

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° : 2025/INST/



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE

FILIERE : ELECTRONIQUE

OPTION : INSTRUMENTATION

Mémoire présenté pour l'obtention Du diplôme
de Master Académique

Présenté Par:

MEDJDOUB Khaoula & HERIZI Salsabil

Intitulé :

**Étude de l'influence du débit de solution sur
les propriétés physiques des films absorbants
de Co_3O_4 pour les applications
optoélectroniques**

Soutenu devant le jury composé de:

Dr. BAKHTI Elhadi

Université de M'Sila

Président

Prof. GUERMAT Noubel

Université de M'Sila

Rapporteur

Dr. BENTOUMI Miloud

Université de M'Sila

Examineur

Année universitaire : 2024 /2025

Remerciement

Avant d'entrer dans les détails de ce projet de fin d'études, nous tenons à marquer un moment d'arrêt pour adresser nos plus sincères remerciements à toutes les personnes qui par leur générosité, leur bienveillance et leur accompagnement, ont rendu cette réalisation possible. Nos remerciements les plus profonds vont à notre encadrant, Prof. Noubel GUBERMA, pour son accompagnement sans faille, sa disponibilité constante, la richesse de ses conseils et sa contribution précieuse à chaque étape de ce travail. Son implication a été un pilier fondamental dans l'aboutissement de ce projet. Nous exprimons également toute notre reconnaissance aux membres du jury, Dr. Bentoumi Miloud et Dr. Bakhti elhadi, pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'évaluer notre travail avec attention, bienveillance et ouverture. Enfin, nous ne saurions oublier toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, ont apporté leur aide, leur soutien ou simplement une parole d'encouragement. À chacun d'entre vous, nous adressons notre gratitude la plus sincère.

Dédicace

À celles dont les prières silencieuses ont guidé nos pas à nos mères, amour inépuisable et lumière dans l'obscurité, merci pour votre tendresse et votre force dans les moments les plus fragiles.

À nos pères, de qui nous avons appris la patience, la persévérance et le sens du devoir. Merci pour chaque sacrifice et chaque mot d'encouragement.

À nos frères et sœurs, cœurs liés par le sang et l'affection, merci pour votre présence, vos sourires et votre soutien constant.

À nos familles, surtout à nos amis et camarades de classe, merci à tous ceux qui nous ont accompagnés, encouragés et qui sont restés à nos côtés dans les situations les plus difficiles. Votre présence a été précieuse.

À nos enseignants, pour leur savoir transmis avec générosité et passion, merci pour leur accompagnement tout au long de notre parcours.

Et enfin, à nous-mêmes à notre courage, nos nuits blanches, nos larmes discrètes, nos chutes et nos élans. Cette réussite est le fruit de notre détermination. Nous l'avons méritée.

Sommaire

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des Figures

Introduction générale **Error! Bookmark not defined.**

Chapitre I:

Généralités sur les oxydes métalliques et ses applications

I.1. Introduction	6
I.2 Les oxydes métalliques	6
I.2.1 Définition	6
I.2.2 Généralité sur les oxydes métalliques	6
I.2.3. Propriétés physico-chimiques des oxydes métalliques	7
I.2.3.a. Les propriétés structurales	7
I.2.3.b. Les propriétés électroniques	7
I.2.3.c. Les propriétés optiques	8
I.2.3.d. Les propriétés chimiques	8
I.3. Couche mince	9
I.3.1 Définition	9
I.3.2. Applications des couches minces	10
I.3.3. Mécanisme de formation d'une couche mince	10
I.3.3.a. La nucléation.....	11
I.3.3.b. La coalescence	11
I.3.3.c. la croissance	12
I.4. Les différents types de l'oxyde de cobalt.....	13
I.4.1. L'oxyde de cobalt type (CoO).....	13
I.3.2. Oxyde de Cobalt de type Co_2O_3	14
I.3.3. Oxyde de cobalt de type Co_3O_4	14
I.3.3.1.c. Propriétés électriques	16
I.3.3.2. Applications de Co_3O_4	17
I.3.3.2.a. Photovoltaïques	17
I.3.3.2.b. Photodétecteur à base de Co_3O_4	17
I.4. Méthodes d'élaboration des couches minces	18
I.4.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	19
I.4.1.b. Pulvérisation cathodique	19
I.4.1.c. Dépôt par évaporation	20

I.4.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	21
I.5. Conclusion.....	24
I.6. Références du chapitre I	24

Chapitre II: Méthodes expérimentales

II.1. Introduction	29
II.2. Méthode de spray pyrolyse	29
II.2.1. Préparation des solutions	29
II.2.2. Préparation des échantillons.....	30
II.2.3. Technique de spray pyrolyse.....	31
II.2.3.a. Principe général du procédé Spray	33
II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces.....	33
II.3. Les méthodes de caractérisation.....	34
II.3.1. Caractérisation structural	34
II.3.2. Caractérisation optique	36
II.3.2.1. Spectroscopie UV-Visible.....	37
II.3.2.2. Les spectres de transmittance	37
II.3.3. Caractérisation électriques	40
II.4. Conclusion	42
II.5. Références du chapitre II.....	41

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	45
III.2. Variation de l'épaisseur	45
III.3. Caractérisation structurale	46
III.4. Caractérisation optiques	49
III.5. Caractérisation électriques.....	55
III.6. Conclusion	56
III.7. Références du chapitre III.....	55
Conclusion générale.....	59

Résumé

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Liste des principaux oxydes métalliques	06
Tableau I.2 : Principales propriétés d'oxyde de cobalt	14
Tableau III.1 : Les conditions du dépôt expérimental	27
Tableau III.2 : Etapes de manipulation pour effectuer le dépôt	32

Liste des Figures

Figure I.2: Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle	08
Figure I.3 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a): l'arrivé de s'atomes sur un substrat, (b): la morphologie du substrat.....	10
Figure I.4 : Les étapes ultérieures de la croissance	11
Figure I.5 : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince lissées industriellement	12
Figure I.6 : Cellule de CoO, où les atomes O et Co sont cubique face centré (fcc)	13
Figure I.7 : Structure spinelle de Co ₃ O ₄ . Cellule unitaire (à gauche) et cellule primitive (à droite) de Co ₃ O ₄ . Les boules cyan clair et bleu marine indiquent les ions Co ⁺² et Co ⁺³ , les rouges indiquent les ions O ⁻²	14
Figure I.8 : Absorbance de Co ₃ O ₄ sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infrarouge	14
Figure I.9 : Détermination du gap d'énergie	15
Figure I.10 : Différents méthodes de dépôt.....	18
Figure I.11 : Présentation schématique de l'ablation laser	18
Figure I.12 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	19
Figure I.13: (a) Méthodes d'évaporation et (b) Bâti de dépôt par évaporation thermique .	20
Figure I.14 : Représentation schématique des processus de la CVD	20
Figure I.15 : Schéma de méthode électrodéposition	21
Figure I.16 : (a) Dip-coating et Spin-coating, et (b) xérogel : séchage classique (évaporation normale)	22
Figure I.17 : Schema du dispositif spray	23
Figure II.1: Image de nitrate de cobalt hexahydraté (Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O).....	28
Figure II.2 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	30
Figure II.3 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.....	32
Figure II.4 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.....	33

Figure II.5 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X	34
Figure II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	35
Figure II.7 : Spectres de transmission optique des films de $\text{Co}_3\text{O}_4:1\%F$	36
Figure II.8 : 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	37
Figure II.9 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	38
Figure II.10 : Détermination de l'énergie d'urbach (désordre) fonction de l'énergie du photon de nos films	38
Figure II.11: Méthode des quatre pointes	39
Figure III.1 : Variation de l'épaisseur des films de Co_3O_4 en fonction de débit de la solution.....	43
Figure III.2 : Spectres de diffraction DRX de non films.	44
Figure III.3 : Variation de la taille des cristallites et la déformation de non films.....	46
Figure III.4 : Spectres de transmittance de non films.	47
Figure III.5 : Méthode de détermination du gap optique.	48
Figure III.6 : Variation du gap optique en fonction du débit de la solution.....	49
Figure III.7 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de	50
Figure III.8 : Variation de l'indice de réfraction (n) de nos films.....	52
Figure III.9 : Variation de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.	53
Figure III.10 : Evolution de la résistivité électrique en fonction du débit de la solution.....	54

Introduction

Générale

Introduction générale

La conversion de l'énergie solaire en électricité constitue une alternative intéressante aux combustibles fossiles. Parmi les matériaux absorbants et semi-conducteurs solaires utilisés pour la production de cellules photovoltaïques, le silicium, élément abondant malgré son gap indirect, reste le plus couramment utilisé, non seulement en raison de son efficacité de conversion, mais aussi de sa non-toxicité.

La prochaine génération de systèmes photovoltaïques pourrait être constituée de fines couches de conducteurs absorbants et transparents à base d'oxydes métalliques. Les oxydes semi-conducteurs de type n, tels que ZnO, SnO₂, et TiO₂ comme oxyde transparent conducteur, sont souvent utilisés [1-5]. L'oxyde semi-conducteur de type p est généralement limité à Cu₂O et CuO [6-8]. Par conséquent, le développement d'une cellule photovoltaïque « tout oxyde » est très intéressant pour produire des cellules solaires à faible coût et à grande échelle. Les oxydes, présentant une structure de type spinelle, figurent parmi les meilleurs candidats pour remplacer Cu₂O comme semi-conducteur de type p pour les applications de photo-absorption, notamment photovoltaïques. Ceci a été démontré par des tests réalisés sur l'efficacité de nouvelles cellules solaires « tout oxyde », y compris les matériaux étudiés. Les oxydes spinelles présentent une absorption attractive dans la région UV-VIS. Des études théoriques indiquent une faible valeur de bande interdite optique ($E_g \sim 0.5$ eV) correspondant à la transition cation-cation dans les sites octaédriques avec une direction de spin vers le haut par rapport à Cu₂O [6].

Récemment, l'intérêt s'est porté sur l'oxyde spinelle de formule Co₃O₄, qui est un semi-conducteur de type p et un absorbant de lumière. Il est constitué d'un élément abondant et chimiquement stable et possède toutes les caractéristiques essentielles pour l'application photovoltaïque [9-10]. Diverses méthodes de dépôt ont été utilisées pour l'élaboration de films minces de Co₃O₄. Dans cette étude, nous nous intéressons particulièrement au spray pyrolyse, une technique qui présente plusieurs avantages : faible coût, absence de nécessité de vide, et grande simplicité de mise en œuvre [10].

Les paramètres de pulvérisation, tels que la température du substrat, la durée du dépôt, le débit de la solution, la molarité du précurseur et le dopage, jouent un rôle clé dans la détermination des propriétés physiques des films de Co₃O₄. De nombreux travaux rapportés dans la littérature sont focalisés sur l'influence de ces paramètres sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films obtenus par cette technique. Parmi les différents paramètres influençant la qualité des films minces de Co₃O₄, le choix de la

Introduction générale

valeur du débit de la solution joue un rôle décisif dans la détermination de leurs propriétés physiques.

Dans cette étude, des films nanocristallins de Co_3O_4 ont été élaborés par la méthode de spray pyrolyse, puis entièrement caractérisés. L'objectif principal de ce travail est d'examiner l'influence du débit de la solution, variant entre 350 $\mu\text{L}/\text{min}$ et 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ par paliers de 50, sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de Co_3O_4 , dans le but d'optimiser l'efficacité des cellules solaires à couches minces.

Le mémoire présenté dans le cadre de cette étude se compose, en plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale, de trois chapitres distincts.

- Le premier chapitre présente une recherche bibliographique détaillée sur les propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4), en mettant en lumière ses principaux domaines d'application, ainsi qu'un aperçu des différentes techniques utilisées pour son élaboration.
- Le deuxième chapitre décrit en détail la méthode de spray pyrolyse employée pour la préparation des films minces de Co_3O_4 , ainsi que les diverses techniques de caractérisation mises en œuvre dans ce travail.
- Enfin, le troisième chapitre est dédié à la présentation, l'analyse et l'interprétation des résultats issus des caractérisations structurales, optiques et électriques réalisées sur nos échantillons.

Ce travail se conclut par une conclusion générale accompagnée de quelques perspectives pour des recherches futures.

Introduction générale

Références de l'introduction générale

- [1] I. Bellili, M. Mahtali, W. Darenfad, N. Guermat, The figure of merit improvement of (Sn, Co)-ZnO sprayed thin films for optoelectronic applications, *Optical Materials* 154 (2024) 115785.
- [2] W. Darenfad, N. Guermat, N. Bouarissa, F.Z. Satour, A. Zegadi, K. Mirouh, Improvement in optoelectronics and photovoltaic properties of p-Co₃O₄/n-ZnO heterojunction: effect of deposition time of sprayed Co₃O₄ thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35 (2024) 1–13.
- [3] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, Correlation Between the Structural, Morphological and Optical Characteristics of ZnO Thin Films Prepared by Thermal Evaporation: Effect of Annealing Temperature, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15 (2023) 06013.
- [4] W. Darenfad, N. Guermat, N. Bouarissa, K. Mirouh, Investigation of structural, morphological and optoelectronic properties of (Ni, Co)-doped and (Ni/Co) co-doped SnO₂ (110) sprayed thin films, *Journal of Molecular Structure* 1317 (2024) 138992.
- [5] T. Hitosugi, N. Yamada, S. Nakao, Y. Hirose, T. Hasegawa, Properties of TiO₂-based transparent conducting oxides, *Physica Status Solidi A* 207 (2010) 1529–1537.
- [6] I.S. Brandt, C.A. Martins, V.C. Zoldan, A.D.C. Viegas, J.H. Dias da Silva, A.A. Pasa, Structural and optical properties of Cu₂O crystalline electrodeposited films, *Thin Solid Films* 562 (2014) 144-151.
- [7] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, Effect of Co-doping on Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of p-type CuO Films, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15 (2023) 06009.
- [8] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, Deposition time dependent physical properties of semiconductor CuO sprayed thin films as solar absorber, *The European Physical Journal Applied Physics* 99 (2024) 17.

Introduction générale

- [9] Y. Nezzari, W. Darenfad, K. Mirouh, N. Guermat, N. Bouarissa, Structural, wettability, optical, and electrical modifications by varying precursor solutions of sprayed Co_3O_4 thin films for solar cell applications, *The European Physical Journal B* 98 (2025) 1-5.
- [10] Y. Nezzari, W. Darenfad, K. Mirouh, N. Guermat, N. Bouarissa, R. Merah, Hydrophobic nickel doped Co_3O_4 sprayed thin films as solar absorber, *Optical and Quantum Electronics* 56 (2024) 951

Chapitre I :

Généralités sur les oxydes

métalliques et ses

applications

I.1. Introduction

Ce chapitre propose un aperçu général des oxydes métalliques, avec un focus particulier sur l'oxyde de cobalt (Co_3O_4), matériau central de notre étude. Il aborde ensuite les principales applications optoélectroniques associées à ce composé. Enfin, nous y présentons les méthodes de dépôt, aussi bien physiques que chimiques, utilisées pour l'élaboration de films minces à base de Co_3O_4 .

I.2. Les oxydes métalliques

I.2.1. Définition

Les oxydes métalliques sont des composés formés d'anions oxyde associés à des cations métalliques. Parmi les exemples les plus courants figurent le dioxyde d'étain, le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc. À l'état naturel, la majorité des métaux se trouvent sous une forme oxydée, principalement dans les minerais, souvent sous forme d'oxydes, mais aussi sous forme d'hydroxydes, de sulfures ou de chlorures. Les oxydes représentent ainsi l'état le plus stable des métaux, vers lequel ils tendent spontanément à retourner, notamment à travers le processus de corrosion.

I.2.2. Généralité sur les oxydes métalliques

Un métal est un élément chimique pur, reconnaissable à son éclat caractéristique (appelé métallique), ainsi qu'à sa ductilité, sa malléabilité et sa bonne conductivité thermique et électrique [1]. Lorsqu'il entre en contact avec l'oxygène, il s'oxyde pour former un oxyde métallique.

Un oxyde métallique résulte ainsi de la combinaison d'un métal avec du dioxygène, formant un composé constitué d'atomes métalliques liés à des atomes d'oxygène. On distingue généralement deux grandes catégories d'oxydes métalliques (voir tableau I.1) :

- Les oxydes métalliques simples de type p, où la conduction se fait par les trous. Ils sont souvent considérés comme relativement instables et sont formés à partir d'un seul métal, comme MgO ou ZnO .
- Les oxydes métalliques mixtes de type n, où la conduction s'effectue par les électrons. Ces derniers sont généralement plus stables et composés de deux ou plusieurs éléments métalliques, comme le BaTiO_3 .

Tableau I.1 : Liste des principaux oxydes métalliques [2].

Oxyde métallique de type p	Oxyde métallique de type n
Co_3O_4	ZnO
NiO	TiO_2
CuO	SnO_2
PdO	Ta_5O_5

I.2.3. Propriétés physico-chimiques des oxydes métalliques

I.2.3.a. Les propriétés structurales

Les oxydes métalliques se distinguent par des propriétés structurales particulières, directement liées à l'agencement des atomes ou ions dans leur réseau cristallin. Leur structure peut adopter différentes configurations, telles que cubique, hexagonale ou tétragonale, en fonction de la symétrie et de la disposition interne des constituants du matériau [1].

Certains oxydes présentent une organisation atomique compacte, favorisant un contact étroit entre les particules, ce qui se traduit par une densité élevée du matériau. Les liaisons ioniques y jouent un rôle fondamental : les ions oxygène tendent à capter des électrons des atomes métalliques, générant ainsi des cations métalliques et des anions oxyde. Cette interaction ionique contribue de manière significative à la stabilité de la structure cristalline.

I.2.3.b. Les propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des oxydes métalliques jouent un rôle clé dans la compréhension de leur comportement et de leurs applications dans de nombreux domaines. Elles dépendent étroitement de la structure cristalline, de la composition chimique et de la nature des liaisons atomiques de ces matériaux [6].

La conductivité électrique des oxydes métalliques peut varier fortement selon leur structure et la présence de défauts cristallins. Certains, comme l'oxyde de zinc (ZnO) [3] ou l'oxyde de cuivre (CuO) [4, 5], se comportent comme des conducteurs intrinsèques grâce à la présence de bandes partiellement remplies qui permettent aux électrons de

Chapitre I: Généralités sur les oxydes métalliques et ses applications

circuler librement. D'autres, tels que l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ou l'oxyde de magnésium (MgO), sont de très bons isolants : leur large bande interdite entre les niveaux d'énergie occupés et inoccupés limite fortement la mobilité des porteurs de charge.

Il existe également des oxydes métalliques présentant un comportement semi-conducteur, comme l'oxyde de silicium (SiO_2) [6] ou l'oxyde de titane (TiO_2). Ces matériaux peuvent moduler leur conductivité électrique en fonction de la concentration de porteurs de charge, ce qui les rend particulièrement utiles dans l'industrie des semi-conducteurs.

I.2.3.c. Les propriétés optiques

Les oxydes métalliques possèdent une grande diversité de propriétés optiques, étroitement liées à leur composition chimique, leur structure cristalline ainsi qu'au type et au niveau de dopage [7]. Parmi ces propriétés, on retrouve notamment :

a. Absorption

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

b. Réflexion et réfraction

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

c. Bande interdite

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

d. Diffusion

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

I.2.3.d. Les propriétés chimiques

À température ambiante, les oxydes métalliques se présentent tous sous forme solide. Contrairement aux métaux dont ils dérivent, ils sont généralement dépourvus de l'éclat métallique et affichent une faible conductivité thermique et électrique. Inodores

Chapitre I: Généralités sur les oxydes métalliques et ses applications

pour la plupart, à l'exception de l'acide osmique, ils présentent une densité supérieure à celle de l'eau [1].

a. Action de la chaleur sur les oxydes

Les oxydes des métaux de la sixième famille perdent une partie de leur oxygène et sont réduits à l'état métallique sous l'effet de la chaleur.

b. Action de la pile

À l'exception des oxydes terreux, la majorité des oxydes peuvent être décomposés par électrolyse. Lorsqu'un oxyde est soumis à une tension élevée entre les deux électrodes d'une pile puissante, on observe rapidement la réduction du métal au niveau du pôle négatif.

c. Action de l'oxygène

Lorsqu'un métal est chauffé en présence d'air, il tend à former l'oxyde le plus stable qu'il puisse produire. Ainsi, tout oxyde moins stable, exposé à l'air et à la chaleur, captera de l'oxygène pour se transformer progressivement en cette forme plus stable.

I.3. Couche mince

I.3.1 Définition

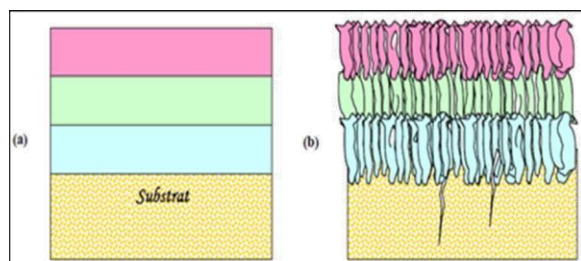


Figure I.2: Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle [1].

Par définition, une couche mince est une fine pellicule de matériau déposée sur un autre support, appelé substrat, dont l'une des dimensions — l'épaisseur — est fortement réduite (voir la figure I.2). Cette épaisseur varie généralement de quelques nanomètres à quelques micromètres, avec une plage typique allant de 10 à 100 nm [8]. La différence majeure entre un matériau à l'état massif et en couche mince réside dans l'influence des surfaces et des interfaces : alors que dans le matériau massif les effets des limites sont généralement négligés, dans une couche mince, les propriétés sont souvent dominées par les phénomènes liés aux surfaces et aux interfaces.

I.3.2. Applications des couches minces

Au cours du XXème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [1] :

❖ **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passivante (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.

❖ **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches sont permises de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil-photo, photo-détection, affichage écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie–architecture, véhicules, conversion d'énergie...).

❖ **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche ; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion ; barrières de diffusion) ...

❖ **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion) capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.

❖ **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).

❖ **Biologie** : micro-capteurs biologiques, bio-puces, matériaux biocompatibles...

❖ **Micro et nanotechnologies** : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano-photonique...

❖ **Magnétique** : stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...

❖ **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

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

La structure microscopique des couches minces est très sensible aux propriétés physiques et chimiques du matériau en question au cours de sa croissance ainsi que les conditions physiques pour sédimentation à chaque étape du développement de la couche

Chapitre I: Généralités sur les oxydes métalliques et ses applications

mince où toutes les méthodes d'installation des couches minces sont soumises à trois étapes [1] :

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

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

I.3.3.a. La nucléation

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

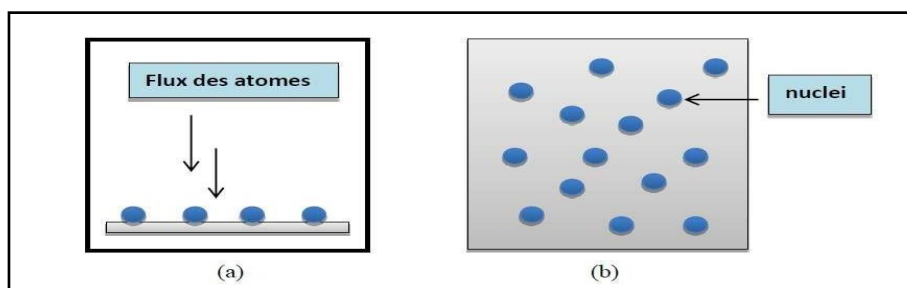


Figure I.3 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a): l'arrivée de s'atomes sur un substrat, (b): la morphologie du substrat.

I.3.3.b. La coalescence

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei aussi appelés

Chapitre I: Généralités sur les oxydes métalliques et ses applications

îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats. Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées.

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

En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire.

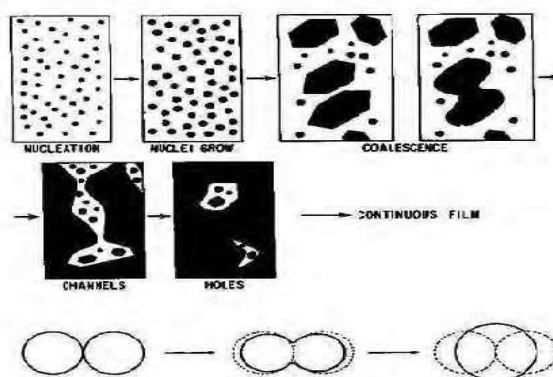


Figure I.4 : Les étapes ultérieures de la croissance [9].

I.3.3.c. la croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces 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.

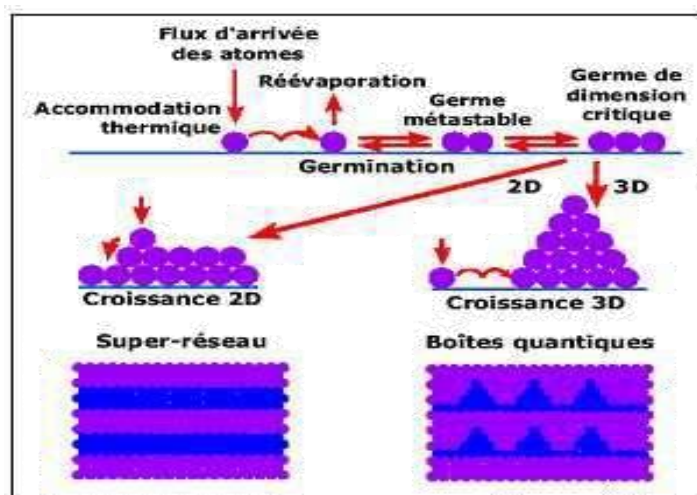


Figure I.5 : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince lissées industriellement [1].

I.4. Les différents types de l'oxyde de cobalt

Comme un oxyde, le cobalt se trouve sous trois formes cristallines différentes de type p, l'oxyde de cobalt (CoO), l'oxyde de cobaltique (Co_2O_3) et l'oxyde de cobaltite (Co_3O_4) qui est considéré comme la forme la plus stable [10].

I.4.1. L'oxyde de cobalt type (CoO)

CoO (monoxyde de cobalt) a un comportement antiferromagnétique avec une température Néel (TN) de 290 K. Toutefois la valeur de TN dans les structures en film varie légèrement suivant l'épaisseur de l'oxyde CoO . Sa structure cristallographique est de type cfc (structure type NaCl) (voir la figure I.6) et se présente comme une interpénétration de réseaux de Co^{+2} et O^{2-} . Le paramètre de maille de cette structure de CoO est de 4.260 \AA . La configuration électronique du CoO est $\text{Co } 3d^7 \text{ O } 2p^6$. Cependant, des expériences ont révélé que CoO est un isolant avec une bande interdite de 2.5 eV [11].

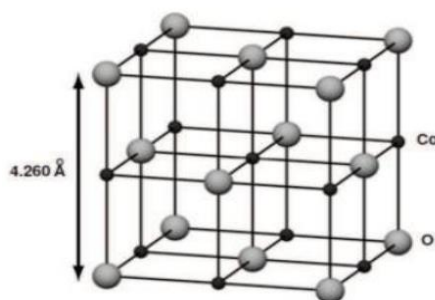


Figure I.6 : Cellule de CoO , où les atomes O et Co sont cubique face centré (fcc) [12].

I.3.2. Oxyde de Cobalt de type Co_2O_3

Ce type d'oxyde est très métastable, son existence dans l'état solide n'est pas encore vérifiée de façon claire. Dans la littérature, Co_2O_3 est supposé être dans un état structural hexagonal hcp avec des paramètres de maille $a=4.640 \text{ \AA}$ et $c=5.750 \text{ \AA}$ [13]. Brundle et al. [13] ont étudié l'interaction de l'oxygène et l'air avec des surfaces propres de cobalt, par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et n'ont pas pu mettre en évidence l'existence d'un tel alliage Co_2O_3 .

I.3.3. Oxyde de cobalt de type Co_3O_4

I.3.3.1. Les propriétés de Co_3O_4

I.3.3.1.a. Propriétés structurales

L'oxyde Co_3O_4 (tri-cobalt-tetra-oxide), qui cristallise dans la structure spinelle cubique de la même manière que Fe_3O_4 . Le paramètre de maille est de 8.080 \AA [12]. L'oxyde de cobalt est un semi-conducteur de type p, il possède deux bandes interdites (bande direct 2.10 eV et bande indirect 1.60 eV) à la température ambiante littérature. On pense que les oxydes de métaux de transition sont de bons candidats comme matériaux d'électrode. A température ambiante, le comportement de Co_3O_4 est de type paramagnétique classique. En revanche, en dessous d'une température d'ordre (Néel) égale à $T_N = 40 \text{ k}$ elle présente un caractère antiferromagnétique, principalement dû au léger couplage entre les ions voisin Co^{+2} . Par contre, il n'y aura aucune interaction antiferromagnétique entre l'état tétraédrique (Co^{+2}) et octaédrique (Co^{+3}) [11].

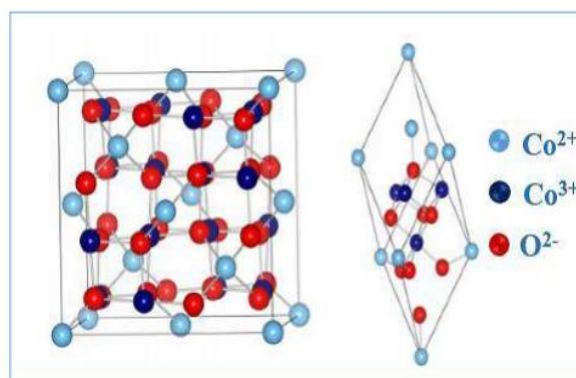


Figure I.7 : Structure spinelle de Co_3O_4 . Cellule unitaire (à gauche) et cellule primitive (à droite) de Co_3O_4 . Les boules cyan clair et bleu marine indiquent les ions Co^{+2} et Co^{+3} , les rouges indiquent les ions O^{2-} [14].

Tableau I.2 : Principales propriétés d'oxyde de cobalt [15].

Les oxydes	Structure	constante de réseau (Å)	La densité (g/cm ³)	Poids moléculaire (g/mol)	Point de fusion (°C)
CoO	Cfc	4.260	6.45	74.9326	1935
Co ₂ O ₃	Hcp	a=4.640 c=5.750	5.2	165.863	895
Co ₃ O ₄	Spinelle	8.084	6.2	250.80	900 -950

I.3.3.1.b. Propriétés optiques

Le spectre d'absorption de Co₃O₄ est caractérisé par deux bandes d'absorption dont l'une est située dans l'Ultra-violet (UV) et l'autre dans le Visible (VIS) [16].

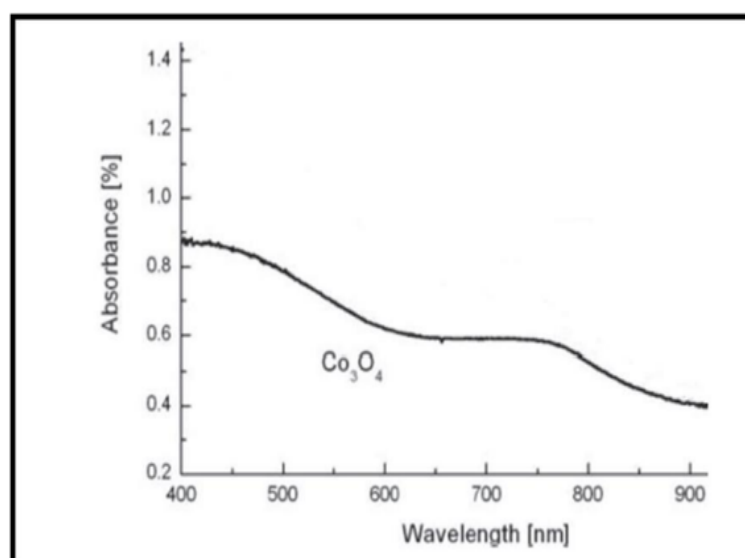


Figure I.8 : Absorbance de Co₃O₄ sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infrarouge [16].

- La première bande d'absorption située à 400 nm est attribuée à un transfert de charges interatomiques (anion-cation) « mixte », des orbitales O⁻² (2p⁶) vers les orbitales Co⁺² (3d⁷) et aussi vers les orbitales Co⁺³ (3d⁶).
- La présence de la bande d'absorption vers 700 nm peut être expliquée par le transfert de charges interatomiques (cation-cation) entre les orbitales d (t_{2g}) du cation Co⁺³ en site octaédrique et les orbitales d (t₂) du cation Co⁺² en site tétraédrique [16].

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

- pour x = 1/2 la transition sera indirecte

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

En outre, il est possible de déterminer la valeur de E_g par l'intersection de l'extrapolation linéaire de $(\alpha h\nu)^x$ avec l'axe des abscisses ($h\nu$) [16].

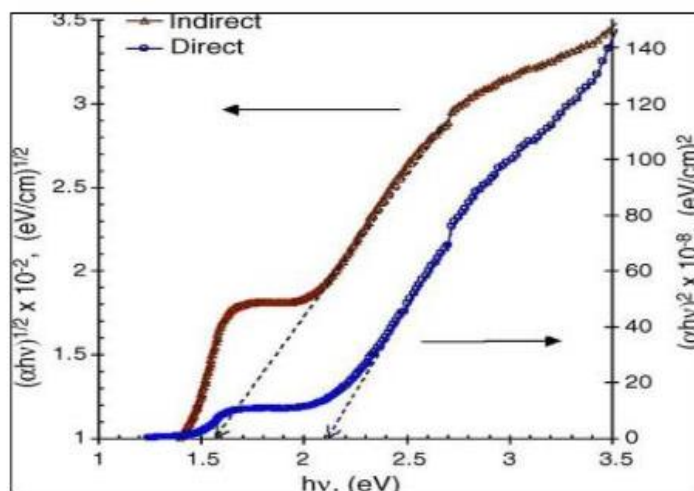


Figure I.9 : Détermination du gap d'énergie [17].

I.3.3.1.c. Propriétés électriques

Les propriétés de conduction électrique dans Co_3O_4 , comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de hopping ou saut de petits polarons. Le polaron étant une entité constituée d'un trou ou un électron piégé accompagné de la polarisation qu'il induit lors de son introduction dans un solide ionique. La probabilité de sauts est accrue entre les sites octaédriques car la distance entre ces sites est inférieure à celle séparant les sites tétraédriques. Les mesures de résistivité sur un monocristal sont de l'ordre de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Cependant, les valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de $5.1 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous-stœchiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de Co^{+3} en Co^{+2} en site octaédrique pour retrouver l'électro neutralité du composé ; une conduction par hopping est alors possible. Co_3O_4 est généralement un semi-conducteur de type p à l'ambiante. Suivant le mode d'élaboration (film ou céramique), la conductivité électrique peut varier. Les valeurs de conductivité sur films minces jusqu'à quatre fois supérieures à celle observée sous forme de céramiques ont pu être observées [16].

I.3.3.2. Applications de Co_3O_4

Les oxydes semi-conducteurs à faibles gap, simples à manipuler, sont très recherchés pour leurs propriétés optoélectroniques qui permettent une utilisation dans diverses applications basées sur la conversion de l'énergie solaire. En effet, une fois exposés à la lumière, ces matériaux peuvent générer des porteurs (électrons - trous) qui seront utilisés dans des réactions chimiques (photochimie) ou dans des réactions physiques (photovoltaïque).

I.3.3.2.a. Photovoltaïques

Une nouvelle filière de cellules solaires, en couches minces, entièrement constituées d'oxydes semi-conducteurs a émergé il y a quelques années. L'attractivité de cette nouvelle filière vient de la nature et des propriétés intrinsèques des oxydes : stabilité chimique, faible toxicité, éléments abondants naturellement constituant les oxydes. De manière générale, la plupart des oxydes semi-conducteurs utilisés dans les systèmes photovoltaïques sont principalement des oxydes transparents conducteurs de type n. Parmi les plus répandus l'AZO : ZnO dopé par de l'aluminium, l'ITO : SnO_2 dopé à l'indium et le FTO : SnO_2 dopé au fluor [6]. Certains oxydes absorbants de lumière de type p présentent aussi des caractéristiques intéressantes pour ce type d'application mais restent marginaux en raison principalement de leurs conductivités limitées. Parmi les oxydes absorbants de lumière, le Co_3O_4 est le plus étudié. L'association de Co_3O_4 avec un oxyde transparent conducteur de type n permet la création de cellules photovoltaïques sous forme d'hétérojonctions p-n « tout oxyde » [18]. En 2024, Darenfad et al. [18], ont élaboré une cellule photovoltaïque « tout oxyde » à jonction p-n avec comme oxyde semi-conducteur de type p absorbant de lumière le Co_3O_4 .

I.3.3.2.b. Photodétecteur à base de Co_3O_4

Récemment, en tant que semi-conducteur binaire important, les nanostructures de Co_3O_4 sont devenues extrêmement attrayantes en raison de leurs propriétés uniques, comme une bande interdite directe d'environ 2.1 eV et d'excellentes propriétés photoélectriques. Les propriétés optoélectroniques et les morphologies rationnelles des nanostructures de Co_3O_4 en font des matériaux prometteurs pour l'application dans les domaines de la réponse photoélectrique, tels que les photodétecteurs. Les photodétecteurs

Chapitre I: Généralités sur les oxydes métalliques et ses applications

sont des appareils utilisés pour la détection de photons dans les régions visibles ou ultraviolettes, ont fait l'objet de nombreuses applications dans le domaine de la recherche environnementale et biologique, des capteurs, etc. Varghese et al. [19] ont élaboré un photodétecteur à base de nano-films de Ni/Co₂O₄, ils ont observé que lorsque le photodétecteur est éclairé par une lumière incidente d'énergie plus élevée (au-dessus du seuil d'excitation de l'énergie $E_g \approx 2.10$ eV, 589 nm), le photo-courant affiche une amélioration évidente. Les nano-films résultants ont également montré un taux de conversion élevé, ils ont conclu que cette amélioration est expliquée par les paires électron-trou excitées par la lumière incidente avec une énergie plus élevée que son gap et par la désorption de l'oxygène à la surface de Ni/Co₂O₄.

I.4. Méthodes d'élaboration des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape importante car les propriétés physiques du matériau ainsi produit en dépendent fortement. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories : méthodes physiques et méthodes chimiques. Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme suivant (Figure I.10) :

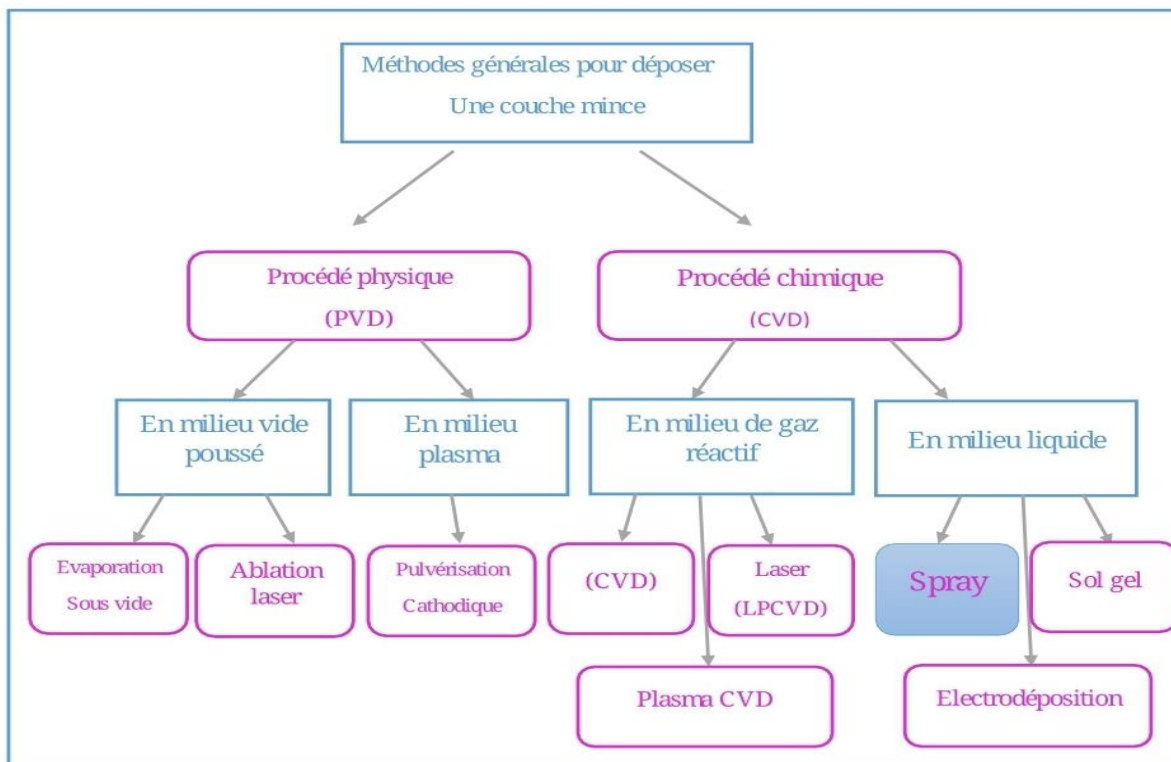


Figure I.10 : Différents méthodes de dépôt.

I.4.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

I .4.1.a. Ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition, figure I.11) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser, puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). La longueur d'onde du laser doit d'être compatible avec la bande d'absorption du matériau évaporer [20].

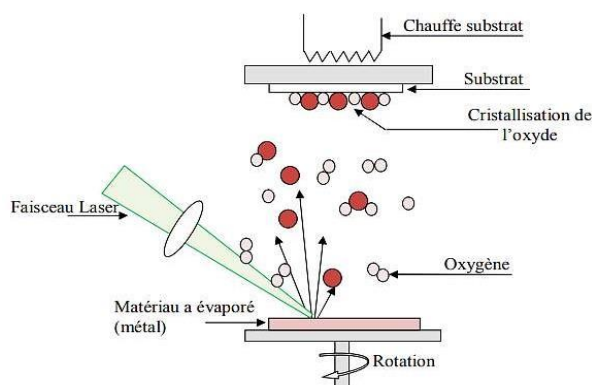


Figure I.11 : Présentation schématique de l'ablation laser [1].

I .4.1.b. Pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (figure I.12). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former les matériaux que l'on désire obtenir. De plus, cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible.

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites [21].

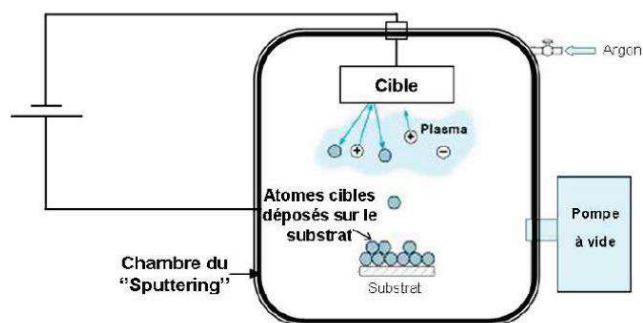


Figure I.12 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [22].

I.4.1.c. Dépôt par évaporation

L'évaporation est une technique d'obtention des couches minces sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure I.13). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve : le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [23].

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

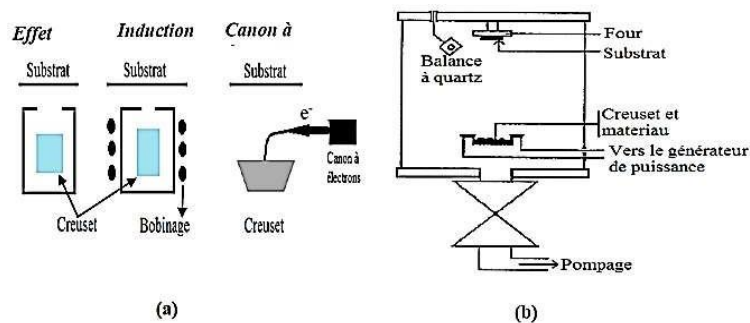


Figure I.13: (a) Méthodes d'évaporation et (b) Bâti de dépôt par évaporation thermique [24].

I.4.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (figure I.14) consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Une ou plusieurs réactions chimiques est provoquée pour donner un produit solide. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un apport énergétique pour favoriser ces réactions. Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique [1].

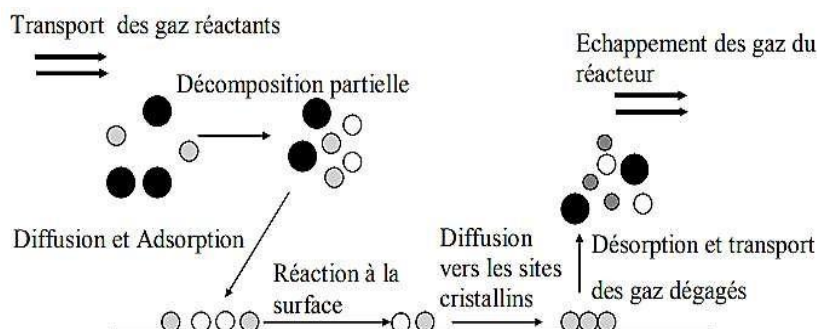


Figure I.14 : Représentation schématique des processus de la CVD [25].

Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- **LPCVD** : (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmosphérique Pressure CVD) suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique.
- **MOCVD** : (MO de Métal-Organic precursor) caractérise l'utilisation de composés Organométalliques et plus généralement métaux organiques comme précurseurs.
- **PECVD** (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement : PlasmaEnhanced (ou Assisted) CVD, Magnétron Plasma CVD, Remote- Plasma-Enhanced CVD, Laser-Enhanced CVD.
- **ALCVD** (Atomique Layer CVD) : désigne la technique qui consiste à faire croître la couche mince par couches monoatomiques successives [1].

I.4.2.a. Méthode d'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique (figure I.15), ces nano agrégats sont obtenus à la suite de l'électrodéposition de métaux suivant des modèles et techniques bien adaptés, cette méthode consiste à incorporer de fines particules solides de nature diverse dans un matrice métallique à électro-déposer. Le dépôt est réalisé sur un substrat (cathode) conducteur à partir d'un bain d'électrolyse contenant les éléments constituant le dépôt sous formes de sels. Le principe de formation du dépôt est que les

Chapitre I: Généralités sur les oxydes métalliques et ses applications

cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique, lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe peut alors croître et se développe suivant des directions privilégiées [1].

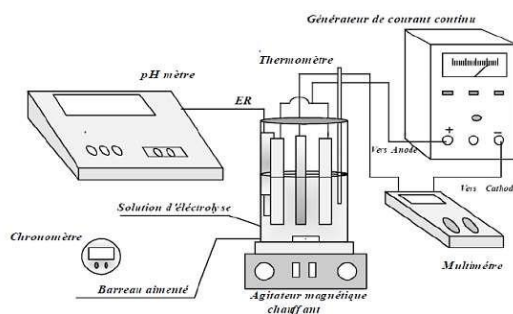


Figure I.15 : Schéma de méthode électrodéposition [1].

I.4.2.b. Sol gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes (figure I.16) [22] :

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

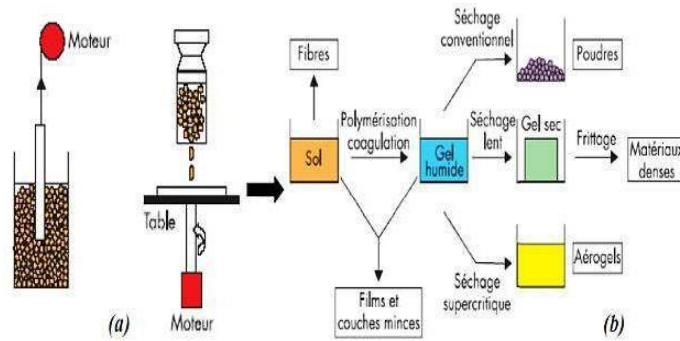


Figure I.16 : (a) Dip-coating et Spin-coating, et (b) xérogel : séchage classique (évaporation normale) [1].

I.4.2.c. Dépôts par spray pyrolyse

"Spray" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation. Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais (figure I.17). Le procédé " spray pyrolyse " est une méthode bien adaptée [8]. Une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Même des couches minces multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique. L'équipement typique du spray se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray. Le dépôt de couches minces par le technique spray se traduit par la pulvérisation d'une Solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface [8]. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [8].

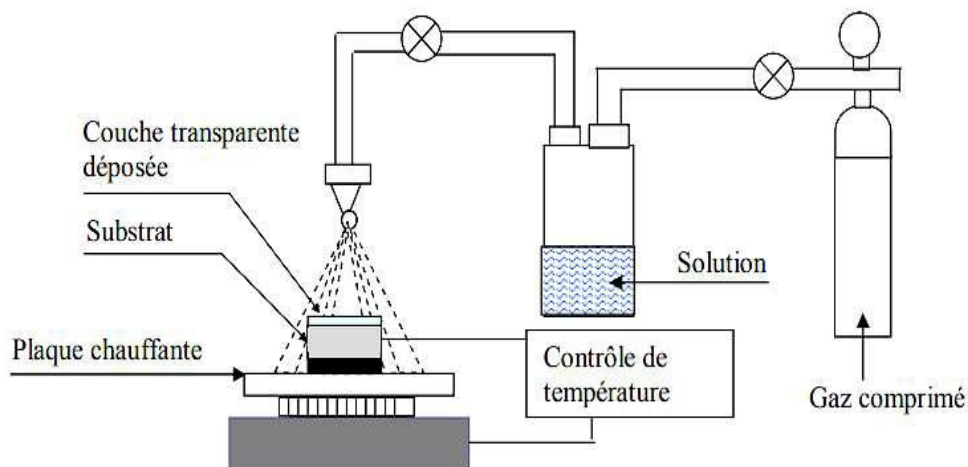


Figure I.17 : Schema du dispositif spray [26].

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un aperçu général des oxydes métalliques, en mettant particulièrement l'accent sur les couches minces de Co_3O_4 . Leurs propriétés structurales, optiques et électriques ont été décrites, ainsi que leurs principales applications comme couche absorbante dans la photovoltaïque. Enfin, nous avons abordé les différentes méthodes de dépôt utilisées pour l'élaboration des couches minces de Co_3O_4 .

I.6. Références du chapitre I

- [1] Fayssal Ala Eddine Salamani et Salah Eddine Zidani, Étude et caractérisation des propriétés optoélectroniques des couches minces absorbantes de l'oxyde de cobalt non dopée et dopées magnésium, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2024.
- [2] Chahra Boukaous, Etude et caractérisation des nanomatériaux a base oxydes métalliques, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2014.
- [3] I. Bellili, M. Mahtali, W. Darenfad, N. Guermat, The figure of merit improvement of (Sn, Co)-ZnO sprayed thin films for optoelectronic applications, Optical Materials 154 (2024) 115785.
- [4] Aicha Brahimi et Hadil Bouhali, Étude l'effet de dopage par cobalt sur les propriétés physiques de couches minces absorbantes de CuO pour l'application photovoltaïque, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2023.
- [5] Abdelillah Ghellab et Salah Hadjerci, Étude de l'effet du temps de dépôt sur les propriétés optoélectroniques de couches minces absorbantes de l'oxyde de cuivre, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2023.
- [6] N. Guermat, W. Darenfad, K. Mirouh, M. Khalfallah, M. Ghoumazi, Superhydrophobic F-doped SnO₂ (FTO) Nanoflowers Deposited by Spray Pyrolysis Process for Solar Cell Applications, Journal of Nano- and Electronic Physics 15 (2022) 05013.
- [7] Kevin Laurent, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nano fils d'oxydes métalliques (δ -Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est, 2008.
- [8] Mehdi Khalfallah, Élaboration et caractérisation de l'effet du dopage des couches minces de SnO₂ déposées par spray pyrolyse pour l'application optoélectronique, Thèse de Doctorat, Université de M'sila, 2022.
- [9] Noua Bouhssira, Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2013.

Chapitre I: Généralités sur les oxydes métalliques et ses applications

- [10] Kh. Habchi, Effect of substrate temperature on the properties of Co_3O_4 thin films elaborated by spray pneumatic, Mémoire de Master, Université de Biskra, 2017.
- [11] S. Derradji, Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe_2O_4 , Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2010.
- [12] Houmed Mohamed Garad, L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique de la structure au magnétisme, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble Français, 2012.
- [13] M. Molina Ruiz, Growth and characterization of CoO ultra thin films, Université de de Barcelona Escola d'enginyeria, 2011.
- [14] J. Chen, Xi .Wu, A. Selloni, Electronic structure and bonding properties of cobalt Oxide in the spinal structure, *Physical Review B* 83(24) (2011) 1-7.
- [15] N. Guesmia, L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborées par spray pneumatique, Mémoire de Master, Université de Biskra, 2017.
- [16] 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 Cu_2O , Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [17] V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D, Lokhande, Supercapacitive cobalt oxide (Co_3O_4) thin films by spray pyrolysis, *Applied Surface Science* 252 (2006) 7487–7492.
- [18] W. Darenfad, N. Guermat, N. Bouarissa, F.Z. Satour, A. Zegadi, K. Mirouh, Improvement in optoelectronics and photovoltaic properties of p- Co_3O_4 /n-ZnO hetero-junction : effect of deposition time of sprayed Co_3O_4 thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35:162 (2024) 01-13.
- [19] B. Varghese, B. Mukherjee, K.R.G. Karthik, K.B. Jinesh, S.G. Mhaisalkar, Electrical and photoresponse properties of Co_3O_4 nanowires, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 104306.

Chapitre I: Généralités sur les oxydes métalliques et ses applications

- [20] D. Guitoume, Elaboration et étude des couches minces photo catalytiques à base de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2008.
- [21] F. Ynieb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2010.
- [22] G. Godillot, Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, 2012.
- [23] A. Hafdallah, Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université de Costantine, 2007.
- [24] K. Kamli, Etude et élaboration des composés binaires et ternaires destinés à des Applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Université de Annaba, 2017.
- [25] B. Kharroubi, Effet du dopage par le manganèse et le cobalt, sur les propriétés structurales et optiques des couches minces nanostructurées de ZnO préparées par spray pyrolyse ultrasonique, Thèse de Doctorat, Université de M'sila, 2014.
- [26] H. Tahi, Etude et réalisation d'un bâti de recuit pour les couches minces semiconductrices transparentes (TCO), Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, 2005

Chapitre II :

Méthodes expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre présente la méthode de dépôt adoptée pour l'élaboration des couches minces à base d'oxyde de cobalt (Co_3O_4), en mettant l'accent sur l'influence du débit de la solution lors de la pulvérisation par la technique de spray pyrolyse. Il décrit également les différentes techniques de caractérisation utilisées pour évaluer les propriétés de nos films, notamment l'analyse structurale par diffraction des rayons X, les mesures optiques par spectroscopie UV-visible, ainsi que les propriétés électriques à l'aide de la méthode à quatre pointes.

II.2. Méthode de spray pyrolyse

La technique de spray pyrolyse se distingue des autres méthodes de dépôt (chimiques ou physiques) par la qualité des couches obtenues [1]. Dans le cadre de notre étude, nous visons à élaborer des films minces homogènes et uniformes à base de Co_3O_4 sur des substrats en verre ordinaire, en utilisant cette méthode. Nous nous intéressons particulièrement à l'effet du débit de la solution (350, 400, 450 et 500 $\mu\text{L}/\text{min}$) sur les propriétés des couches déposées.

II.2.1. Préparation des solutions

Dans le cadre de notre étude, les films minces ont été préparés en faisant varier le débit de la solution (350, 400, 450 et 500 $\mu\text{L}/\text{min}$). La solution utilisée résulte d'un mélange de 2.2 g de nitrate de cobalt hexahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissous dans du méthanol (CH_3OH). Les autres paramètres de dépôt ont été maintenus constants : une molarité de 0.2 mol/L, une température de substrat fixée à 450 °C et une durée de pulvérisation de 15 min (voir le tableau II.1).

Tableau III.1 : Les conditions du dépôt expérimental.

Paramètres d'élaboration	Conditions de dépôt
Technique de dépôt	Spray pyrolyse
Précurseurs	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ CH_3OH
Debit de la solution	350, 400, 450 et 500 $\mu\text{L}/\text{min}$

Concentration de la solution	0.2 mol/l
Substrat	Verre ordinaire
Température de substrat	450 °C
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/cm³

Point de fusion : 100 °C



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

II.2.2. Préparation des échantillons

La qualité du dépôt, et par conséquent celle de l'échantillon obtenu, dépend étroitement des propriétés et de l'état de surface du substrat en verre ordinaire. Un nettoyage rigoureux constitue donc une étape importante, visant à éliminer toute trace de graisse, de poussière ou d'impuretés susceptibles d'altérer l'adhérence et l'uniformité du film déposé, notamment en termes d'épaisseur.

Dans cette étude, des substrats en verre ordinaire ont été utilisés afin d'obtenir des couches minces propres et homogènes. Un traitement préalable de nettoyage s'est révélé indispensable, car les propriétés structurales, optiques et électriques des films sont fortement influencées par l'état de surface du substrat.

Le protocole de nettoyage suivi dans ce travail est décrit 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 de nettoyage est effectuée juste avant chaque dépôt (échantillon), afin de prévenir la formation éventuelle d'oxydes lors du stockage des substrats. Une fois le nettoyage terminé, le substrat est immédiatement placé sur le porte-substrat en vue de la réalisation du dépôt par la technique de 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 [1, 2]:

- 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.

Les principaux éléments du montage sont (figure II.2) [3, 4]:

- **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 bar). 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 réglée à l'aide **d'un thermorégulateur** et **un thermocouple**.

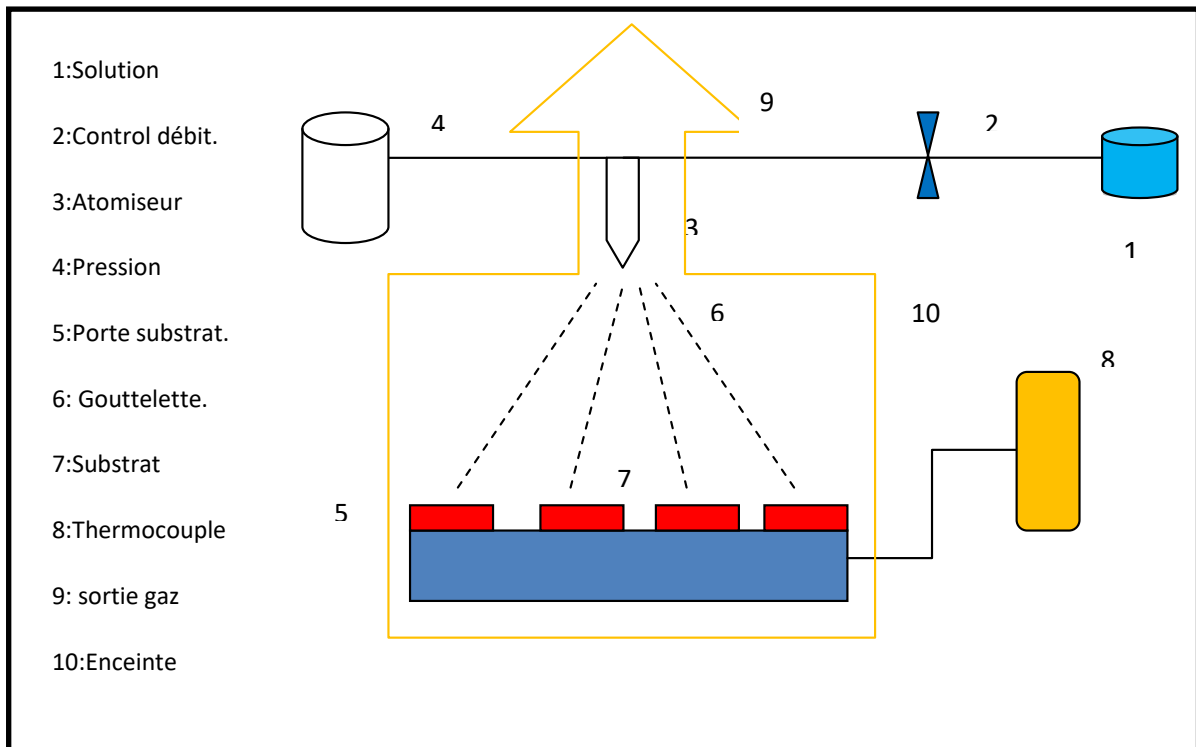


Figure II.2 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [1].

II.2.3.a. Principe général du procédé Spray

Une solution contenant différents composés réactifs est pulvérisée à l'aide d'un atomiseur, puis projetée sur un substrat chauffé. La température du substrat joue un rôle essentiel en activant la réaction chimique entre les précurseurs. Cette technique peut être mise en œuvre à l'air libre ou dans une chambre de réaction maintenue à une pression réduite d'environ 50 Torr [3].

Basée sur des transferts de chaleur et de masse dans des conditions dynamiques, cette méthode induit le déplacement des microgouttelettes vers le substrat. Au cours de ce processus, la taille et la composition des gouttelettes évoluent, favorisant ainsi la réaction chimique entre les espèces précurseurs.

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [3].

- (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

Le diagramme ci-dessous illustre la procédure expérimentale de dépôt utilisée pour l'élaboration de nos films minces.

Tableau III.2 : Etapes de manipulation pour effectuer le dépôt [1].

Etape		Action
		Début
	1	Alimenter le boîtier Spray
	2	Alimenter le compresseur
	3	Alimenter le PC
	4	Enter les paramètres du programme
	5	Placer le substrat du verre sur la plaque chauffante
	6	Fixer la température du travail
	7	Fixer la distance bec- porte Substrat
	8	Exécuter le programme
	9	Refroidir le support substrat jusqu'à 27°C
	10	Sortir l'échantillon
		Fin

II.3. Les méthodes de caractérisation

II.3.1. Caractérisation structural

II.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)

Nous avons utilisé un diffractomètre à poudre standard en configuration $\theta-2\theta$, selon la géométrie classique de Bragg-Brentano (figure II.3), qui constitue le montage le plus couramment employé. L'échantillon se présente sous forme de plaquette, qu'il s'agisse d'un support solide ou d'une coupelle remplie de poudre soigneusement nivelée pour assurer une surface plane [5].



FigureII.3 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8 [5].

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

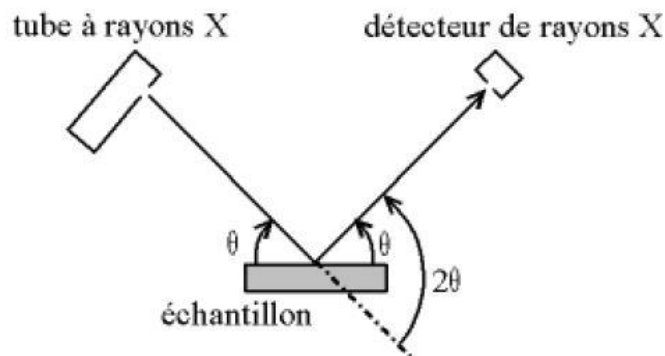


Figure II.4 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano [5].

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon (θ - 2θ) ou pour le tube à rayons X (θ - θ). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre» (figure II.4), puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction

Un faisceau incident la raie $K\alpha_{Cu}$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) obtenue par un Monochromateur germanium [5]. 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 [3]:

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

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 [3]:

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

Où :

D: est la taille des cristallites (nm).

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ .

θ : est l'angle de diffraction en degrés

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (\AA)

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 [3].

La figure II.5 montre comment définir β à partir de la courbe de diffraction des rayons

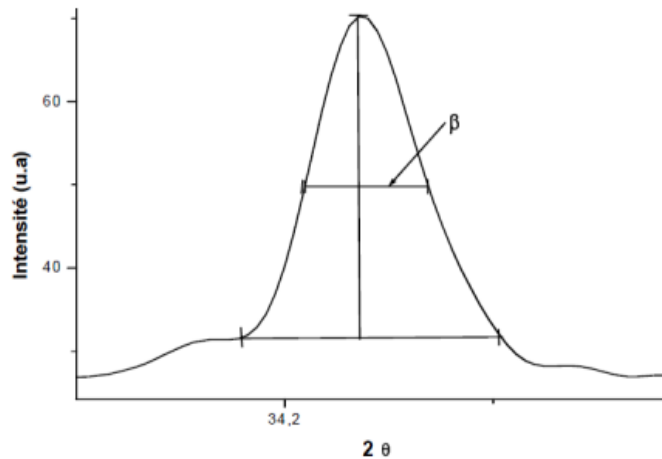


Figure II.5 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X [3].

II.3.2. Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un large éventail de paramètres. Contrairement aux techniques électriques, elles présentent l'avantage d'être non destructives et ne nécessitent pas la mise en place de contacts ohmiques, souvent délicate. Leur seule exigence est l'utilisation d'un substrat transparent dans la gamme de longueurs d'onde étudiée.

On distingue généralement deux grandes catégories de méthodes optiques [6] :

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 se distinguent généralement en fonction de la gamme de longueurs d'onde utilisée lors des mesures. On identifie principalement trois régions : l'ultraviolet-visible, l'infrarouge et les micro-ondes [6].

Dans notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre à double faisceau, dont le principe de fonctionnement est illustré à la figure II.6. Cet appareil nous a permis d'enregistrer les courbes de transmittance en fonction de la longueur d'onde, dans la gamme spectrale allant de 300 à 1500 nm, correspondant au domaine de l'infrarouge.

L'exploitation de ces courbes permet d'estimer l'épaisseur des films et d'en extraire plusieurs propriétés optiques importantes, telles que le seuil d'absorption, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach ainsi que l'indice de réfraction [6].

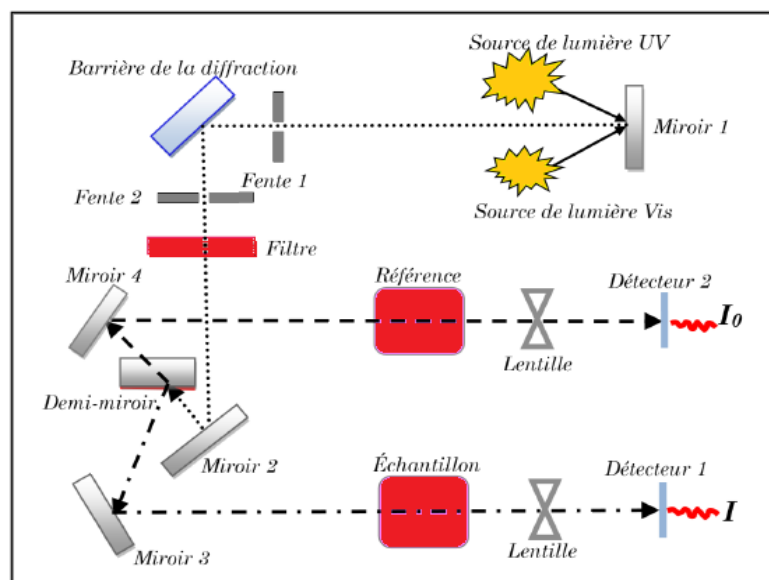


Figure II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [3].

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 [3].

Un exemple du spectre d'une transmittance de Co_3O_4 dopé 6%F (voir la figure II.7). 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.

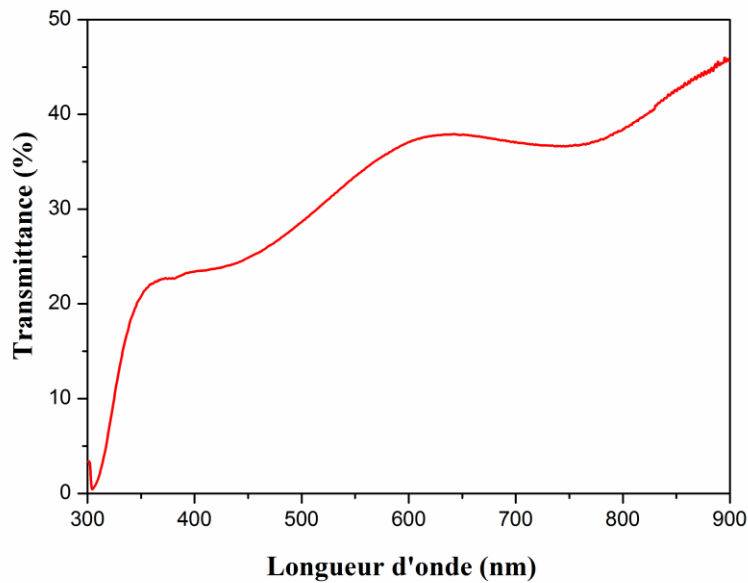


Figure II.7 : Spectres de transmission optique des films de Co₃O₄:1%F [3].

a- Le coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption « α » en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [6].

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

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

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

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

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

Pour un gap direct tel que celui de Co₃O₄, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [3]:

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

K : 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 ($E = h\nu$) et l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient alors la valeur de E_g (figure II.8).

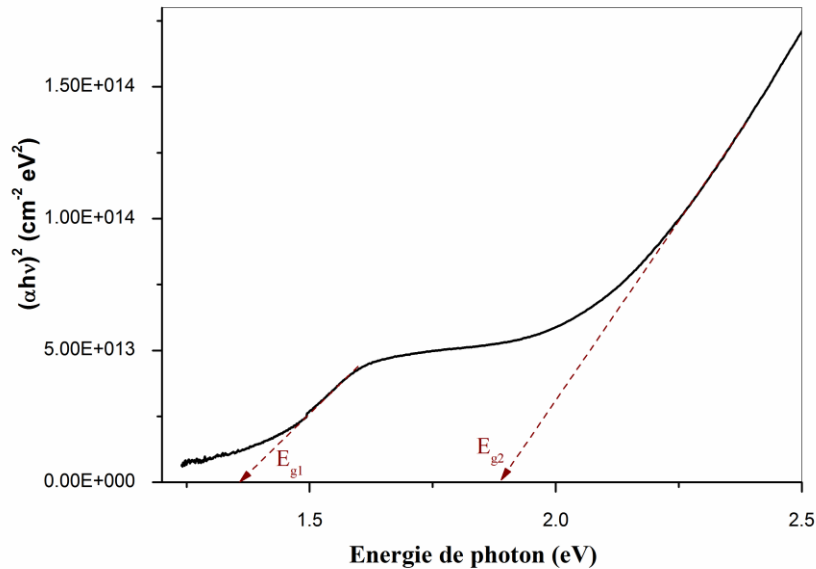


Figure II.8 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour Co_3O_4 non dopé et dopé fluor [3].

c- Energie d'Urbach (désordre, E_U)

Dans les matériaux cristallins, la bande interdite correspond à l'énergie séparant la bande de valence de la bande de conduction. Lorsque des variations surviennent dans les distances interatomiques, que ce soit au niveau des longueurs ou des angles de liaison, un phénomène de « désordre » apparaît. Dans ce cas, les bords de bande bien définis, représentés par E_v et E_c dans un réseau cristallin parfait, peuvent disparaître [3].

On observe alors la formation d'états localisés, appelés « queues de bande », qui se situent aux limites de la bande interdite, tant dans la bande de valence que dans la bande de conduction. Au-delà de ces limites, pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , existent les états étendus, comme illustré à la figure II.9.

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.

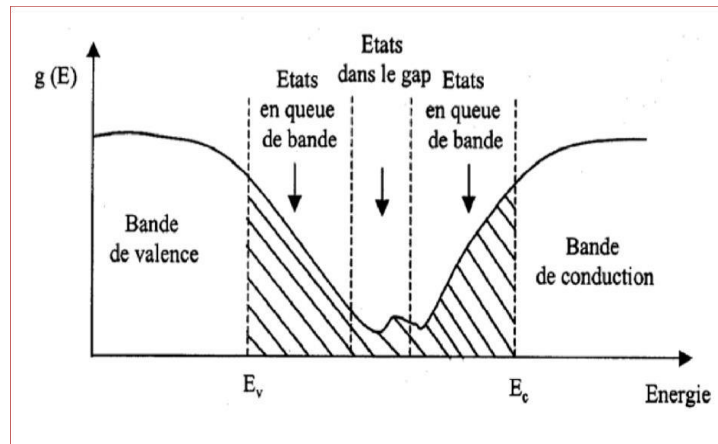


Figure II.9 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [2].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [2]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar u}{E_{02}}\right) \dots\dots\dots (II.6)$$

Pour déterminer la valeur de EU ; en traçant ln(α) en fonction de hv (figure II.10).

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{\hbar u}{E_{02}} \dots\dots\dots (II.7)$$

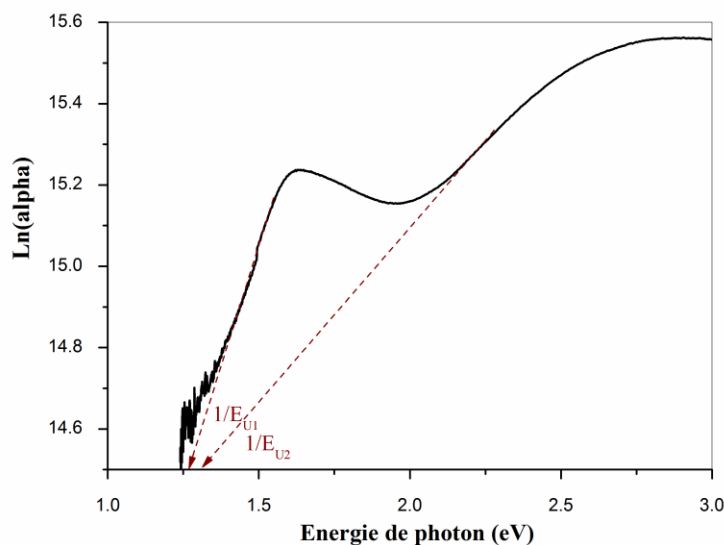


Figure II.10 : Détermination de l'énergie d'urbach (désordre) fonction de l'énergie du photon de nos films [3].

II.3.3. Caractérisation électriques

La mesure des propriétés électriques de nos échantillons permet de mieux comprendre leurs applications potentielles. Parmi ces propriétés, la résistivité électrique (ou sa complémentaire, la conductivité) est particulièrement étudiée.

Pour cela, nous avons utilisé la méthode des quatre pointes. Quatre électrodes alignées sont placées sur le film déposé sur un substrat isolant en verre, avec un espacement de 1 mm entre chaque pointe (figure II.11). Les deux pointes extérieures (1 et 4) servent à injecter un courant électrique i , tandis que les deux pointes centrales (3 et 2) mesurent la chute de potentiel ΔV [4].

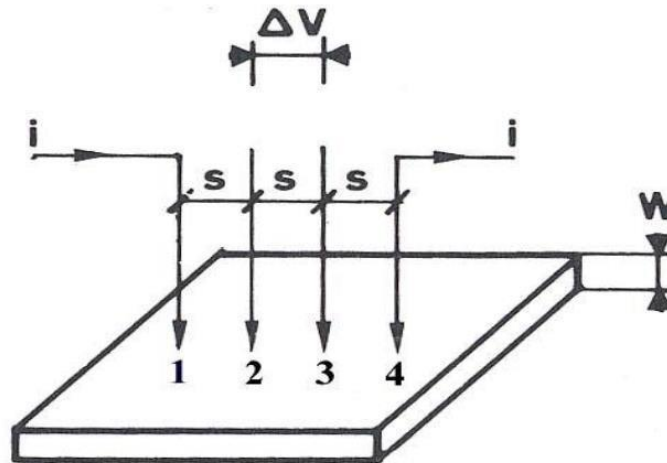


Figure II.11: Méthode des quatre pointes [3].

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].

La densité de courant à une distance r de la pointe vaut :

$$J = \frac{i}{2\pi\omega} \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

La chute de potentiel entre r et $r+dr$ vaut : $dV = -(\rho i)/(2\pi r w) dr$, ρ étant la résistivité.

Il en résulte que la différence de potentiel (ddp) entre les pointes 3 et 2 due à la circulation du Courant injecté en (1) vaut :

$$v'_{32} = \int_s^{2s} -\frac{(\rho i)}{(2\pi\omega r)} dr = -(\rho i) \ln 2 / (2\pi\omega) \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

De même la ddp entre 3 et 2 résultants du courant i extrait en 4 vaut :

$$v'_{32} = -(\rho i) \ln 2 / (2\pi\omega) \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

Et finalement d'après le théorème de superposition :

$$p = (\pi/\ln 2)\omega(\Delta V/i) = 4.53(\Delta V/i) \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

II.4. Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous commencerons par décrire la méthode chimique de dépôt par spray pyrolyse utilisée dans cette étude pour la réalisation de couches minces à base de Co_3O_4 , en variant le débit de la solution (350, 400, 450 et 500 $\mu\text{L}/\text{min}$). Nous détaillerons également les étapes de nettoyage des substrats en verre ainsi que les conditions expérimentales de dépôt. Enfin, nous présenterons les différentes techniques employées pour caractériser les films obtenus.

II.5. Références du chapitre II

- [1] Mehdi Khalfallah, *Élaboration et caractérisation de l'effet du dopage des couches minces de SnO₂ déposées par spray pyrolyse pour l'application optoélectronique*, Thèse de Doctorat, Université de M'sila, 2022.

- [2] Warda Daranféd, *Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄*, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.

- [3] Moustafa el Bachir Arioua et Sami Oucif et Khadidja Hanane Meliani, *Étude l'influence de dopage par Fluor sur les propriétés physiques de couches minces absorbantes de Co₃O₄ pour l'application catalyseur*, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2024.

- [4] Salah Zidani et Fayssal ala eddine Salamani, *Étude et caractérisation des propriétés optoélectroniques des couches minces absorbantes de l'oxyde de cobalt non dopé et dopés Magnésium*, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2024.

- [5] Razika Ouali, Sarra Adiouiri, *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.

- [6] Amina Zemouri, *Étude l'effet de Molybdène sur les propriétés optoélectroniques des films minces de ZnO élaborés par spray pyrolyse pour l'applicat ion photovoltaïque*, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2022.

Chapitre III :

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats expérimentaux de notre étude sur l'élaboration et la caractérisation de films minces d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) déposés par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats en verre ordinaire. Les films déposés ont été analysés à l'aide de diverses techniques : la diffraction des rayons X (DRX) pour étudier leur structure cristalline, la spectroscopie de transmission UV-visible pour déterminer leurs propriétés optiques fondamentales telles que la bande interdite et le désordre, ainsi que la méthode de quatre pointes pour mesurer leur résistivité électrique. Ces méthodes de caractérisation sont décrites en détail dans le chapitre II de ce mémoire. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'impact du débit de solution (350, 400, 450 et 500 $\mu\text{L}/\text{min}$) sur les propriétés physiques des films de Co_3O_4 afin d'optimiser ce paramètre pour une utilisation efficace en tant que couche absorbante dans les cellules solaires à couche mince.

III.2. Variation de l'épaisseur

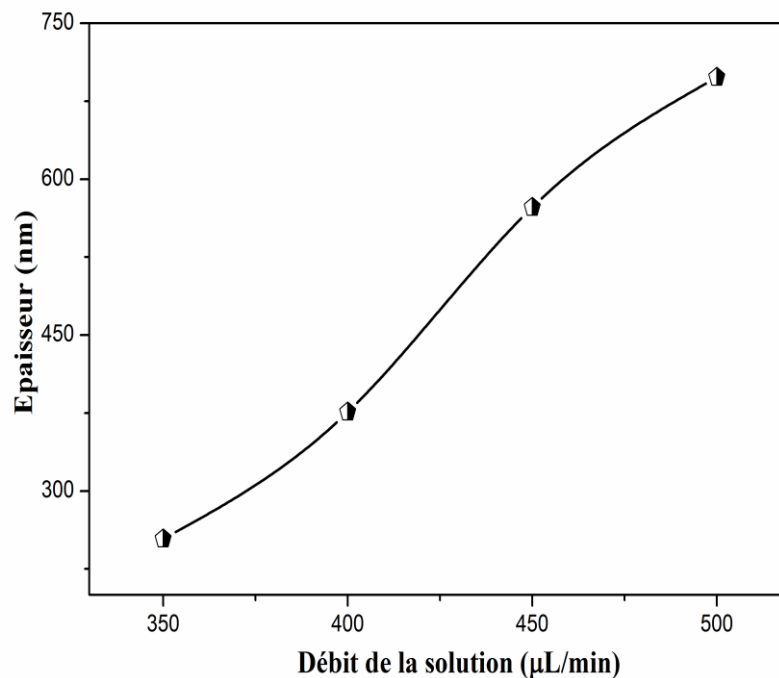


Figure III.1 : Variation de l'épaisseur des films de Co_3O_4 en fonction de débit de la solution.

La figure III.1 illustre la variation de l'épaisseur des films de Co_3O_4 en fonction de débit de la solution. Cette épaisseur a été déterminée à l'aide d'un profilomètre de surface. On observe une augmentation de l'épaisseur des films avec le débit de la solution. Ce

comportement s'explique par l'accumulation progressive du matériau sur le substrat au fur et à mesure du processus de dépôt.

III.3. Caractérisation structurale

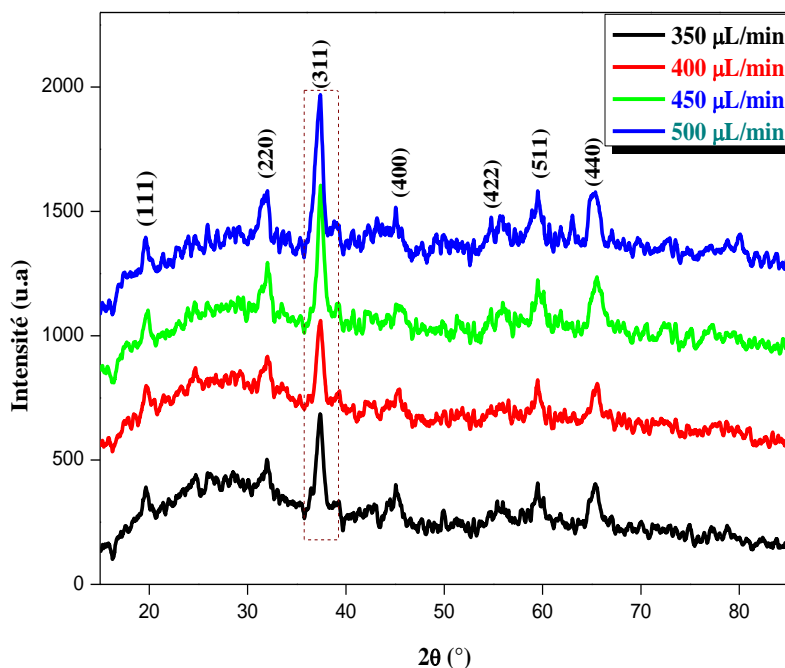


Figure III.2 : Spectres de diffraction DRX de non films.

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X permet d'évaluer l'état structural des films minces de Co_3O_4 en fonction du débit de solution utilisé lors du dépôt. En fonction des conditions expérimentales appliquées, les films peuvent se révéler cristallins, polycristallins ou amorphes. Dans le but de comparer l'influence des différentes valeurs de débit de solution sur la structure des couches déposées, des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées, comme présenté dans la figure III.2. Les pics de diffraction correspondant aux plans (111), (220), (311), (511) et (440) sont observés respectivement à $2\theta = 18.90^\circ$, 31.30° , 36.81° , 44.90° , 59.50° et 64.92° . Ces résultats confirment que les films présentent une structure polycristalline de type spinelle cubique, en accord avec la carte JCPDS n° 42-1467 et conformément aux travaux rapportés dans la littérature [1-3].

De plus, la phase la plus stable de Co_3O_4 a été obtenue, aucun pic supplémentaire indiquant la présence d'autres oxydes de cobalt, tels que CoO ou Co_2O_3 , n'ayant été détecté. Cette observation est en accord avec les résultats rapportés par Nezzari et al. [1], qui ont étudié l'effet de différentes sources précurseurs (nitrate, acétate et chlorure de

cobalt), ainsi que par Daranféd et al. [2], qui se sont intéressés à l'influence du temps de décharge (4, 5, 6 et 8 min), et par Daranféd et al. [3], qui ont examiné l'impact de la concentration molaire (0.05 à 0.15 mol/L).

Par ailleurs, l'intensité du pic (311), le plus intense, augmente avec l'accroissement du débit de solution de 350 à 400 µL/min, puis diminue lorsque le débit est porté à 450 et 500 µL/min, comme le montre la figure III.2. Cette augmentation d'intensité traduit une amélioration de la cristallinité du matériau. En revanche, la baisse d'intensité observée pour des débits plus élevés s'explique par un excès de matière projetée sur le substrat, entraînant une croissance désordonnée des cristallites, une augmentation des défauts structuraux tels que les dislocations et les lacunes, ainsi que le développement de contraintes internes. Par ailleurs, cette figure montre aussi un léger décalage des pics vers des angles 2θ plus faibles est également constaté, passant de 37.55° à 37.26° entre 350 et 400 µL/min, puis de 37.43° à 37.38° entre 450 et 500 µL/min. Ce déplacement vers les faibles angles suggère une expansion du paramètre de maille, possiblement induite par l'apparition de défauts ponctuels ou par une relaxation partielle des contraintes internes dans la structure cristalline.

a- La taille des cristallites de nos films

La taille des cristallites (D) d'après l'orientation du pic le plus intense (311) de nos films a été calculé d'après la formule de Debye Scherrer suivante [4-6] :

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

Ou,

λ: la longueur d'onde des rayons X.

θ : l'angle de diffraction de Bragg.

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

Les valeurs de déformation (ε) de nos films pour le plan (311) ont été calculées à l'aide l'équation suivante [1-3]:

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

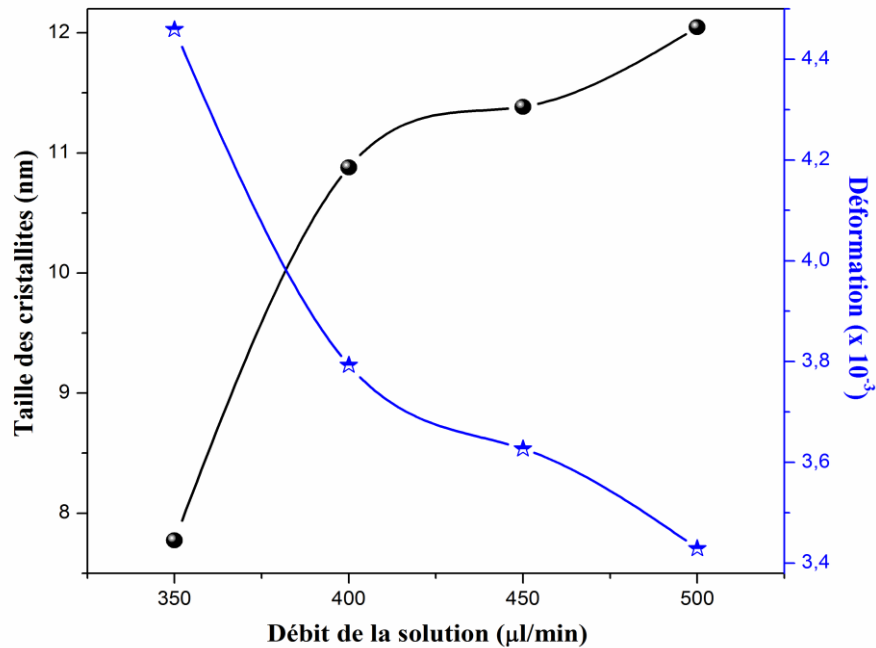


Figure III.3 : Variation de la taille des cristallites et la déformation de non films.

Les valeurs calculées de la taille des cristallites (D) et de la déformation (distorsion, ε) sont illustrées dans la figure III.3. Selon cette figure, on observe que l'augmentation de débit de la solution entraîne une augmentation de la taille des cristallites avec une diminution de distorsion. L'augmentation de la taille des cristallites observée avec l'accroissement du débit de la solution peut être expliquée par un apport plus important de matière lors du dépôt, favorisant ainsi la coalescence des grains et la croissance de cristallites de plus grandes dimensions. Cet apport suffisant permet aux atomes déposés de migrer plus facilement et de s'organiser de manière plus ordonnée au sein du réseau cristallin. En parallèle, la diminution de la déformation (ε) résulte de cette croissance cristalline : en effet, l'agrandissement des cristallites réduit le nombre de frontières de grains, zones où se concentrent généralement les défauts structuraux tels que les dislocations ou les lacunes. La diminution de ces défauts internes conduit à une relaxation des contraintes mécaniques, traduisant ainsi une meilleure qualité cristalline des films élaborés. Un comportement similaire a été observé par Daranféd et al. [2].

III.4. Caractérisation optiques

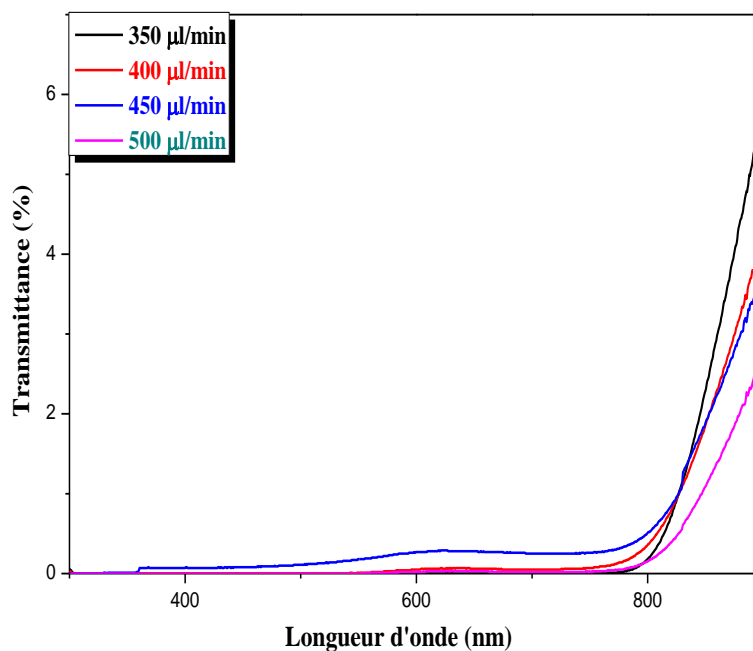
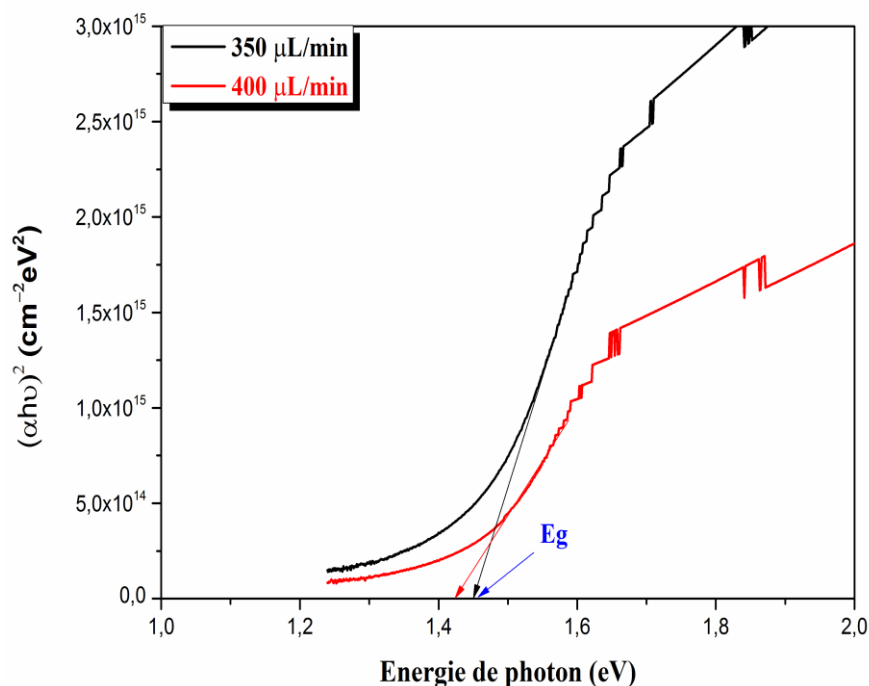


Figure III.4 : Spectres de transmittance de non films.

La spectroscopie UV-visible est un outil essentiel pour analyser les propriétés optiques des matériaux, permettant de déterminer des paramètres clés tels que la bande interdite, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et la porosité, à l'aide de relations théoriques standard. La figure III.4 présente les spectres UV-visible de nos échantillons, enregistrés dans une plage de longueurs d'onde de 300 nm à 900 nm. Les résultats obtenus montrent que tous les films affichent une faible transmittance (et une absorbance élevée) à 900 nm, avec des valeurs respectives de 5.78%, 4.24%, 3.77% et 2.72% en fonction des débits de solution de 350, 400, 450 et 500 $\mu\text{L}/\text{min}$. Ces caractéristiques les rendent particulièrement adaptés aux applications photovoltaïques. La faible transmittance observée peut être attribuée à l'augmentation de l'épaisseur des films (voir la figure III.1), ce qui favorise l'absorption de la lumière. La même observation a également été rapportée par Daranféd et al. [3]. De plus, une cristallinité accrue ou une densité plus élevée des films de Co_3O_4 pourrait également jouer un rôle significatif. En effet, une meilleure organisation cristalline permet au matériau d'interagir plus efficacement avec la lumière, augmentant ainsi l'absorption et réduisant la transmittance. Ces résultats sont en parfaite concordance avec l'analyse des diffractions des rayons X (DRX) présentée dans la figure III.3.

a. Détermination d'énergie de Gap optique (E_g)**Figure III.5** : Méthode de détermination du gap optique.

La valeur du gap optique (E_g) des couches minces de Co_3O_4 en fonction du débit de la solution (350, 400, 450 et 500 $\mu\text{L}/\text{min}$) constitue un paramètre clé pour évaluer la limite de la bande d'absorption de ces films. Pour ce faire, nous avons déterminé le gap optique à partir des spectres de transmittance en appliquant le modèle de Tauc [7-9]. La valeur de E_g a été obtenue en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses ($(\alpha h\nu)^2 = 0$), comme illustré dans la figure ci-dessus.

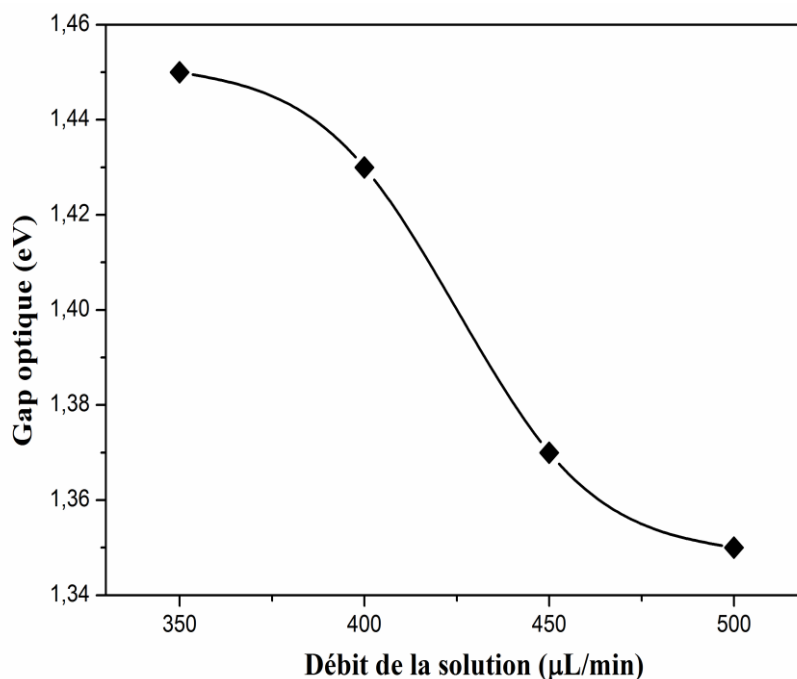


Figure III.6 : Variation du gap optique en fonction du débit de la solution.

De nombreuses études expérimentales ont montré que la variation de la bande interdite peut être influencée par plusieurs facteurs, notamment la taille des cristallites, la température du substrat, l'épaisseur du film, les déformations du réseau cristallin, les paramètres structuraux ainsi que le désordre. La figure III.6 illustre l'évolution de la bande interdite optique des couches minces de Co_3O_4 déposées par spray pyrolyse en fonction du débit de la solution précurseur. On observe, à partir de cette figure, une diminution progressive de la bande interdite lorsque le débit de la solution augmente (ce qui s'accompagne par une augmentation de l'épaisseur du film, comme montré en figure III.1). Cette réduction peut être attribuée aux modifications morphologiques du film ainsi qu'à la variation des distances interatomiques induites par l'augmentation de l'épaisseur [10-12]. Pour un débit de 500 $\mu\text{L}/\text{min}$, l'énergie de la bande interdite atteint environ 1.35 eV. Les valeurs obtenues dans cette étude sont en bon accord avec celles rapportées par Daranféd et al. [2], qui ont examiné des films de Co_3O_4 élaborés par spray pyrolyse avec des concentrations en solution allant de 0.05 à 0.15 mol/L. Ils ont mis en évidence une baisse de la bande interdite, passant de 1.44 eV à 1.36 eV, corrélée à l'augmentation de l'épaisseur des films, de 564 nm jusqu'à 2300 nm [2].

b. Détermination d'énergie de gap d'Urbach (E_U)

La structure de la bande optique ainsi que les transitions électroniques sont influencées par la présence d'états localisés au sein de la bande interdite, se manifestant par

une queue exponentielle. Cette largeur de queue est communément désignée sous le nom d'énergie d'Urbach (E_U), reflet du niveau de désordre dans le réseau cristallin des films. L'énergie d'Urbach peut ainsi être déterminée à partir de la loi d'Urbach, comme expliqué en détail dans le chapitre II. Elle est obtenue en traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$), l'énergie d'Urbach étant déduite des pentes des portions linéaires, comme illustré à la figure III.7.

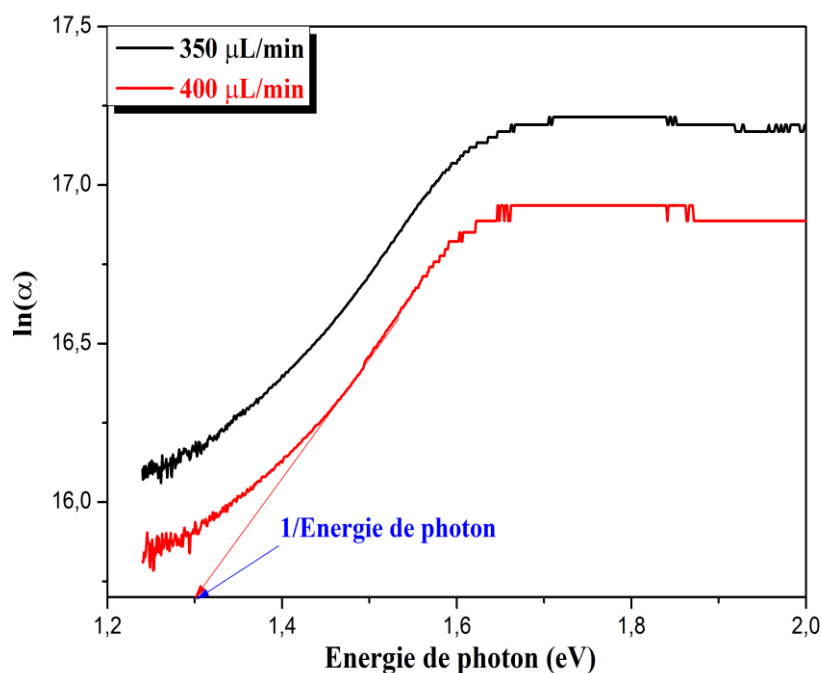


Figure III.7 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

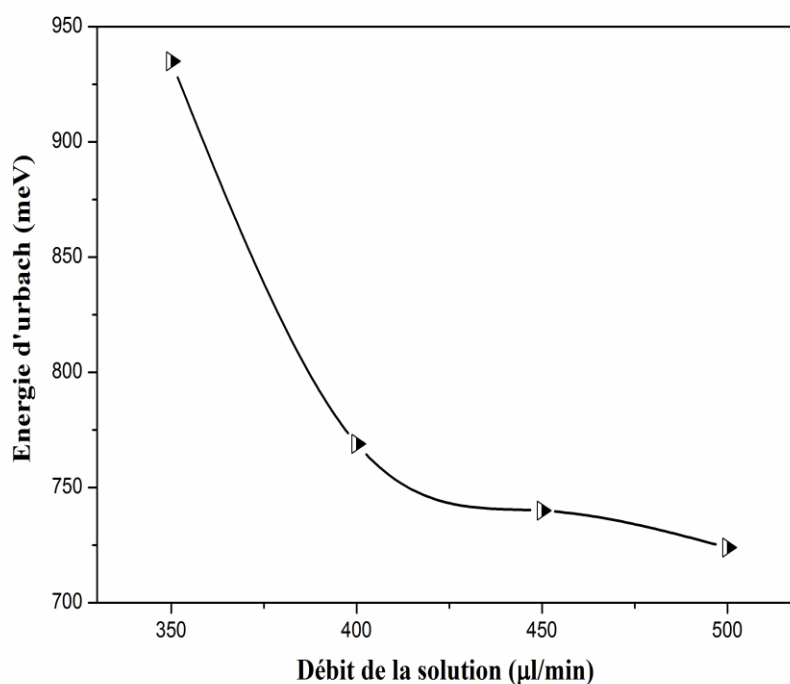


Figure III.8 : Variation de l'énergie d'Urbach de nos films.

La figure III.8 illustre l'évolution de l'énergie d'Urbach (désordre) des films de Co_3O_4 en fonction du débit de la solution. On remarque que les valeurs du désordre varient entre 724 et 935 meV, en fonction des débits de solution, qui vont de 350 à 500 $\mu\text{L}/\text{min}$. De plus, le film déposé à 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ présente la valeur de désordre la plus faible par rapport aux autres films.

c. Détermination de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction (n) joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés optiques des semi-conducteurs. Sa connaissance est essentielle pour la conception d'hétérostructures de lasers, de dispositifs optoélectroniques, ainsi que pour diverses applications, notamment les panneaux solaires. À partir des spectres de transmission obtenus pour nos films élaborés, il est possible de déterminer cet indice de réfraction.

L'indice de réfraction des films de Co_3O_4 a été calculé à l'aide de la relation de Moss [4], qui est directement liée à la bande interdite (E_g).

$$E_g n^4 = k \dots\dots\dots$$

(III.1)

Où k est une constante de valeur 108 eV. Une relation différente entre l'indice de réfraction et l'énergie de la bande interdite a été présentée par Herve et Vandamme comme suit [13-15] :

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

(III.2)

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13.6 eV et 3.4 eV, respectivement.

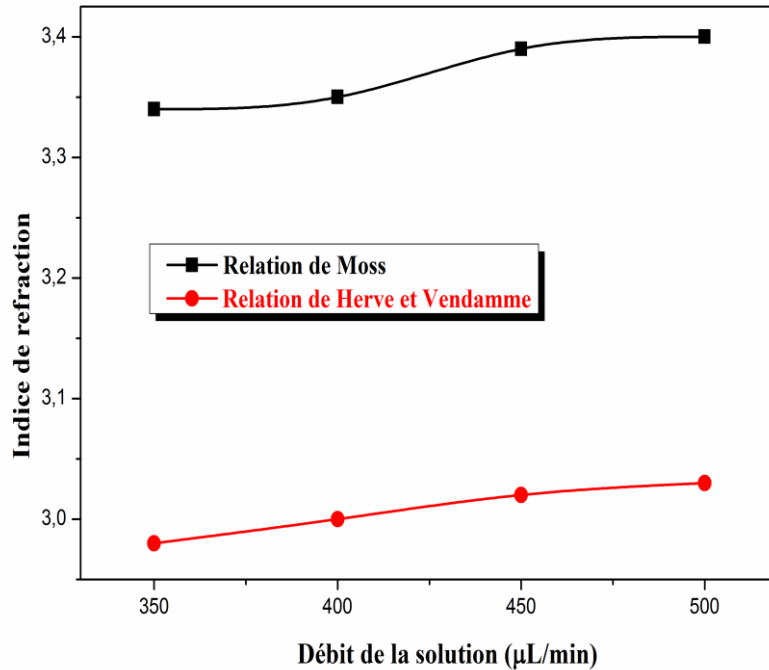


Figure III.9 : Variation de l'indice de réfraction (n) de nos films.

La figure III.9 présente l'évolution de l'indice de réfraction (n) en fonction du débit de la solution pour les deux modèles étudiés. Comme on peut le constater, les valeurs de l'indice de réfraction augmentent de 3.34 à 3.40 selon le modèle de Moss, et de 2.98 à 3.03 selon le modèle de Herve et Vandamme, avec l'augmentation du débit de la solution. Toutefois, le taux d'augmentation varie en fonction du modèle considéré.

d. Détermination de la porosité

La porosité désigne la capacité d'un matériau à présenter des pores ou des cavités de petite taille susceptibles de contenir des fluides (liquides ou gaz). La porosité volumique p (%) des films peut être estimée à partir de l'indice de réfraction en appliquant la relation de Lorentz-Lorentz [16-18] :

$$p(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} * \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2} \right) * 100 \dots\dots\dots(III.3)$$

Où $N = 2$.

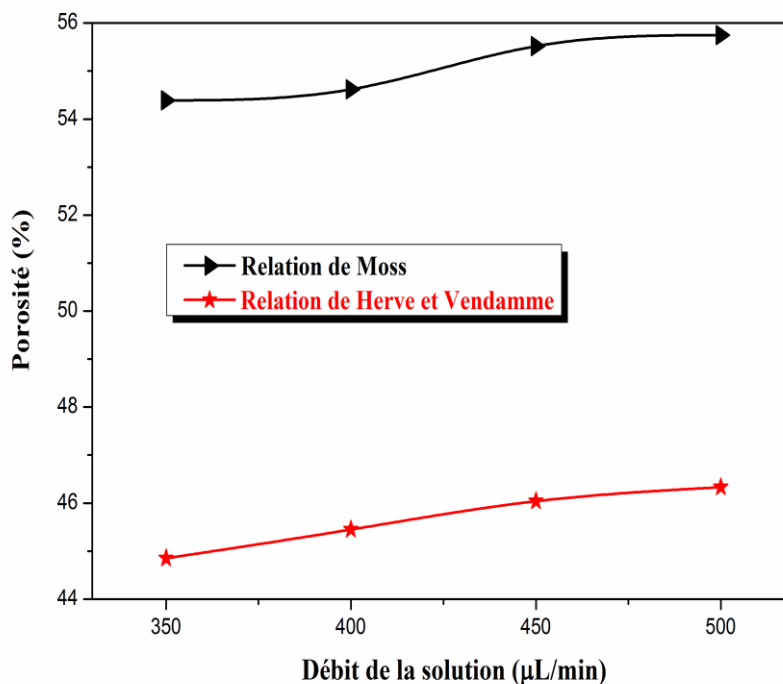


Figure III.10 : Variation de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.

Les valeurs de porosité, calculées à partir des indices de réfraction selon le modèle de Moss et celui de Herve et Vandamme pour nos films élaborés, sont présentées dans la figure III.10. On observe une augmentation de la porosité, passant de 54.39 % à 55.75 % pour le modèle de Moss, et de 44.85 % à 46.33 % pour le modèle de Herve et Vandamme, lorsque le débit de la solution passe de 350 à 500 µL/min respectivement. Cette évolution est directement liée à la variation de l'indice de réfraction des films déposés.

III.5. Caractérisation électriques

La figure III.11 illustre la variation de la résistivité électrique des films de Co_3O_4 , mesurée par la méthode des quatre pointes, en fonction du débit de la solution. On observe une évolution non linéaire : la résistivité augmente de 4.6 Ω.cm à 5.7 Ω.cm lorsque le débit passe de 350 à 400 µL/min, puis diminue nettement, passant de 0.621 Ω.cm à 0.430 Ω.cm pour des débits de 450 et 500 µL/min respectivement.

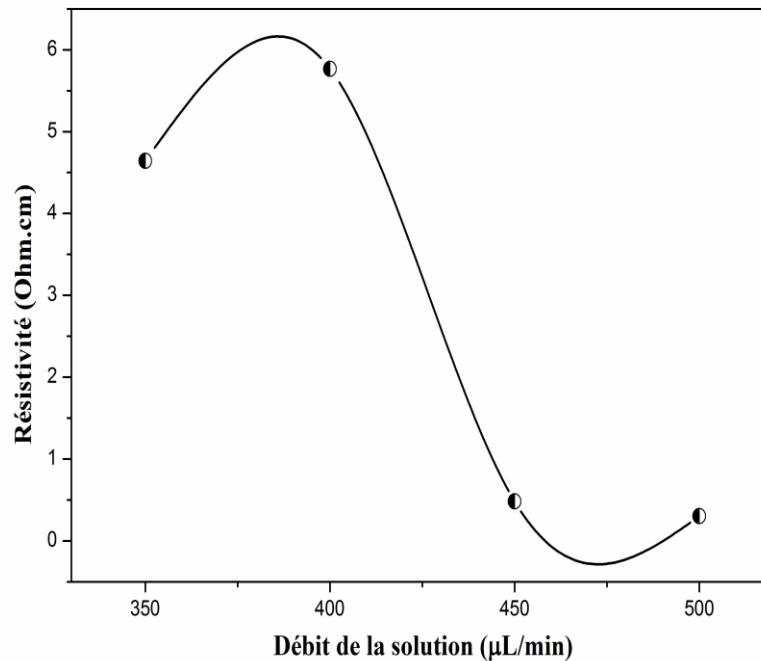


Figure III.11 : Evolution de la résistivité électrique en fonction du débit de la solution.

III.6. Conclusion

Des couches minces de Co_3O_4 ont été déposées sur des substrats en verre ordinaire par la méthode de spray pyrolyse à une température de 400 °C. L'influence du débit de la solution sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films a été examinée. Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) ont révélé que les films obtenus sont polycristallins, avec une orientation préférentielle selon le plan (311), caractéristique de la structure cubique de type spinelle. L'analyse optique a montré que la transmittance diminue progressivement, atteignant 5.78%, 4.24%, 3.77% et 2.72% pour des débits de solution de 350, 400, 450 et 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ respectivement, à une longueur d'onde de 900 nm. Par ailleurs, la bande interdite et l'énergie d'Urbach des films diminuent, tandis que l'indice de réfraction (n) et la porosité augmentent avec l'augmentation du débit de la solution. Sur le plan électrique, on constate qu'un débit croissant de 350 à 400 $\mu\text{L}/\text{min}$ entraîne une augmentation de la résistivité, tandis qu'une amélioration notable de la conductivité est observée pour des débits compris entre 450 et 500 $\mu\text{L}/\text{min}$. La valeur la plus faible de résistivité mesurée dans cette étude est de 0.430 $\Omega.\text{cm}$ pour un film élaboré avec un débit de 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ par spray pyrolyse.

III.7. Références du chapitre III

- [1] Y. Nezzari, W. Darenfad, K. Mirouh, N. Guermat, N. Bouarissa, Structural, wettability, optical, and electrical modifications by varying precursor solutions of sprayed Co_3O_4 thin films for solar cell applications, *The European Physical Journal B* 98 (2025) 1-5.
- [2] W. Darenfad, N. Guermat, N. Bouarissa, F.Z. Satour, A. Zegadi, K. Mirouh, Improvement in optoelectronics and photovoltaic properties of p- Co_3O_4 /n-ZnO heterojunction: effect of deposition time of sprayed Co_3O_4 thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35 (2024) 1–13.
- [3] W. Daranfede, N. Guermat, K. Mirouh, Experimental study in the effect of precursors in Co_3O_4 thin films used as solar absorbers, *Annales de Chimie - Science des Matériaux* 44 (2020) 121 – 126.
- [4] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, Deposition time dependent physical properties of semiconductor CuO sprayed thin films as solar absorber, *The European Physical Journal Applied Physics* 99 (2024) 17.
- [5] I. Bellili, M. Mahtali, W. Darenfad, N. Guermat, The figure of merit improvement of (Sn, Co)-ZnO sprayed thin films for optoelectronic applications, *Optical Materials* 154 (2024) 115785.
- [6] W. Darenfad, N. Guermat, N. Bouarissa, K. Mirouh, Investigation of structural, morphological and optoelectronic properties of (Ni, Co)-doped and (Ni/Co) co-doped SnO_2 (110) sprayed thin films, *Journal of Molecular Structure* 1317 (2024) 138992.
- [7] Y. Nezzari, W. Darenfad, K. Mirouh, N. Guermat, N. Bouarissa, R. Merah, Hydrophobic nickel doped Co_3O_4 sprayed thin films as solar absorber, *Optical and Quantum Electronics* 56 (2024) 951.
- [8] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, Correlation Between the Structural, Morphological and Optical Characteristics of ZnO Thin Films Prepared by Thermal Evaporation: Effect of Annealing Temperature, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15 (2023) 06013.

- [9] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, Effect of Co-doping on Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of p-type CuO Films, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15 (2023) 06009.
- [10] Abdelillah Ghellab et Salah Hadjerci, Étude de l'effet du temps de dépôt sur les propriétés optoélectroniques de couches minces absorbantes de l'oxyde de cuivre, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf – M'sila, 2023.
- [11] Salah Zidani et Fayssal Ala-eddine Salamani, Étude et caractérisation des propriétés optoélectroniques des couches minces absorbantes de l'oxyde de cobalt non dopé et dopés Magnésium, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf – M'sila, 2024.
- [12] W. Daranféd, K. Mirouh, N. Guermat, M. Khalfallah, Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *International Conference on Communications and Electrical Engineering (ICCEE'18)*, 17-18 December 2018, El Oued – Algeria.
- [13] Moustafa el Bachir Arioua et Sami Oucif et Khadidja Hanane Meliani, Étude l'influence de dopage par Fluor sur les propriétés physiques de couches minces absorbantes de Co₃O₄ pour l'application catalyseur, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf – M'sila, 2024.
- [14] Abdelaziz Boubekour et Abderrahmane Maleek, Étude de l'effet du dopage par les métaux de transition Ag et/ou Co sur les propriétés de couches minces de CuO pour l'application photovoltaïque, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf – M'sila, 2024.
- [15] Salah Zidani et Fayssal ala eddine Salamani, Étude et caractérisation des propriétés optoélectroniques des couches minces absorbantes de l'oxyde de cobalt non dopé et dopés Magnésium, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf – M'sila, 2024.
- [16] Amina Zamouri, 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 Mohamed Boudiaf – M'sila, 2022.

- [17] Farida Kharaoui et Fatna Louail, Étude l'effet de l'ajout des dopants Ni, Zn ou F sur les propriétés optoélectroniques des nanocristallines de SnO₂, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf – M'sila, 2022.
- [18] Aicha Brahimi et Hadil Bouhali, Étude l'effet de dopage par cobalt sur les propriétés physiques de couches minces absorbantes de CuO pour l'application photovoltaïque, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf – M'sila, 2023

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation de films minces d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) réalisés par la technique de spray pyrolyse, dans le but d'étudier l'influence du débit de la solution sur leurs propriétés structurales, optiques et électriques. Pour cette étude, les films ont été préparés à partir de nitrate de cobalt hexahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), en fixant la température du substrat à $400\text{ }^\circ\text{C}$, la concentration à 0.1 mol/L , la distance entre le substrat et la buse à 17 cm , et un temps de dépôt de 4 min .

Les caractérisations ont été réalisées pour différents débits de solution ($350, 400, 450$ et $500\text{ }\mu\text{L/min}$). Les résultats obtenus permettent de conclure que :

- ✚ L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a confirmé que tous les films sont polycristallins, présentant une structure cubique de type spinelle avec une orientation préférentielle selon le plan (311). Par ailleurs, la phase la plus stable de Co_3O_4 a été obtenue, sans présence de pics supplémentaires indiquant d'autres oxydes de cobalt (CoO ou Co_2O_3). La meilleure cristallinité ($D = 12.047\text{ nm}$) et la plus faible déformation ($\varepsilon = 3.429 \times 10^{-3}$) ont été observées pour le film déposé à $500\text{ }\mu\text{L/min}$.
- ✚ L'analyse optique par spectrophotométrie UV-Visible, essentielle pour évaluer la qualité des couches de type p, a montré une diminution progressive de la transmittance à une longueur d'onde de 900 nm , passant de 5.78% à 2.72% lorsque le débit augmente de 350 à $500\text{ }\mu\text{L/min}$. La plus faible transmittance (une meilleure absorption) 2.72% a été obtenue pour le film de $500\text{ }\mu\text{L/min}$. Le gap optique a également diminué de 1.45 eV à 1.35 eV avec l'augmentation du débit, la plus faible valeur ($E_g = 1.35\text{ eV}$) correspondant au même film. L'indice de réfraction et la porosité des films sont étroitement liés à ces variations du gap optique.
- ✚ L'étude électrique a révélé une réduction de la résistivité électrique, passant de $4.6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ à $0.621\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ puis $0.430\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ pour des débits de $350, 450$ et $500\text{ }\mu\text{L/min}$ respectivement. La plus faible résistivité (meilleure conductivité électrique) de $0.430\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, a été obtenue pour le débit de $500\text{ }\mu\text{L/min}$.

Conclusion générale

Au vu de ces résultats, il apparaît que la condition optimale a été atteinte pour le film de Co_3O_4 élaboré à 500 $\mu\text{L}/\text{min}$, qui semble particulièrement prometteur comme couche absorbante dans les cellules solaires à couches minces.

En perspective, afin d'améliorer encore certaines propriétés de ces films, il serait pertinent d'étudier l'impact d'autres paramètres d'élaboration tels que : la nature du précurseur, le temps de dépôt, la molarité, le dopage, la température du substrat et la technique de dépôt,

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence du débit de la solution sur les propriétés structurales, optiques et électriques de films minces d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) déposés sur des substrats en verre ordinaire par la méthode de spray pyrolyse. La solution précurseur était composée de méthanol et de nitrate de cobalt hexahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a confirmé que les films déposés sont polycristallins, présentant une structure cubique de type spinelle avec une orientation préférentielle selon le plan (311). L'analyse optique par spectrophotométrie UV-Visible, essentielle pour évaluer la qualité des couches déposées, a montré une diminution progressive de la transmittance à une longueur d'onde = 900 nm, passant de 5.78% à 2.72% lorsque le débit de la solution a été augmenté de 350 à 500 $\mu\text{L}/\text{min}$. Le film élaboré à 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ présente également un faible gap optique de 1.35 eV. Enfin, la caractérisation électrique a révélé une amélioration significative de la conductivité électrique avec l'augmentation du débit de la solution, la résistivité atteignant une valeur minimale de 0.430 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour un débit de 500 $\mu\text{L}/\text{min}$.

Mots clés : Couche absorbante, Co_3O_4 , Débit de la solution, Spray pyrolyse, DRX, Transmittance, Résistivité.

Abstract

In this study, we investigated the effect of solution flow rate on the structural, optical, and electrical properties of cobalt oxide (Co_3O_4) thin films deposited on standard glass substrates using the spray pyrolysis technique. The precursor solution consisted of methanol and cobalt nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed that the deposited films are polycrystalline, exhibiting a spinel-type cubic structure with a preferred orientation along the (311) plane. UV–Visible spectrophotometry, used to assess the optical quality of the films, revealed a gradual decrease in transmittance at a wavelength of 900 nm, dropping from 5.78% to 2.72% as the flow rate increased from 350 to 500 $\mu\text{L}/\text{min}$. The film deposited at 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ also exhibited the lowest optical bandgap, measured at 1.35 eV. Furthermore, electrical characterization showed a significant improvement in conductivity with increasing flow rate, with the resistivity reaching a minimum value of 0.430 $\Omega \cdot \text{cm}$ at 500 $\mu\text{L}/\text{min}$.

Keywords: Absorber layer, Co_3O_4 , Solution flow rate, Spray pyrolysis, XRD, Transmittance, Resistivity.