travail avec quelques perspectives.

Références de l'introduction générale

- [1] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Nadir Bouarissa, Fatima Zohra Satour, Ameer Zegadi, Kamel Mirouh, "Improvement in optoelectronics and photovoltaic properties of p-Co₃O₄/n-ZnO hetero-junction : effect of deposition time of sprayed Co₃O₄ thin films", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35 (2024) 162.
- [2] Warda Daranféd, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, "Experimental study in the effect of precursors in Co₃O₄ thin films used as solar absorbers", *Annales de Chimie - Science des Matériaux* 44:02 (2020) 121 – 126.
- [3] S.L. Jadhav, A.L. Jadhav, B.K. Mandlekar, P.B. Sarawade, A.V. Kadam, "Influence of deposition current and different electrolytes on charge storage performance of Co₃O₄ electrode material", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 180 (2023) 111422.
- [4] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, "Effect of Co-doping on Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of p-type CuO Films", *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 15:06 (2023) 06009.
- [5] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, "Thoughtful investigation of ZnO doped Mg and co-doped Mg/Mn, Mg/Mn/F thin films: A First study", *Journal of Molecular Structure* 1286 (2023) 135574.
- [6] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Mehdi Khalfallah, Mehdi Ghoumazi, "Super-hydrophobic F-doped SnO₂ (FTO) Nanoflowers Deposited by Spray Pyrolysis Process for Solar Cell Applications", *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15:05 (2022) 05013.
- [7] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Nadir Bouarissa, Mehdi Khalfallah, Abderrahmane Herbadji, "Effects of zinc doping on structural, morphological, optical and electrical properties of SnO₂ thin films", *The European Physical Journal Applied Physics* 97:02 (2022) 14.
- [8] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, "Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films", *Journal of Molecular Structure* 1225 (2021) 129134.

[9] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Influence of divalent metals (Ni, Cu and Mg) on the physical properties of spinel Co_3O_4 thin films”, National Seminar of Physics, Chemistry and Their Applications, 6th – 7th March 2023, University of Bordj Bou Arreridj, Algeria.

[10] Yuan He, Xinjie Tao, Zongmin Li, Ge Gao, Jiale Zhuang, Liwen He, Yuechan Li, Yi Wang, Dongya Sun, An Xie, “The Mg- Co_3O_4 coating on indium tin oxide film with improved electrochromic and energy storage properties by sol-gel spin coating”, *Ceramics International* 49 (2023) 32237–32245.

[11] Yishuai Zhang, Changfei Huang , Jinghao Lu , Haijie Cao , Chuanhui Zhang, Xiu Song Zhao, “Ni-modified Co_3O_4 with competing electrochemical performance to noble metal catalysts in both oxygen reduction and oxygen evolution reactions”, *Applied Surface Science* 651 (2024) 159241.

Chapitre I : État de l'art sur l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) et ses applications

I.1 Introduction

Ce chapitre présente une brève étude sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces d'oxyde de cobalt (Co₃O₄), ainsi que sur les diverses techniques de dépôt physiques et chimiques utilisées pour élaborer l'oxyde de cobalt. La dernière partie se concentrera sur les applications optoélectroniques basées sur le Co₃O₄.

I.2 Les oxydes métalliques

I.2.1 Définition

Les oxydes métalliques sont des matériaux composés d'anions oxyde et de cations métalliques. Le dioxyde d'étain, le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc sont des exemples. La plupart des métaux sont sous forme oxydée à l'état natif (minéral), et souvent sous forme d'oxydes (mais aussi d'hydroxydes, de sulfures et de chlorures). Les oxydes sont la forme « naturelle » des métaux, celle vers laquelle ils tendent « spontanément » à revenir (corrosion).

I.2.2 Généralité sur les oxydes métalliques

Un métal est un corps simple caractérisé par sa brillance spéciale (dite métallique), sa ductilité, sa malléabilité, et sa bonne conductibilité de la chaleur et de l'électricité [3]. L'oxygène réagit avec la plupart des métaux, s'oxyde et devient un oxyde métallique.

Un oxyde métallique (Métal + dioxyde) en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène. Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories (tableau I.1) : oxydes métalliques simples de type P (conduction par trous) sont généralement considérés comme relativement instables et sont constitués par un métal comme : MgO, ZnO... et oxydes métalliques mixtes de type N (conduction par électrons) sont généralement considérés comme relativement stables et sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme: BaTiO₃.

Tableau I.1 : Liste des principaux oxydes métalliques [4].

Oxyde métallique type P	Oxyde métallique type N
Co₃O₄	ZnO
NiO	TiO₂
CuO	SnO₂
PdO	Ta₂O₅

I.2.3. Propriétés physico-chimiques des oxydes métalliques

I.2.3.a. Les propriétés structurales

Les oxydes métalliques possèdent des propriétés structurales spécifiques qui découlent de l'arrangement des atomes ou ions dans leur réseau cristallin. Leur structure cristalline peut varier, adoptant différentes formes telles que cubique, hexagonale ou tétragonale. Cette structure cristalline est déterminée par la symétrie et la disposition des atomes ou ions dans le matériau [5]. Certains oxydes métalliques ont la particularité de présenter un agencement compact de leurs atomes ou ions, favorisant un contact étroit entre les particules et entraînant une densité élevée du matériau. Les liaisons ioniques jouent un rôle essentiel dans ces oxydes, où les ions oxygène ont tendance à capter des électrons des atomes métalliques, générant ainsi des cations métalliques et des anions oxyde. Cette interaction ionique contribue significativement à la stabilité de la structure cristalline.

I.2.3.b. Les propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des oxydes métalliques sont importantes pour comprendre leur comportement et leurs applications dans divers domaines. Elles sont liées à leur structure cristalline, leur composition chimique et leur liaison atomique. Voici quelques propriétés électroniques courantes des oxydes métalliques [6]:

La conductivité électrique des oxydes métalliques peut varier considérablement en fonction de leur structure et de la présence de défauts. Certains oxydes métalliques sont des conducteurs électriques intrinsèques, tels que l'oxyde de zinc (ZnO) ou l'oxyde de cuivre (CuO), qui présentent des bandes partiellement remplies et des électrons libres capables de se déplacer facilement. D'autres oxydes métalliques peuvent être des isolants électriques, tels que l'oxyde

d'aluminium (Al₂O₃) ou l'oxyde de magnésium (MgO). Ces matériaux ont une large bande interdite entre les niveaux d'énergie occupés par les électrons et les niveaux d'énergie vides, ce qui limite considérablement la mobilité des porteurs de charge. Certains oxydes métalliques, tels que l'oxyde de silicium (SiO₂) ou l'oxyde de titane (TiO₂), possèdent des propriétés semi-conductrices qui les rendent largement utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs. Ils sont capables de réguler la conductivité électrique en ajustant la concentration de porteurs de charge présents dans le matériau.

I.2.3.c. Les propriétés optiques

Les oxydes métalliques présentent un large éventail de propriétés optiques en fonction de leur composition, de leur structure cristalline et de leur dopage [7]. Ils incluent les éléments suivants :

a. Absorption

Les oxydes métalliques peuvent absorber la lumière à des longueurs d'onde spécifiques en raison des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie des électrons dans la bande interdite.

b. Réflexion et réfraction

Les oxydes métalliques peuvent réfléchir et réfracter la lumière en fonction de l'indice de réfraction du matériau.

c. Bande interdite

Les oxydes métalliques ont une bande interdite, c'est-à-dire une plage d'énergies interdites aux électrons. La largeur de la bande interdite détermine si un oxyde métallique est un isolant, un semi-conducteur ou un conducteur.

d. Diffusion

Les oxydes métalliques peuvent diffuser la lumière en raison des imperfections dans leur structure cristalline.

I.2.3.d. Les propriétés chimiques

Les oxydes métalliques sont tous solides à la température ordinaire; ils sont en général dépourvus de l'éclat métallique, et conduisent assez mal la chaleur et l'électricité. Ils sont inodores, excepté l'acide osmique. Leur densité est supérieure à celle de l'eau [8].

a. Action de la chaleur sur les oxydes

Les oxydes des métaux de la sixième section subissent une réduction de leur oxygène et sont ramenés à leur état métallique sous l'effet de la chaleur

b. Action de la pile

À l'exception des oxydes terreux, tous les oxydes peuvent être décomposés par électrolyse. Lorsqu'un oxyde est mis en contact avec les deux pôles d'une pile puissante, on observe rapidement l'apparition du métal réduit au pôle négatif.

c. Action de l'oxygène

En chauffant un métal en présence de l'air, il se forme généralement un oxyde qui est le plus stable parmi tous ceux qui peuvent être formés par ce métal. Il est évident que tout oxyde moins stable que celui-ci, lorsqu'il est chauffé à l'air, sera contraint d'absorber de l'oxygène pour se transformer en cet oxyde plus stable.

I.2.4. Les applications des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont largement utilisés dans de nombreuses applications en raison de leurs propriétés uniques et polyvalentes. Ces applications couvrent un large éventail de domaines, allant de l'électronique et de l'énergie aux matériaux et à la catalyse [9]. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie [10] :

a. Les capteurs

Les oxydes métalliques sont utilisés dans la fabrication de capteurs de gaz, d'humidité, de température, de pression, etc. Ils présentent des propriétés sensibles aux variations de ces paramètres et sont utilisés dans des applications telles que la surveillance environnementale, la détection de gaz toxiques

b. Systèmes optoélectroniques

Des couches minces d'oxyde de cobalt sont utilisées comme matériau piézoélectrique dans divers appareils tels que : la sonde mécanique, le microscope acoustique, les dispositifs acousto-optique [11].

c. Cellules solaires (photovoltaïques)

Certains oxydes métalliques, tels que l'oxyde de cuivre, l'oxyde de ZnO, sont utilisés comme catalyseurs dans des réactions chimiques [12].

I.3. Couche mince

I.3.1 Définition

Par définition, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite (voir la figure I.1) de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm" (typiquement ce sont des couches de 10 jusqu'à 100 nanomètres d'épaisseur) [13]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants.

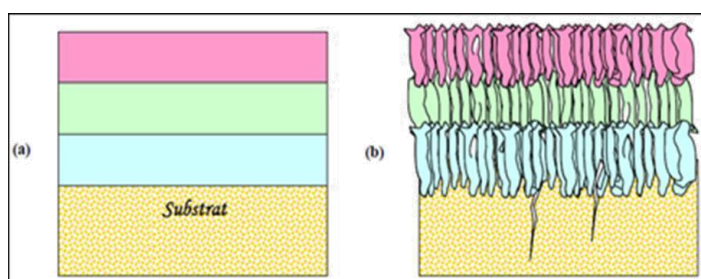


Figure. I.1: Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle [13].

I.2.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile, peu coûteuse). Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux,

alliages (possibilité de faire plusieurs alliages: binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est : quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement sur les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

I.3.2. Applications des couches minces

Au cours du XX^{ème} siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants:

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

d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).

- ❖ Biologie : micro-capteurs biologiques, bio-puces, matériaux biocompatibles...
- ❖ Micro et nanotechnologies : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano-photonique...
- ❖ Magnétique: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- ❖ Décoration : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

I.3.3. Mécanisme de formation d'une couche mince

La structure microscopique des couches minces est très sensible aux propriétés physiques et chimiques du matériau en question au cours de sa croissance ainsi que les conditions physiques pour sédimentation à chaque étape du développement de la couche mince où toutes les méthodes d'installation des couches minces sont soumises à trois étapes:

La production de matériaux déposés (ions, molécules, atomes...etc.) est appropriée. Transférer ces matériaux déposés (ions, molécules, atomes) sur le substrat. Les précipités sont condensés sur le substrat.

Ces précipités sont condensés sur le substrat soit directement ou par réaction chimique pour former des dépôts solides sur ce substrat. La couche mince est formée en fonction des paramètres thermodynamiques pour le placement et de l'état de la surface du verre et dans cette dernière étape, les trois étapes suivantes sont souvent prises : la nucléation, la coalescence et la croissance.

I.3.3.a. La nucléation

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales aux substrats de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se meuvent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces

adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie

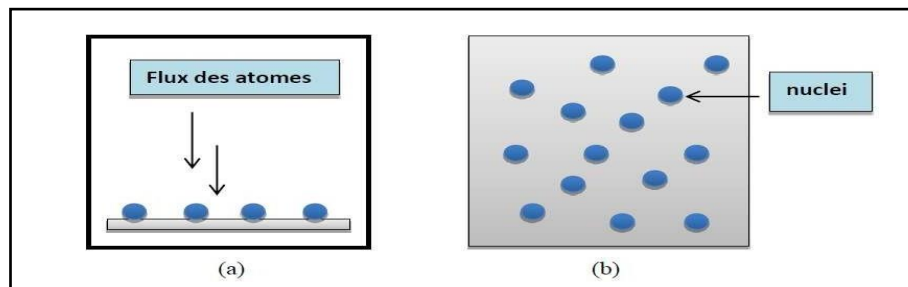


Figure I.2: Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a): l'arrivé de s'atomes sur un substrat, (b): la morphologie du substrat.

I.3.3.b. La coalescence

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats. Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées.

Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées.

Engénéral lacroissancelatéral danscetteétapeest beaucoupplus importantequelacroissanceperpendiculaire.

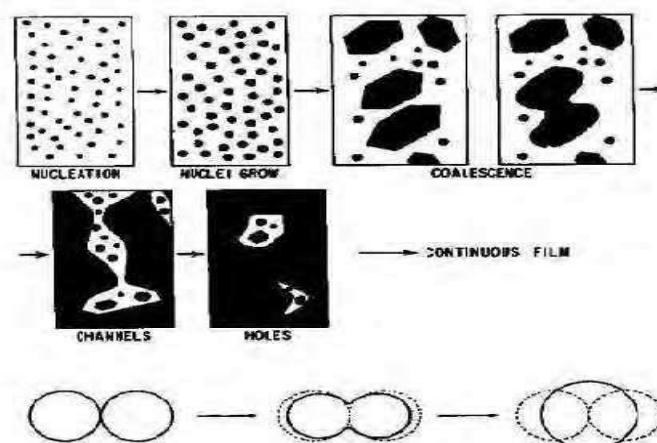


Figure I.3: Les étapes ultérieures de la croissance [15].

I.3.3.c. la croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces sa désobéis. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous.

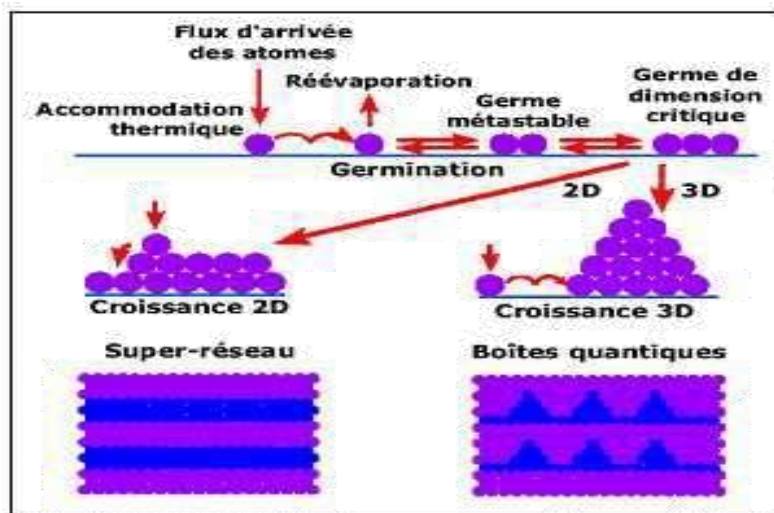


Figure I.4 : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince lissée industriellement [15].

I.4. L'oxyde de Cobalt (Co_3O_4)

I.4.1. 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 (000) 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 \AA et $528,5 \text{ \AA}^3$. Les positions atomiques dans la structure sont répertoriées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Données cristallographiques de Co₃O₄ à température ambiante [17].

Atome	Positions de wyckoff	X	Y	Z _{Co}	B
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	

La distribution cationique est telle que le degré d'inversion est nul (spinnelle direct) et s'écrit : Co²⁺ [Co³⁺]₂ O²⁻, Cette distribution a été confirmée par de nombreux auteurs par différentes techniques de caractérisation (mesures magnétiques, diffraction des neutrons [19], etc).

I.4.2. Propriétés de Co₃O₄

I.4.2.a. 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 $\mu_{2+} = 3.26 \mu$ les cations Co²⁺ se trouvent donc dans une configuration haut spin en environnement tétraédrique [20].

I.4.2.b. 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 de sauts 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 saut 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 ($\Omega\cdot\text{cm}$). Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de 5.1×10^4 ($\Omega\cdot\text{cm}$) ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous-stœchiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de Co^{3+} en Co^{2+} en site octaédrique pour retrouver l'électro neutralité du composé; une conduction par hopping est alors possible. 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 [18].

I.4.2.C. 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

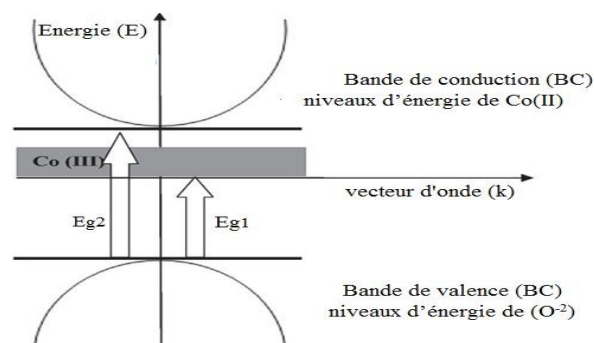


Figure I.5 : Représentation schématique de la structure de bande électronique de Co_3O_4 [15]

I.4.3. Co₃O₄ dopé de type p et de type n

Co₃O₄ est un oxyde de cobalt de type p, ce qui signifie qu'il est un semi-conducteur de type p avec des trous comme porteurs de charge majoritaires. Cependant, il est possible de doper Co₃O₄ pour obtenir un comportement de type n avec des électrons comme porteurs de charge majoritaires.

I.4.3.a. Co₃O₄ dopé de type p

Co₃O₄ est naturellement de type p. Aucun dopage supplémentaire n'est nécessaire pour obtenir ce comportement.

I.4.3.b. Co₃O₄ dopé de type n

Co₃O₄ peut être dopé avec des éléments donneurs d'électrons comme le nickel (Ni) pour obtenir un comportement de type n. Le dopage au nickel substitue une partie des ions Co³⁺ par des ions Ni²⁺, ce qui crée des électrons libres et confère à Co₃O₄ un caractère de semi-conducteur de type n. Donc en résumé, Co₃O₄ est un semi-conducteur de type p à l'état naturel, mais peut être dopé avec des éléments comme le nickel pour obtenir un comportement de type n [25].

I.5 Méthodes d'élaboration des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape importante car les propriétés physiques du matériau ainsi produit en dépendent fortement. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories : méthodes physiques et méthodes chimiques. Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme suivant (Figure I.6) :

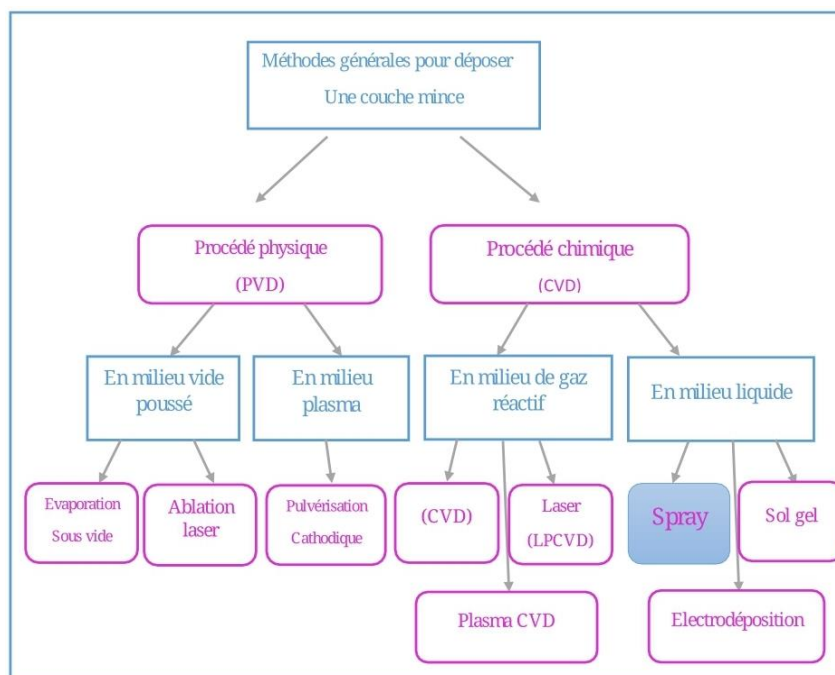


Figure I.6 : Différents méthodes de dépôt.

I.5.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

I.5.1.a. Ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition, figure I.7) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser, puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). La longueur d'onde du laser doit d'être compatible avec la bande d'absorption du matériau évaporer [22].

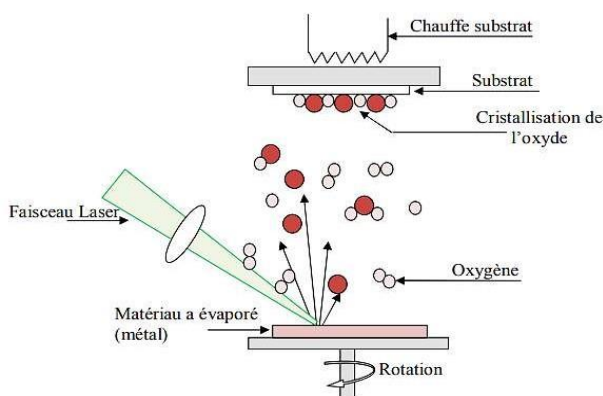


Figure I.7 : Présentation schématique de l'ablation laser [23].

I.5.1.b. Pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (figure I.8). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former les matériaux que l'on désire obtenir. De plus, cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible.

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites [24].

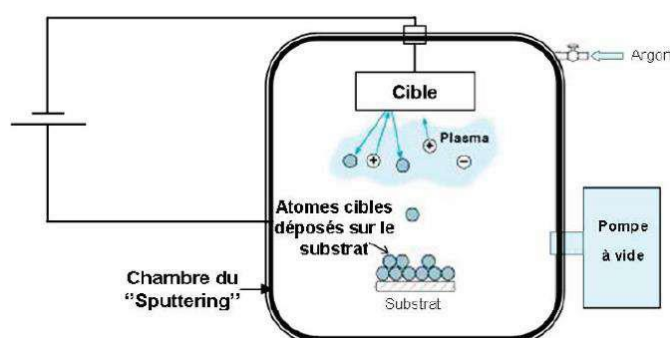


Figure I.8 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [30].

I.5.1.c. Dépôt par évaporation

L'évaporation est une technique d'obtention des couches minces sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure I.9). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve : le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [25].

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer

dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse qui dépend aussi de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat et du coefficient de collages des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [26].

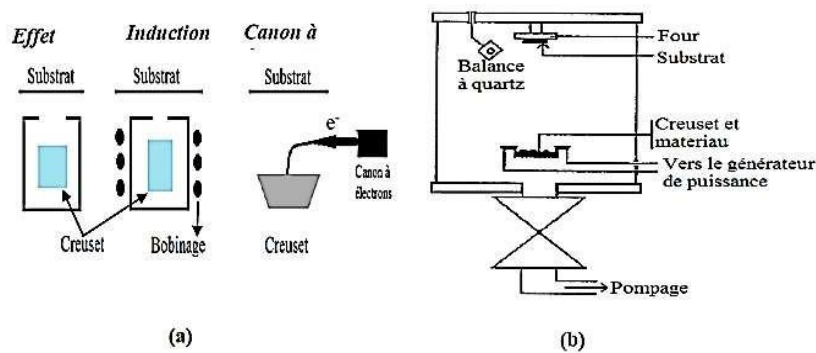


Figure I.9: (a) Méthodes d'évaporation et (b) Bâti de dépôt par évaporation thermique [27].

I.5.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (figure I.10) consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Une ou plusieurs réactions chimiques est provoquée pour donner un produit solide. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un apport énergétique pour favoriser ces réactions. Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique [28].

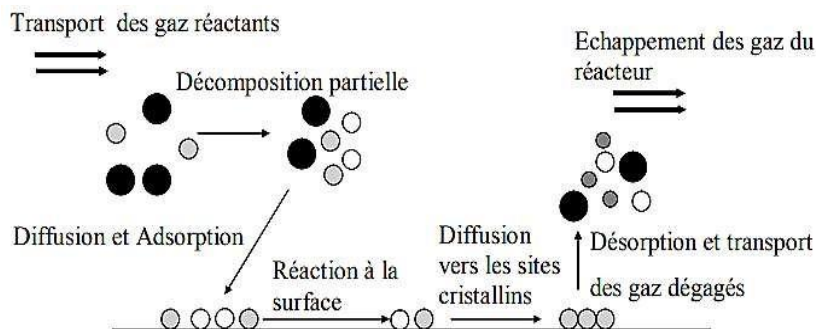


Figure I.10 : Représentation schématique des processus de la CVD [29].

Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- **LPCVD** : (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmosphérique Pressure CVD) suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique.
- **MOCVD** : (MO de Métal-Organic precursor) caractérise l'utilisation de composés Organométalliques et plus généralement métal organiques comme précurseurs.
- **PECVD** (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement : PlasmaEnhanced(ou Assisted) CVD, Magnétron Plasma CVD, Remote- Plasma-Enhanced CVD, Laser-Enhanced CVD.
- **ALCVD** (Atomique Layer CVD) : désigne la technique qui consiste à faire croître la couche mince par couches monoatomiques successives [23].

I.5.2.a. Méthode d'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique (figure I.11), ces nano agrégats sont obtenus à la suite de l'électrodéposition de métaux suivant des modèles et techniques bien adaptés, cette méthode consiste à incorporer de fines particules solide de nature diverse dans un matrice métallique à électro-déposer. Le dépôt est réalisé sur un substrat (cathode) conducteur à partir d'un bain d'électrolyse contenant les éléments constituant le dépôt sous formes de sels. Le principe de formation du dépôt est que les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique, lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe peut alors croître et se développe suivant des directions privilégiées [30].

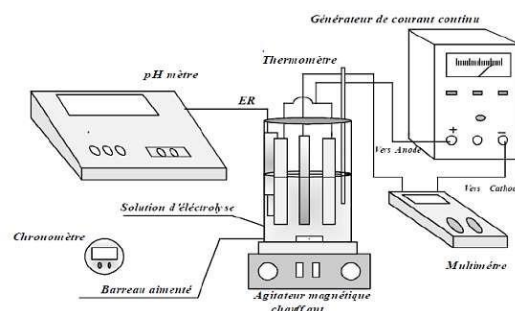


Figure I.11 : Schéma de méthode électrodéposition [31].

I.5.2.b. Sol gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type

oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes (figure I.12) [32] :

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

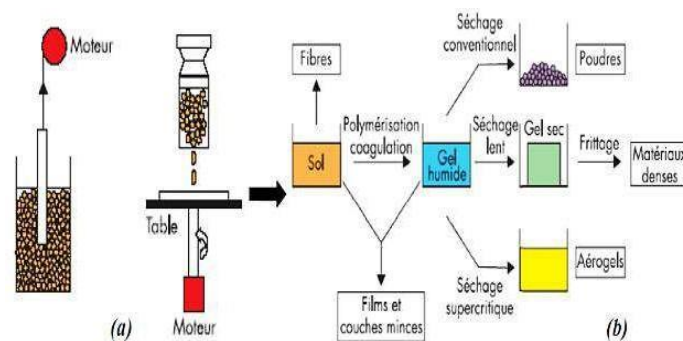


Figure I.12 : (a) Dip-coating et Spin-coating, et (b) xérogel : séchage classique (évaporation normale) [27].

I.5.2.c . Dépôts par spray pyrolyse

"Spray" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation. Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais (figure I.13). Le procédé " spray pyrolyse "est une méthode bien adaptée [19]. Une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Même des couches minces multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique. L'équipement typique du spray se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de

température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray. Le dépôt de couches minces par le technique spray se traduit par la pulvérisation d'une Solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface [20]. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [33].

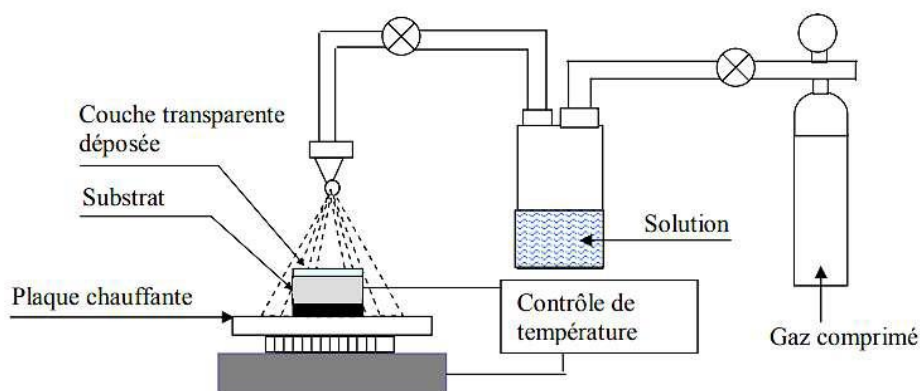


Figure I.13 : Schema du dispositif spray pyrolyse [28].

I.6. Applications en optoélectronique

I.6.1. Cellule photovoltaïque

L'intérêt accru pour les applications de l'énergie solaire au cours de la dernière décennie, a conduit au développement des surfaces spectralement sélectives avec l'absorption maximale possible à travers le spectre solaire et l'émission minimale possible pour les longueurs d'onde plus longues pertinentes pour l'éradication thermique. D'autres propriétés essentielles d'un revêtement sélectif solaire pratique sont le faible coût, la facilité de production de masse, stabilité aux températures de fonctionnement et bonne résistance aux chocs thermiques, à l'oxydation, aux rayons UV, à l'humidité et à la manipulation. L'oxyde de cobalt Co₃O₄ est apparu comme un bon candidat pour les absorbeurs sélectifs solaires à haute température [33]. Par exemple, Shelke et al. [34] ont élaboré des films minces de Co₃O₄ par voie sol-gel, les films résultants ont également montré une meilleure valeur d'absorption (α) = 0.94, et de l'émission (ϵ) = 0.17, la sélectivité des films résultants est trouvée à 5.529. Ces films présentent de bonnes perspectives pour des revêtements sélectifs d'absorption

solaire parce que leurs propriétés optiques indiquent le décalage vers le rouge des pics d'absorption.

I.6.2. Photodétecteur à base de Co₃O₄

Récemment, en tant que semi-conducteur binaire important, les nanostructures de Co₃O₄ sont devenues extrêmement attrayantes en raison de leurs propriétés uniques, comme une bande interdite directe d'environ 2.1 eV et d'excellentes propriétés photoélectriques. Les propriétés optoélectroniques et les morphologies rationnelles des nanostructures de Co₃O₄ en font des matériaux prometteurs pour l'application dans les domaines de la réponse photoélectrique, tels que les photodétecteurs. Les photodétecteurs sont des appareils utilisés pour la détection de photons dans les régions visibles ou ultraviolettes, ont fait l'objet de nombreuses applications dans le domaine de la recherche environnementale et biologique, des capteurs, etc. Varghese et al. [34] ont élaboré un photodétecteur à base de nano-films de Ni/Co₂O₄, ils ont observé que lorsque le photodétecteur est éclairé par une lumière incidente d'énergie plus élevée (au-dessus du seuil d'excitation de l'énergie $E_g \approx 2.10$ eV, 589 nm), le photocourant affiche une amélioration évidente. Les nano-films résultants ont également montré un taux de conversion élevé, ils ont conclu que cette amélioration est expliquée par les paires électron-trou excitées par la lumière incidente avec une énergie plus élevée que son gap et par la désorption de l'oxygène à la surface de Ni/Co₂O₄.

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les oxydes métalliques et couches minces de Co₃O₄, leurs propriétés structurale, optique et électrique. Les Méthodes de dépôt des couches minces de Co₃O₄. En fin de ce chapitre, une recherche sur l'intérêt technologique de Co₃O₄ et ces applications a été introduite.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] H.Garad, « L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique : de la structure au magnétisme », Thèse de Doctorat, Université Grenoble(2012).
- [2] Jia Chen, Xifan Wu, Annabella Selloni, « Electronic structure and bonding properties of cobalt Oxide in the spinal structure» (2011).
- [3] Rahmani Abdellah, «incorporation des nanoparticules», Université Larbi Ben M' hidi, D'Oum el Bouaghi ,(2021).
- [4] Chahra Boukaous, « étude et caractérisation des nanomatériaux a base oxydes métalliques», thèse, Université Constantine 1 (2014) p13.
- [5] Berhal Mohamed , « Élaboration et caractérisation d'un composite oxyde de fer/pyrochlore de formule Fe₂O₃-Bi_{1.5}Sb_{1.5}CuO₇ : Application catalytique», mémoire , Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf ,(2017).
- [6] I. Ezema et al, Department of Physics & Astronomy University of Nigeria p151.
- [7] Kevin LAURENT, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nano fils d'oxydes métalliques (δ -Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, thèse, Université Paris-Est ,2008.
- [8] Jules Pelouze, Edmond Fremy, Abrégé de chimie, livre,Volume 2 De 1878 - 331 pages,1878.
- [9] Gerko Oskam Metal oxyde nanoparticles: synthesis, characterization and application J SolGel Sci Techn (2006) 37: 161–164.
- [10] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour application photovoltaïques, Arts et Métiers Paris Tech, centre d'Angers ,(2009).
- [11] Herissi Labidi, « Elaboration Et Caractérisations De Couches Minces D'oxydes Métalliques Destinées À Des Applications Optoélectroniques », thèse, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi ,(2016) ,p47.

- [12] R.Y. Hong a, b, et al, surface modification and photo catalytic property of ZnO nanoparticles ,article,university of New Brunswick, Fredericton, N.B., Canada E3B 5A3.
- [13] Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [14] Mr. Hafri salim. « Le diplôme de magister en physique étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique ». Université d'Oran (2015).
- [15] Noua bouhssira. « Le diplôme de doctorat élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés ». Université Constantine (2013)
- [16] <http://bib.univ-oeb.dz/>
- [17] S.GUILLAUME. « Élaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à 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).
- [18] A. Louardi. et al. J. Appl. Eng. Res. 11(2). 1432 –1435, (2016).
- [19] H. Che. et al. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 25. 3209 –3218, (2014)
- [20] P.N. Shelke. J. Nano-Electron. Phys. 3(1), 486 –498, (2011).
- [21] H.Mokhtari, «Etude des propriétés physiques des oxydes nanomatériaux pour des applications en photovoltaïques et optoélectroniques», Thèse de doctorat, université MohamedBoudiaf Oran, (2018).
- [22] D.Guitoume, « Elaboration et étude des couches minces photo catalytiques à base de TiO₂-Fe₂O₃» mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, (2008).
- [23] T. GOUDJIL, «Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque», mémoire de magister, Mouloud Mammeri de TiziOuzou, (2013).
- [24] F. Ynieb, «Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)», mémoire de magister, Université mentouri Constantine, (2010).

- [25] A.Hafdallah, « Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par Spray Ultrasonique », mémoire de magister, université mentouri-costantine, (2007). [12] A. Zairi, «Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques», Thèse de Doctorat, ParisTech, (2013)
- [26] K. Kamli « Etude et élaboration des composés binaires et ternaires destinés à des Applications photovoltaïques », Thèse de doctorat, université badjimokhtar-annaba, (2017).
- [27] Revue des Energies Renouvelables Vol 18 N°4 (2015) 713 – 719
- [28] H. Tahj, «Etude et réalisation d'un bâti de recuit pour les couches minces semiconductrices transparentes (TCO) », mémoire de magister, Université Mouloud MAMMERRI, Tizi-Ouzou, (2005).
- [29] B.Kharroubi, « Effet du dopage par le manganèse et le cobalt, sur les propriétés structurales et optiques des couches minces nanostructurées de ZnO préparées par spray pyrolyse ultrasonique », Thèse de Doctorat, Univ- Mohamed Boudiaf, (2014).
- [30] G.Godillot, « Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs», Thèse de Doctorat, Univ-Bordeaux 1, (2012).
- [31] A .Taabouche, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», mémoire de magister, Université mentouri Constantine, (2010).
- [32] T. Abdelaziz, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Mémoire de Magistère, Université de Biskra, (2013).
- [33] Pasha, N., Lingaiah, N., Reddy, P. S. S., & Prasad, « P. S. An investigation into the effect of Cs promotion on the catalytic activity of NiO in the direct decomposition of N₂O. Catalysis Letters, 118(1-2) », 64-68. (2007).

[34] Varghese, B., Mukherjee, B., Karthik, K. R. G., Jinesh, K. B., Mhaisalkar, S. G., Soon Tok, E., & Haur Sow, « C. Electrical and photoresponse properties of Co₃O₄ nanowires. Journal of Applied Physics », 111(10), 104306. (2012).

Chapitre II : Méthode d'élaboration et les techniques de Caractérisation

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons la méthode de dépôt utilisée dans cette étude pour élaborer des films minces de Co_3O_4 non dopé et dopés au magnésium (Mg). Nous présentons ensuite les techniques d'analyse structurale, optique et électrique utilisées dans cette mémoire.

II.2. Procédé de spray pyrolyse

Le principal avantage de la technique de spray pyrolyse par rapport aux autres méthodes de dépôt réside dans la haute qualité des films produits. Cette étude vise à déposer des films uniformes et homogènes à base de Co_3O_4 non dopé et dopés au magnésium à différentes concentrations (1 %, 2 % et 3 %) sur les propriétés structurales, optiques et électriques. L'objectif est d'améliorer l'efficacité des cellules solaires en couches minces. La méthode de spray pyrolyse est privilégiée pour sa simplicité et sa rentabilité, permettant la production de films minces de grande surface avec une excellente uniformité et un excellent contrôle des paramètres de dépôt. En dopant le Co_3O_4 avec du magnésium, cette étude cherche à comprendre comment différents niveaux de dopage influencent les propriétés du film, conduisant potentiellement à une amélioration des performances dans les applications de cellules solaires.

II.2.1. Préparation des solutions

Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental.

Paramètres d'élaboration	Conditions de dépôt
Précurseurs	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ CH_3OH $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Concent de la solution	0.2 mol/l
Concentration de Mg	0%, 1%, 2% et 3%
Temp- de substrat	450 °C
Débit de la solution	2 ml/min
Temps de dépôt	10 min
Débit de l'air	3 bar
Distance porte substrat-atomiseur	25 cm

Dans notre étude, nous avons préparé des films minces avec différents niveaux de dopage en magnésium (1 % Mg, 2 % Mg et 3 % Mg). La préparation impliquait une solution composée d'un mélange de 2.2 g d'acétate de cobalt tétrahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de méthanol (CH_3OH), en utilisant l'acétate de

magnésium ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) comme source de magnésium. D'autres paramètres ont été maintenus constants, comme une molarité de 0.2 mol/l et un temps de dépôt de 10 min (voir le tableau II.1). Cette approche nous a permis d'étudier systématiquement les effets du dopage au magnésium sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de Co_3O_4 .

Nitrate de cobalt

Nom : Nitrate de Cobalt hexahydraté

Apparence : Orange

Masse molaire : 291.03 g/mol

Etat physique : solide

Température de fusion : 55 °C.



Figure II.1 : Image de nitrate de cobalt tétrahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Acétate de magnésium ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)



Figure II.2 : Image de l'acétate de magnésium ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

II.2.2 Préparation des échantillons

La qualité du film déposé, et par conséquent celle de l'échantillon, dépend des propriétés et de l'état du substrat. Le nettoyage du substrat est donc une étape importante pour éliminer toute trace de graisse et de poussière. Pour notre étude, nous avons utilisé des substrats de verre ordinaires dans le but d'obtenir des dépôts de couches minces et propres. Cela nécessite un processus complet de nettoyage du substrat, car les caractéristiques structurales, optiques et électriques des films sont très sensibles aux techniques de préparation de surface utilisées.

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

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe endiamant.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir et stockés dans des boîtes.

Ce processus est effectué immédiatement avant le dépôt pour empêcher la formation d'oxyde pendant le stockage du substrat. Après avoir soigneusement nettoyé les substrats en verre, ceux-ci sont placés sur le porte-substrat pour réaliser le dépôt par spray pyrolyse. Cette préparation garantit que les substrats sont dans des conditions optimales pour obtenir des films minces de haute qualité.

II.2.3. La méthode « spray pyrolyse »

Le procédé de spray pyrolyse est particulièrement adapté à la préparation de films minces. Le terme « **spray** » désigne la pulvérisation d'un liquide, tel qu'un parfum, un déodorant ou un insecticide, qui est éjecté en fines gouttelettes à travers une buse. « **Pyrolyse** » dérive de « **pyrolytique** », indiquant le chauffage du substrat. Au cours de ce processus, la décomposition thermique d'un matériau source se produit, libérant un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, appelée énergie d'activation, pour initier la réaction chimique entre les composés. Lors de la pyrolyse par pulvérisation, une solution précurseur est atomisée en fines gouttelettes et dirigée vers un substrat chauffé. En atteignant la surface chaude, les gouttelettes subissent une évaporation et une décomposition thermique, conduisant à la formation d'un film mince. Cette méthode permet un contrôle précis de la composition et de l'épaisseur du film, ce qui la rend idéale pour les applications dans les cellules solaires, les capteurs et autres

appareils électroniques [1]. La technique est polyvalente et économique, fournissant des revêtements uniformes même sur des géométries de substrat complexes.

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 [2].

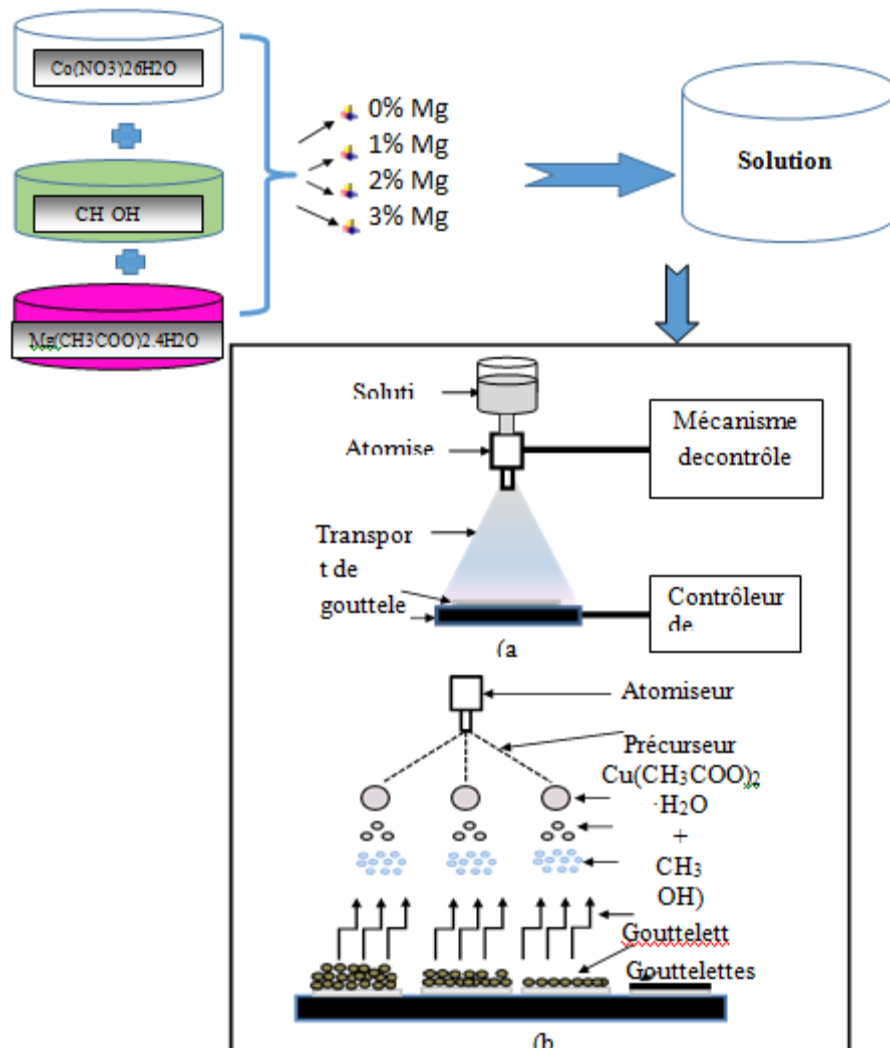


Figure II.3 : Diagramme schématisé de (a) équipement de dépôt par spray pyrolyse et (b) principe d'élaboration

II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

Le diagramme ci-dessus fournit un résumé détaillé de la procédure de dépôt expérimental utilisée pour élaborés nos films.

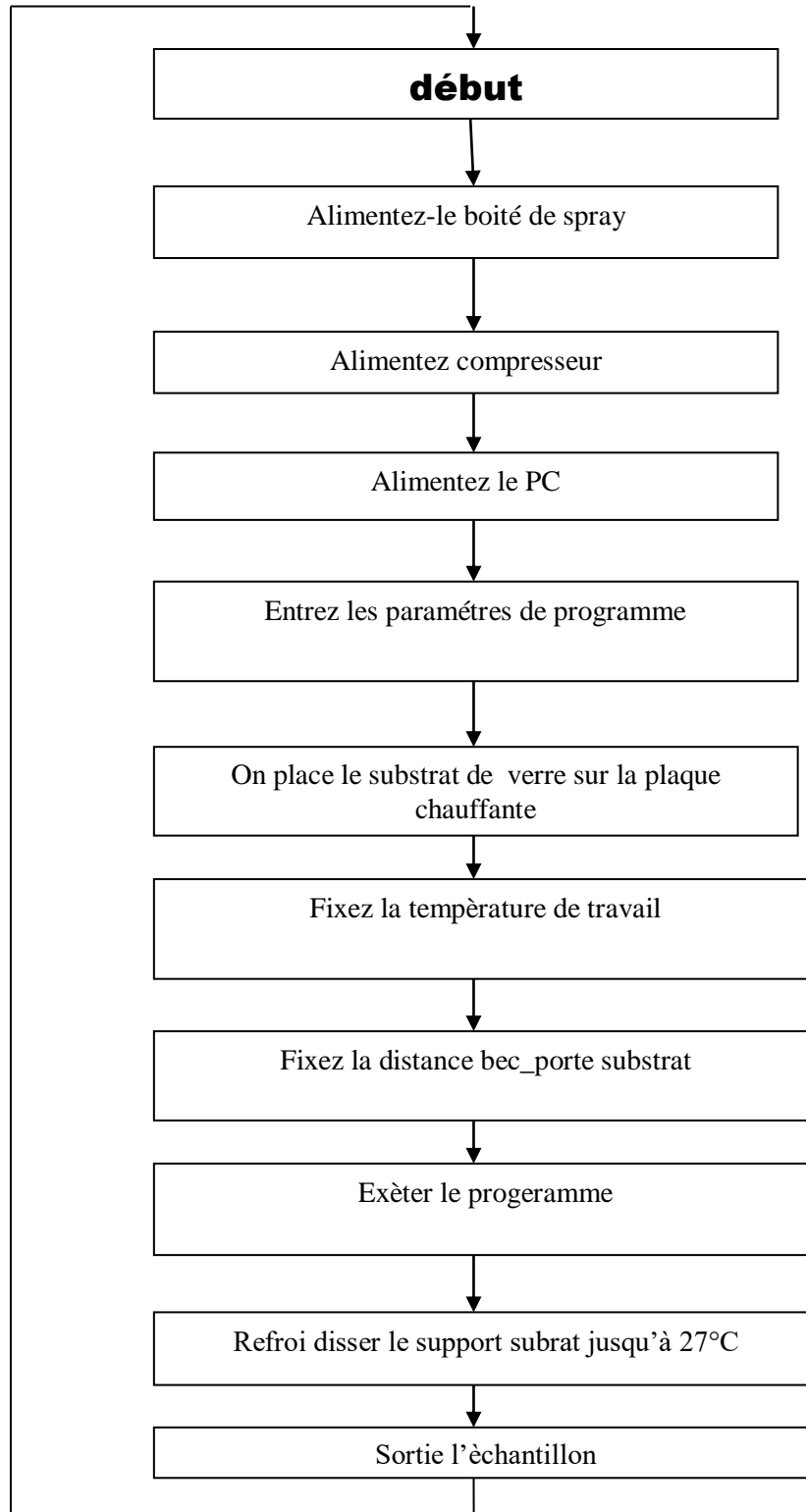


Figure II.4 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt

II.3. Techniques de caractérisations des couches minces

Les différentes caractérisations de nos films minces élaborés sont basées sur une gamme de méthodes, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible et les mesures à effet Hall. Chacune de ces techniques fournit des informations uniques sur les propriétés des films : Diffraction des rayons X (XRD) : cette méthode est utilisée pour déterminer la structure cristalline, l'identification de phase et l'orientation des films. Cela aide à comprendre l'impact du dopage sur les propriétés structurales des couches minces de Co_3O_4 . Spectroscopie UV-Visible : cette technique mesure les propriétés optiques des films, telles que la transmittance, l'absorbance et l'énergie de la bande interdite. C'est crucial pour évaluer l'efficacité des films dans les applications de cellules solaires. Mesures à effet Hall : ces mesures fournissent des informations sur les propriétés électriques, notamment la concentration des porteurs, la mobilité et le type de conductivité (type n ou type p). Il est essentiel pour évaluer le potentiel des films dans les appareils électroniques et photovoltaïques. En combinant ces méthodes de caractérisation, nous pouvons acquérir une compréhension complète des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de Co_3O_4 , ce qui est essentiel pour optimiser leurs performances dans diverses applications.

II.3.1. Diffractomètre de rayon X (DRX)

L'analyse non destructive d'échantillons cristallisés par diffraction des rayons X (DRX) est une méthode privilégiée pour identifier des structures connues et occasionnellement en découvrir de nouvelles, notamment dans le cadre de l'activité catalytique

a- 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° (voir la figure II.5).

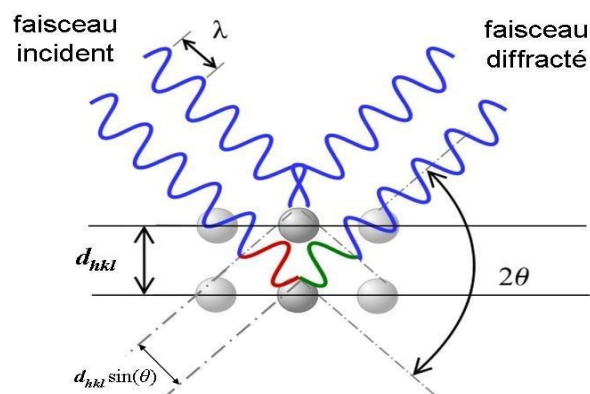


Figure II.5 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin.

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 la distance interarticulaire, d (hkl) caractéristique de l'échantillon est déduite de la valeur 2θ (angle de diffraction) par la loi de Bragg [3] :

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

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.

b- Appareillage utilisé dans la diffraction



Figure II.6 : Diffractomètre de type Rigaku_Miniflex 600 [3].

II.3.2. Spectroscopie UV-visible

II.3.2.a. Principe

Les domaines de spectroscopie sont généralement classés en fonction des plages de longueurs d'onde dans lesquelles les mesures sont effectuées. Les domaines principaux

comprennent l'ultraviolet-visible (UV-Vis), l'infrarouge (IR) et les micro-ondes. Dans notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau dont le principe de fonctionnement est illustré sur la figure II.7. Cet appareil nous a permis de tracer des courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde dans le domaine infrarouge, couvrant une gamme spectrale de 300 à 800 nm (figure II.8). En analysant ces courbes, nous avons pu estimer l'épaisseur du film et déterminer ses propriétés optiques, notamment la transmittance, le coefficient d'absorption, l'énergie de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [4].

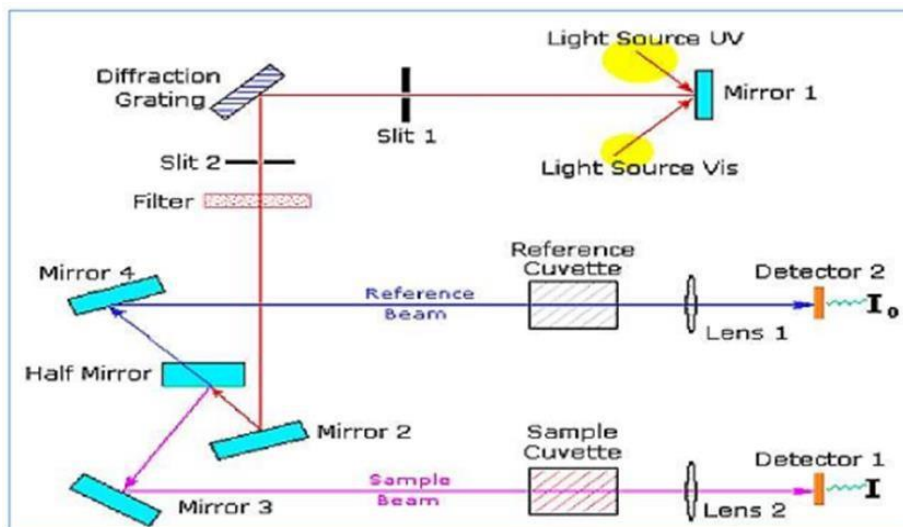


Figure II.7: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Vis [5].



Figure II.8 : Image du spectrophotomètre double faisceau UV-Visible.

a. Coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption (α) du matériau, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée habituellement la loi de Beer qui est donnée par la relation suivante [6]:

$$T = \exp(-\alpha d) \dots\dots\dots(II.2)$$

Où d est l'épaisseur du revêtement, (T) la transmittanceen (%) et α est le coefficient d'absorption en (cm⁻¹) du matériau et d'extinction (sans unité) sont donnés [6].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right); K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(II.3)$$

Il faut noter que ce calcul sous-entend que (1-T) est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchiée. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

a. Mesure du gap optique (Eg)

Nous rappelons que le Co₃O₄ est un semi-conducteur à gap indirect, donc son coefficient d'absorption α dans la gamme UV suit la formule :

$$\alpha = A (h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots(II.4)$$

Avec h est la constante de Planck, ν est la fréquence d'irradiation, E_g est le gap optique et A est une constante.

Afin d'estimer le gap optique, nous traçons l'évolution du carré du coefficient d'absorption ($\alpha h\nu$)² en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$) on obtient une droite dont la pente est proportionnelle au gap optique (figure II.9)

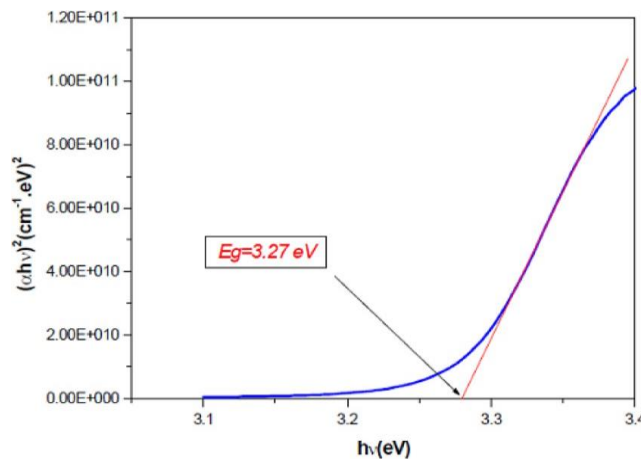


Figure II.9 : Détermination du gap optique selon la méthode du Tauc.

b. Energie d'Urbach (désordre, EU)

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue

d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [8]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu/E_U) \dots\dots\dots (II.5)$$

Où α_0 : Constante.

On peut accéder la valeur de E_U comme l'exemple de la figure II.10 :

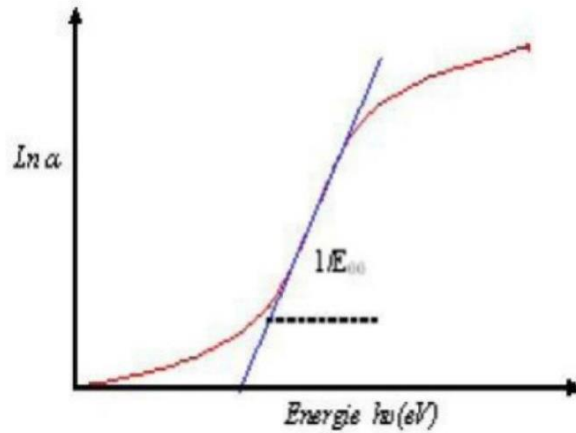


Figure II.10 : Détermination de l'énergie d'Urbach.

II.3.3. Technique de l'effet Hall

L'effet Hall est une technique de caractérisation électrique qui mesure diverses propriétés d'un matériau semi-conducteur. Les mesures à effet Hall fournissent des données sur la résistivité, le coefficient Hall, la concentration des porteurs et la mobilité. Le principe de l'effet Hall repose sur l'interaction entre deux forces : la force magnétique de Lorentz et la force électrique Hall. Ces forces agissent sur les porteurs de charge dans un semi-conducteur soumis à la fois à un courant électrique et à un champ magnétique [14].

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire a un champ magnétique (\vec{B}) applique, il subit une force perpendiculaire au plan forme par sa trajectoire et \vec{B} . Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H . Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustre à la figure. II.11. Un courant I circule le long de l'axe X, en la présence d'un champ magnétique \vec{B} orienté selon la direction Z. Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant selon la direction Y.

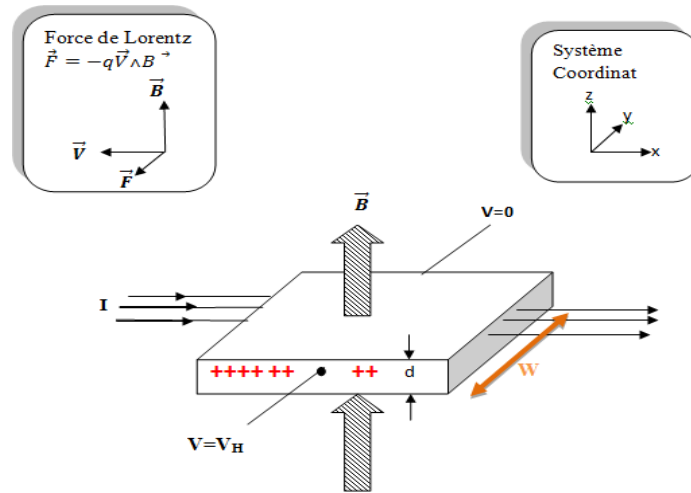


Figure II.11 : Principe de l'effet Hall.

Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée tension de Hall (V_H) :

$$V_H = \frac{IB}{eN_H d} \dots\dots\dots (II. 5)$$

Avec :

e : charge de l'électron et N_H : la concentration des porteurs de charge.

La mesure de l'effet hall réalisé sur un système Ecopia HMS-3000 dans l'Université de Setif 1. Ce dispositif est équipé d'un aimant produisant un champ de 0.55 T. L'appareil, utilisant un support pour échantillon de quatre pointes disposées en carré et reliées à un générateur pour réaliser les mesures électriques, est un système complet de mesure de la résistivité, du coefficient de Hall, de la concentration de porteurs et de leur mobilité.

II.4. Conclusion

Dans le deuxième chapitre, nous commençons par décrire la méthode de pyrolyse par pulvérisation utilisée dans cette étude pour déposer des films minces de Co_3O_4 non dopé et de Co_3O_4 dopé au magnésium (divers % de Mg). Cela comprend le détail des étapes de nettoyage des substrats en verre ordinaire et des conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous présentons les différentes techniques utilisées pour caractériser les films préparés, couvrant leurs propriétés structurales, optiques et électriques.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] 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'Oum El-Bouaghi (2007).
- [2] M.-T. Ho. et al. Appl. Phys. Lett 87. 133103 (2005).
- [3] 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.
- [4] H. Ben amra, « 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).
- [5] M. Boubeche, « Molarity effect on the properties of indium oxide thin films deposited by ultrasonic spray technique », Mémoire de master en physique, université de Biskra, (2010).
- [6] B. Kharroubi, « Effet du dopage par le manganèse et le cobalt, sur les propriétés structurales et optiques des couches minces nanostructurées de ZnO préparées par spray pyrolyse ultrasonique », Thèse de Doctorat, Univ- Mohamed Boudiaf (2014).
- [7] T. Abdelaziz, « Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray », Mémoire de Magistère, Université de Biskra (2013).
- [8]Warda Darenfad, Noubel Guermat, Nadir Bouarissa, Fatima Zohra Satour, Ameer Zegadi, Kamel Mirouh « Improvement in optoelectronics and photovoltaic properties of p-Co₃O₄/n-ZnO hetero-junction : effect of deposition time of sprayed Co₃O₄ thin film », Journal of Materials Science: Materials in Electronics 35 (2024) 162.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) non dopé et dopés magnésium (Mg) déposées par la méthode spray pyrolyse sur des substrats en verre ordinaire. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. Le DRX pour l'étude de la structure. La transmission optique dans le UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique, l'énergie d'urbach, l'indice de réfraction et la porosité. Enfin, la technique de l'effet Hall pour mesurer la résistivité électrique, la concentration des porteurs et la mobilité. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence du dopage 1%Mg, 2%Mg et 3%Mg sur les différentes propriétés physico-chimiques des films Co_3O_4 .

III.2. Variation de l'épaisseur

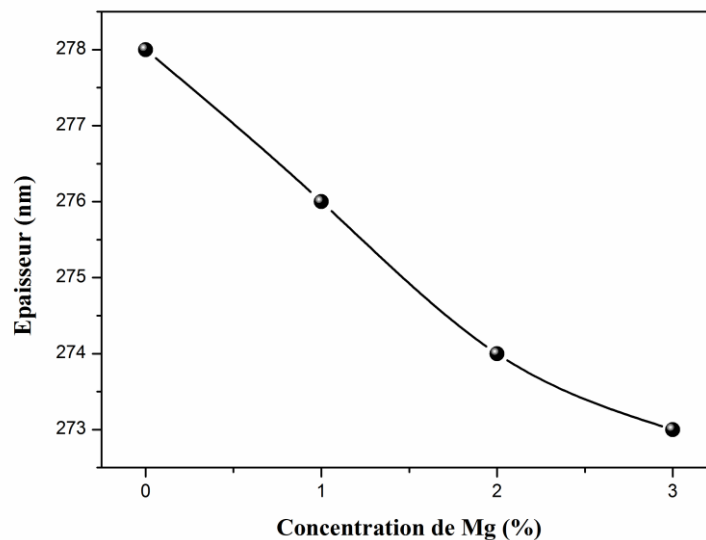


Figure III.1 : Variation de l'épaisseur des films de Co_3O_4 non dopé et dopés Mg (1%, 2% et 3%).

Les valeurs d'épaisseur de couches minces de Co_3O_4 non dopé et dopées magnésium en fonction du taux de dopage sont présentées sur la figure III.1. On observe d'après la figure

précédente, une diminution de l'épaisseur de 278 nm jusqu'à 273 nm en fonction de l'ajoute de %Mg.

III.3. Caractérisation structurale

A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des films élaborés de Co_3O_4 non dopé et dopés. Ces dernières, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, polycristallines ou bien amorphe. Pour comparer les effets des différents concentrations du dopant, nous avons entrepris des mesures DRX des couches minces Co_3O_4 pur, $\text{Co}_3\text{O}_4/1\%$ Mg, $\text{Co}_3\text{O}_4/2\%$ Mg et $\text{Co}_3\text{O}_4/3\%$ Mg.

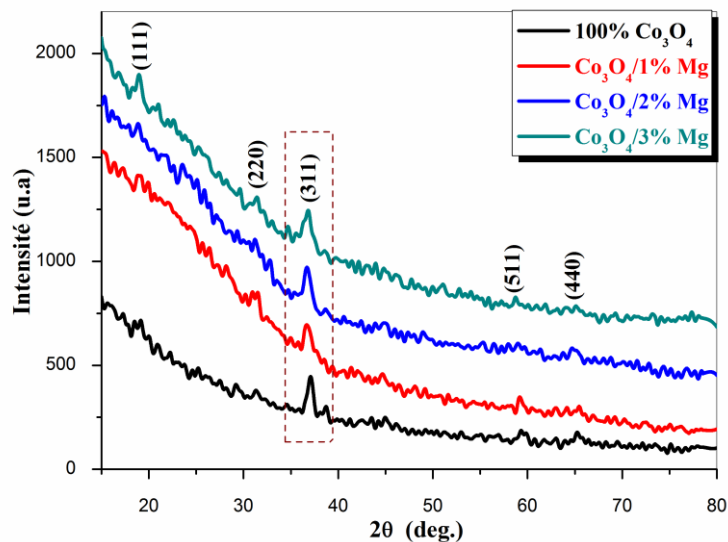


Figure III.2 : Spectres de diffraction DRX de non films.

La figure III.2 illustre les spectres DRX de films minces de Co_3O_4 non dopé et dopés avec différentes concentrations de Mg (1 %, 2 % et 3 %). Les pics de diffraction correspondant aux plans (111), (220), (311), (511) et (440) sont situés à $2\theta = 18.90^\circ$, 31.30° , 36.81° , 44.90° , 59.50° et 64.92° , respectivement. Ces pics de diffraction indiquent que les films sont polycristallins avec une structure spinelle cubique (selon JCPDS n° 42-1467) conformément à plusieurs études rapportées [1-2]. Aucun pic significatif associé au magnésium n'a été observé, ce qui suggère que les atomes de Mg ont été incorporés avec succès dans le réseau spinelle Co_3O_4 . Cela est très probablement dû à l'électronégativité et au rayon ionique presque similaires de Mg (rayon ionique de $\text{Mg}^{+2} = 0.066$ nm) à ceux du Co

(rayon ionique de $\text{Co}^{+2} = (0.065 \text{ nm})$). De plus, les intensités du pic (311) des films dopés Mg étaient faibles par rapport à celles du Co_3O_4 non dopé, indiquant en outre que la substitution du réseau de Co par Mg conduisait à une distorsion (déformation) du réseau de Co_3O_4 . Parmi les nos échantillons, le film dopé à 3%Mg présente l'intensité du pic (311) la plus faible, ce qui suggère que la substitution de Mg la plus appropriée donnait lieu à la distorsion de réseau la plus significative du Co_3O_4 . Le même résultat à été observé par Zhang et al. [3] en étudiant des films de Co_3O_4 non dopé et dopés Ni pour des concentrations varie entre 0.05 et 3.

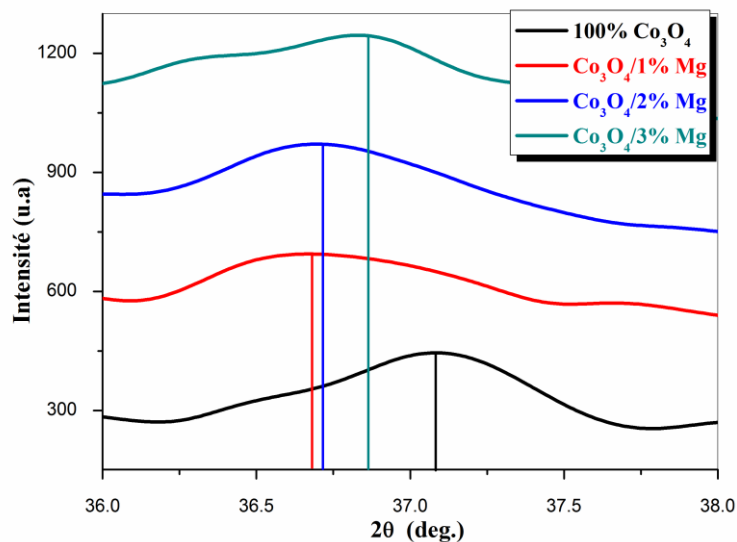


Figure III.3 : Position de pic (311) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films Co_3O_4 pur, $\text{Co}_3\text{O}_4/1\% \text{ Mg}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/2\% \text{ Mg}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4/3\% \text{ Mg}$.

La figure III.3 montre un zoom du pic (311) de nos films. On remarque clairement que le pic de diffraction du plan (311) a présenté un déplacement notable vers des angles plus faibles (décalage de 37.07° , 36.67° , 36.71° , 36.86° et 36.83°) des films dopés par rapport le film non dopé (Co_3O_4 pur, $\text{Co}_3\text{O}_4/1\% \text{ Mg}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/2\% \text{ Mg}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4/3\% \text{ Mg}$), ce qui était attribuable au changement de paramètre de réseau induit par distorsion du réseau après incorporation de Mg dans le spinelle Co_3O_4 . Compte tenu de la différence de rayon ionique entre Co^{+2} (0.065 nm), Co^{+3} (0.0545 nm) et Mg^{+2} (0.066 nm), on peut en déduire que l'incorporation de Mg^{+2} plus gros dans la matrice de Co_3O_4 a entraîné une expansion du réseau, donnant lieu au déplacement du pic. D'après la littérature, ce phénomène similaire a

déjà été observé par d'autres chercheurs [2-4]. De plus, le décalage de la position du pic (311) indique une dilatation de la maille cristalline.

a- La taille des cristallites de nos films

La taille des cristallites (D) d'après l'orientation du pic le plus intense (311) des films de Co_3O_4 en fonction du dopage au Mg a été calculé d'après la formule de Debye Scherrer suivante [5] :

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

Ou,

λ : la longueur d'onde des rayons X.

θ : l'angle de diffraction de Bragg.

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

Les valeurs de déformation (ε) de nos films pour le plan (311) ont été calculées à l'aide l'équation suivante [5]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \dots\dots\dots\text{(III.2)}$$

Les valeurs calculées de la taille des cristallites (D) et de la déformation (distorsion, ε) sont illustrées dans la figure III.4. Selon cette figure, on observe que l'augmentation de la concentration en dopant entraîne une diminution de la taille des cristallites, ce phénomène pouvant être attribué à l'incorporation du magnésium dans la matrice de Co_3O_4 peut être favorable à l'accumulation d'un grand nombre de porteurs à la surface des films minces. Une diminution similaire des valeurs de D a été rapportée par Shkir et al. pour les couches minces de Co_3O_4 dopées au Nd déposées par spray pyrolyse [2]. La diminution de la taille des cristallites avec des teneurs en Nd peut être due à l'augmentation de la surface des cristaux spinaux de Co_3O_4 dopés Nd [2]. Les valeurs de D diminuent de 14 nm à 10 nm avec l'augmentation de la teneur en Mg dans Co_3O_4 et, par conséquent, la déformation (ε) augmente également. Ce type de résultats a également été rapporté par Shkir et al., ils ont observé la réduction de la taille de 25 nm à 20 nm avec l'augmentation de la déformation de

4.51×10^{-3} à 5.11×10^{-3} est dû à l'augmentation des valeurs du réseau [2]. Venkatesh et al. ont rapporté une réduction de taille de 35 nm à 10 nm avec un dopage jusqu'à 6 at.% de Mn dans Co_3O_4 [6]. Lakehal et al. ont rapporté une taille réduite de 27.9 à 21.4 nm jusqu'à 9 % de dopage Ni dans Co_3O_4 [7]. Fareed et al. ont rapporté une réduction de la taille de cristallites de 56 nm à 16 nm lorsque Gd jusqu'à 9 % a été dopé dans Co_3O_4 [8]. Prakash et al. ont rapporté une réduction de D de 16 nm à 8 nm jusqu'à 10 at.% de dopage Mg dans CuO [9]. De plus, la diminution de l'intensité du pic (311) et l'augmentation du FWHM conduit à une diminution de la taille des cristallites avec l'ajoute de dopage Mg au Co_3O_4 , ce qui entraîne une augmentation de la déformation des films (tableau III.1). Ce résultat est en bon accord avec les travaux rapportés par Shkir et al. [2] et Jadhav et al. [10].

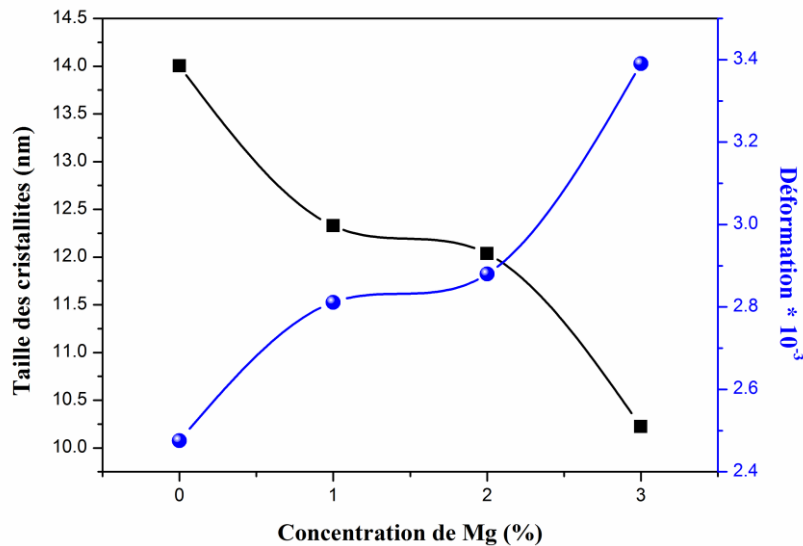


Figure III.4 : Variation de la taille des cristallites (D) et la déformation en fonction de nos échantillons.

Tableau III.1 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM), la taille des cristallites (D) et la déformation (ϵ) de nos films élaborés.

Echantillon	FWHM	D, (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$
100% Co_3O_4	0.59866	14.000	2.4753
$\text{Co}_3\text{O}_4/1\%$ Mg	0.67912	12.328	2.8113
$\text{Co}_3\text{O}_4/2\%$ Mg	0.69573	12.035	2.8798
$\text{Co}_3\text{O}_4/3\%$ Mg	0.81943	10.000	3.3906

III.4. Caractérisation optiques

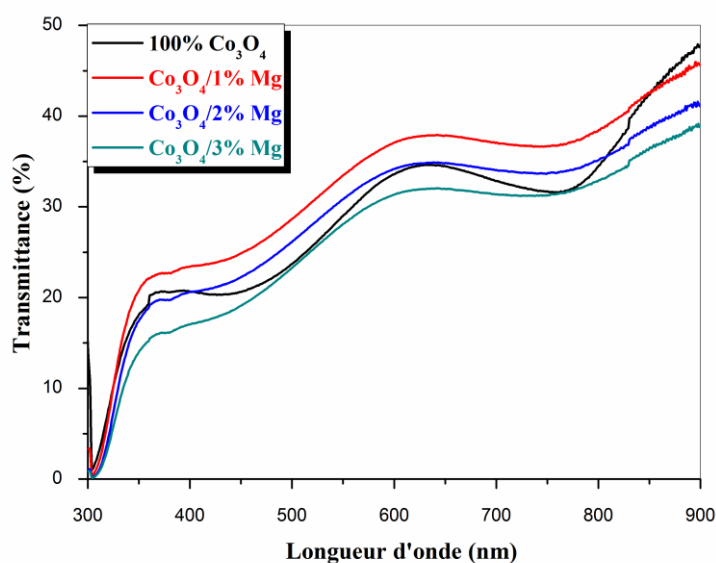


Figure III.5 : Spectres de transmission optique des films de Co_3O_4 non dopé et dopés Mg (1%, 2% et 3%).

La spectroscopie UV-visible est l'outil le plus important pour analyser les propriétés optiques des matériaux, y compris la détermination de la bande interdite, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et la porosité à l'aide des relations standard. La figure III.5 montre les spectres UV-Visible des échantillons de Co_3O_4 pur et dopés au Mg enregistrés dans la plage de longueur d'onde entre 300 nm et 900 nm. Tous les films présentaient une faible

transmittance (absorbance élevée) dans la plage spectrale de 400 à 800 nm est surtout dans la plage de 400 à 500 nm, ce qui les rend adaptés aux applications photovoltaïques. Il est bien confirmer que l'absorption dans la faible région est le résultat de défauts et d'impuretés, ce qui peut expliquer de manière adéquate l'augmentation de l'absorption dans la région du proche infrarouge avec l'augmentation de l'incorporation de Mg. Le dopage a entraîné une diminution de la transmittance (augmentation de l'absorbance) de Co_3O_4 et le film de $\text{Co}_3\text{O}_4:3\%\text{Mg}$ présente la petite valeur de transmittance (absorbance maximale) de 38.76% à 900 nm (Tableau III.2), donc le dopage au magnésium peut améliorer l'absorption optique du film Co_3O_4 déposé sur du substrat en verre ordinaire par la méthode spray pyrolyse. Ce comportement est dû probablement à la rugosité élevée du film $\text{Co}_3\text{O}_4/3\%\text{Mg}$ par rapport aux autres films élaborés. Cela montre également que plus la concentration de dopant augmente, plus il absorbe des photons. Ceci explique l'existence de deux bandes interdites d'énergie qui est également en bon accord avec la littérature [2]. Ces deux bandes d'absorption sont observés à des longueurs d'onde d'environ 438 nm et d'environ 755 nm. Les transitions électroniques à deux bandes interdites se produisent en $\text{O}^{-2} \rightarrow \text{Co}^{+2}$ et $\text{O}^{-2} \rightarrow \text{Co}^{+3}$ dans le matériau semi-conducteur [11].

Tableau III.2 : Valeurs maximum de la transmission pour $\lambda = 900$ nm des couches minces à base de Co_3O_4 non dopé et dopés magnésium (1%Mg, 2%Mg et 3%Mg).

Echantillon	Max. Transmittance pour $\lambda = 900$ nm, (%)
100% Co_3O_4	47.79
$\text{Co}_3\text{O}_4 : 1\%\text{Mg}$	45.63
$\text{Co}_3\text{O}_4 : 2\%\text{Mg}$	41.08
$\text{Co}_3\text{O}_4 : 3\%\text{Mg}$	38.76

a- Détermination d'énergie du Gap optique (E_g)

La valeur de gap optique (bande interdite, E_g) des couches minces du Co_3O_4 non dopé et dopés magnésium est un paramètre important pour estimer la limite de la bande

d'absorption des couches minces. Pour cela, nous avons estimé le gap optique (E_g) de nos films à partir des spectres de transmittance suivant le modèle de Tauc dans la haute absorption [1].

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

Où A est un constante et n est un indice qui caractérise le type d'absorption optique.

Avec : $n = 1/2$ pour les transitions direct et $n = 2$ pour les transitions indirect [1]. Les énergies de la bande interdite sont ensuite obtenues en extrapolant la partie linéaire des graphiques $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ à l'axe d'énergie à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ comme représenté sur la figure III.6.

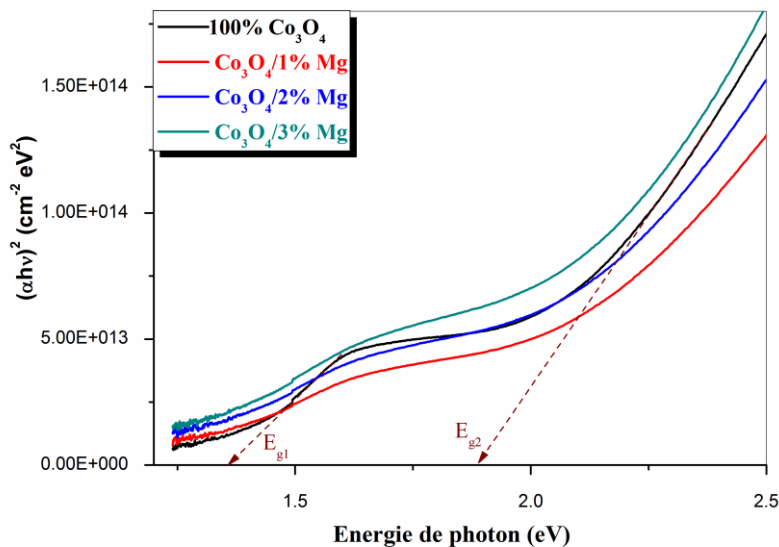


Figure III.6 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour Co_3O_4 non dopé et dopés magnésium.

De nombreuses études expérimentales ont mis en évidence que la variation de la bande interdite peut être attribuée à plusieurs facteurs, notamment la taille des grains, la température des substrats, l'épaisseur, la concentration de dopage, la déformation du réseau, les paramètres structuraux et le désordre. Dans la figure III.7, nous avons présenté la variation de deux bandes interdites optiques (E_{g1} et E_{g2}) d'environ (1.36 eV – 1.88 eV), (1.23 eV – 1.93 eV), (1.16 eV – 1.95 eV) et (1.17 eV – 1.97 eV) en fonction de dopage en Mg de 1%, 2% et 3%, respectivement, ce qui peut être dû à la dégénérescence de la bande de valence (BV) [12] et

les valeurs des bandes interdites optiques obtenues sont en bon accord avec la structure de la bande Co_3O_4 [1]. Une augmentation de la concentration du dopage a entraîné une diminution de la bande interdite E_{g1} par rapport au Co_3O_4 pur. Il y a plusieurs raisons à cette variation de la bande interdite E_{g1} . Les propriétés optiques des films minces dépendent en grande partie de paramètres structurels tels que la déformation et la taille des cristallites (Tableau III.1), connus sous le nom d'effet de confinement quantique. Par exemple, pour le Co_3O_4 dopé au Mg à 3%, l'énergie de la bande interdite est passée de 1.36 eV pour le Co_3O_4 pur à 1.17 eV. Les résultats ont montré aussi que le film préparé par spray pyrolyse dopé à 2% Mg présente la plus petite valeur du gap optique ($E_{g1} = 1.16$ eV). Cette observation est cohérente avec plusieurs travaux antérieurs [4, 7]. Par exemple, Lakehal et al. [7] ont étudié les films de Co_3O_4 non dopé et dopés au Ni pour différentes concentrations (3%, 5%, 7% et 9%) préparés par la méthode sol-gel. Ils ont observé une diminution de la bande interdite des films de 1.50 eV à 1.42 eV en fonction de l'augmentation des concentrations en nickel de 3% à 9%. La formation de niveaux d'énergie des impuretés (niveau accepteur) dans la bande interdite peut créer des lacunes dans la bande de valence, ce qui réduit la largeur de la bande interdite [4, 7]. Cependant, le Mg contribue à la création de trous et augmente son rôle en tant que nombre de porteurs de charges (trous) qui contribuent à la conductivité, sachant que le Co_3O_4 est un semiconducteur de type P. En revanche, l'énergie de la bande interdite E_{g2} augmente de 1.88 eV pour le Co_3O_4 pur à 1.97 eV pour le Co_3O_4 dopé au Mg à 3%. Le dopage du magnésium en oxyde de cobalt modifie considérablement la valeur de l'énergie de la bande interdite, ce qui affecte directement les transitions électroniques du cobalt. Les nanomatériaux Co_3O_4 pur et dopés au Mg indiquent clairement l'impact du dopage au Mg sur les propriétés optiques des matériaux.

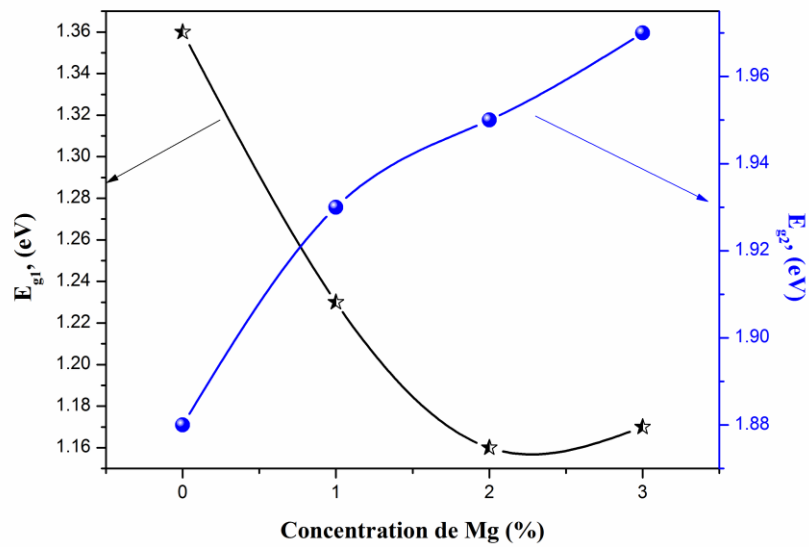


Figure III.7 : Valeurs des deux gaps optiques (E_{g1} et E_{g2}) des couches minces à base de Co_3O_4 non dopé et dopés magnésium.

b- Energie d’Urbach (E_U , désordre)

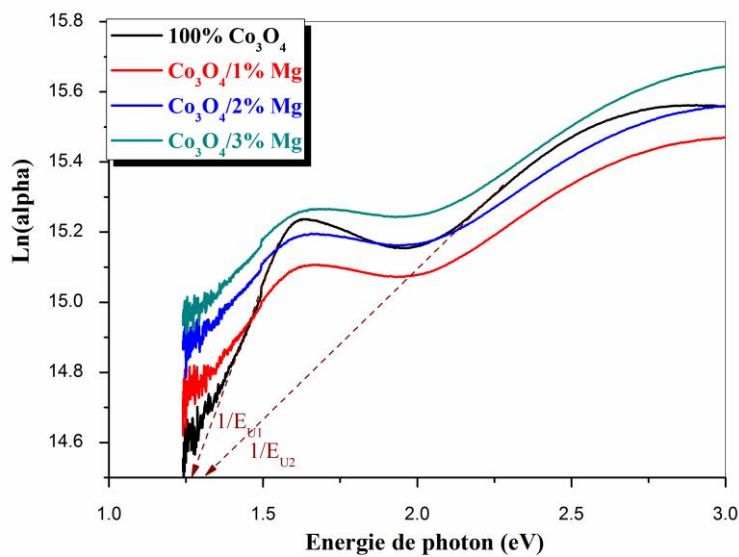


Figure III.8 : Détermination de l’énergie d’urbach (désordre) fonction de l’énergie du photon de nos films.

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de l'énergie d'urbach comme illustre dans la figure III.8. L'évolution de l'énergie d'Urbach (E_U) de couches minces de Co_3O_4 non dopée et dopées magnésium est présentée sur la figure III.9.

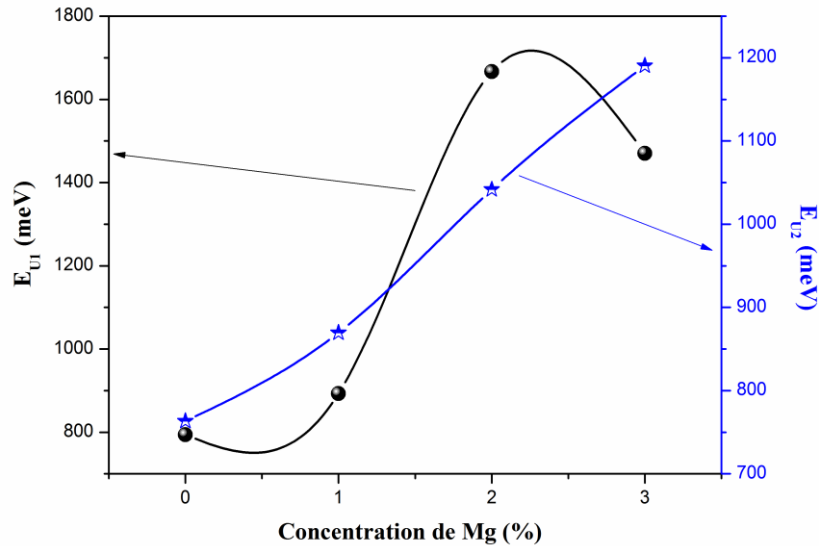


Figure III.9 : Valeurs des deux energie d'urbach (E_{U1} et E_{U2}) des couches minces à base de Co_3O_4 non dopé et dopés magnésium.

Les valeurs des énergies d'Urbach (E_{U1} et E_{U2}) augmentent pour les films de Co_3O_4 en fonction de l'augmentation de la concentration en magnésium, passant d'une valeur minimale (794 meV à 763 meV) pour les films de l'oxyde de cobalt non dopé à une valeur élevée (1667 meV à 1042 meV) pour le films dopé à 2% de Mg. Ce comportement est probablement dû au fait que les atomes de Mg n'ont pas le temps de se réorganiser et d'occuper des sites stables et favorables, ce qui entraîne l'apparition d'une grande densité de défauts de structure caractérisés par une forte énergie d'Urbach dans le réseau de films. En revanche, le film dopé à 3% de Mg présente une faible valeur de désordre ($E_{U1} = 1471$ meV) par rapport aux autres échantillons élaborés.

c- Détermination de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction (n) est très important dans la détermination des propriétés optiques des semi-conducteurs, la connaissance de ce dernier est essentiel dans la conception des hétérostructures de lasers, des dispositifs opto-électroniques, ainsi que dans des

applications de piles solaires. A partir des spectres de transmission obtenue pour les couches Co₃O₄ pur et dopés en Mg (1%, 2% et 3%), on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [13] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{Eg + B}\right)^2} \dots\dots\dots (III.4)$$

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13.6 eV et 3.4 eV, respectivement. La variation de l'indice de réfraction (n) de film est présentée dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de nos films.

Echantillon	Eg2, (eV)	Indice de réfraction
100% Co ₃ O ₄	1.88	2.763
Co ₃ O ₄ :1%Mg	1.93	2.740
Co ₃ O ₄ :2%Mg	1.95	2.731
Co ₃ O ₄ :3%Mg	1.97	2.722

D'après le tableau III.3 on remarque une diminution de l'indice de réfraction en fonction de dopages en Mg par rapport au film Co₃O₄ non dopé. L'indice de réfraction est fortement lié à la bande d'énergie interdite (Eg) et l'évolution de n est inversement proportionnelle au gap optique. Donc, on peut conclure que la couche qui présente la plus petite bande interdite a une plus grande valeur de l'indice de réfraction.

d- Détermination de la porosité

La porosité est la propriété d'un matériau avec des pores de petite taille ou des cavités pouvant contenir des fluides (liquides ou gaz). La porosité volumique p (%) du film est estimée à partir de l'indice de réfraction en utilisant la relation de Lorentz Lorentz [13]:

$$p(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} * \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2}\right) * 100 \dots\dots\dots (III.5)$$

Où N = 2.

Tableau III.4 : Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.

Echantillon	Indice de réfraction	Porosité
100% Co ₃ O ₄	2.763	37.721
Co ₃ O ₄ :1%Mg	2.740	36.892
Co ₃ O ₄ :2%Mg	2.731	36.564
Co ₃ O ₄ :3%Mg	2.722	36.233

D'après le tableau III.4 on remarque une diminution de la porosité entre 37.721% et 36.233% pour nos films, est due probablement à la décroissance de l'indice de réfraction.

III.5. Caractérisation électriques

Des mesures par effet Hall en mode Van Der Pauw ont été réalisées sur des films de Co₃O₄ en fonction des concentrations en magnésium variant de 1% à 3% avec un pas de 1 sur des substrats en verre ordinaire.

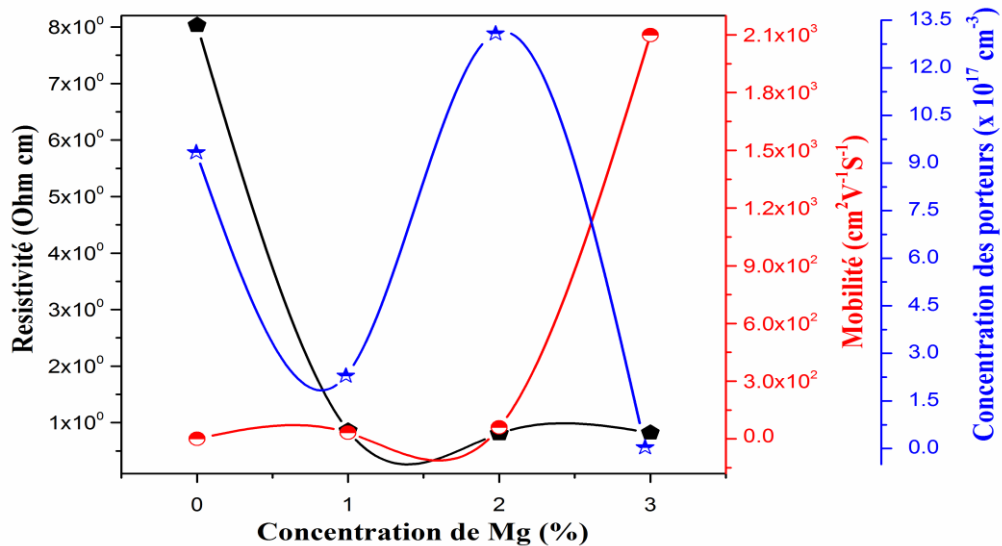


Figure III.10 : Evolution de la résistivité (ρ), de la mobilité des porteurs de charge (μ) et de la concentration en porteurs de charge (n) des films Co₃O₄ en fonction de dopage en Mg.

La figure III.10 montre la variation des propriétés électriques obtenues de films dopés et non dopé. Tous les films présentaient une conductivité de type p. Les défauts natifs tels que les lacunes de cobalt et l'oxygène interstitiel, sont les principales raisons de la conductivité de type p dans les films minces de Co_3O_4 [1]. Le dopage au 3%Mg a entraîné une amélioration considérable de la conductivité électrique du film de Co_3O_4 et la couche mince de Co_3O_4 :2%Mg montre la conductivité et la concentration en porteurs maximales. Le même comportement a été observé par Darenfad et al. [14] en étudiant les films de Co_3O_4 non dopé et dopés nickel élaborés par spray pyrolyse. L'augmentation de la conductivité et de la concentration en porteurs peut être associée aux défauts introduits dans les films après dopage, notamment les interstitiels en oxygène [14]. Darenfad et al. [5] ont également observé un résultat similaire lors de leur étude de films de Co_3O_4 déposés par spray pyrolyse, en faisant varier le temps de dépôt. Cette observation est probablement due à une augmentation de la teneur en oxygène adsorbé près de la surface du film. De plus, dans des conditions ambiantes, les films de Co_3O_4 adsorbent l'oxygène de l'air, entraînant la création d'états de surface riches en oxygène. Ces états de surface facilitent l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, conduisant ainsi à la génération de trous supplémentaires au sein des cristallites Co_3O_4 de type p. Par ailleurs, l'augmentation de la résistivité électrique observée dans la gamme de dopage de 2%Mg à 3%Mg peut s'expliquer par deux phénomènes distincts. Premièrement, il pourrait y avoir une réduction de la densité des porteurs de charge (trous) responsables de la conduction électrique, comme le montre la figure III.10. Cette réduction pourrait provenir d'interactions entre les impuretés dopantes et la structure cristalline du Co_3O_4 , ou d'effets de compensation qui réduisent le nombre de porteurs disponibles pour la conduction. Deuxièmement, l'augmentation de la résistivité électrique est également liée à une diminution de la densité d'oxygène adsorbée à la surface du Co_3O_4 :Mg. En revanche, la mobilité des films a connu une tendance inverse par rapport à l'augmentation de la conductivité électrique. La mobilité des films a diminué, en raison de la taille plus petite des cristallites. Cette résultat est en bon accord avec les données trouvées dans l'analyse structurale (Tableau III.1).

III.6. Conclusion

Des films de Co_3O_4 pur et dopés au magnésium (1%, 2% et 3%) ont été déposés sur un substrat de verre ordinaire par la méthode de spray pyrolyse. La cristallinité du matériau du

film diminue avec l'ajoute de magnésium. Les films élaborés présentait un plan d'orientation préféré (311). Le magnésium a été incorporé avec succès dans le réseau Co_3O_4 et le dopage au magnésium a n'a amélioré pas la cristallinité. Les résultats UV-VIS ont montré que les performances d'absorptions du film Co_3O_4 étaient meilleures pour le dopage à 3%Mg. La transmission a été augmentée de 47.79 % après dopage au 3%Mg pour $\lambda = 900$ nm. La caractérisation électrique montre que le dopage en magnésium améliore la conductivité électrique par la diminution de la résistivité de 8.031 $\Omega\cdot\text{cm}$ pour le film de Co_3O_4 non dopé jusqu'à 0.8217 $\Omega\cdot\text{cm}$ pour le film $\text{Co}_3\text{O}_4:3\%\text{Mg}$ avec une faible valeur obtenu de 0.807 $\Omega\cdot\text{cm}$ pour le film $\text{Co}_3\text{O}_4:2\%\text{Mg}$.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Nadir Bouarissa, Fatima Zohra Satour, Ameer Zegadi, Kamel Mirouh, “Improvement in optoelectronics and photovoltaic properties of p-Co₃O₄/n-ZnO hetero-junction : effect of deposition time of sprayed Co₃O₄ thin films”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35 (2024) 162.
- [2] Mohd. Shkir, Aslam Khan, Mohd Imran, M. Ajmal Khan, Rayees Ahmad Zargar, Thamraa Alshahrani, K. Deva Arun Kumar, P. Mohanraj, Kamlesh V. Chandekar, S. AlFaify, Spray pyrolysis developed Nd doped Co₃O₄ nanostructured thin films and their structural, and opto-nonlinear properties for optoelectronics applications, *Optics and Laser Technology* 150 (2022) 107959.
- [3] Yishuai Zhang, Changfei Huang , Jinghao Lu , Haijie Cao , Chuanhui Zhang, Xiu Song Zhao, “Ni-modified Co₃O₄ with competing electrochemical performance to noble metal catalysts in both oxygen reduction and oxygen evolution reactions”, *Applied Surface Science* 651 (2024) 159241.
- [4] Yuan He, Xinjie Tao, Zongmin Li, Ge Gao, Jiale Zhuang, Liwen He, Yuechan Li, Yi Wang, Dongya Sun, An Xie, “The Mg-Co₃O₄ coating on indium tin oxide film with improved electrochromic and energy storage properties by sol-gel spin coating”, *Ceramics International* 49 (2023) 32237–32245.
- [5] Warda Daranféd, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Experimental study in the effect of precursors in Co₃O₄ thin films used as solar absorbers”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux* 44:02 (2020) 121 – 126.
- [6] R. Venkatesh, C. Ravi Dhas, R. Sivakumar, T. Dhandayuthapani, P. Sudhagar, C. Sanjeeviraja, A. Moses Ezhil Raj, “Analysis of optical dispersion parameters and electrochromic properties of manganese-doped Co₃O₄ dendrite structured thin films”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 122 (2018) 118–129.
- [7] A. Lakehal, B. Bedhiaf, A. Bouaza, B. Hadj, A. Ammari, C. Dalache, “Structural, optical and electrical properties of Ni-doped Co₃O₄ prepared via Sol-Gel technique”, *Materials Research* 21 (3) (2018).

- [8] S. Fareed, R. Medwal, J.V. Vas, I.A. Khan, R.S. Rawat, M.A. Rafiq, “Tailoring oxygen sensing characteristics of Co_3O_4 nanostructures through Gd doping”, *Ceramics International* 46 (7) (2020) 9498–9506.
- [9] Adithya Prakash, Vikash Mishra, M. G. Mahesha, “Development of enduring interstitial defects in Mg doped CuO thin films”, *RSC Advances* 14 (2024) 10004.
- [10] Sharad L. Jadhav, Amar L. Jadhav, Pradip B. Sarawade, Bhalchandra K. Mandlekar, Anamika V. Kadam, “Mo-doped porous Co_3O_4 nanoflakes as an electrode with the enhanced capacitive contribution for asymmetric supercapacitor application”, *Journal of Energy Storage* 82 (2024) 110540.
- [11] S.L. Jadhav, A.L. Jadhav, B.K. Mandlekar, P.B. Sarawade, A.V. Kadam, “Influence of deposition current and different electrolytes on charge storage performance of Co_3O_4 electrode material”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 180 (2023) 111422.
- [12] R. Vijaya Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, “Sonochemical synthesis of amorphous Cu and nanocrystalline Cu_2O embedded in a polyaniline matrix”, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2000) 2301
- [13] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Effect of Co-doping on Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of p-type CuO Films”, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15:06 (2023) 06009.
- [14] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Influence of divalent metals (Ni, Cu and Mg) on the physical properties of spinel Co_3O_4 thin films”, *National Seminar of Physics, Chemistry and Their Applications (NSPCA'23)*, 6th – 7th March 2023, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University of Bordj Bou Arreridj, Algeria.

Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films minces de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) élaborés par spray pyrolyse afin d'étudier l'effet du dopage en magnésium (Mg) pour différents concentration de 1%, 2% et 3% sur les propriétés structurales, optiques et électriques de nos films.

Les résultats essentiels obtenus à partir de cette étude pour nos films élaborés et caractérisés par différentes techniques sont :

- ✚ Les résultats de l'analyse par DRX a confirmé que les couches minces de Co_3O_4 non dopé et dopés Mg sont polycristallins avec une structure spinelle cubique d'une orientation préférentielle (311). Aucun pic significatif associé au magnésium n'a été observé, ce qui suggère que les atomes de Mg ont été incorporés avec succès dans le réseau spinelle Co_3O_4 . Un déplacement du pic (311) vers des angles plus faibles des films dopés par rapport le film non dopé est dû à la distorsion du réseau après incorporation de Mg dans le spinelle Co_3O_4 . Une diminution de la taille des cristallites avec une augmentation de la déformation (distorsion) des films de l'oxyde de cobalt en fonction de l'ajoute de magnésium.
- ✚ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible montre une décroissance de la transmittance des films de Co_3O_4 en fonction de %Mg de 47.79% jusqu'à 38.76% pour une longueur d'onde égale à 900 nm avec une faible valeur obtenu pour la couche Co_3O_4 :3%Mg. Deux bandes interdites optiques (E_{g1} et E_{g2}) d'environ (1.36 eV – 1.88 eV), (1.23 eV – 1.93 eV), (1.16 eV – 1.95 eV) et (1.17 eV – 1.97 eV) en fonction de dopage en Mg de 1%, 2% et 3%, respectivement. Les valeurs de l'indice de réfraction et la porosité sont fortement liée au gap optique.
- ✚ L'analyse électrique montre une amélioration de la conductivité électrique par la diminution de la résistivité électrique après dopage au Mg avec une faible valeur obtenu dans ce travail pour le film Co_3O_4 :2%Mg égale à 0.807 Ω .cm.

Après les résultats trouvés dans cette étude on peut conclure que la condition optimale est obtenue pour le film de Co_3O_4 dopé 3%Mg, qui peut être utilisé comme couche absorbante dans les cellules solaires en couche mince.

Comme perspective, pour améliorer certains de ces caractéristiques de nos films élaborés on peut étudier l'effet des conditions d'élaboration (la source de précurseur, la molarité, le taux de dopage, le temps du dépôt, la technique de dépôt,).

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la concentration de dopage en magnésium (Mg) entre 1% et 3% avec un pas de 1 sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) élaborés par spray pyrolyse. Les résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées (DRX, UV-Visible et l'effet Hall) montre que nos films sont polycristallins avec une structure spinelle cubique d'une orientation préférentielle (311). Une amélioration de l'absorption par la diminution de la transmittance pour les films dopés 1%Mg, 2%Mg et 3%Mg avec une faible valeur de la transmission obtenu dans ce travail pour le film $\text{Co}_3\text{O}_4:3\%\text{Mg}$ de l'ordre 38.76%. Deux bandes interdites optiques (E_{g1} et E_{g2}) d'environ (1.36 eV – 1.88 eV), (1.23 eV – 1.93 eV), (1.16 eV – 1.95 eV) et (1.17 eV – 1.97 eV) en fonction de dopage en Mg de 1%, 2% et 3%, respectivement. L'analyse électrique montre une amélioration de la conductivité par la diminution de la résistivité électrique en fonction de l'ajoute de magnésium avec une faible valeur obtenu dans cette étude égale à 0.807 $\Omega\cdot\text{cm}$ pour le film $\text{Co}_3\text{O}_4:2\%\text{Mg}$.

Mots clés : Couche mince, Co_3O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Mg}$, Spray pyrolyse, DRX, Transmittance, Effet hall.

Summary:

In this work, we studied the effect of magnesium (Mg) doping concentration between 1% and 3% with a step of 1% on the structural, optical and electrical properties of cobalt oxide (Co_3O_4) thin films prepared by spray pyrolysis. The results obtained during the different characterizations carried out (XRD, UV-Visible and Hall effect) show that our films are polycrystalline with a cubic spinel structure of a preferred (311) orientation. An improvement in absorption by decreasing the transmittance for the 1%Mg, 2%Mg and 3%Mg doped films with a low transmission value obtained in this work for the $\text{Co}_3\text{O}_4:3\%\text{Mg}$ film of the order of 38.76%. Two optical band gaps (E_{g1} and E_{g2}) of about (1.36 eV - 1.88 eV), (1.23 eV - 1.93 eV), (1.16 eV - 1.95 eV) and (1.17 eV - 1.97 eV) depending on Mg doping of 1%, 2% and 3%, respectively. Electrical analysis shows an improvement in conductivity by decreasing the electrical resistivity as a function of magnesium addition with a low value obtained in this study equal to 0.807 $\Omega\cdot\text{cm}$ for the $\text{Co}_3\text{O}_4:2\%\text{Mg}$ film.

Keywords: Thin film, Co_3O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Mg}$, Spray pyrolysis, XRD, Transmittance, Hall effect.

الملخص :

في هذا العمل، قمنا بدراسة تأثير تركيز الشوائب المغنيسيوم (Mg) بين 1% و 3% بزيادة 1% على الخصائص الهيكلية والبصرية والكهربائية لأفلام أكسيد الكوبالت (Co_3O_4) الرقيقة التي تم تحضيرها بواسطة تقنية الرش الحراري. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها خلال التوصيفات المختلفة (DRX، UV-Visible، وتأثير هال) أن أفلامنا تكونت من حبيبات متعددة البلورات بنية دورانية مفضلة من نوع spinelle cubic بتوجيه (311). حدث تحسن في الامتصاصية من خلال تقليل النفاذية للأفلام المشوبة بنسب 1%Mg، 2%Mg، و 3%Mg مع قيمة منخفضة للنقل المحصل عليه في هذا العمل لفيلم $Co_3O_4:3%Mg$ بنسبة تقدر بحوالي 38.76%. ظهرت فجوتان باند ضوئيتان (Eg_1 و Eg_2) بحوالي (1.36 إلى 1.88 إلكترون فولت)، (1.23 إلى 1.93 إلكترون فولت)، (1.16 إلى 1.95 إلكترون فولت) و (1.17 إلى 1.97 إلكترون فولت) بناءً على تركيز الشوائب المغنيسيوم بنسب 1%، 2% و 3% على التوالي. أظهر التحليل الكهربائي تحسناً في التوصيلية من خلال تقليل المقاومة الكهربائية بزيادة محتوى المغنيسيوم مع قيمة منخفضة تم الحصول عليها في هذه الدراسة وتقدر بـ 0.807 أوم. سم لفيلم $Co_3O_4:2%Mg$.

الكلمات الرئيسية: طبقة رقيقة، Co_3O_4 ، Co_3O_4/Mg ، رش حراري، DRX، نفاذية، تأثير هال