

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 :**

OUCIF Sami  
ARIOUA Mostaf Elbachir  
MELAINI Khadija Hanane

**Thème**

**Étude l'influence de dopage par  
fluor sur les propriétés physiques de  
couches minces absorbantes de  
 $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour l'application catalyseur**

**Soutenu devant le jury composé de:**

Mr. Mostefa TABBAKH	Université de M'sila	Président
Mr. Noubel GUERMAT	Université de M'sila	Encadreur
Mr. Faycal SAADAKHELKHAL	Université de M'sila	Examineur

**Année Universitaire : 2023 /2024**

## **Résumé :**

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet des concentrations de dopage en fluor (F), allant de 1% à 3 % par incréments de 1%, sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces d'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) déposés par spray pyrolyse. Les résultats de diverses caractérisations, notamment la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie UV-Visible et les mesures à effet Hall, indiquent que les films sont polycristallins avec une structure spinelle cubique, montrant une orientation préférentielle le long du plan (311). Une augmentation de la concentration en fluor a entraîné une meilleure absorption et une diminution de la transmission des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , la valeur de transmission la plus faible étant de 27.07 % observée pour le film de  $\text{Co}_3\text{O}_4:1\%F$ . Deux bandes interdites optiques significatives,  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ , ont été identifiées pour tous les films fabriqués, avec des valeurs minimums de  $E_{g1}$  étant de 1.35 eV et  $E_{g2}$  étant de 1.86 eV pour film  $\text{Co}_3\text{O}_4:1\%F$ . De plus, l'analyse électrique a démontré une conductivité améliorée, comme en témoigne une réduction de la résistivité électrique à 3.225  $\Omega\cdot\text{cm}$  à un niveau de dopage au fluor de 1 %.

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

**Abstract:**

In this study, we investigated the effect of fluorine (F) doping concentrations ranging from 1% to 3% in 1% increments on the structural, optical, and electrical properties of cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) thin films deposited by spray pyrolysis. Results from various characterizations, including X-ray diffraction (XRD), UV-Visible spectroscopy, and Hall effect measurements, indicate that the films are polycrystalline with a cubic spinel structure, showing preferential orientation along the (311) plane. Increasing fluorine concentration resulted in enhanced absorption and decreased transmission of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films, with the lowest transmission value of 27.07% observed for the  $\text{Co}_3\text{O}_4$ :1%F film. Two significant optical band gaps,  $E_{g1}$  and  $E_{g2}$ , were identified for all fabricated films, with minimum values of  $E_{g1}$  at 1.35 eV and  $E_{g2}$  at 1.86 eV for the  $\text{Co}_3\text{O}_4$ :1%F film. Additionally, electrical analysis demonstrated improved conductivity, as evidenced by a reduction in electrical resistivity to 3.225  $\Omega\cdot\text{cm}$  at a 1% fluorine doping level.

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

## ملخص

في هذه الدراسة قمنا بدراسة تأثير تراكيز تطعيم الفلور (F) التي تتراوح من 1% إلى 3% بزيادات 1%، على الخواص التركيبية والضوئية والكهربائية لأغشية أكسيد الكوبالت الرقيقة ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) المرسبة بواسطة الانحلال الحراري بالرش، تشير نتائج الخصائص المختلفة، بما في ذلك حيود الأشعة السينية (XRD)، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية، وقياسات تأثير هول، إلى أن الأفلام متعددة البلورات ذات بنية إسبينيل مكعبة، مما يظهر اتجاهًا تفضيليًا على طول المستوى (311). أدت الزيادة في تركيز الفلور إلى امتصاص أفضل وانخفاض نفاذية أفلام  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ، مع ملاحظة أن أقل قيمة نفاذية هي 27.07% لفيلم  $\text{Co}_3\text{O}_4:1\%F$ ، وتم تحديد فجوتين كبيرتين في النطاق البصري،  $Eg_1$  و  $Eg_2$ ، لجميع الأفلام ملفقة، مع الحد الأدنى من قيم  $Eg_1$  التي تبلغ 1.35 فولت و  $Eg_2$  هي 1.86 فولت لفيلم  $\text{Co}_3\text{O}_4:1\% F$  بالإضافة إلى ذلك، أظهر التحليل الكهربائي تحسنًا في الموصلية، كما يتضح من انخفاض المقاومة الكهربائية إلى  $3225 \Omega \cdot \text{cm}$  عند تعاطي المنشطات بالفلور. مستوى 1% .

**الكلمات الرئيسية:** فيلم رقيق،  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Co}_3\text{O}_4/F$ ، بخاخ النحلال الحراري، DRX، الإرسال، تأثير هول .

# Remerciement

**Nos remerciements vont avant tout à Dieu Tout-Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'Il nous a données pour mener à bien cet humble travail et nous a fait nous entourer de personnes merveilleuses que nous voudrions remercier.**

**Nous remercions:**

**Notre directeur du mémoire de Master le Professeur Noubel GUERMAT pour son encadrement irréprochable, son soutien moral, sa rigueur dans le travail, ses multiples conseils et son orientation. Sans sa perspicacité et son soutien, ce travail aurait été impossible à faire.**

**Les membres du jury Mr. Mostefa TABBAKH, Maitre de Conference classe B, et Mr. Faycal SAADAKHELKHAL, Maitre-Assistant classe A, de l'Université de M'sila.**

**Notre dernière pensée va à nos enseignants qui ont contribué à notre formation, lors du cursus de premier cycle je crois que nous avons eu l'opportunité d'apprendre aux côtés de grands hommes qui n'ont pas hésité à offrir leur savoir.**

# 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  
A yant 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 des Tableaux

**Tableau II.1 :** Les conditions du dépôt expérimental.

**Tableau III.1 :** Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de taux de dopage fluor (1%, 2% et 3%).

**Tableau III.2 :** Valeurs maximum de la transmission pour  $\lambda = 900$  nm des couches minces à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor.

**Tableau III.3 :** Valeurs du gap optique des couches minces à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor.

**Tableau III.4 :** Valeurs des énergies d'Urbach des couches minces à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor.

**Tableau III.5 :** Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de nos films.

**Tableau III.6 :** Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.

**Tableau III.7 :** Les valeurs de la résistivité électrique de nos films.

# Liste des Figures

## CHAPITRE I :

**Figure I.1 :** Maille (à gauche) et cellule primitive (à droite) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [2].

**Figure I.2 :** Représentation schématique de la structure de bande énergétique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [8].

**Figure I.3 :** Absorbance de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sous forme de couche, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au prochein fra-rouge [12].

**Figure I.4 :** Les 5 étapes d'une réaction catalytique [43].

**Figure II.5 :** Schéma d'une couche mince déposé sur un substrat.

**Figure II.6 :** Schéma de la nucléation des couches minces [29].

**Figure I.7 :** Schéma qui représente la coalescence [29].

**Figure I.8 :** La croissance des couches minces [29].

**Figure I.9 :** Classification des procédés de dépôt de couches minces [33].

**Figure I.10 :** Image de dépôt par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition).

**Figure I.11 :** (a) Méthodes d'évaporation, et (b) Bâti de dépôt par évaporation thermique [35].

**Figure I.12 :** Image d'épitaxie par jets moléculaires (MBE).

**Figure I.13 :** Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique [36].

**Figure I.14 :** Image de la méthode de dépôt en phase vapeur chimique (CVD).

**Figure I.15 :** Image de la méthode spray pyrolyse [37].

## CHAPITRE II :

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

**Figure II.2:** Image de fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ).

**Figure II.3 :** Procédure expérimentale utilisée pour élaborer nos échantillons via la technique chimique de spray pyrolyse

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

**Figure II.5 :** Goniomètre de la marque Bruker-AXS [2].

**Figure II.6 :** Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano [2].

**Figure II.7 :** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X [1].

**Figure II.8 :** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

**Figure II.9 :** Spectres de transmission optique des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ :1%F

**Figure II.10 :** 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor.

**Figure II.11 :** Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [1].

**Figure II.12 :** Détermination de l'énergie d'urbach (désordre) fonction de l'énergie du photon de nos films.

**Figure II.13:** Méthode des quatre pointes [4].

### **GHAPITRE III :**

**Figure III.1 :** Spectres de diffraction DRX de non films.

**Figure III.2 :** Variation de la taille des cristallites (D) et la déformation en fonction de nos échantillons.

**Figure III.3 :** Spectres de transmission optique des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor pour différents concentration 1%, 2% et 3%.

**Figure III.4 :** Zoom des spectres de transmission optique des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor pour différents concentration 1%, 2% et 3%.

**Figure III.3 :** 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor.

**Figure III.4 :** Valeurs des deux gaps optiques ( $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ ) des couches minces à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor.

**Figure III.5 :** Détermination de l'énergie d'urbach (désordre) fonction de l'énergie du photon de nos films.

**Figure III.6 :** Valeurs des deux énergies d'urbach ( $E_{U1}$  et  $E_{U2}$ ) des couches minces à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor.

# Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Résumé

Liste des tableaux

Liste des figures

Sommaire

Introduction Générale

1

## Chapitre I

### Généralités sur les oxydes métalliques

I.1. Introduction	6
I.2. L'oxyde métallique	6
I.3. Généralités sur les oxydes de cobalt	6
I.3.a. Définition	6
I.3.b. Oxyde de cobalt de type $\text{Co}_3\text{O}_4$	7
1. Structure cristalline	7
2. Propriétés électriques	7
3. Propriétés optoélectroniques	8
I.4. Applications de $\text{Co}_3\text{O}_4$	9
I.5. Catalyseur	10
I.5.1. Définition	10
I.5.2. Les types de catalyse	11
I.5.2.a. La catalyse homogène	11
I.5.2.b. La catalyse hétérogène	11
I.5.3. Les applications des catalyseurs	12
I.6. Couches minces	13
I.6.1. Définition	13
I.6.2. Mécanismes de formation et la croissance des couches minces	14

I.6.2.a. Nucléation	14
I.6.2.b. Coalescence	15
I.6.2.c. Croissance	15
I.7. Techniques de dépôt	16
a. Dépôt par ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition)	16
b. Evaporation thermique	17
c. Epitaxie par jets moléculaires (MBE)	18
d. Dépôt par pulvérisation cathodique	18
I.7.1.b. Les méthodes chimiques	19
a. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)	19
b. Dépôt par spray	20
I.8. Conclusion	21
Références du chapitre I	22

## Chapitre II

### Méthodes expérimentales

II.1. Introduction	26
II.2. Méthode de spray pyrolyse	26
II.2.1. Préparation des solutions	26
II.2.2. Préparation des échantillons	28
II.2.3. Technique de spray pyrolyse	29
II.2.3.a. Principe général du procédé Spray	32
II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces	32
II.3. Les méthodes de caractérisation	34
II.3.1. Caractérisation structurale	34
II.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)	34
II.3.2. Caractérisation optique	36
II.3.2.1. Spectroscopie UV-Visible	36
II.3.2.2. Les spectres de transmittance	37
II.3.3. Caractérisation électrique	41

II.4. Conclusion	43
Références bibliographiques du chapitre II	44

## Chapitre III

### Résultats et discussion

III.1. Introduction	46
III.2. Variation de l'épaisseur	46
III.3. Caractérisation structurelle	47
a- La taille des cristallites de nos films	48
III.4. Caractérisation optique	50
a- Détermination d'énergie du gap optique ( $E_g$ )	52
b- Energie d'Urbach ( $E_U$ , désordre)	54
c- Détermination de l'indice de réfraction	56
III.5. Caractérisation électriques	57
III.6. Conclusion	58
Références bibliographiques du chapitre III	60
Conclusion générale	62

# **Introduction générale**

### Introduction générale

Au cours du siècle dernier, l'humanité a fortement dépendu des combustibles fossiles comme principale source d'énergie. Cependant, leur disponibilité limitée, leur manque de renouvelabilité et les problèmes environnementaux et sanitaires importants découlant de leur utilisation généralisée ont suscité de sérieuses appréhensions [1]. D'innombrables études se sont concentrées sur les sources d'énergie renouvelables telles que l'énergie solaire dans le but de supplanter les combustibles fossiles par des alternatives écologiques et durables. Cette ressource renouvelable est abondante et accessible de manière récurrente pendant des périodes spécifiques chaque année. Pour améliorer l'efficacité de la transformation de l'énergie solaire, nous devons utiliser un matériau semi-conducteur stable avec une bande interdite comprise entre 1.8 et 2.5 eV, ce qui est optimal pour absorber la lumière visible [2]. Les nanomatériaux d'oxyde métallique (OM) sont des semi-conducteurs cruciaux et efficaces pour ce processus en raison de leurs caractéristiques distinctes, telles que la stabilité chimique, de nature non toxique et une grande surface spécifique [2]. Au fil des années, de nombreux scientifiques ont mené des études sur différents types de semi-conducteurs à oxyde métallique comme le ZnO [3], le WO<sub>3</sub>, le CuO [4], le TiO<sub>2</sub>, le MgO, le NiO, le ZnS et le CdS pour améliorer l'efficacité des dispositifs électroniques, ainsi qu'augmentent les taux d'absorption de la lumière solaire et garantissent leur praticité pour les applications industrielles. Parmi les nombreux OM, l'oxyde de cobalt (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) est un semi-conducteur de type p possédant deux bandes interdites qui sont  $E_{g1} = 1.48$  et  $E_{g2} = 2.24$  eV [5]. L'oxyde de cobalt a suscité une attention considérable ces dernières années en raison de ses caractéristiques multifonctionnelles [6].

Il a été utilisé principalement pour les biocapteurs, la détection de gaz, les supercondensateurs, les batteries lithium-ion et les cellules solaire en couche mince [7]. Deux stratégies ont été utilisées pour améliorer les propriétés de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La première méthode est le dopage aux métaux, tel que le dopage au fer, le dopage au manganèse, le dopage au chrome, le dopage au cérium, le dopage au tungstène et ainsi de suite. L'autre est le dopage non métallique comme le carbone, le soufre, l'azote et le fluor. Dans ce travail, on utilise le fluor (F) comme dopant avec l'oxyde de cobalt à cause de la présence de F<sup>-</sup> dans le cristal joue un rôle clé dans la réduction du taux de nucléation et l'activation du substrat, ce qui conduit à une forte adhésion mécanique entre la nano-architecture et le substrat [8]. Par conséquent, un certain nombre de techniques telles que les micro-ondes,

## Introduction générale

---

le sol-gel, l'hydrothermie, etc. ont été utilisées pour élaborer des nanostructures de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Parmi ses techniques, le spray pyrolyse est utilisé dans ce travail et plusieurs chercheurs pour déposer des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé comme couche absorbante pour l'application photovoltaïque [9]. Par exemple Daranféd et al. [10] ont rapporté la déposition par spray pyrolyse sur du substrat en verre ordinaire chauffé à 400 °C et étudié l'impact de la concentration du précurseur pour l'application opto-électrique, etc. ces rapports montrent l'avantage de la méthode spray pyrolyse pour élaborer des films de bonne qualité.

Dans cette étude, nous avons déposé des couches minces de l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) sur substrat en verre ordinaire par la technique spray pyrolyse et étudié l'influence de l'ajoute des concentrations en fluor (F) variées entre 1% et 3% avec un pas de 1 sur les propriétés structurales, optiques et électriques. L'objectif principal de cette étude est de fournir des informations sur l'effet du dopage au fluor sur les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et explorer également son adéquation aux applications photovoltaïques.

Le mémoire présenté dans le cadre de cette étude se composer, 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 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés fluor (F) 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] A. Karthikeyan, R. Mariappan, “Enhancing pseudo-capacitive behavior in Mn-doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructures for supercapacitor applications”, *Journal of Alloys and Compounds* 968 (2023) 172094.
- [2] Younes Nezzari, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Nadir Bouarissa, Rayene Merah, “Hydrophobic nickel doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sprayed thin films as solar absorber”, *Optical and Quantum Electronics* 56 (2024) 951.
- [3] Noubel Guermat, Warda Darenfad, 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.
- [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] 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructured thin films and their structural, and opto-nonlinear properties for optoelectronics applications”, *Optics and Laser Technology* 150 (2022) 107959.
- [6] Jing-Yi Xie, Ruo-Yao Fan, Jia-Yu Fu, Yi-Nuo Zhen, Meng-Xuan Li, Hai-Jun Liu, Yu Ma, Fu-Li Wang, Yong-Ming Chai, Bin Dong, “Double doping of V and F on  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoneedles as efficient electrocatalyst for oxygen evolution”, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 19962-19970.
- [7] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Nadir Bouarissa, Fatima Zohra Satour, Ameer Zegadi, Kamel Mirouh, “Improvement in optoelectronics and photovoltaic properties of p- $\text{Co}_3\text{O}_4$ /n-ZnO hetero-junction: effect of deposition time of sprayed  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35 (2024) 162.
- [8] Hongchao Ma, Xiaoqin Wang, Yinghuan Fu, Yanan Zhang, Chun Ma, Xiaoli Dong, Zhihui Yu, “Study on the fabrication and photoelectrochemical performance of the F-doped Ti/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  electrodes with n-type semiconductor characteristics, *Journal of Solid-State Electrochemistry* 23 (2019)1767–1777.

## **Introduction générale**

---

[9] Younes Nezzari, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Nadir Bouarissa, Rayene Merah, “Hydrophobic nickel doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sprayed thin films as solar absorber”, *Optical and Quantum Electronics* 56 (2024) 951.

[10] Warda Daranféd, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Experimental study in the effect of precursors in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films used as solar absorbers”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux* 44:02 (2020) 121 – 126.

# **Chapitre I**

## Généralités sur les oxydes métalliques

## Chapitre I : Généralités sur les oxydes métalliques

### I.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre une revue de la littérature sur les oxydes métalliques, en mettant l'accent sur l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), qui est l'objectif de notre étude. Ensuite, nous décrivons les divers procédés de dépôt physique et chimique utilisés pour élaborer des films d'oxydes métalliques. Nous concluons ce chapitre par une description de plusieurs applications, en particulier celles des photo-catalyseurs à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### I.2. L'oxyde métallique

L'oxyde métallique (OM) est un composé chimique formé par l'oxydation d'un métal en présence d'oxygène. Ce processus, qu'il soit naturel ou induit par l'homme, entraîne la formation d'une liaison entre les atomes du métal et les atomes d'oxygène. Les oxydes métalliques sont omniprésents dans notre environnement, apparaissant sous forme naturelle, comme la rouille sur le fer, ou comme des composés synthétiques utilisés dans une multitude d'applications industrielles et technologiques.

Les oxydes métalliques jouent un rôle crucial dans de nombreux domaines, tels que l'industrie des matériaux, l'électronique, la chimie, la catalyse, et même la médecine. Par exemple, ils sont largement utilisés dans la fabrication de céramiques, de pigments, de revêtements de surface, et de catalyseurs pour les réactions chimiques. En outre, ils trouvent des applications dans les dispositifs électroniques tels que les semi-conducteurs. Grâce à leur diversité et à leurs propriétés uniques, les oxydes métalliques continuent de susciter un intérêt considérable dans la recherche scientifique et technologique, visant à développer de nouvelles applications et à améliorer les performances des matériaux existants.

Parmi les nombreux oxydes métalliques tels que l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), l'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ) et l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ), notre étude se concentre spécifiquement sur l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

### I.3. Généralités sur les oxydes de cobalt

#### I.3.a. Définition

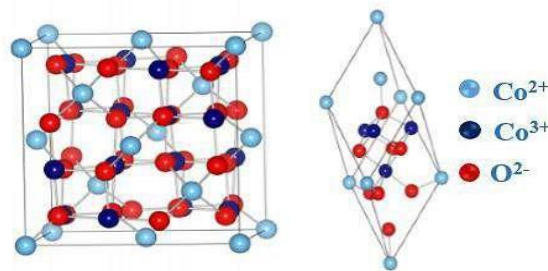
Le cobalt, l'un des oxydes de métaux de transition les plus polyvalents, se présente sous trois formes cristallines de type p : l'oxyde de cobalt  $\text{CoO}$ , l'oxyde de cobaltique  $\text{Co}_2\text{O}_3$  et l'oxyde de cobaltite  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La stabilité chimique du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est utilisée dans la plupart des études de recherche. Trois formes d'oxyde de Co peuvent être présentes :  $\text{CoO}$  (II),  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (II) et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (II),

III) [1]. Parmi les diverses structures de composés, notre étude se concentre sur l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Ce composé particulier possède des propriétés uniques qui le rendent particulièrement intéressant pour une multitude d'applications, notamment en tant que photocatalyseur.

### I.3.b. Oxyde de cobalt de type $\text{Co}_3\text{O}_4$

#### 1. Structure cristalline

L'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Tri cobalt tetraoxide), qui cristallise dans la structure spinelle cubique avec un paramètre de maille égal à 8,080 Å et un groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Malgré la stœchiométrie simple de  $\text{Co} : \text{O} = 3 : 4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , cette structure spinelle est beaucoup plus compliquée que le  $\text{CoO}$ . Contrairement à  $\text{CoO}$ , cette structure  $\text{Co}_3\text{O}_4$  possède deux sortes d'ions :  $\text{Co}^{2+}$  (II) en forme tétraédrique et  $\text{Co}^{3+}$  (III) en forme octaédrique. Ces deux ions existent en rapport 1:2 ( $\text{Co}^{2+} \text{Co}_2^{3+} \text{O}_4^{2-}$ ). Ainsi la distance interatomique  $\text{CoO}$  est de 1,929 Å et 1,916 Å dans les états tétraédriques et octaédriques respectivement, alors qu'il est de 2,130 Å dans  $\text{CoO}$ . Dans une cellule  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , il y a 32  $\text{O}^{2-}$ , 8 $\text{Co}^{2+}$  (site 8a) et 16  $\text{Co}^{3+}$  (16d), ce qui donne une cellule de 56 atomes (voir la figure I.1) [2].



**Figure I.1** : Maille (à gauche) et cellule primitive (à droite) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [3].

#### 2. Propriétés électriques

Les propriétés de conduction électrique dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de hopping ou saut de petits polaron. Le polaron étant une entité constituée d'un trou ou un électron piégé accompagné de la polarisation qu'il induit lors de son introduction dans un solide ionique. Selon Verwey, ces sauts sont possibles entre cations d'un même élément possédant des états d'ionisation différents d'une unité et occupant des sites cristallographiques équivalents. La probabilité de sauts est accrue entre les sites octaédriques car la distance entre ces sites est inférieure à celle séparant les sites tétraédriques.

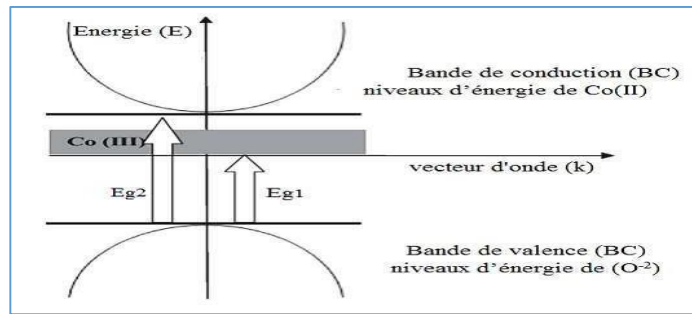
$\text{Co}_3\text{O}_4$  est isolant à température ambiante. La distribution est telle qu'aucun cation n'a de degré de valence différent sur un même site cristallographique pour permettre le transfert de

charge par hopping. Les mesures de résistivité sur un monocristal sont de l'ordre de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ . Cependant, les valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de  $5.1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous-stœchiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de  $\text{Co}^{3+}$  en  $\text{Co}^{2+}$  en site octaédrique pour retrouver l'électron neutralité du composé; une conduction par hopping est alors possible.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est généralement un semi-conducteur de type p à l'ambiante. Suivant le mode d'élaboration (film ou céramique), la conductivité électrique peut varier. Les valeurs de conductivité sur films minces jusqu'à quatre fois supérieures à celle observée sous forme de céramique sont pu être observées [4].

### 3. Propriétés optoélectroniques

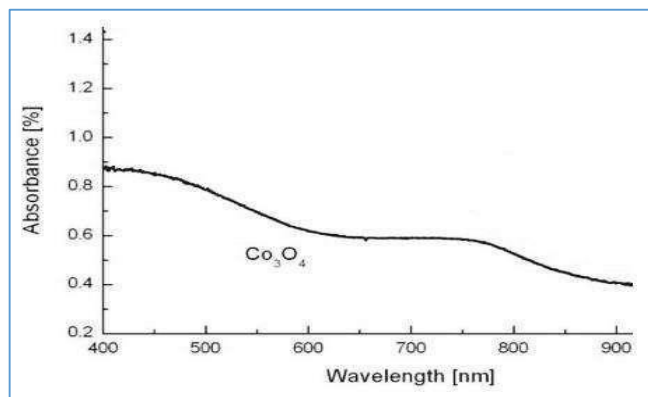
L'activité photo catalytique du composé  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont liées à l'absorption de la lumière visible et la photo électrochimie subséquente [5], montre une transmittance élevée dans la gamme de la lumière visible ( $T \sim 85\%$  pur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et entre 60% et 75% est observée pour tous les échantillons dopés), attribuée à une meilleure homogénéité structurale. Il est bien connu que les  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (c'est à dire  $\text{Co}^{2+} [\text{Co}^{3+}]_2\text{O}_4$ ) a un spinelle normal de la structure cristalline, sachant que les  $\text{Co}^{2+}$  ions occupent les sites tétraédriques, tandis que les  $\text{Co}^{3+}$  ions occupent les sites octaédriques. Depuis le p les états d' $\text{O}^{2-}$  ions sont situés près du d états de  $\text{Co}^{3+}$  ions, les électrons p peuvent facilement subir une transition. À basse température, ce pic se divise et les résultats dans un doublet correspondant à p ( $\text{O}^{2-}$ )  $\rightarrow$  eg ( $\text{Co}^{3+}$ ) et p ( $\text{O}^{2-}$ )  $\rightarrow$  t<sub>2</sub> ( $\text{Co}^{2+}$ ) appelés transitions d'énergie de la bande interdite ( $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ ). La tranche supérieure de l'écart doit être associée à l' $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  transfert de charge (valence à la bande de conduction de l'excitation) et la partie inférieure de l'intervalle de bande associée à l' $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  transfert de charge (avec le  $\text{Co}^{3+}$  niveau situé au-dessous de la bande de conduction) [6].

L'augmentation de la bande interdite des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  peut être attribuée aux effets de confinement quantique. Une des raisons du décalage vers bleu shift de la bande interdite d'énergie peut être due au fait que, si la taille d'un semi-conducteur est suffisamment petite, les interactions électron- trou avec l'interface deviennent fortes. Cela peut entraîner un confinement des porteurs et ainsi le fossé énergétique devient plus grand que le volume [2]. Jacques Pankove suggèrent que le multiple de l'intervalle de bande d'énergie pour le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films minces peut être dû à la bande de valence de dégénérescence. En outre, la conduction électrique des  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se fait par le saut de petits polarons entre deux différentes valences des ions cobalt. Une représentation schématique de la structure de la bande de 100%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est donnée dans la figure I.2 [7].



**Figure I.2 :** Représentation schématique de la structure de bande énergétique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [2].

Le spectre d'absorption de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est caractérisé par deux bandes d'absorption dont l'une est située dans l'Ultra-Violet (UV) et l'autre dans le Visible (VIS) (Figure I.3).



**Figure I.3 :** Absorbance de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sous forme de couche, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infrarouge [4].

La première bande d'absorption située à 400 nm est attribuée à un transfert de charges interatomiques (anion-cation) « mixte », des orbitales  $\text{O}^{2-}$  ( $2p^6$ ) vers les orbitales  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) et aussi vers les orbitales  $\text{Co}^{3+}$  ( $3d^6$ ). La présence de la bande d'absorption vers 700 nm peut être expliquée par le transfert de charges interatomiques (cation-cation) entre les orbitales  $d(t_{2g})$  du cation  $\text{Co}^{3+}$  en site octaédrique et les orbitales  $d(t_2)$  du cation  $\text{Co}^{2+}$  en site tétraédrique [4].

#### I.4. Applications de $\text{Co}_3\text{O}_4$

Le film d'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), un semi-conducteur de type p [8] et l'un des oxydes conducteurs transparents (TCO) [2], a suscité un intérêt croissant ces dernières années. L'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) est l'un des oxydes les plus étudiés en raison de son importance dans divers domaines scientifiques. En outre, il possède des propriétés optiques, électriques et magnétiques exceptionnelles [9], qui le rendent particulièrement adapté à une large gamme d'applications. Parmi ces applications, on peut citer :

- ✚ **Catalyseurs :** L'oxyde de cobalt est utilisé comme catalyseur dans de nombreuses

réactions chimiques. Il est notamment utilisé comme un catalyseur pour les procédés d'hydrocraquage des carburants bruts, le catalyseur dans les réactions de réduction de l'oxygène et d'évolution de l'oxygène

- ✚ La photo-dégradation des **colorants** polluants en raison de son rapport surface/volume élevé, de son faible coût, de son environnement, de sa préparation facile, de ses excellentes propriétés chimiques et physiques [8].
- ✚ L'activité photo-catalytique [5]
- ✚ Un super condensateur [10].
- ✚ Le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est considéré comme un candidat potentiel pour les super condensateurs et les batteries [11-12].
- ✚ Le nano-composite de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est considéré comme électrode pour super-condensateur dans lequel l'oxyde de cobalt a amélioré la capacité de l'électrode [11-12].
- ✚ Dispositifs de stockage d'énergie [13-14], en raison de sa stabilité électrochimique, le matériau anodique dans les batteries rechargeables au lithium [15-16].
- ✚ Un capteur de gaz [17-18].
- ✚ Matériaux d'émission de champ, des dispositifs magnéto résistifs et la catalyse [19-12].
- ✚ Solaire sélectif de l'amortisseur [2].
- ✚ Absorbeurs d'énergie solaire [2].

$\text{Co}_3\text{O}_4$  est un semi-conducteur de type p, de la propriété et se comporte comme un antiferromagnétique (AF) avec la température de Néel  $T_N \approx 290 \text{ K}$  [7]. Des études ont montré que la  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présente de multiples direct de la bande interdite des énergies ( $E_{g1} = 1.48 \text{ eV}$ ,  $E_{g2} = 2.24 \text{ eV}$ ) [7].

- ✚ La surface d'appui, et une conductivité élevée. Il est également caractérisé par une bonne résistance aux chocs thermiques, à l'oxydation, aux rayons UV, à l'humidité et à la corrosion [7].

## I.5. Catalyseur

### I.5.1. Définition

Un catalyseur est une espèce chimique capable d'augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement permise ; plus précisément, il doit augmenter la vitesse d'une réaction de manière sélective si plusieurs réactions sont possibles, il n'intervient pas dans le bilan réactionnel mais se retrouve dans le mécanisme, généralement associé aux réactifs sous forme d'intermédiaire réactionnel. La loi de vitesse tient compte de sa concentration ou du nombre de sites actifs qu'il présente. Suivant la nature du catalyseur, on distingue plusieurs types de catalyse : homogène, hétérogène, enzymatique.

Bien que le catalyseur n'apparaisse pas dans les produits finaux, sa durée de vie n'est pas illimitée ; en effet, il peut être altéré physiquement chimiquement, perdant plus au moins rapidement son activité [20].

### I.5.2. Les types de catalyse

Différents types de catalyse peuvent être distingués selon la nature du catalyseur ceci conduit à trouver le catalyseur adéquat pour un type de réaction catalytique. On note la catalyse homogène (= réactifs et catalyseur forment une seule phase), la catalyse hétérogène (= réactifs et catalyseur forment au moins deux phases) et la catalyse enzymatique. Par ailleurs, il existe des réactions catalytiques qui sont catalysées par un des produits de la réaction, ces réactions sont connues par des réactions auto-catalytiques, il s'agit d'une transformation "auto-catalysée" [21].

#### I.5.2.a. La catalyse homogène

Par définition, dans la catalyse homogène, le catalyseur se trouve dans la même phase que les réactifs à l'état moléculaire.

##### a) La catalyse acide

L'étape clé est le transfert d'un proton  $H^+$  de catalyseur HA au substrat X [22].



Avec:

$HX^+$ =produits

HA=catalyseur

##### b) La catalyse basique

L'étape clé est le transfert d'un proton  $H^+$  du réactif XH vers le catalyseur considéré comme une base.



Avec : B =catalyseur  $X^-$ =produits

Quant à la catalyse redox, son principe repose sur le transfert d'électron de la phase réductrice à la phase oxydante. Le transfert de plusieurs électrons est possible. Il est évident que la facilité de ce transfert sera liée à la différence du potentiel redox entre le catalyseur et les réactifs [23].

### I.5.2.b. La catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est définie, lorsque le catalyseur est solide et insoluble dans les systèmes chimiques dont la réaction se produit à la surface ou à l'interface d'un catalyseur dans une phase liquide ou gazeuse [24]. Les catalyseurs peuvent être : un métal pur, un alliage, un oxyde ou un mélange d'oxydes (oxyde mixte). Les réactions se produisent beaucoup plus vite sur les sites actifs ; plus ces sites actifs sont nombreux et plus la réaction est favorisée.

En catalyse de contact, la réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation ; Ces étapes sont les suivantes :

- 1- Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- Interaction en surface des réactifs adsorbés.
- 4- Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5- Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

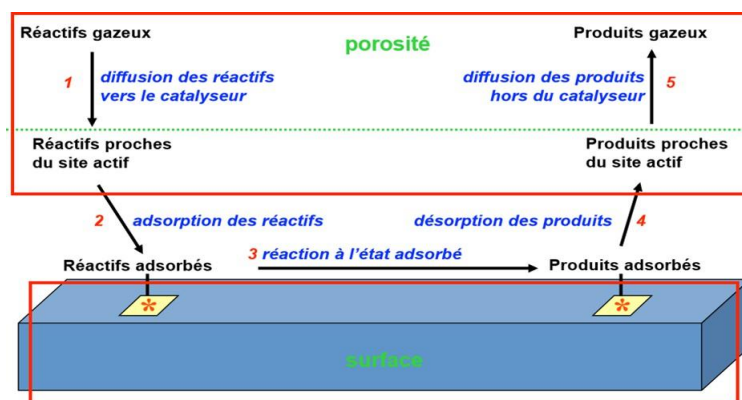


Figure I.4 : Les 5 étapes d'une réaction catalytique [25].

### I.5.3. Les applications des catalyseurs

#### ✚ Industrie pétrochimique

- Craquage catalytique pour la production d'essence et de diesel.
- Hydrotraitement pour éliminer les impuretés du pétrole brut.

**✚ Industrie chimique**

- Synthèse de produits chimiques tels que les plastiques, les produits pharmaceutiques, les produits chimiques fins, etc.
- Réactions d'oxydation pour la production de produits chimiques oxygénés.

**✚ Environnement**

- Catalyseurs automobiles pour réduire les émissions de polluants des véhicules à moteur.
- Catalyseurs utilisés dans le traitement des gaz d'échappement industriels.

**✚ Énergie**

- Piles à combustible pour la production d'électricité à partir d'hydrogène.
- Catalyseurs utilisés dans la production d'éthanol à partir de biomasse.

**✚ Alimentation et industrie pharmaceutique**

- Catalyseurs enzymatiques utilisés dans la transformation des aliments et la production d'enzymes alimentaires.
- Synthèse de médicaments et de produits pharmaceutiques.

**✚ Industrie agricole**

- Production d'engrais ammoniacaux par le procédé de synthèse de l'ammoniac Haber-Bosch.
- Catalyseurs utilisés dans la production d'agrochimiques tels que les pesticides et les herbicides.

**✚ Electrochimie**

- Catalyseurs utilisés dans les réactions électrochimiques, comme dans les piles à combustible et l'électrolyse de l'eau.

**✚ Synthèse organique :**

- Catalyseurs métalliques et organométalliques utilisés dans une grande variété de réactions organiques, y compris la réduction, l'oxydation, et les réactions de couplage croisé.

**✚ Photocatalyse**

- Utilisation de catalyseurs pour des réactions photochimiques, telles que la dégradation des polluants organiques dans l'eau et l'air.

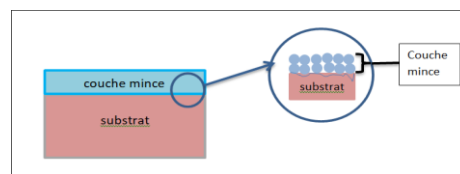
**✚ Traitement des déchets :**

- Catalyseurs utilisés dans le traitement des déchets solides et liquides pour la décomposition des composés toxiques et la production d'énergie.

## I.6. Couches minces

### I.6.1. Définition

Une couche mince (figure I.5) d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnel) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ces on tau contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasser a un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [26].



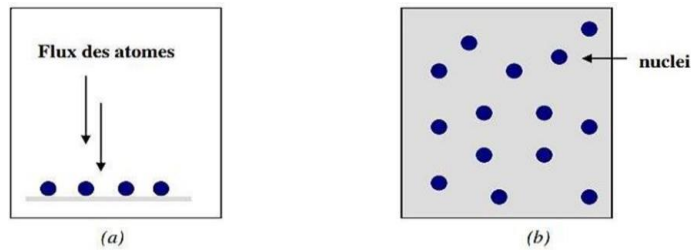
**Figure II.5 :** Schéma d'une couche mince déposée sur un substrat.

### I.6.2. Mécanismes de formation et la croissance des couches minces

#### I.6.2.a. Nucléation

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

Ces "clusters" appelés également nucléés, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la figure I.6 [27].



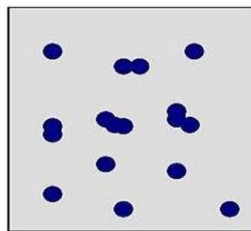
(a) : l'arrivée des atomes sur un substrat

(b): la morphologie du substrat

**Figure II.6** : Schéma de la nucléation des couches minces [27].**I.6.2.b. Coalescence**

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

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La figure I.7 représente la phase de la coalescence [27].

**Figure I.7** : Schéma qui représente la coalescence [27].**I.6.2.c. Croissance**

La dernière étape dans le procédé de fabrication de la couche mince est l'étape de coalescence (figure I.8) dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [28].

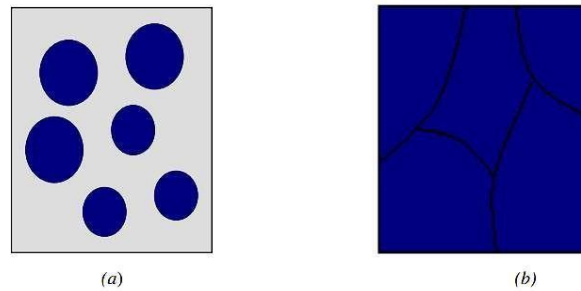


Figure I.8 : La croissance des couches minces [27].

## I.7. Techniques de dépôt

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique comme illustré dans la figure I.9.

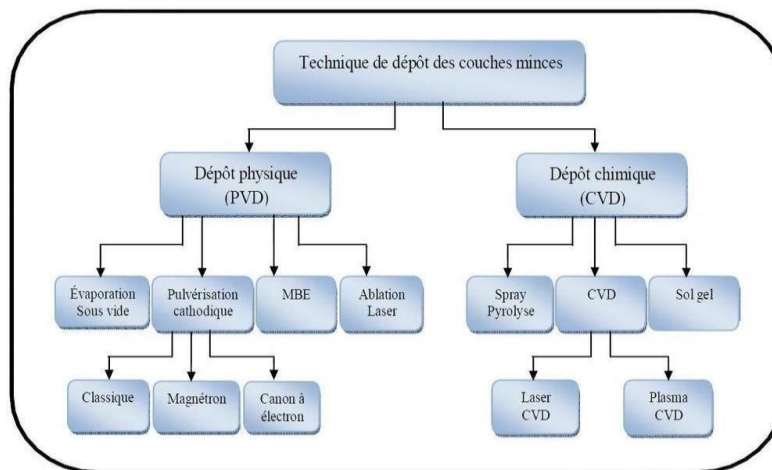


Figure I.9 : Classification des procédés de dépôt de couches minces [29].

### I.7.1. Les méthodes physiques

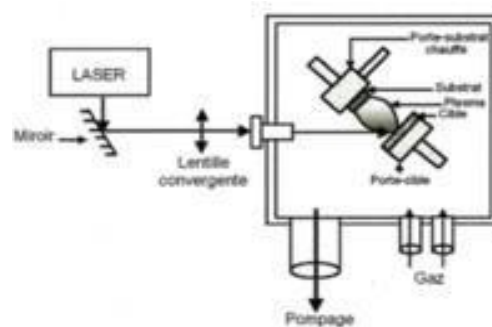
Le dépôt physique par phase vapeur (PVD) regroupe principalement l'évaporation, et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes [30]:

- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

#### a. Dépôt par ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition)

L'ablation laser pulsé ou Pulsed Laser Deposition (PLD) est une technique de dépôt

physique en phase vapeur (PVD), qui consiste à focaliser un laser de haute puissance sur une cible contenant les espèces chimiques du matériau à déposer (voir la figure I.10). La cible et le substrat sont situés dans un bâti sous vide ou sous atmosphère réactive comme  $O_2$ . Cette technique permet d'obtenir des dépôts amorphes, polycristallins, texturés, ou épitaxiés. Dans ce dernier cas, la PLD est communément dénommée Laser-MBE en référence à la technique d'épitaxie par jet moléculaire (Molecular-Beam Epitaxy). Un des grands avantages de la PLD est la possibilité d'exploration rapide de nouveaux matériaux, du fait de faibles contraintes sur la taille et la qualité de la cible de départ, et du faible nombre de paramètres à optimiser.

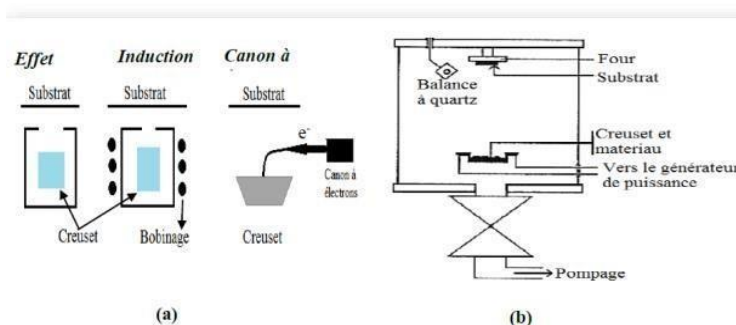


**Figure I.10** : Image de dépôt par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition).

### b. Evaporation thermique

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température (Figure I.11). Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et pour ainsi former une couche sur le substrat.

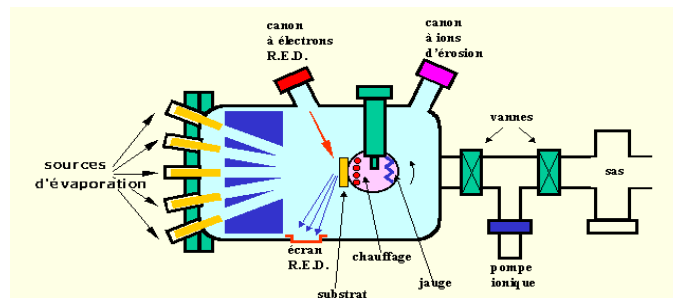
L'évaporation du matériau source peut être obtenue, soit par effet joule, par induction de chaleur, par bombardement ionique ou électronique ou par faisceau laser. Plus la pression est basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront rectilignes. Cette technique nécessite l'utilisation d'une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires.



**Figure I.11** : (a) Méthodes d'évaporation, et (b) Bâti de dépôt par évaporation thermique [31].

### c. Epitaxie par jets moléculaires (MBE)

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Le principe de la source est l'évaporation sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage (Figure I.12). Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents ; pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffe de cellules mais aussi du porte-substrat. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les super réseaux, les diodes laser, les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). On obtient ainsi une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes, mais cette opération est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1 nm par min. Cette technique est donc très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée.



**Figure I.12 :** Image d'épitaxie par jets moléculaires (MBE).

Ce système ultravide,  $10^{-10}$  Torr, permet tous les contrôles et les caractérisations in-situ dont les principes nécessitent un vide poussé : diffraction d'électrons, spectroscopie Auger, ESCA (XPS ou UPS), diffraction des rayons X, etc... On peut ainsi, en permanence, vérifier la cristallinité du cristal en cours de croissance.

### d. Dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique qui consiste à bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) de manière à ce que les espèces éjectées de la cible viennent de déposer sur un substrat comme illustré dans la figure I.13. Le bombardement a lieu sur la cible qui est placée sur la cathode attirant les ions positifs générés dans un plasma de gaz à basse pression. En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive.

Cette technique permet le dépôt de tous types de matériaux, simples ou composés, réfractaires, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrats qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement (60-70°C).

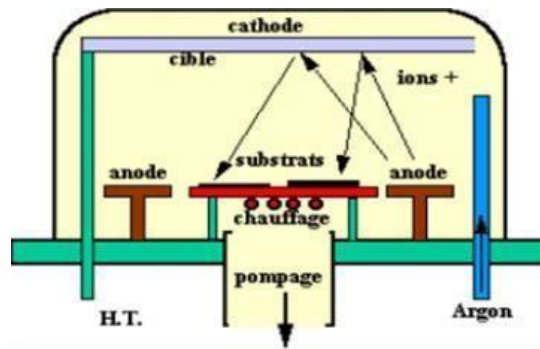


Figure I.13 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique [32].

### I.7.1.b. Les méthodes chimiques

#### a. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)

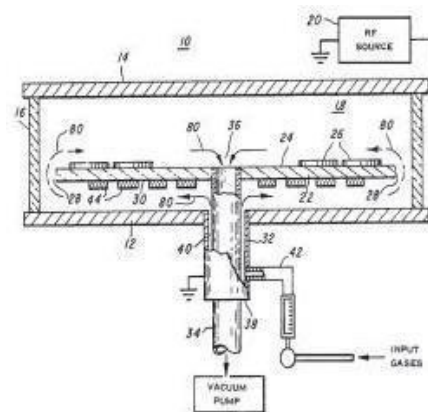


Figure I.14 : Image de la méthode de dépôt en phase vapeur chimique (CVD).

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé qui permet de déposer par épitaxie des films de matières solides à la surface d'un substrat durant la phase vapeur d'une réaction chimique contrôlée (voir la figure I.14). Cette technique, aussi appelée dépôt de film ou couche mince, est utilisée principalement en électronique, en optoélectronique, en catalyse et dans les applications énergétiques, telles que les semi-conducteurs, la préparation de plaquettes de silicium et les cellules solaires imprimables.

Le CVD est une méthode rapide et polyvalente de support de la croissance des films, permettant de générer des revêtements purs d'épaisseur uniforme et de porosité contrôlée, même sur les surfaces complexes ou profilées. De plus, il est possible d'appliquer le CVD de manière sélective et sur de grandes zones, sur les substrats à motifs. Le CVD constitue une méthode de croissance transposable, contrôlable et rentable pour la synthèse ascendante de matériaux bidimensionnels ou de films minces du type métaux (silicium, tungstène, par exemple), carbone (graphène, diamant notamment), arséniures, carbures, nitrures, oxydes, et dichalcogénures de métaux de transition (TMDC pour transition metal dichalcogenide). La

synthèse de films minces bien ordonnés nécessite des précurseurs métalliques de grande pureté (organométalliques, halogénures, alkyles, alcoxydes et cétonates).

### b. Dépôt par spray

Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais (figure I.15). Une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Dans ce travail nous avons utilisé cette technique pour déposer nos films.

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 la méthode 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 comme le montre la figure suivante.

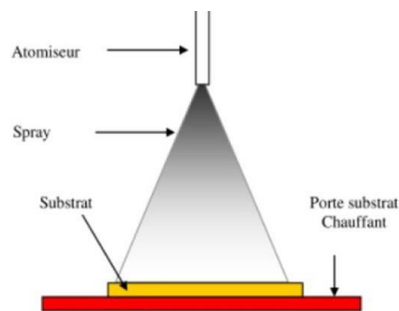


Figure I.15 : Image de la méthode spray pyrolyse [33].

## I.8. Conclusion

Ce premier chapitre est consacré à une revue de la littérature sur les oxydes métalliques, en mettant un accent particulier sur l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), qui constitue le principal objectif de notre étude. Nous y présentons les propriétés structurales, électriques et optiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  afin de mieux comprendre son intérêt et son potentiel dans divers domaines d'application, notamment en tant que catalyseur. En outre, ce chapitre couvre les principales méthodes utilisées pour élaborer des couches minces, suivies de notions générales sur les couches minces elles-mêmes. Ces informations fournissent une base solide pour appréhender l'utilisation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans des applications technologiques avancées.

## Références du chapitre I

- [1] S. Haffas, M. Berak, “Caractérisation des couches minces  $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Cu}$  élaborée par la technique spray pneumatique”, Mémoire de Master, Université de Biskra, 2020.
- [2] N. Kouidri, “Contribution à l’étude de couches minces d’oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique”, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2019.
- [3] Jia Chen, Xifan Wu, Annabella Selloni, “Electronic structure and bonding properties of Cobalt Oxide in the spinal structure”, (2011).
- [4] S. Guillaume, “Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d’oxydes  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) et  $\text{Cu}_2\text{O}$ ”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [5] A.F.Lima, “Interpretation of the optical absorption spectrum of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with normal Spinel structure from first principles calculations”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75 (2014)148–152.
- [6] S. Thota, Ashok Kumar, Jitendra Kumar, “Optical, electrical and magnetic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol–gel derived oxalates”, *Materials Science and Engineering B* 164 (2009).
- [7] Abdelhak Lakehal, Benrabah Bedhiaf, Amar Bouaza, Benhebal Hadj, Abdelkader Ammari, Cherifa Dalache, “Structural, optical and electrical properties of Ni-doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prepared via Sol-Gel technique”, *Mat. Res.* 21 (3) (2018).
- [8] R. Edla, N. Patel, M. Orlandi, N. Bazzanella, V. Bello, C. Maurizio, G. Mattei, P. Mazzoldi, A. Miotello, “Highly photo-catalytically active hierarchical 3D porous/urchin nanostructured  $\text{Co}_3\text{O}_4$  coating synthesized by Pulsed Laser Deposition”, *Appl. Catal. B*, (2015) 475-484.
- [9] M. Ghosh, E.V. Sampathkumaran et C.N.R. Rao, “Synthesis and Magnetic Properties of CoO Nanoparticles”, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2348–2352.
- [10] F. Manteghi, S.H. Kazemi, M. Peyvandipoor, A. Asghari, “Preparation and application of cobalt oxide nanostructures as electrode materials for electrochemical supercapacitors”, *RSC.Adv.*5 (2015) 76458.
- [11] Nagesh Kumar, Yun-Cheng Yu, Yi Hsuan Lu, Tseung Yuen, “Fabrication of carbon nanotube/cobalt oxide nanocomposites via electrophoretic deposition for supercapacitor electrodes”, *J Mater Sci* 51 (2016) 2320–2329.
- [12] Mete Batuhan Durukan, RecepYuksel, Husnu Emrah Unalan, “Cobalt oxide nanoflakes on single walled carbon nanotube thin films for supercapacitor electrodes”, *Electrochimica Acta* 222 (2016) 1475–1482.

- [13] S.V. Jagtap, A.S. Tale, S.D. Thakre, "Synthesis by sol gel method and characterization" of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles", *Int. J. Res. Eng. Appl. Sci.* 7 (2017) 1-6.
- [14] F. Manteghi, S.H. Kazemi, M. Peyvandipoor, A. Asghari, *RSC. Adv.* 5 (2015) 76458.
- [15] D. Barreca, M.C. Yusta, A. Gasparotto, C. Maccato, J. Morales, A. Pozza, C. Sada, L. Sanchez, E. Tondello, *J. Phys. Chem C.*, 114 (2010) 10054.
- [16] W.L. Yao, J. Yang, J.L. Wang and Y. Nuli, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) 903
- [17] A.M. Cao, J.S. Hu, H.P. Liang, W.G. Song, L.J. Wan, X.L. He, X.G. Gao, S.H. Xia, *J. Phys. Chem. B.*, 110 (2006) 15858.
- [18] W.Y. Li, L.N. Xu and J. Chen, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 851.
- [19] S.V. Jagtap, A.S. Tale, S.D. Thakre, "Synthesis by sol gel method and characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles", *Int. J. Res. Eng. Appl. Sci.* 7 (2017) 1-6.
- [20] A. Hafdallah, "Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire de Magister, Université de Constantine, Thèse de doctorat, 2007.
- [21] Warda Daranféd, "Elaboration et caractérisation des couches Minces de Sulfure de Zinc préparées par spray Ultrasonique", Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2008.
- [22] F. Bourfaa, "Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc", Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2012.
- [23] S. him, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim, S.Y. Lee, "Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited on sapphire substrate using PLD", *Applied Surface Science* 186 (2002) 474-476.
- [24] A. Douayar, "Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme)", Thèse de Doctorat, Université Mohamed V Rabat, 2012.
- [25] Oumaima Berkani, "Etude comparative de deux méthodes d'élaboration de couches minces : Sol-Gel et Spray Pyrolyse", Mémoire de Master, Université de Oum el Bouaghi, 2020.
- [26] Saâd Rahmane, "Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pluvérisation magnétron", Mémoire de Master, Université de Biskra, 2008.
- [27] Somia Gattal, "Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de  $\text{SnO}_2$ ", Mémoire de Master, Université de Tébessa, 2016.
- [28] A. Chennoufi, "L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'Indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) par spray ultrasonique", Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2012.
- [29] Kenza Kamli, "Elaboration et caractérisations physico-chimiques des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain", Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2013.

- [30] F. Foucaut, “Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique”, Maxicours.
- [31] C. Vanhaverbeke, “Catalyseurs”, Université de Grenoble, 2012.
- [32] P. Leturcq, “Composants semi-conducteurs techniques de l’ingénieur Génie électrique”, 2001.
- [33] M. Guisnet et C. Naccache, “Catalyse hétérogène Mode d’action des catalyseurs”, Techniques de l’Ingénieur, (2004).

# **Chapitre II**

## Méthodes expérimentales

## Chapitre II : Méthodes expérimentales

### II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces à base de l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) non dopée et dopées fluor (F) en l'occurrence la technique de spray pyrolyse ainsi que les différentes techniques de caractérisation tels que : structurelle (diffraction des rayons X), optique (UV-visible) et électrique (Effet hall).

### II.2. Méthode de spray pyrolyse

L'avantage principal de la technique spray pyrolyse par rapport aux autres techniques de dépôts est la qualité de couche élaborée [1]. L'objectif de notre étude est la réalisation des dépôts à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  homogènes et uniformes sur des substrats en verre ordinaire par la méthode de spray pyrolyse et voir l'effet de l'ajoute de dopage au fluor (F) pour différents pourcentages sur la qualité des couches minces élaborées.

#### II.2.1. Préparation des solutions :

Dans notre étude nous avons préparés nos films pour différents taux de dopage (1%F, 2%F et 3%F), dont la solution a été préparée à partir d'un mélange de nitrate de cobalt hexahydraté ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de masse 2.2 g et de méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) avec une source de fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) et on fixe les autres paramètres, tels que la molarité égale à 0.2 mol/litre, la température du substrat = 450 °C et le temps de dépôt égal à 15 min (tableau II.1).

**Tableau II.1 :** Les conditions du dépôt expérimental.

Paramètres d'élaboration	Conditions de dépôt
Technique de dépôt	Spray pyrolyse
Précurseurs	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{OH}$ $\text{NH}_4\text{F}$
Concentration de la %F	1%, 2% et 3%
Concentration de la solution	0.2 mol/l
Substrat	Verre ordinaire
Température 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

### + Acétate de nitrate de cobalt hexahydraté

**Nom :** Nitrate de cobalt hexahydraté

**Apparence :** Poudre rouge pale, Cristaux rouges

**La formule moléculaire :**  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**Masse molaire :** 291.03 g/mol

**État physique :** Solide

**Masse moléculaire :** 182.943 g/mol

**Densité :** 2.49 g/cm<sup>3</sup>

**Point de fusion :** 100 °C



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

### + $\text{NH}_4\text{F}$ : Fluorure d'ammonium

**Masse molaire :** 37.037 g/mol



**Figure II.2:** Image de fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ).

### II.2.2. Préparation des échantillons

La qualité de dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état de substrat du verre ordinaire. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Nous avons utilisé des substrats en verre ordinaire dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques structurelles, optiques et électriques sont très sensibles à l'état de surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats suivi dans ce travail est comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- 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.

Cette opération est faite juste avant chaque dépôt afin d'éviter aussi la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

Après cette opération de nettoyage, on place notre substrat sur le port substrat pour réaliser les dépôts par spray pyrolyse.

### II.2.3. Technique de spray pyrolyse

Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à l'élaboration de couches minces et épaisses.

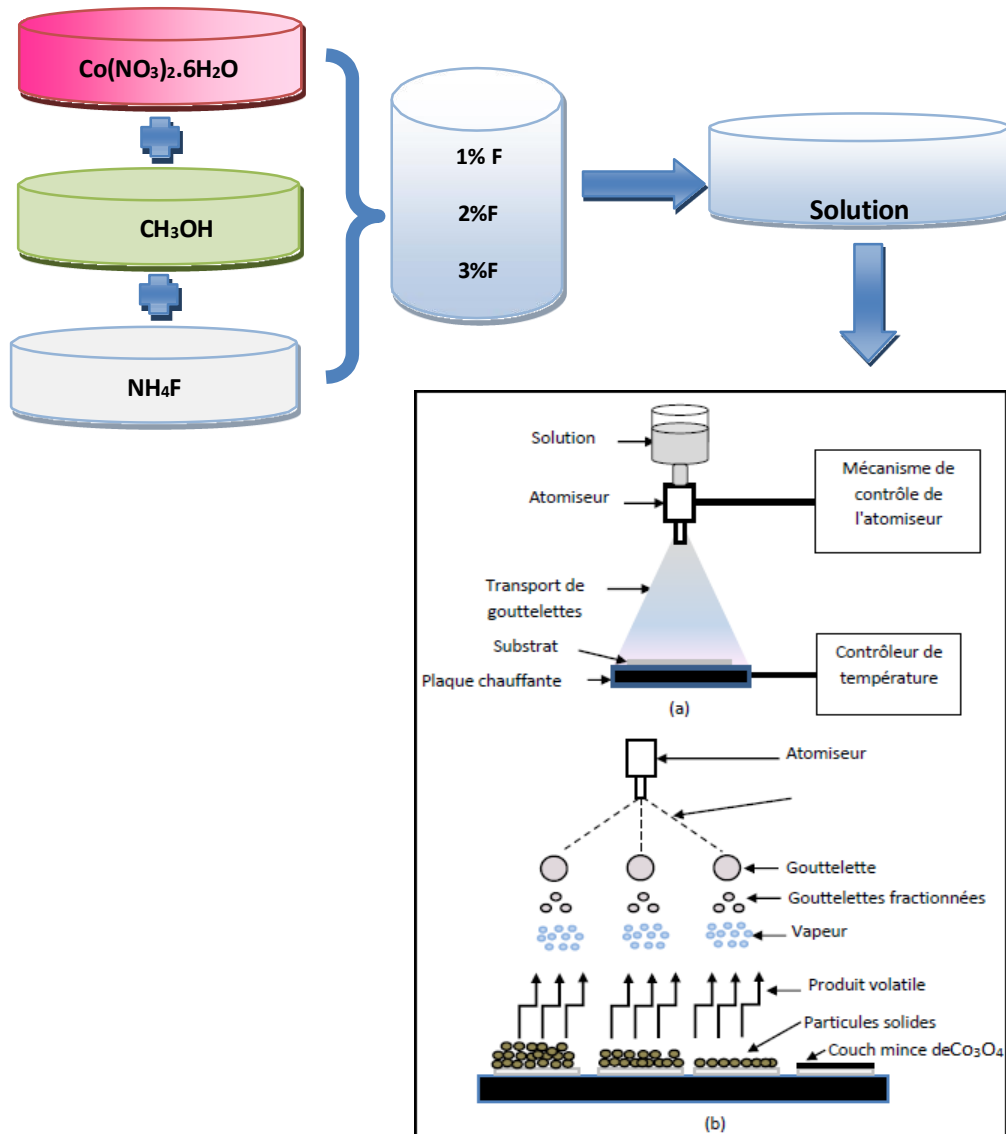
- ✚ " **Spray** " est le mot anglais qui le jet indique d'un liquide (parfuk, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- ✚ "**Pyrolyse**" vient de pyrolytique est indiqué le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés.

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

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble

dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.

- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- L'obtention des couches de grande surface.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- Le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- La bonne qualité des couches minces préparées par cette technique.
- Le faible coût de la technique.



**Figure II.3 :** Procédure expérimentale utilisée pour élaborer nos échantillons.

Les principaux éléments du montage sont (figure II.3) :

- **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable (dans notre étude la pression de travail est égale à 3

bars). Celle ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

- **Une enceinte** est formée d'un rectangle ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- **Un atomiseur** ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines
- **Un thermomètre** qui permet de mesurer la température.
- **Un thermorégulateur** qui permet de fixer la température de travail.
- **Une porte substrat** qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être régulée à l'aide **d'un thermorégulateur et un thermocouple**.

### II.2.3.a. Principe général du procédé Spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une chambre de réaction sous un vide, environ, de 50 Torr [1]. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs.

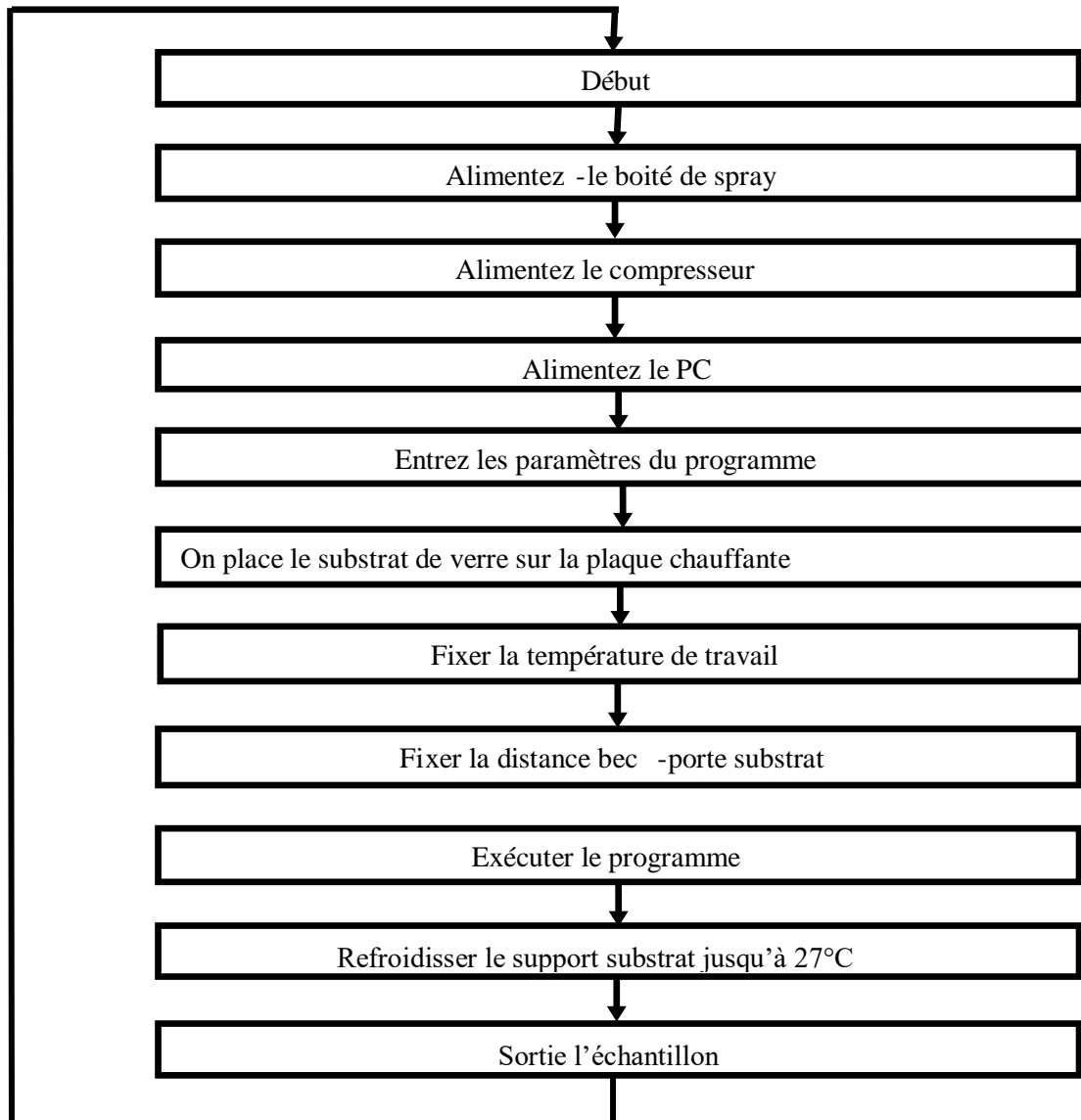
Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [1].

- (a) changements de la température, due au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat :
- (b) changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
- (c) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat. La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

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



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

Le diagramme ci-dessus résume la procédure expérimentale utilisée pour déposer une couche mince par la technique spray pyrolyse.

## II.3. Les méthodes de caractérisation

### II.3.1. Caractérisation structurale

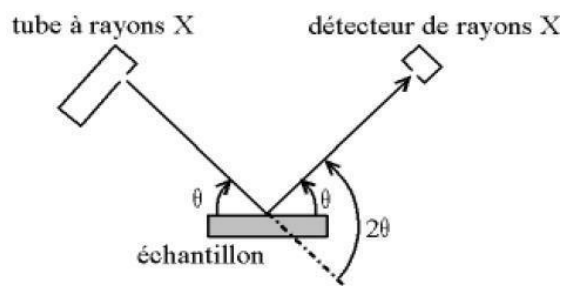
#### II.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)

Nous avons utilisé un diffractomètre de poudre standard  $\theta - 2\theta$  en géométrie Classique de Bragg- Brentano (figure II.5) : C'est le montage le plus courant. L'échantillon se Présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une Coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan [2].



**Figure II.5** : Goniomètre de la marque Bruker-AXS [2].

Le détecteur effectue un angle  $2\theta$  alors que la plaquette porte échantillon tourne d'un Angle  $\theta$ .



**Figure II.6** : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano [2].

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon ( $\theta-2\theta$ ) ou pour le tube à rayons X ( $\theta-\theta$ ). Ce dispositif s'appelle un "goniomètre" (figure II.6), puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.

Un faisceau incident la raie  $K\alpha\text{Cu}$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) obtenue par un Monochromateur germanium [2]. La théorie a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G.Wulff : on l'appelle la Relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain

Angle dit angle de Bragg tel que [2]:

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

**a- Détermination de la taille des cristallites (D)**

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer donnée par la relation [1] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Où :

D: est la taille des cristallites (nm).

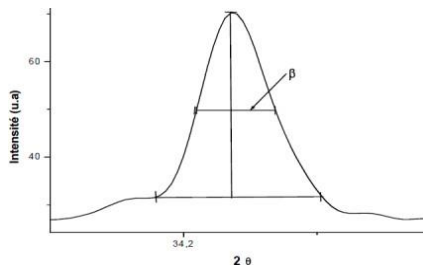
$\beta$ : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle  $2\theta$ .

$\theta$  : est l'angle de diffraction en degrés

$\lambda$ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å)

Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés [1].

La figure II. 7 montre comment définir  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons.



**Figure II.7 :** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X [1].

**II.3.2 Caractérisation optique**

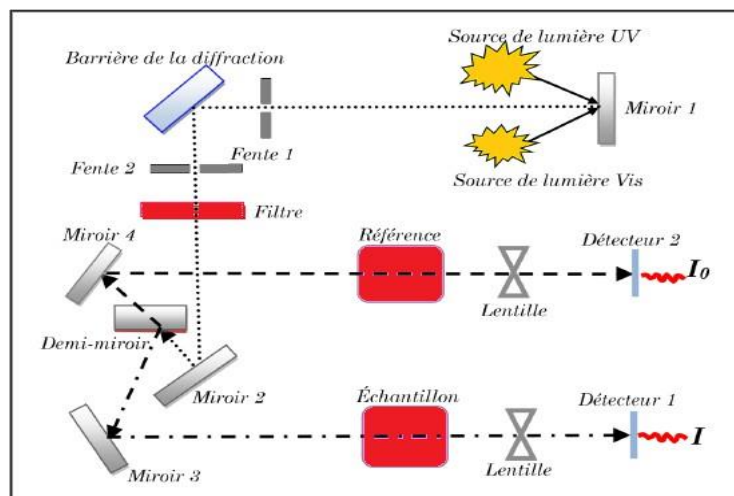
Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer. On peut distinguer deux types de méthodes optiques [3]:

Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que :

- Mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction.
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la photoluminescence.

### II.3.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde [3]. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.8, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge et dont la gamme spectrale (300 -1500 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film et de déterminer ses caractéristiques optiques, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [3].

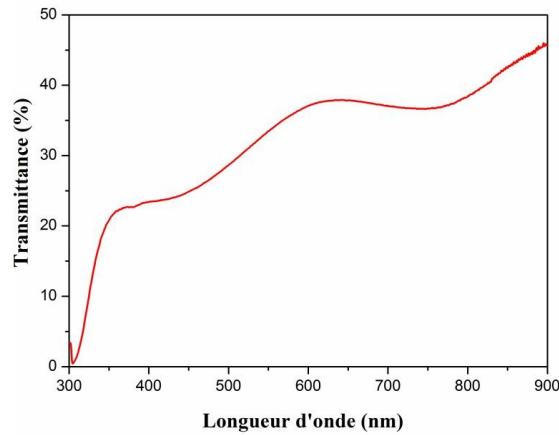


**Figure II.8 :** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

### II.3.2.2. Les spectres de transmittance

Le coefficient transmittance, ou transmittance  $T$ , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [1].

Un exemple du spectre d'une transmittance de  $\text{Co}_3\text{O}_4:1\%\text{F}$  (voir la figure II.9). Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour la trace des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.



**Figure II.9 :** Spectres de transmission optique des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4:1\%\text{F}$

**a- Le coefficient d'absorption**

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption «  $\alpha$  » en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement, la loi de Beer [3].

$$T = \exp(-\alpha d) \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Si on exprime la transmittance (T), en (%).

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 réfléchi. 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  $\alpha$  pour des épaisseurs de couche très différentes.

**b- La largeur de la bande interdite (le gap optique)**

Pour un gap direct tel que celui de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [1]:

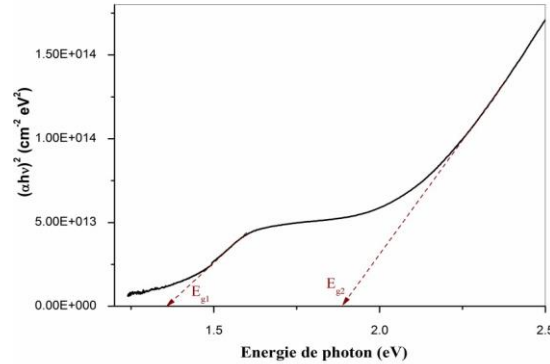
$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots(\text{III.5})$$

A : constant.

$E_g$  (eV) : gap optique.

$h\nu$  (eV) : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$ , on obtient alors la valeur de  $E_g$  (figure II.10).

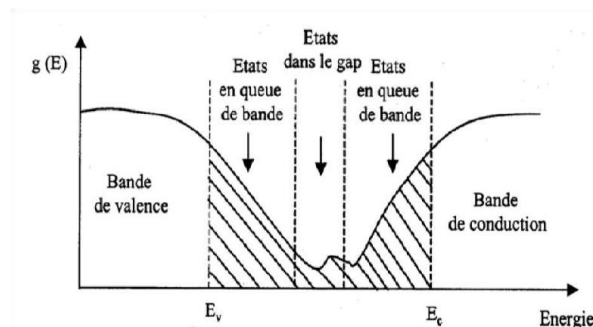


**Figure II.10** : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopé fluor.

**c- Energie d'Urbach (désordre,  $E_U$ )**

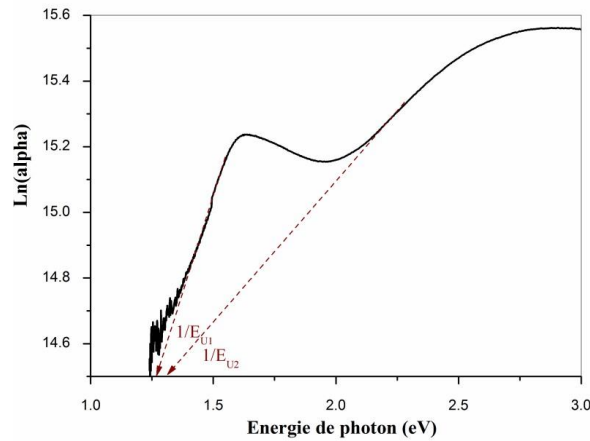
Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (figure II.11).

Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach ( $E_U$ ) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.



**Figure II.11** : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [1].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme d'Urbach [1]. Pour déterminer la valeur de  $E_U$  ; en traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$  (figure II.11).

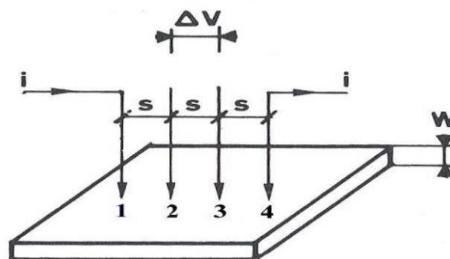


**Figure II.12 :** Détermination de l'énergie d'urbach (désordre) fonction de l'énergie du photon de nos films.

### II.3.3. Caractérisation électrique

La mesure des propriétés électriques nous permet de donner une idée sur les applications de nos échantillons. Parmi les propriétés électriques on s'intéresse à la résistivité électrique (conductivité électrique).

Parmi les techniques de caractérisation électrique on utilise dans ce travail la méthode des quatre pointes. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur le substrat isolant (verre), l'écart  $s$  entre les pointes étant de 1 mm (figure II.12). Les deux pointes externes (1.4) servent à l'injection d'un courant  $i$ , les deux autres pointes (3.2) servent à la prise de la chute de potentiel  $\Delta V$  [4].



**Figure II.13 :** Méthode des quatre pointes [4].

On mesure le rapport  $\Delta V/i$ . Nos échantillons étant bidimensionnels (l'épaisseur  $w$  est petite devant  $s$ ), les équipotentielles du courant injecté en (1) sont cylindriques [4].

## II.4. Conclusion

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description de la méthode d'élaboration spray pyrolyse utilisé dans cette étude pour déposer des couches minces à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopée, dopées fluor (%F), ainsi que les étapes de nettoyage des substrats de verre et les conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques utilisées pour caractériser nos films élaborés.

## Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Warda Daranfed, “Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [2] Razika Ouali, Sarra Adiouri, “Étude de l’effet de molybdène et/ou nickle sur les propriétés optoélectroniques des films minces de ZnO élaborés par spray pyrolyse pour l’application photovoltaïque”, Mémoire de Master, Université de M’sila, 2023.
- [3] Amina Zemouri, “Étude l’effet de Molybdène sur les propriétés optoélectroniques des films minces de ZnO élaborés par spray pyrolyse pour l’application photovoltaïque”, Mémoire de Master, Université de M’sila, 2022.
- [4] Chihab Meftah, Salah Eddine Meftah, ‘Étude comparative des effets des dopants Al, Ni et Mo sur les propriétés optoélectroniques des poly-cristallines de ZnO’, Mémoire de Master, Université de M’sila, 2022.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussions**

## Chapitre III : Résultats et discussions

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de nos travaux sur la synthèse et la caractérisation de films minces d'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), non dopé et dopés au fluor, déposés par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats de verre ordinaires. Les films ont été caractérisés à l'aide de diverses techniques. La diffraction des rayons X a été utilisée pour étudier la structure et la taille des cristallites ( $D$ ). La transmission optique dans la gamme UV-visible a été utilisée pour déterminer les propriétés optiques fondamentales, notamment la bande interdite optique, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et la porosité. Enfin, la technique à deux pointes a été utilisée pour mesurer la conductivité électrique. Il est à noter que ces méthodes de caractérisation ont été développées au chapitre II. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence du dopage au fluor (1%, 2% et 3%) sur les différentes propriétés optoélectroniques des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### III.2. Variation de l'épaisseur

La vitesse de croissance ( $V_d$ ) des films minces peuvent être estimée en utilisant l'équation suivante :

$$V_d = d/t \dots \dots \dots (III.1)$$

Où  $d$ : l'épaisseur du film.

$t$ : le temps de dépôt.

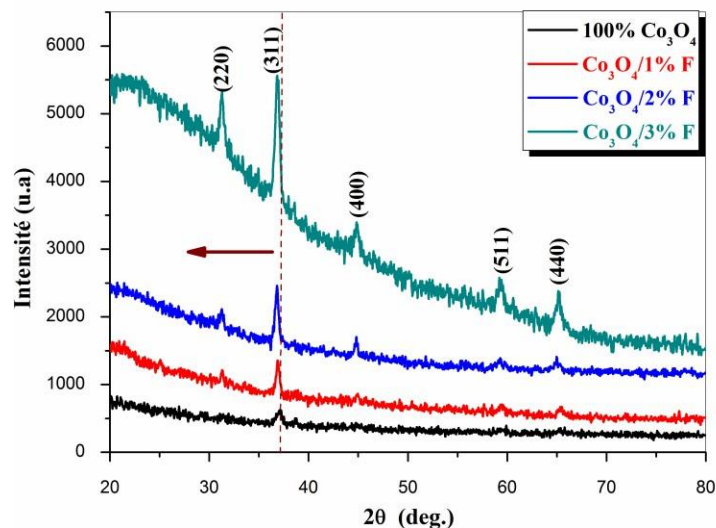
**Tableau III.1** : Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de taux de dopage fluor (1%, 2% et 3%).

Echantillon	Epaisseur, (nm)	Vitesse de croissance, (nm/min)
100% $\text{Co}_3\text{O}_4$	266	26.6
$\text{Co}_3\text{O}_4$ :1%F	269	26.9
$\text{Co}_3\text{O}_4$ :2%F	306	30.6

<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:3%F</b>	367	36.7
--	-----	------

Les valeurs d'épaisseur de couches minces de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur et dopées en fluor (1%, 2% et 3%) sont regroupées dans le tableau III.1. On observe d'après le tableau III.1, une variation dans les valeurs de l'épaisseur entre de 266 nm jusqu'à 306 nm en fonction de la concentration de dopage en %F. On remarque aussi toujours sur le tableau III.1, une croissance de la vitesse de dépôt ( $V_d$ ) des films dopés par rapport au 100% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La croissance de l'épaisseur de l'oxyde de cobalt en fonction de la concentration en fluor peut résulter d'une combinaison de facteurs, y compris des effets sur la croissance du matériau, la réactivité des espèces chimiques, les propriétés de surface et la structure cristalline. L'incorporation de fluor dans la matrice de l'oxyde de cobalt peut modifier les conditions de croissance du matériau, favorisant une croissance plus rapide ou plus dense de l'oxyde de cobalt. De plus, le fluor peut agir comme un catalyseur ou un prometteur de croissance, augmentant la réactivité des espèces chimiques impliquées dans le processus de dépôt de l'oxyde de cobalt ou leur mobilité, ce qui conduit à une croissance accrue de l'épaisseur du matériau.

### III.3. Caractérisation structurelle



**Figure III.1** : Spectres de diffraction DRX de non films.

Les spectres de rayons X peuvent être utilisés pour déterminer l'état des films fabriqués de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non dopé et dopés. Selon les conditions expérimentales utilisées pour chaque dépôt, ces films peuvent être cristallins, polycristallins ou amorphes. Pour comparer les effets de

différentes concentrations de dopants, nous avons effectué des mesures par diffraction des rayons X (DRX) de fines couches de 100%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4:1\%\text{F}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4:2\%\text{F}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4:3\%\text{F}$ .

Les structures cristallines de 100%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4:1\%\text{F}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4:2\%\text{F}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4:3\%\text{F}$  ont été identifiées à l'aide de modèles de diffraction des rayons X (DRX), comme le montre la figure III.1. Les intensités maximales de l'échantillon préparé sont apparues aux valeurs  $2\theta$  de  $31.28^\circ$ ,  $37.12^\circ$ ,  $44.89^\circ$ ,  $59.28^\circ$  et  $65,31^\circ$ , ce qui correspondait précisément à la carte ICSD de référence n° 00. -009-0418 et a confirmé la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cubique avec le groupe spatial Fd-3m. Ces pics sont respectivement indexés par (220), (311), (400), (511) et (440). Le même résultat a été observé par Zawar et al. [1] en étudiant des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés Ni. Tous les pics sont suffisamment nets et aucun pic supplémentaire n'est apparu dans les spectres, validant la cristallinité élevée du matériau. Sur la même figure, un décalage du pic de diffraction du plan (311) vers des angles inférieurs (décalage de  $37.12^\circ$ ,  $36.91^\circ$ ,  $36.83^\circ$  et  $36.85^\circ$ ) est observé pour les films dopés par rapport au film non dopé (pur  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/1\%\text{F}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/2\%\text{F}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4/3\%\text{F}$ ). Ce changement est attribué au changement du paramètre de réseau induit par la distorsion du réseau après l'incorporation de F dans le spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Des phénomènes similaires ont été rapportés par d'autres chercheurs [2-3]. De plus, le déplacement 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) des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , déterminée en fonction de l'orientation du pic le plus intense (311), a été calculée en fonction du dopage au fluor à l'aide de la formule de Debye-Scherrer suivante [4] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots (III.2)$$

Ou,

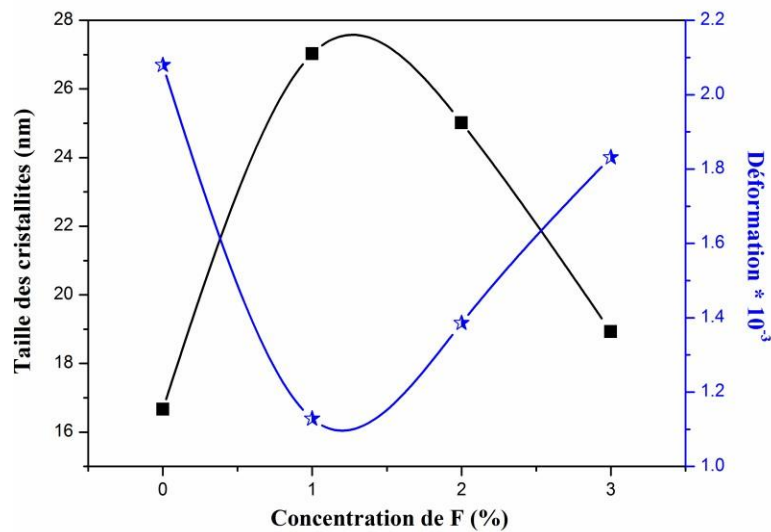
$\lambda$ : la longueur d'onde des rayons X.

$\theta$  : l'angle de diffraction de Bragg.

$\beta$ : est la largeur à mi-hauteur (FWHM) en radian.

Les valeurs de déformation ( $\epsilon$ ) de nos films pour le plan (311) ont été calculées à l'aide l'équation suivante [4]:

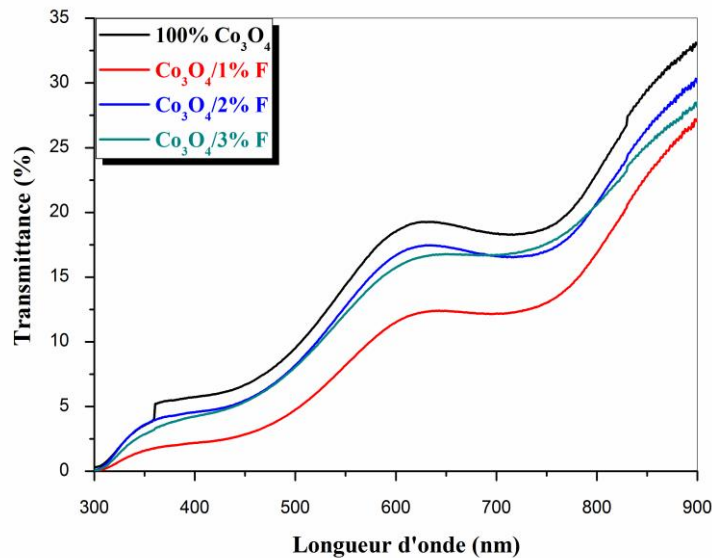
$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \dots\dots\dots (III.3)$$



**Figure III.2 :** Variation de la taille des cristallites (D) et la déformation en fonction de nos échantillons.

Les valeurs calculées pour la taille des cristallites (D) et la déformation ( $\varepsilon$ ) sont illustrées dans la figure III.2. A partir de cette figure, on peut observer que la taille des cristallites augmente, tandis que la déformation diminue pour l'échantillon dopé à 1% F. La réduction de la densité de déformation peut être attribuée à l'amélioration de la cristallinité du film et à l'élimination des défauts [5]. Par conséquent, la meilleure cristallinité a été observée pour le film  $\text{Co}_3\text{O}_4:1\%\text{F}$ . Pour les autres films, la cristallinité commence à diminuer jusqu'à 3% de dopage F. On peut interpréter la diminution de la taille des cristallites (dégradation de la qualité des cristaux) par l'augmentation des centres de nucléation avec l'augmentation de la concentration au fluor et que la plus petite taille des cristallites conduit à une plus grande surface. Un résultat similaire a été observé dans les travaux de Vazhayil et al. [6]. Ce comportement est dû à la formation de contraintes (déformation) car la densité de déformation est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. Tous ces résultats sont en accord avec la littérature [4].

## III.4. Caractérisation optique



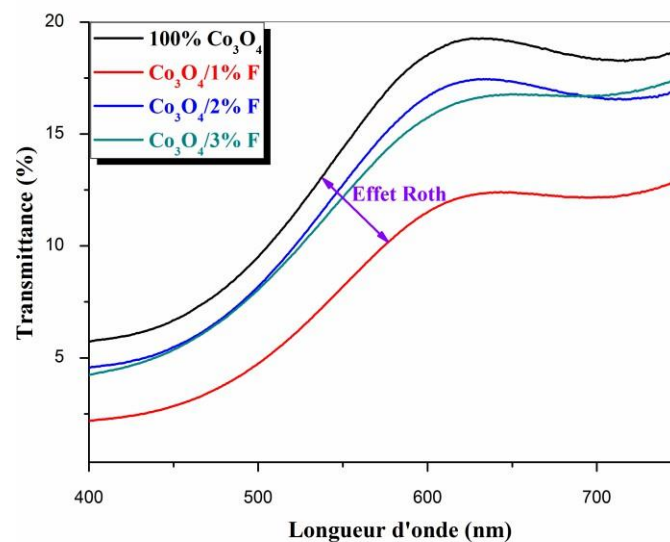
**Figure III.3 :** Spectres de transmission optique des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor pour différents concentration 1%, 2% et 3%.

La spectroscopie UV-visible est un outil essentiel pour l'analyse des propriétés optiques des matériaux, permettant de déterminer la bande interdite, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et la porosité à l'aide de relations standard. Les spectres UV-Visible des échantillons de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés au F, enregistrés dans la plage de longueurs d'onde entre 300 nm et 900 nm, sont présentés dans la figure III.3. Tous les films montrent une faible transmittance (absorbance élevée) dans la plage spectrale de 400 à 900 nm, en particulier dans la plage de 400 à 500 nm (région bleue), les rendant adaptés aux applications photovoltaïques. Cette absorption dans la région bleue est due à des défauts et des impuretés, expliquant ainsi l'augmentation de l'absorption dans la région du proche infrarouge avec l'augmentation de l'incorporation de fluor. Une diminution de la transmittance de 33.03% à 27.07% en fonction de la concentration de dopage en fluor avec une valeur minimum obtenu pour le film  $\text{Co}_3\text{O}_4:1\%F$  (Tableau III.2). L'incorporation de fluor dans la matrice de l'oxyde de cobalt peut entraîner la formation de défauts ou d'impuretés qui interfèrent avec la transmission de la lumière à travers le matériau, réduisant ainsi sa transmittance. Ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux d'après la littérature [2]. Donc, l'addition de fluor peut améliorer l'absorption optique du film  $\text{Co}_3\text{O}_4$

déposé sur un substrat en verre ordinaire par la méthode de spray pyrolyse. Cette amélioration est probablement due à la rugosité accrue du film de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé F.

**Tableau III.2 :** Valeurs maximum de la transmission pour  $\lambda = 900$  nm des couches minces à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor.

Echantillon	Max. Transmittance pour $\lambda = 900$ nm, (%)	Epaisseur, (nm)
100% $\text{Co}_3\text{O}_4$	33.03	266
$\text{Co}_3\text{O}_4$ :1%F	27.07	269
$\text{Co}_3\text{O}_4$ :2%F	30.01	306
$\text{Co}_3\text{O}_4$ :3%F	28.42	267



**Figure III.4 :** Zoom des spectres de transmission optique des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor pour différentes concentrations 1%, 2% et 3%.

De plus, pour mieux voir l'effet de dopage sur le comportement des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nous avons fait un agrandissement des tranches de transmittance pour les longueurs d'onde entre 400 nm et 750 nm comme le montre la figure III.4. Dans cette région des longueurs, on constate que les allures de transmittance évoquent bien le chut due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale). Un shift de la queue d'absorption vers les grandes longueurs d'onde est observé pour les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction des concentrations en fluor (1%, 2% et 3%), ce shift se traduit l'effet Roth [7].

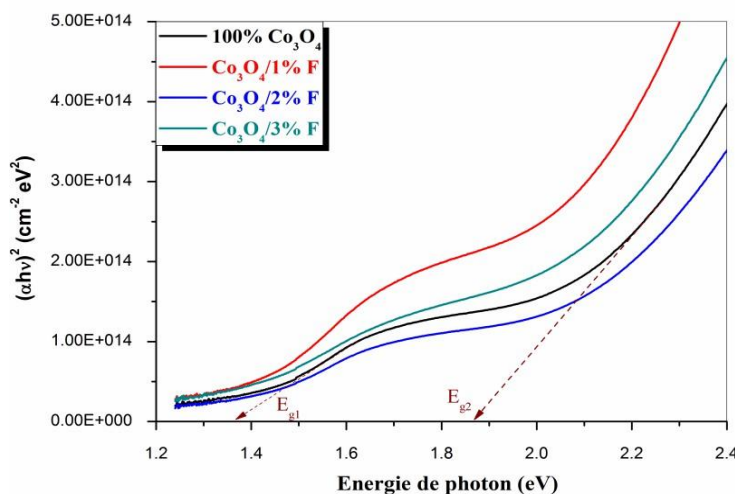
**a- Détermination d'énergie du gap optique ( $E_g$ )**

La valeur de gap optique (bande interdite,  $E_g$ ) des couches minces du  $Co_3O_4$  non dopé et dopés fluor 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 [8].

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots (III.4)$$

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

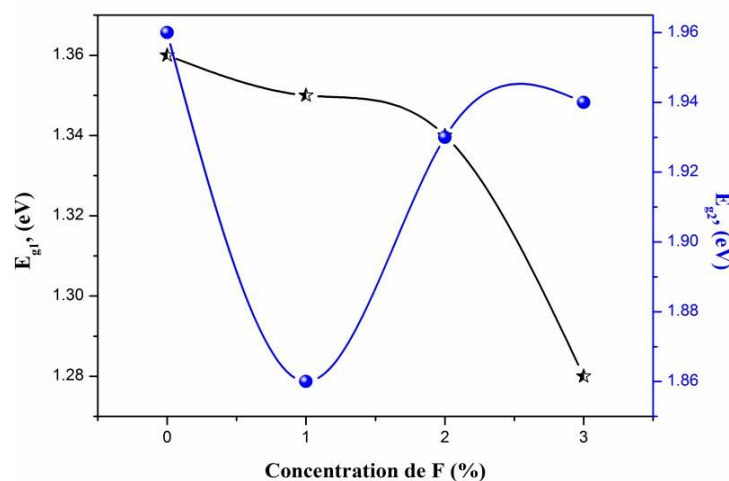
Avec :  $n = 1/2$  pour les transitions direct et  $n = 2$  pour les transitions indirect [8]. Les énergies de la bande interdite sont ensuite obtenues en extrapolant la partie linéaire des graphiques  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  à l'axe d'énergie à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  comme représenté sur la figure III.3.



**Figure III.3** : 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 fluor.

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 du substrat, l'épaisseur, la concentration de dopage, la déformation du réseau, les paramètres structuraux et le désordre. Dans la Figure III.4, nous présentons la variation de deux bandes interdites optiques ( $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ ) autour de (1.36 eV – 1.96 eV), (1.35 eV – 1.86 eV), (1.34 eV – 1.93 eV) et (1.28 eV – 1.94 eV) en fonction de 1 %, 2 % et 3 % de dopage au fluor, respectivement. Cette variation pourrait être attribuée à la dégénérescence de la bande de

valence [9], et les valeurs obtenues des bandes interdites optiques sont en bon accord avec la structure de la bande  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [10]. L'addition de la concentration de dopage entre 1% et 3% conduit à une diminution de la bande interdite  $E_{g1}$  par rapport au  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé. Ce comportement peut être attribué à plusieurs raisons pour cette diminution de la bande interdite  $E_{g1}$ . Les propriétés optiques des couches minces dépendent en grande partie de paramètres structurels tels que la déformation et la taille des cristallites (Figure III.2), connus sous le nom d'effet de confinement quantique. Par exemple, dans le cas du film de  $\text{Co}_3\text{O}_4:3\%\text{F}$ ,  $E_{g1}$  est passée de 1.36 eV pour le 100%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à 1.28 eV, ce qui est la plus petite valeur ( $E_{g1} = 1.28$  eV) par rapport aux autres films préparés dans cette étude. Cette observation est en bon accord avec plusieurs études antérieures [11-12]. Par exemple, Lakehal et al. [12] ont étudié des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  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 avec une augmentation des concentrations de nickel de 3% à 9%. La formation de niveaux d'énergie d'impuretés (niveaux d'accepteurs) dans la bande interdite peut créer des lacunes dans la bande de valence, réduisant ainsi la largeur de la bande interdite [11-12]. D'autre part, la deuxième énergie de la bande interdite  $E_{g2}$  diminue de 1.96 eV pour le 100%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à 1.86 eV pour le  $\text{Co}_3\text{O}_4:1\%\text{F}$ . Cependant, au-delà de 1%F jusqu'à 3%F, on constate une augmentation de  $E_{g2}$ . Par conséquent, on peut conclure l'ajoute du fluor avec l'oxyde de cobalt modifie de manière significative la valeur de l'énergie de la bande interdite, ce qui affecte directement les transitions électroniques du cobalt.



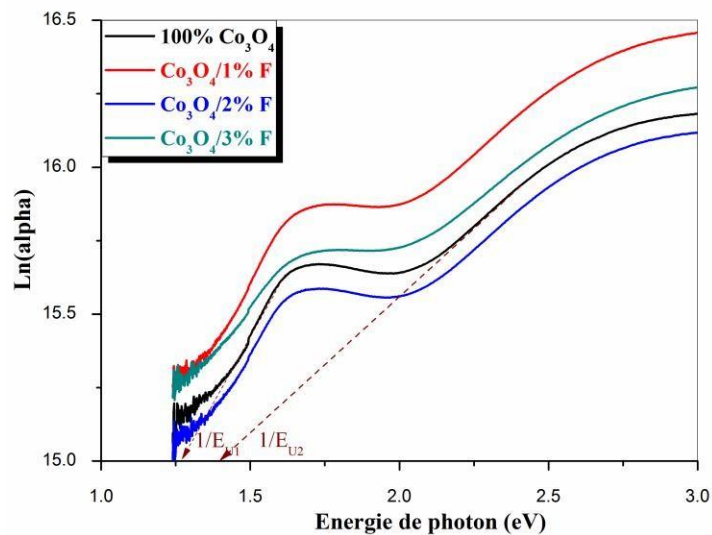
**Figure III.4 :** Valeurs des deux gaps optiques ( $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ ) des couches minces à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor.

**Tableau III.3** : Valeurs du gap optique des couches minces à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor.

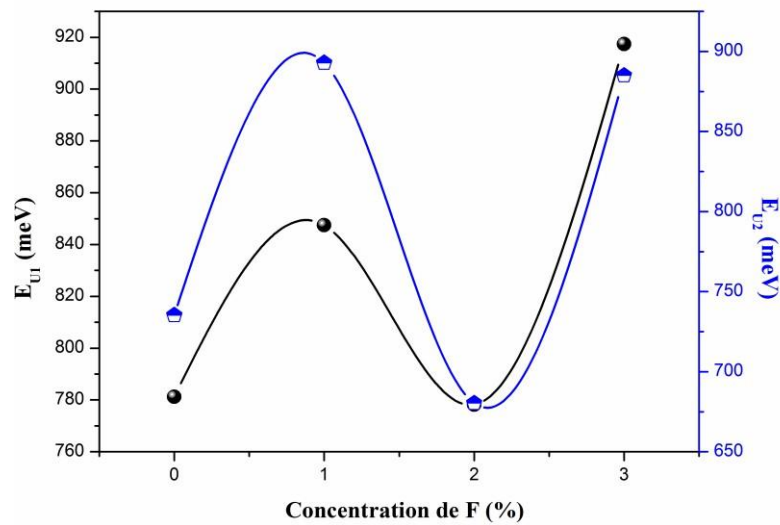
Echantillon	$E_{g1}$ , (eV)	$E_{g2}$ , (eV)
100% $\text{Co}_3\text{O}_4$	1.36	1.96
$\text{Co}_3\text{O}_4$ :1%F	1.35	1.86
$\text{Co}_3\text{O}_4$ :2%F	1.34	1.93
$\text{Co}_3\text{O}_4$ :3%F	1.28	1.94

### b- Energie d'Urbach ( $E_U$ , désordre)

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.5. Les valeurs calculent de l'énergie d'Urbach ( $E_U$ ) de couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopée et dopées fluor sont regroupées dans le tableau III.4.



**Figure III.5** : Détermination de l'énergie d'urbach (désordre) fonction de l'énergie du photon de nos films.



**Figure III.6 :** Valeurs des deux énergie d'urbach ( $E_{U1}$  et  $E_{U2}$ ) des couches minces à base de  $Co_3O_4$  non dopé et dopés fluor.

Les valeurs des énergies d'Urbach ( $E_{U1}$  et  $E_{U2}$ ) augmentent pour les films de  $Co_3O_4$  non dopé (781 meV et 735 meV) avec l'ajout de fluor pour des concentrations de 1% (847 meV et 893 meV) et 3% (917 meV et 885 meV). Ce comportement est probablement dû au fait que les atomes de fluor n'ont pas suffisamment de temps pour se réorganiser et occuper des sites stables et favorables, conduisant à l'apparition d'une forte densité de défauts structuraux caractérisés par une énergie d'Urbach élevée dans le réseau de films. En revanche, le film dopé avec 2% de fluor présente une faible valeur de désordre (778 meV et 680 meV) obtenue dans ce travail par rapport aux autres échantillons préparés.

**Tableau III.4 :** Valeurs des énergies d'Urbach des couches minces à base de  $Co_3O_4$  non dopé et dopés fluor.

Echantillon	$E_{U1}$ , (eV)	$E_{U2}$ , (eV)
100% $Co_3O_4$	781	735
$Co_3O_4:1\%F$	847	893
$Co_3O_4:2\%F$	778	680
$Co_3O_4:3\%F$	917	885

### c- Détermination de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction ( $n$ ) est un paramètre important pour les propriétés optiques des semi-conducteurs. La connaissance de ce paramètre est essentielle dans la conception de dispositifs optoélectroniques, ainsi que dans les applications de cellules solaires en couche minces. À partir des spectres de transmission obtenus pour les films de 100%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et dopés au fluor (1 %, 2 % et 3 %), on peut calculer l'indice de réfraction à l'aide de la relation de Hervé et Vandamme [13] :

$$n = \sqrt{1 + \left( \frac{A}{E_g + B} \right)^2} \dots\dots\dots (III.5)$$

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.5.

**Tableau III.5 :** Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de nos films.

Echantillon	$E_{g2}$ , (eV)	Indice de réfraction
<b>100% <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math></b>	1.96	2.727
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4</math>:1%F</b>	1.86	2.772
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4</math>:2%F</b>	1.93	2.740
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4</math>:3%F</b>	1.94	2.736

Selon le tableau III.5, une augmentation de l'indice de réfraction est observée avec le dopage au fluor par rapport au film  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé. L'indice de réfraction est fortement lié à l'énergie de la bande interdite ( $E_{g2}$ ), et l'évolution de  $n$  est inversement proportionnelle à la bande interdite optique. Un résultat similaire a été rapporté par Darenfad et al. [13], qui ont étudié l'impact du cobalt sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films de  $\text{CuO}$  fabriqués par spray pyrolyse. Ce comportement est attribué à la rugosité de la surface au cours du processus de cristallisation. Par conséquent, on peut conclure que la couche avec la plus petite bande interdite a une valeur d'indice de réfraction plus élevée.

### a- 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]:

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

.....(III.6)  
Où  $N = 2$ .

**Tableau III.6 :** Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.

Echantillon	Indice de réfraction	Porosité
<b>100% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	2.727	36.417
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> :1%F</b>	2.772	38.042
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> :2%F</b>	2.740	36.892
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> :3%F</b>	2.736	36.746

D'après le tableau III.6 on remarque une augmentation de la porosité avec l'addition de fluor au Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pour des concentrations de 1%, 2% et 3%, est due probablement à la croissance de l'indice de réfraction.

**III.5. Caractérisation électriques**

Des mesures par la méthode de deux pointes ont été réalisées sur des films de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction des concentrations en fluor variant de 1% à 3% avec un pas de 1 sur des substrats en verre ordinaire.

**Tableau III.7 :** Les valeurs de la résistivité électrique de nos films.

Echantillon	Résistivité, (Ω.cm)	Epaisseur, (nm)
<b>100% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	8.014	266
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> :1%F</b>	3.225	269
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> :2%F</b>	125.023	306

$\text{Co}_3\text{O}_4$ :3%F	745.356	267
------------------------------	---------	-----

Le tableau III.7 regroupe les valeurs de la résistivité ( $\rho$ ) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés fluor pour différentes concentrations 1%, 2% et 3%. D'après ce tableau, on constate une diminution de la résistivité électrique de l'oxyde de cobalt avec l'addition de 1% fluor par rapport au  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé, d'une part. À de faibles concentrations ( $\leq 1\%F$ ), le fluor peut agir comme un dopant donneur, augmentant le nombre de porteurs de charge libres (électrons) dans le matériau. Cette augmentation du nombre de porteurs de charge peut réduire la résistivité électrique. De plus, à faible dopage, le fluor peut occuper des sites interstitiels ou substituer des ions oxygène sans créer de défauts significatifs. Cela peut améliorer la régularité de la structure cristalline (la taille des cristallites, figure III.2), réduire les pièges de porteurs de charge, et ainsi augmenter la mobilité des porteurs. D'autre part, au-delà de 1%F et jusqu'à 3%F on a une augmentation significative de la résistivité électrique. Donc, l'ajout de fluor peut provoquer des distorsions dans la structure cristalline du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ces distorsions peuvent affecter la capacité du réseau cristallin à conduire les charges électriques. Ce comportement est en bon accord avec l'analyse structurale (Figure III.2). L'incorporation des concentrations de fluor entre 2% et 3% peut créer des défauts dans la structure cristalline du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ces défauts peuvent agir comme des centres de diffusion pour les porteurs de charge (électrons et trous), réduisant ainsi leur mobilité et augmentant la résistivité. Nezzari et al. [14] ont également observé un résultat similaire lors de leur étude de films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés nickel (Ni) déposés par spray pyrolyse.

### III.6. Conclusion

Des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur et dopés au fluor (1%, 2% et 3%) ont été déposés sur un substrat de verre ordinaire par la méthode de spray pyrolyse. La cristallinité du film de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  augmente avec l'ajout de 1% de fluor mais diminue lorsque la concentration en fluor dépasse 1%, jusqu'à 3%. Les films produits présentent une orientation privilégiée le long du plan (311). Le fluor a été incorporé avec succès dans le réseau  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , aucune phase secondaire n'ayant été observée. La transmission de nos films élaborés diminue à mesure que la concentration de dopage augmente avec une faible valeur égale à 27.07% obtenu pour la couche mince de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ :1%F. Le film préparé avec une concentration de 1% de F présente une bande interdite optique de  $E_{g1} = 1.35$  eV et  $E_{g2} = 1.86$  eV, une valeur essentielle pour les catalyseurs. De plus, il présente une résistivité minimale d'environ  $3.225 \Omega \text{ cm}$ . En conclusion, cette étude a clairement démontré

que l'augmentation du taux de dopage constitue un paramètre crucial qui influence sur les propriétés physiques des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ces propriétés démontrent que le film de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sur lequel est déposé notamment 1%F, constitue un matériau prometteur comme couche absorbante dans les catalyseurs.

**Références bibliographiques du chapitre III**

- [1] Sidra Zawar, Ghulam Ali, Nousheen Afshan, Shahid Atiq, G.M. Mustafa, Hamza Hasnain, Faiza Jan Iftikhar, “Ni-doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spheres decorated on CNTs nest-like conductive framework as efficiently stable hybrid anode for Na-ion batteries”, *Ceramics International* 47 (2021) 27854–27862.
- [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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with competing electrochemical performance to noble metal catalysts in both oxygen reduction and oxygen evolution reactions”, *Applied Surface Science* 651 (2024) 159241.
- [4] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Experimental study in the effect of precursors in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films used as solar absorbers”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux* 44:02 (2020) 121 – 126.
- [5] Y. Akaltun, Effect of thickness on the structural and optical properties of CuO thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction, *Thin Solid Films* 594 (2015) 30–34.
- [6] Ashalatha Vazhayil, Shyamli Ashok C, Nygil Thomas, “Probing the electrocatalytic activity of hierarchically mesoporous M-  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (M = Ni, Zn, and Mn) with branched pattern for oxygen evolution reaction”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 934 (2023) 117298.
- [7] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “A Comparative Study on the Optoelectronic Performance of Undoped, Mg-doped and F/Mg co-doped ZnO Nanocrystalline Thin Films for Solar Cell Applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 13:06 (2021) 06016.
- [8] 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*, Vol. 1286, (2023), pp. 135574.

- [9] R. Vijaya Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, “Sonochemical synthesis of amorphous Cu and nanocrystalline Cu<sub>2</sub>O embedded in a polyaniline matrix”, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2000) 2301.
- [10] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Nadir Bouarissa, Fatima Zohra Satour, Ameer Zegadi, Kamel Mirouh, “Improvement in optoelectronics and photovoltaic properties of p-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/n-ZnO hetero-junction : effect of deposition time of sprayed Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35 (2024) 162.
- [11] Yuan He, Xinjie Tao, Zongmin Li, Ge Gao, Jiale Zhuang, Liwen He, Yuechan Li, Yi Wang, Dongya Sun, An Xie, “The Mg-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coating on indium tin oxide film with improved electrochromic and energy storage properties by sol-gel spin coating”, *Ceramics International* 49 (2023) 32237–32245.
- [12] A. Lakehal, B. Bedhief, A. Bouaza, B. Hadj, A. Ammari, C. Dalache, “Structural, optical and electrical properties of Ni-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> prepared via Sol-Gel technique”, *Materials Research* 21 (3) (2018).
- [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] Younes Nezzari, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Nadir Bouarissa, Rayene Merah, “Hydrophobic nickel doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sprayed thin films as solar absorber”, *Optical and Quantum Electronics* 56 (2024) 951.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Cette étude s'est concentrée sur l'élaboration et la caractérisation de films minces d'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) préparés par spray pyrolyse. L'objectif était d'étudier l'effet du dopage au fluor (F) à différentes concentrations de 1 %, 2 % et 3 % sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films.

Les principaux résultats obtenus de ce travail, utilisant diverses techniques de caractérisation, sont :

- ✚ Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé que les films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé et dopés au fluor (%F) sont polycristallins avec une structure de spinelle cubique, montrant une orientation préférentielle le long du plan (311). Aucun pic significatif associé au fluor n'a été observé, ce qui indique que les atomes de F ont été incorporés avec succès dans le réseau spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Un décalage du pic (311) vers des angles inférieurs dans les films dopés par rapport au film non dopé est attribué à la distorsion du réseau provoquée par l'incorporation de F dans la structure spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La taille des cristallites changeait inversement avec la distorsion des films d'oxyde de cobalt due à l'ajout de fluor, la meilleure cristallinité étant observée pour le film  $\text{Co}_3\text{O}_4:1\%F$ .
- ✚ L'analyse par spectrophotomètre UV-Visible a révélé une diminution de la transmission des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec une concentration croissante en fluor, la valeur de transmission la plus basse de 27.07% étant obtenue pour le film mince  $\text{Co}_3\text{O}_4:1\%F$ . Deux bandes interdites optiques ( $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ ) ont été identifiées pour tous les films fabriqués, avec des gaps optiques significatives de  $E_{g1} = 1.35$  eV et  $E_{g2} = 1.86$  eV. Ces propriétés, notamment pour une concentration en fluor de 1%, indiquent des applications potentielles en catalyse.
- ✚ L'analyse électrique a démontré une amélioration de la conductivité électrique, comme en témoigne une réduction de la résistivité électrique à une valeur de 3.225  $\Omega\cdot\text{cm}$  après un dopage au fluor de 1 %.

Sur la base des résultats de cette étude, nous pouvons conclure que la condition optimale est obtenue avec le film de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé à 1 % de fluor, qui peut être utilisé efficacement comme couche absorbante dans les catalyseurs. Pour des travaux futurs, afin d'améliorer certaines caractéristiques des films, nous pourrions étudier les effets de diverses conditions de fabrication telles que la source du précurseur, la molarité, le taux de dopage, le temps de dépôt et la

technique de dépôt. L'exploration de ces paramètres pourrait conduire à de nouvelles améliorations des propriétés des films développés.