



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et de des Sciences de la nature et de la vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique
Spécialité Physique des Matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Ferhat Ines
Guesmia Selma

L'influence de la température sur les propriétés des couches minces du ZnO :Co₃O₄ élaborées par spray

Jury :

<i>Saûd Rahmane</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université Med Khider-Biskra</i>	<i>Président</i>
<i>Kater Aicha</i>	<i>M.A. « A »</i>	<i>Université Med Khider-Biskra</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Arab Louiza</i>	<i>M.C. « B »</i>	<i>Université Med Khider-Biskra</i>	<i>Examineur</i>

Année universitaire : 2019/2020

Dédicaces

C'est avec fierté,

honneur et énorme joie que je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents,

A ma grand-mère : Saida,

A mes frères : Ahmed Siradj Eddine et Dhia Al hak,

A mes sœurs : Imen, Khaoula et Rihab,

A tout ma famille,

Et mes amis, surtout Massilia , Assala et Amira,

A tous ceux qui ont veillés sur ma réussite durant les années d'étude.

F. Ines

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents, qu'Allah les garde et les protège pour leur soutien

Morale et financier

Pour leurs encouragements et les sacrifices qu'ils ont endurés.

A mes sœurs et mon frère

Et a toute ma famille de près ou de loin.

Et tous ceux qui j'ai connus et aimés.

G. Selma

Remerciements

Au terme de ce travail,

Nous tenons en premier lieu à remercier Dieu qui nous a guidé et donné la force, le courage et la patience pour réaliser au mieux ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos plus vifs remerciements

A notre encadreur KATER AICHA, pour ses conseils et son grand soutien.

Nous remercions les membres de jury pour avoir acceptés de juger notre travail.

Nous n'oublions pas de remercier les membre du laboratoire des couches minces LPCMA Univ-Med Kheider-Biskra

En fin,

Nous adressons aussi nos remerciements à tous ceux qui nous ont soutenus de près ou de loin.

Sommaire

Listes des figures.....	i
Listes des Tableaux.....	iii
Introduction générale	1
Références	

Chapitre I

Généralités sur l'oxyde de Cobalt et l'oxyde de Zinc

I. Introduction	4
I.1. Généralités sur les métaux de transition	4
I.2. Oxydes des métaux de transition (OMT)	4
I.3. Classification des métaux de transition	4
I.4. Propriétés optoélectroniques des (OMT)	5

Partie A : L'oxyde de cobalt

I.5. Généralités sur le cobalt	6
I.5.1. Qu'est-ce que le cobalt	6
I.5.2. Structure du cobalt	7
I.5.3. Les oxydes de cobalt	8
I.5.4. L'oxyde de cobalt Co_3O_4	8
I.5.5. Propriétés de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4)	9
I.5.5.1. La structure cristalline	9
I.5.5.1.a. Type de structure spinelle	9
I.5.5.2. Propriétés magnétiques et conduction électrique	11
I.5.5.3. Propriétés optiques	12
I.5.6. Applications d'oxyde de cobalt (Co_3O_4)	13

Partie B : L'oxyde de Zinc (ZnO)

I.6. L'oxyde de zinc (ZnO)	14
I.7. Le choix du ZnO.....	14

I.8. Propriétés de ZnO.....	15
I.8.1. Propriétés cristallographiques.....	15
I.8.1.a. Structure cristalline.....	15
I.8.1.b. Structure électrique de bandes.....	18
I.8.2. Propriétés optiques.....	18
I.8.3. Propriétés électriques	19
I.9. Quelques applications de l'oxyde de Zinc.....	19
I.10. Conclusion.....	20
Références.....	21

Chapitre II

Les méthodes d'élaboration et d'analyse des couches minces

II.1. Introduction.....	26
II.2. Définition d'une couche mince.....	26
II.3. Le principe de dépôts de couches minces.....	26
II.4. Méthodes de dépôts des couches minces.....	8
II.4.1. Procédés physiques.....	28
II.4.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	28
II.4.1.2. La pulvérisation cathodique.....	28
II.4.1.3. Ablation laser.....	29
II.4.1.4. Evaporation sous vide.....	30
II.4.2. Procédés chimiques.....	31
II.4.2.1. Dépôts chimique en phase vapeur (CVD).....	31
II.4.2.2. Méthode Sol-gel.....	32
II.4.2.3. Méthode d'électrodéposition.....	32
II.4.2.4. Technique de spray pyrolyse.....	33
II.4.2.4.a. Définition.....	33
II.4.2.4.b. Principe général du procédé spray.....	34
II.4.2.5. spray ultrasonique.....	35
II.4.2.6. Spray pneumatique.....	35
II.5. Méthodes de caractérisation.....	36
II.5.1. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance.....	36
II.5.2. Caractérisation structurale.....	37

II.5.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	37
II.5.3. Caractérisation optique.....	40
II.5.3.1. Spectrophotométrie UV-visible	40
II.5.3.2. Les spectres de transmittance.....	41
II.5.3.3. Les spectres d'absorption.....	42
II.5.3.4. Détermination de la largeur de la bande interdite.....	44
II.5.4. Caractérisation électrique.....	45
II.6. Conclusion.....	46
Références.....	47

Chapitre III

Résultats expérimentaux et discussions

III.1. Introduction.....	51
III.2. Procédure expérimentale.....	51
III.2.1. Montage expérimentale utilisé.....	51
III.2.2. Choix du substrat de dépôt.....	52
III.2.3. Préparation des substrats.....	52
III.2.4. Conditions expérimentales.....	53
III.2.5. Préparation des solutions.....	53
III.2.6. Étapes d'élaboration des couches minces.....	55
III.3. Résultats et discussions.....	57
III.3.1. L'adhérence des couches.....	57
III.3.2. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance.....	57
III.3.3. Étude structurale.....	59
III.3.3. a. Diffraction des rayons X.....	59
III.3.3. b. Les paramètres de maille.....	62
III.3.3. c. Détermination de la taille des grains (D) et la déformation (ϵ).....	64
III.3.3. d. Densité de dislocations (δ).....	67
III.3.4. Propriétés optiques.....	68
III.3.4. a. L'énergie de gap.....	70
III.3.5. Propriétés électrique.....	72
Références.....	74
Conclusion Générale.....	75
Résumé	

Liste des figures :

Figure (I.1) : Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT.....	6
Figure (I.2): schématique de la structure électronique du cobalt.....	7
Figure (I.3) : Axe de facile aimantation : a) α -Co et b) β -Co.....	7
Figure (I.4): a) Structure spinelle du Co_3O_4	9
Figure (I.5): Structure cristalline de spinelle normale.....	10
Figure (I.6): Structure cristallines de spinelle inverse.....	11
Figure (I.7): Les niveaux t_{2g} et e_g d'orbite « d ».....	12
Figure (I.8) : Variation d'absorption en fonction de λ	12
Figure (I.9) : Détermination du gap d'énergie.....	13
Figure (I.10): a) Un cristal zincite orange de la mine sterling, Ogdensburg, USA. b) Un cristal d'oxyde de zinc synthétique.....	14
Figure (I.11) : Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc.....	15
Figure (I. 12): Représentation des structures cristallines du ZnO.....	16
Figure (I.13): Structure Wurtzite- hexagonal $C6mc$	17
Figure (I.14) : Structure de bande du ZnO.....	18
Figure (II.1) : Diagramme d'étapes du dépôt des couches minces.....	27
Figure (II.2) : Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces. 28	
Figure (II.3) : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.....	29
Figure (II.4) : Principe du dépôt de couches minces par ablation laser.....	30
Figure (II.5): Schéma de principe de l'évaporation.....	31
Figure (II.6) : Schéma des deux techniques de dépôt par voie sol-gel.....	32
Figure (II.7): Schéma de méthode électrodéposition.....	33
Figure (II.8) : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	34
Figure (II.9): Exemple de mesure d'épaisseur.....	37
Figure (II.10): Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.....	38
Figure (II. 11): Mesure de la largeur à mi hauteur.....	39
Figure (II.12): Schéma montrant le fonctionnement d'un spectrophotomètre optique à double faisceau.....	41
Figure (II.13) : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.....	42

Figure (II.14): Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.....	43
Figure (II.15) : Détermination du gap d'énergie pour la couche mince de Co_3O_4	44
Figure (II.16): Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes....	46
Figure (III.1) Montage expérimental du système de spray pneumatique.....	51
Figure (III.2): Chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	54
Figure (III.3): Chlorure de zinc (ZnCl_2).....	55
Figure (III.4) : Etapes de déposition des couches minces de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$	56
Figure (III.5) : variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance des couches minces de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$	58
Figure (III.6) : JCPDS N° de carte (00-042-1467) de cobalt.....	59
Figure (III.7) : JCPDS N° de carte (00-036-1451) de ZnO	60
Figure (III.8) : Spectres de diffraction des rayons X des films minces $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ en fonction de la température du substrat.....	61
Figure (III.9) : La variation de la taille des grains et la déformation des couches de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ différentes température du substrat.....	66
Figure (III.10) : La variation de la taille des grains et la densité de dislocation des couches de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ en fonction des températures du substrat.....	68
Figure (III.11) : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde.....	69
Figure (III.12) : Détermination du gap d'énergie de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour la couche mince de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ à $T= 450\text{C}^\circ$	70
Figure (III.13): Variation du gap optique (Eg_1, Eg_2) en fonction des différentes températures de substrat.....	71
Figure (III.14) : Evolution de la conductivité électrique des couches minces de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ en fonction de la température de substrat.....	73

Liste des tableaux

Tableau (I.1) : Classification des métaux de transition.....	5
Tableau (I.2): Structure cristalline et paramètres de maille de Co.....	8
Tableau (I.3): Principales propriétés des différents types d'oxyde de cobalt.....	8
Tableau (I.4) : Données cristallographiques de Co_3O_4 à température ambiante.....	8
Tableau (I.5): Quelques propriétés générales de ZnO.....	15
Tableau (I.6) : Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO.....	16
Tableau (I.7) : Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de Zinc.....	17
Tableau (I.8) : Quelques propriétés optiques de ZnO.....	19
Tableau (III.1): les conditions expérimentales.....	53
Tableau (III.2) : Propriétés physico-chimiques du chlorure de cobalt CoCl_2	54
Tableau (III.3) : Propriétés physico-chimiques du chlorure de zinc ZnCl_2	55
Tableau (III.4): l'épaisseur et la vitesse de croissance de chaque échantillon.....	57
Tableau (III.5) : les valeurs des paramètres de maille et la distance inter réticulaire pour différentes température du substrat.....	63
Tableau (III.6): Variation de la taille des cristallites et la déformation avec la température du substrat.....	65
Tableau (III.7): Taille des grains et la densité de dislocation calculée à partir des résultats DRX.....	67
Tableau (III.8): Les valeurs de l'énergie de la bande interdite optique des films de ZnO: Co_3O_4 déposés à différentes températures de substrat	71
Tableau (III.9): Valeurs des paramètres optiques et électriques des couches minces de ZnO: Co_3O_4	72

Introduction Générale

Introduction générale

Dans ce monde technologiquement riche en matériaux, les oxydes métalliques jouent un rôle très important dans de nombreux domaines de la science et de la technologie [1]. Les oxydes métalliques sont l'un des plus abondants dans la croûte terrestre. Presque tous les métaux peuvent former leurs oxydes par oxydation par l'oxygène de l'air à la température et à la pression appropriée. Bien qu'il existe des oxydes de métaux différents tels que les oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux, les oxydes de terres rares, etc. les oxydes de métaux de transition sont particulièrement intéressants en raison des propriétés électriques et magnétiques intéressantes qu'ils présentent. Les métaux de transition d'intérêt peuvent être facilement logés dans les interstices des couches compactes d'ions O^{2-} . Selon la configuration électronique des ions métalliques et les géométries structurales, les oxydes peuvent être des isolants, des semi-conducteurs ou des métaux. Un oxyde est chimiquement stable, donc il attire l'attention pour diverses applications technologiques [2].

Parmi ces oxydes métalliques, on retrouve l'oxyde de cobalt et spécialement le Co_3O_4 en couches minces qui a connu ces dernières années une importance considérable pour diverses recherches scientifiques. L'oxyde de cobalt cristallisant dans une structure cubique de type spinelle, est un semi-conducteur de type p avec une stabilité chimique à haute température, une résistance mécanique élevée et une bande interdite directe (1.48 à 2.19eV) [3]. Il est largement utilisé comme catalyseurs hétérogène [4], détecteurs de gaz [5] et absorbeurs d'énergie solaire [6].

D'autre part, l'oxyde de zinc ZnO est un matériau semi-conducteur de type n faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO), il présente des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes pour les applications optoélectronique notamment dans le domaine photovoltaïque, avec une bande interdite directe de 3.37 eV, et une énergie de liaison excitonique de 60 MeV. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que : des fenêtres optiques dans les cellules solaires, capteurs à gaz conducteurs, réacteurs photo catalytiques, les diodes électroluminescentes [7].

Les couches minces du Co_3O_4 et du ZnO peuvent être élaborées par divers méthodes tels que : PVD (dépôt physique en phase vapeur), CVD (dépôt chimique en phase vapeur)...etc. Parmi ces méthodes on trouve la méthode spray pneumatique (pyrolyse) qui est une technique simple et surtout peu coûteuse, et permette la

possibilité d'obtention des couches minces ZnO : Co₃O₄ avec les propriétés requises pour différentes applications.

De ce fait, l'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la température sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces du **ZnO:Co₃O₄** élaborés par spray pneumatique, on a utilisé une solution de chlorure de cobalt comme source de cobalt et le chlorure de zinc comme source de zinc en tant que précurseur dissous dans l'eau distillée. Dans le but d'obtenir des couches de bonne qualité optique, structurale et électrique.

Ce manuscrit comprend trois chapitres:

- ❖ **Le premier chapitre** est réservé à une recherche bibliographique sur les propriétés structurales, optiques et électriques des **(OTM)** de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de zinc avec quelques applications pour les deux oxydes.
- ❖ **Le deuxième chapitre** décrit quelques techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches d'oxyde de cobalt et de ZnO, et en particulier la technique de synthèse «spray ». Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques de caractérisations utilisées au cours de ce travail tel que : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-Visible et la technique quatre pointes.
- ❖ **Le dernier chapitre**, présente d'une part la description des différentes étapes d'élaboration des films minces **ZnO:Co₃O₄** par notre système (spray pneumatique).
D'autre part il est consacré à la discussion et l'interprétation de résultats obtenus à travers les caractérisations structurale, optique et électrique faite sur nos couches.

Enfin, nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale.

References

- [1] **J. L. G. Fierro**, Metal oxides: Chemistry and Applications ,CRC press, (2006).
- [2] **S. Vijayanand**, "Synthesis and characterization of spinel type magnetic and nonmagnetic oxide nanomaterials," Ph.D Thesis,University of Pune, India, (2010).
- [3] **C. Stella. N.Soundararajan and K.Ramachandran**, AIP ADVANCES **5**, 087104 (2015).
- [4] **E. Saptura,S. Muhammad,H. Sun, H. Ang, M.O.Tade, and S.Wang, J.Colloid Interface Sci**,Vol, **407**, 467 (2013).
- [5] **K. Choi, H. Kim, D.Liu, G. Cao, and J. Lee**, Sens. Actuators, B **146**, 183(2010).
- [6] **N. Barkat, M. Khil, A. Faheem, and H. Yong Kim**, J.Phys.Chem.C,Vol, **32** (2008).
- [7]**N. Kouidri**, «Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique », mémoire de doctorat, Univ-Med Khider –Biskra, (2019).

Chapitre I

*Généralités sur l'oxyde
de Cobalt et l'oxyde de Zinc*

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons un rappel bibliographique sur quelques propriétés physique des oxydes de métaux de transition (OMT), nous passons en revue les propriétés générales de l'oxyde de cobalt et l'oxyde de zinc (ZnO) citons quelques applications des deux oxydes.

I.1. Généralités sur les métaux de transition :

Les métaux de transition sont des éléments du bloc d, qui remplissent progressivement une sous-couche électronique d en dessous d'une sous couches saturée, conformément à la règle de Klechkowski [1]. Leurs métaux et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques remarquables utilisés dans la vie de tous les jours (**fer, cuivre, zinc ...**) [1]. Ces métaux à l'état stable et à température ambiante, se structurent soit en réseaux de **Bravais** monoatomiques "cfc" ou "cc", soit ils forment des structures "hcp" [2]. Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux [3].

I.2. Oxydes des métaux de transition (OMT) :

Les oxydes de métaux de transition (OMT), des oxydes binaires les plus simples aux composés d'oxydes plus complexes, sont une classe de matériaux aux propriétés fonctionnelles très variées. Ceux-ci vont du comportement isolant, semi-conducteur ou métallique, à la ferroélectricité, au magnétisme, à la magnéto-résistance ou à la supraconductivité, entre autres. Les OMT sont maintenant régulièrement appliqués dans de nombreux applications électroniques et optoélectroniques [4]. Les oxydes de métaux de transition cristallisant dans la structure de type spinelle ont toujours été l'objet d'une grande attention du fait principalement de leurs propriétés optiques, électroniques et magnétiques très intéressantes liées à la multi-valence du cation métallique constituan [5].

I.3. Classification des métaux de transition :

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique [1]. Nous le montrons dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Classification des métaux de transition [1].

Élément	Symbole/Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre / ppm)
Scandium	Sc 21	[Ar] 3d ¹ 4s ²	+3	25, 31ème
Titane	Ti 22	[Ar] 3d ² 4s ²	+2 +3, +4	6320, 9ème
Vanadium	V 23	[Ar] 3d ³ 4s ²	de +2 à +5	136, 19ème
Chrome	Cr 24	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	de +2 à +6	122, 21ème
Manganèse	Mn 25	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	de +2 à +7	900, 12ème
Fer	Fe 26	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	de +2 à +6	50000, 4ème
Cobalt	Co 27	[Ar] 3d ⁷ 5d ¹ 4s ²	de +2 à +5	29, 30ème
Nickel	Ni 28	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	de +2 à +4	99, 22ème
Cuivre	Cu 29	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	de +1 à +3	68, 25ème
Zinc	Zn 30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	+2	76, 24ème

I.4. Propriétés optoélectroniques des (OMT) :

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle, comme la plupart des oxydes de métaux de transition (OMT), sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales 2p⁶) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation d vides. Suivant la valeur de la bande interdite de valence et la bande de conduction, l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur plus ou moins affirmé [6].

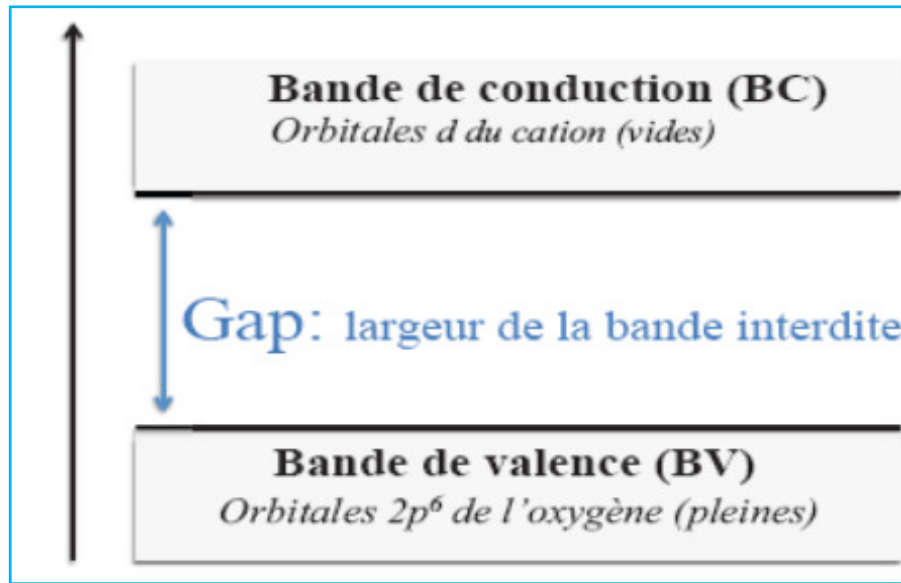


Figure I.1 : Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT [5].

Partie A : L'oxyde de cobalt

I.5. Généralités sur le cobalt :

Le cobalt (Co) a été découvert par Georg Brandt vers 1735, est un élément chimique de la série des métaux de transitions [7].

I.5.1. Qu'est-ce que le cobalt :

C'est un métal dur, gris, brillant et ferromagnétique [7]. Le cobalt est un élément naturel qui possède des propriétés similaires à celles du fer et du nickel. Il a un numéro atomique de 27. Il n'y a qu'un seul isotope stable du cobalt, qui a un numéro de masse atomique de 59 [8]. Il est le premier métal de transition du groupe VIII-B, il possède une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$. Il est exclusivement présent sous deux états d'oxydation (+2) et (+3) [9].

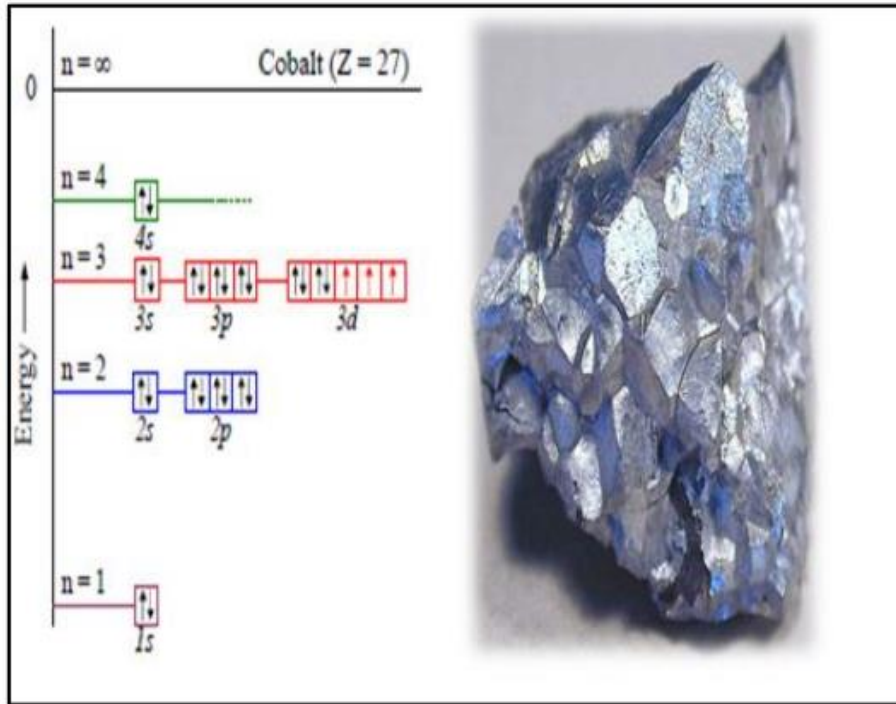


Figure I.2: schématique de la structure électronique du cobalt [10].

I.5.2. Structure du cobalt :

Le Cobalt peut cristalliser en une structure hexagonale compacte ou en cubique à face centré. Les deux types α -Co (maille hexagonale compacte) et β -Co (maille cubique à face centré) représenté par la figure I.3 [2].

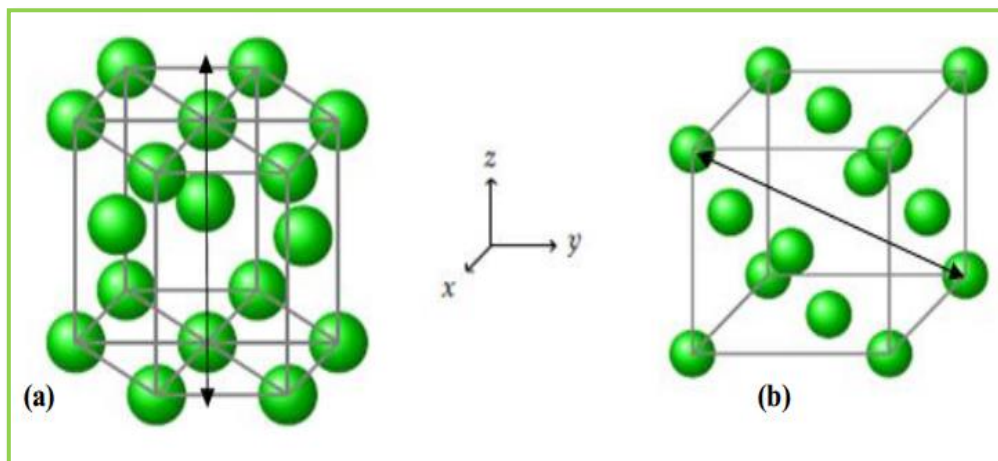


Figure I.3 : Axe de facile aimantation : a) α -Co et b) β -Co.

On peut résumer les propriétés structurales de ces matériaux dans le tableau I.2 :

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

Elément	Structure	a (Å)	c (Å)	c/a
Cobalt	Cfc	3.55	~	~
	Hcp	2.51	4.07	1.62

I.5.3. Les oxydes 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 . [11-12]

Tableau I.3: Les principales propriétés des différents types d'oxyde de cobalt [12-13].

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.5.4. L'oxyde de cobalt Co_3O_4 :

Tri cobalt tétraoxyde (Co_3O_4), est un semi-conducteur de type p, il possède deux bandes interdites (bande direct 2.10 eV et bande indirect 1.60 eV), stable à température ambiante, cristallise dans la structure spinelle cubique et le groupe d'espace **Fd 3m**. Le paramètre de maille de la structure ainsi que le volume de la maille valent respectivement 8,085 Å et 528,5 Å³ [14].

Les positions atomiques dans la structure sont répertoriées dans le Tableau I.5:

Tableau I.4: Données cristallographiques de Co_3O_4 à température ambiante [14].

Atome	Position Wychoff	X	Y	Z
Co(A)	8a	-0,125	-0,125	-0,125
Co(B)	16d	0,500	0,500	0,500
O	32 ^e	0,263	0,263	0,263

I.5.5. Propriétés de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) :

I.5.5.1. La structure cristalline :

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [15]. La structure cristalline spinelle représente la famille de composés de formule générale AB_2O_4 , A étant un cation divalent et B un cation trivalent. Cette description de structure spinelle s'applique à l'oxyde de cobaltite Co_3O_4 [16].

La configuration électronique du Co_3O_4 est :

Co: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$, **O:** $1s^2 2s^2 2p^4$. Cette structure Co_3O_4 possède deux sortes d'ions : Co^{2+} (II) en forme tétraédrique et Co^{3+} (III) en forme octaédrique. Ces deux ions existent en rapport 1:2 ($\text{Co}_2^{2+} 2\text{Co}_2^{3+} \text{O}_4^{2-}$) Ainsi la distance interatomique Co-O est de 1.929 Å et 1.916 Å dans les états tétraédrique et octaédrique respectivement, alors qu'il est de 2.130 Å dans CoO . Dans une cellule Co_3O_4 , il y a 32O^{2-} , 8 Co^{2+} (site 8a) et 16 Co^{3+} (site 16d), ce qui donne une cellule de 56 atomes [17].

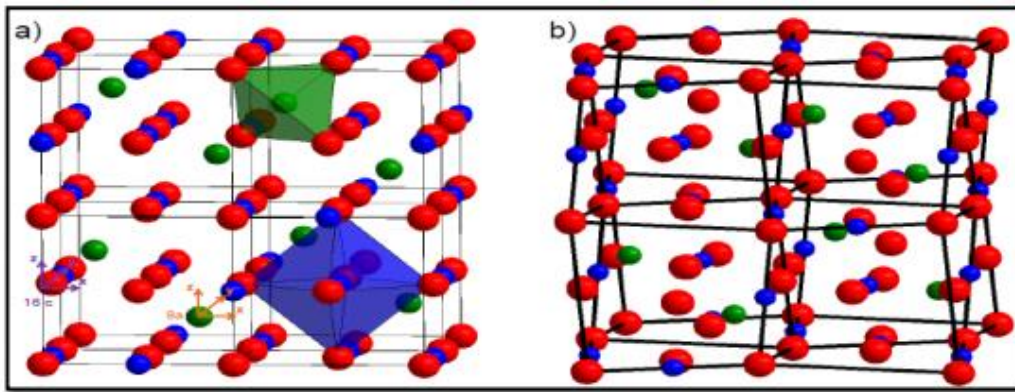


Figure I.4: a) Structure spinelle constituée d'un empilement cfc idéal d'atomes d'oxygène (en rouge). Les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques (vert) et les cations trivalents se situent dans la moitié des sites octaédriques (bleu). b) Structure du spinelle Co_3O_4 [18].

I.5.5.1.a Type de structure spinelle:

Le spinelle a été classé en trois catégories, à savoir le spinelle normal, le spinelle inverse et le spinelle intermédiaire. Cette classification est basée sur la distribution cationique sur les tétraèdres et les octaèdres [12].

a. spinelle normale:

Dans la structure spinelle normale, le site octaédrique est occupé par un type de cation. Le site tétraédrique est occupé par un cation divalent tandis que le site octaédrique est occupé par un cation trivalent. La formule de la normale est $M^{2+} M_2^{3+} O_4$. Où est le métal divalent. Cobalt qui occupe la position sur les sites tétraédriques et M^{3+} est le métal trivalent. Cobalt qui occupe la position sur les sites octaédriques [19].

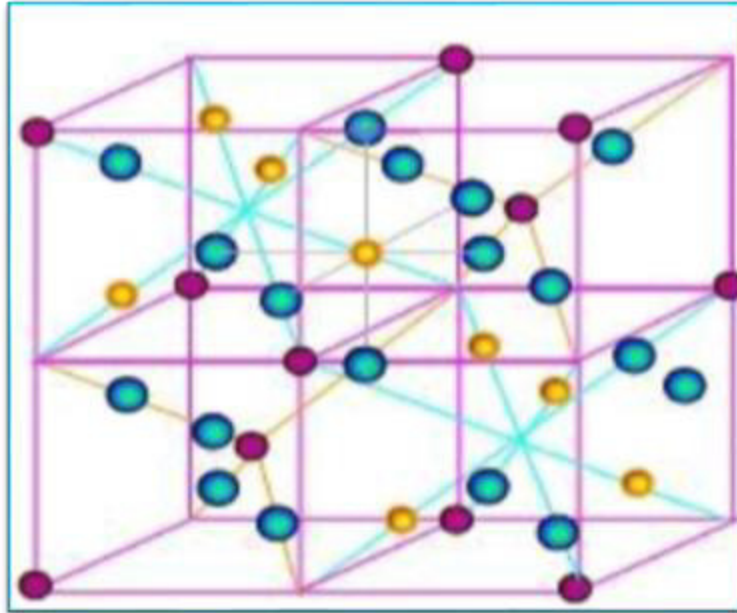


Figure I.5: Structure cristalline de spinelle normale.[19].

b. spinelle inverse:

Dans une structure spinelle inverse de nanoparticules de cobalt, les sites tétraédriques sont occupés par la moitié des ions trivalents et les sites octaédriques sont occupés par la moitié des ions trivalents et divalents [20]. La formule de structure spinelle inverse est $M^{3+} M^{2+} M^{3+} O_4$, où M^{2+} est le métal divalent. Cobalt qui capture les sites octaédriques et M^{3+} est un métal trivalent .cobalt qui occupe également les sites tétraédriques et octaédriques [21].

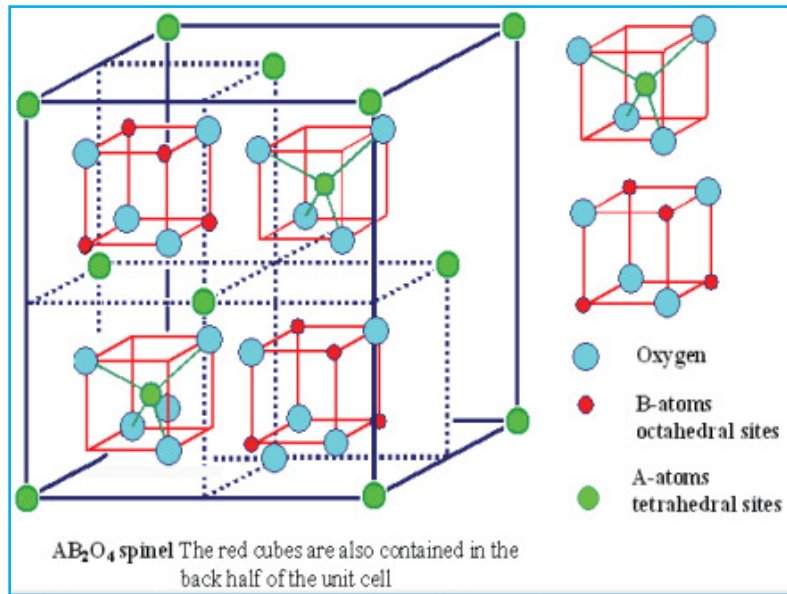


Figure I.6: Structure cristallines de spinelle inverse [22].

c. spinelle intermédiaire:

Les structures spinelles intermédiaires sont des spinelles aléatoires. Les cations divalents et trivalents sont répartis de manière aléatoire sur des sites tétraédriques et octaédriques. Les structures aléatoires se situent entre le spinelle normal et le spinelle aléatoire. Il y a un nombre inégal de cations sur les sites octaédriques [12].

I.5.5.2. Propriétés magnétiques et conduction électrique:

- **Magnétisme :**

A température ambiante, le comportement de Co₃O₄ est de type paramagnétique classique. En revanche, en dessous d'une température d'ordre (Néel) égale $T_N = 40^\circ\text{K}$, elle présente un caractère antiferromagnétique, principalement dû au léger couplage entre les ions voisins Co^{+2} . Par contre, il n'y aura aucune interaction antiferromagnétique entre l'état tétraédrique (Co^{+2}) et octaédrique (Co^{+3}) [23]. Les propriétés magnétiques de Co₃O₄ sont dues au moment magnétique du cation Co^{2+} dont la valeur est telle que $\mu_{\text{Co}^{2+}} = 3,26 \mu\text{B}$ les cations Co^{2+} se trouvent donc dans une configuration haut spin en environnement tétraédrique [14].

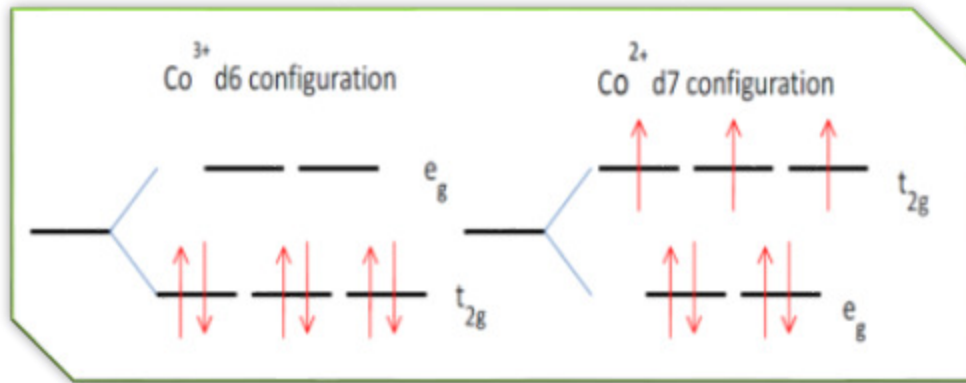


Figure I.7: Les niveaux t_{2g} et e_g d'orbite « d » [24].

- **Conductivité :**

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. Co_3O_4 est isolant à température ambiante [14]. Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de $5,1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous-stoechiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de Co^{+3} en Co^{+2} en site octaédrique pour retrouver l'électroneutralité du composé; une conduction par hopping est alors possible [5]. Sa conductivité à basse température est de type p et intrinsèque à haute température, avec un gap mesuré de 1.6 eV pour un film nanocristallisé [25].

I.5.5.3. Propriétés optiques :

Le spectre d'absorption de Co_3O_4 est caractérisé par deux bandes d'absorption dont l'une est située dans l'Ultra-violet (UV) et l'autre dans le Visible (VIS) (Fig I.8)

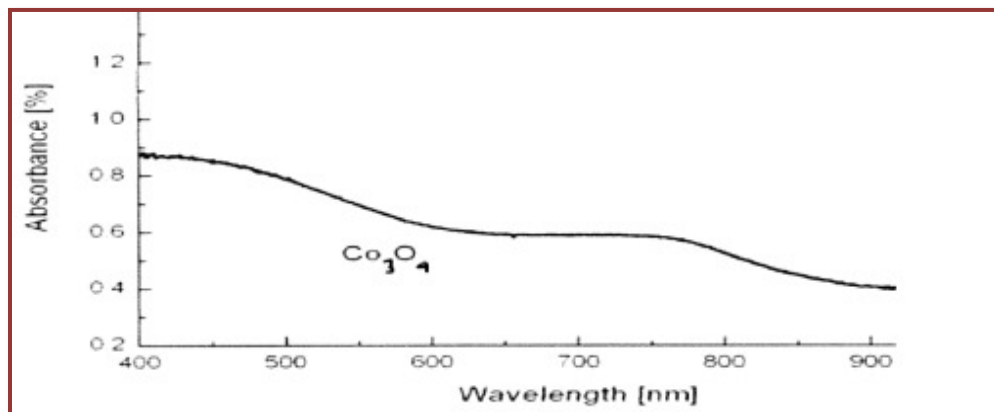


Figure I.8 : Variation d'absorption en fonction de λ [26].

- La première bande d'absorption située à **400 nm** est attribuée à un transfert de charges interatomiques (anion-cation) « mixte », des orbitales $O^{2-} (2p^6)$ vers les orbitales $Co^{2+} (3d^7)$ et aussi vers les orbitales $Co^3 (3d^6)$.
- La présence de la bande d'absorption vers 700 nm peut être expliquée par le transfert de charges inter-atomiques (cation-cation) entre les orbitales $d (t_{2g})$ du cation Co^{3+} en site octaédrique et les orbitales $d (t_{2g})$ du cation Co^{2+} en site tétraédrique [15].

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 ($h\nu$) [27].

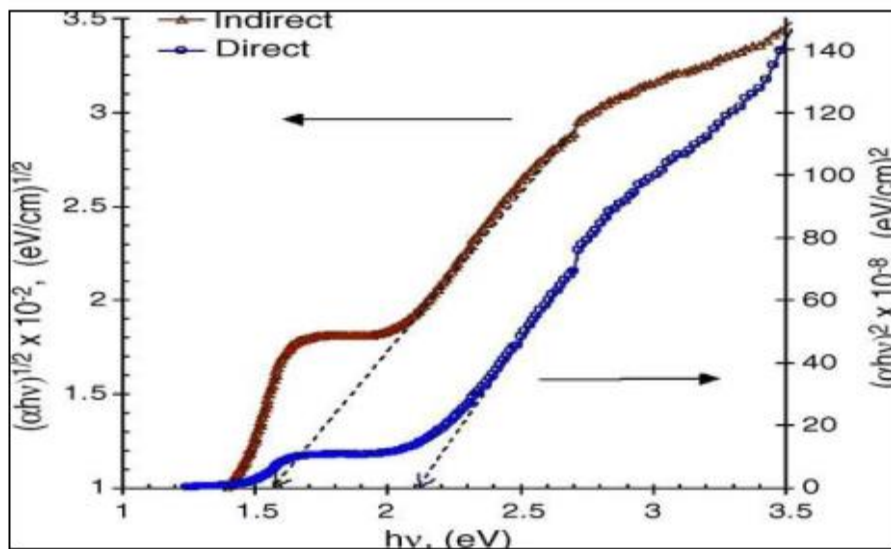


Figure I.9 : Détermination du gap d'énergie [27].

Deux gaps directs sont associés aux deux fronts d'absorption observés (Fig II.9). Des valeurs proches et inférieures à 1,5 eV, sont ainsi généralement associées à un transfert de charges $Co^{3+} d (t_{2g}) \rightarrow Co^{2+} d (t_{2g})$ alors que des valeurs proches et inférieures à 2 eV, observées pour le gap de plus haute énergie sont associées à des transferts de charges $O^{2-} (2p^6) \rightarrow Co^{2+} (3d^7)$ et $O^{2-} (2p^6) \rightarrow Co^{3+} (3d^6)$ [13].

I.5.6. Applications d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) :

L'oxyde de cobalt est l'un des oxydes de métal de transition les plus étudiés ces dernières années pour de nombreuses applications technologies du à leurs exceptionnelles propriétés optoélectroniques, magnétiques et catalytiques citons [12] :

- Absorbant sélectif solaire.
- Pigment pour verres et céramiques.
- Catalyseur pour les réactions de dégagement d'oxygène et de réduction d'oxygène.
- largement utilisé comme matériau électrochrome.
- Capteurs et anodes électrochimiques.

Partie B : L'oxyde de Zinc (ZnO)

I.6. L'oxyde de zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule « ZnO ». Il est presque insoluble dans le eau, mais soluble dans les acides et alcalis. Il se forme en cristaux hexagonaux blanc ou une poudre blanche communément appelée « blanc de zinc ». L'oxyde de zinc se trouve dans la nature sous la forme du minéral zincite, changeant du blanc au jaune lorsque il es chauffé [28]. il est un composé semi conducteur intrinsèque [29], Les propriétés notables de ZnO son sa bande interdite de largeur directe (3.37 eV) à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 MeV) [30]. Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour des applications technologiques [31].

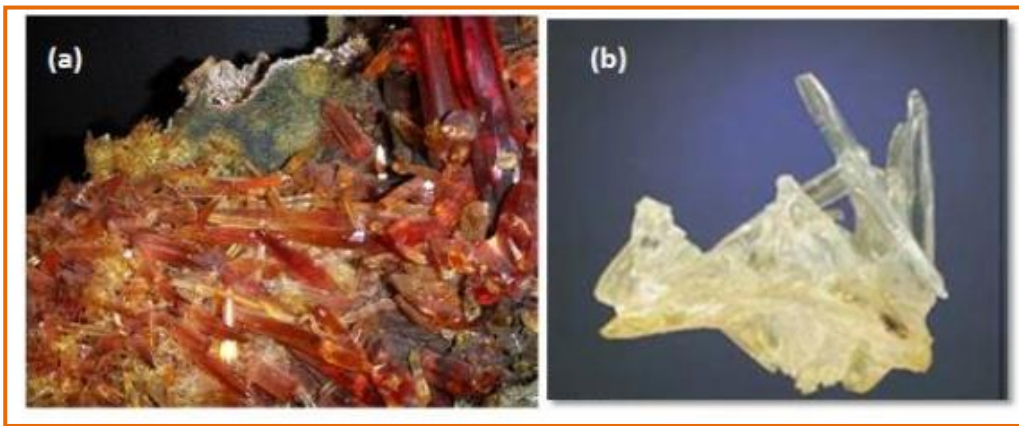


Figure I.10: a) Un cristal zincite orange de la mine sterling, Ogdensburg, USA. b) Un cristal d'oxyde de zinc synthétique [32-33].

I.7. Le choix du ZnO :

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [34-35]. Grâce à ces caractéristiques, entre autres, l'oxyde de zinc est devenu un sujet de recherche intéressant au cours des dernières années [36].

I.8. Propriétés de ZnO :

I.8.1. Propriétés cristallographiques :

I.8.1.a. Structure cristalline :

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6 mm. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type wurtzite, dans lequel les ions d'oxygènes sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes (voir la figure I.11) [37].

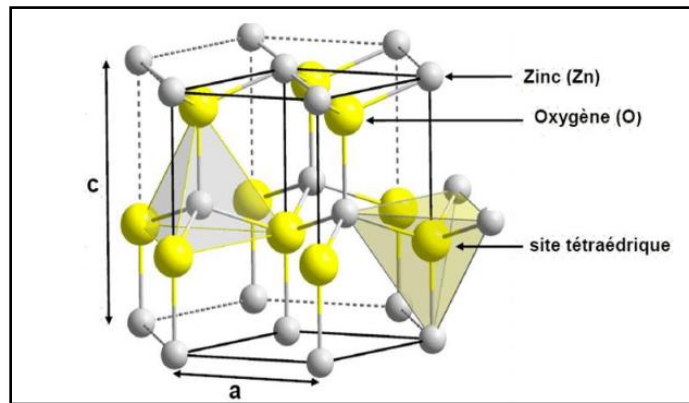


Figure I.11 : Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc [38].

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [39]. Le tableau I.6, illustre quelques propriétés générales de ZnO [37].

Tableau I.5: Quelques propriétés générales de ZnO [37].

Densité (g/cm^3)	5.6
Point de fusion ($^{\circ}C$)	1975
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83.17
Solubilité dans H ₂ O à 29 $^{\circ}C$ (g/100ml)	0.00016

Du point de vue cristallographique l'oxyde de zinc peut cristalliser suivant trois formes selon les conditions d'élaboration; la structure Wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rock-salte cubique (NaCl) (voir la figure I.12). Le premier est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées [40]. Sous trois types de structures différentes [41] : la phase Wurtzite, la phase Blende et la phase Rocksalt [42].

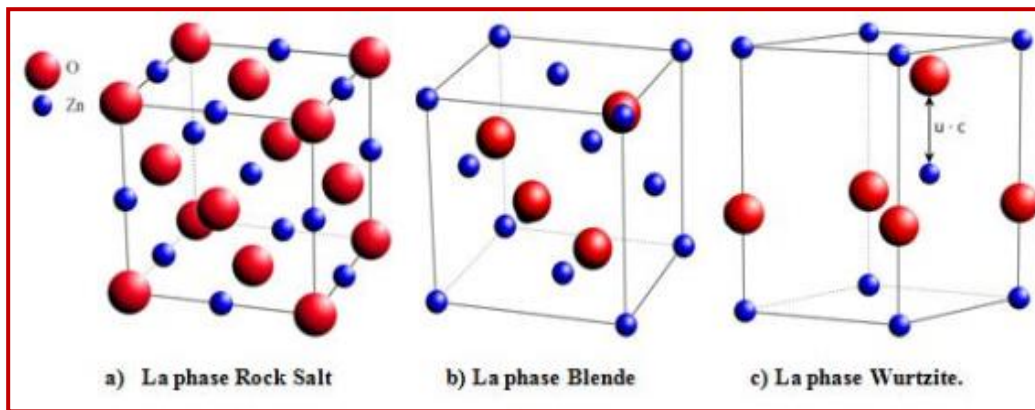


Figure I. 12: Représentation des structures cristallines du ZnO [43].

Le tableau I.7, illustre la différence entre ces deux structures :

Tableau I.6 : Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO [44].

	Structure wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	a=3.24 c=5.20	a= 4.28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm ³)	5.6	6.9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p ≥100

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'hétéropolarité des liaisons Zn – O [45]. La maille hexagonale de la structure wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a, c et u ; a étant le côté d'un losange

constituant la base, c étant le coté parallèle à l'axe oz et u est une coordonnée intérieure le long de l'axe c , qui détermine la position relative des sous réseau de l'anion O^{2-} et de cation Zn^{+2} [46]. La maille élémentaire comprend deux côtés $a=b$ séparés par un angle de 120° et constituant la base et c (le côté parallèle à l'axe oz) (Fig I.13) [47-48-31].

La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont [49] :

O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2)

Zn^{+2} :(0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8)

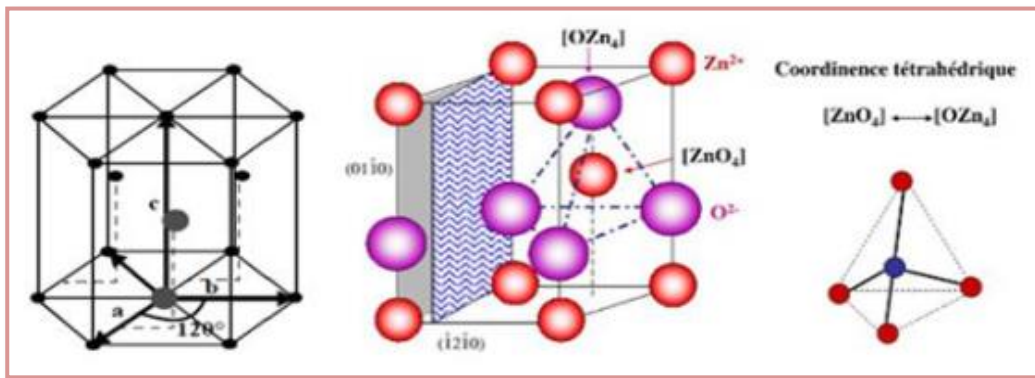


Figure I.13: Structure Wurtzite- hexagonal C6mc [50].

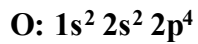
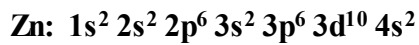
Le tableau suivant les principales valeurs des propriétés physiques et chimiques du ZnO :

Tableau I.7: Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de Zinc [51].

Réseau		Hexagonal ,Wurtzite	
Paramètre de maille		$a=3,2499 \text{ \AA}$ $c/a=1,6019$ $c=5.2060 \text{ \AA}$	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , les plus proches voisins		Suivant l'axe c	$d=1,96$
		Pour les trois autres	$d=1,98$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	$Zn \text{ neutre}=1.31 \text{ \AA}$	$O \text{ neutre}=0.66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+}=0.60 \text{ \AA}$	$O^{2-}=1.38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} =0.74 \text{ \AA}$	$O^{2-}=1.24 \text{ \AA}$

I.8.1.b. Structure électrique de bandes :

On rappelle que la structure électronique de l'oxygène et de zinc a les configurations suivantes [52] :



Les états 2P de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4S du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO [49]. Il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène. Ce qui permet au ZnO d'avoir des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives [41]. La réaction de formation du ZnO est la suivante [53]: $\text{Zn}^{++} + 2 \text{e}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$

La (Fig I.14) illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

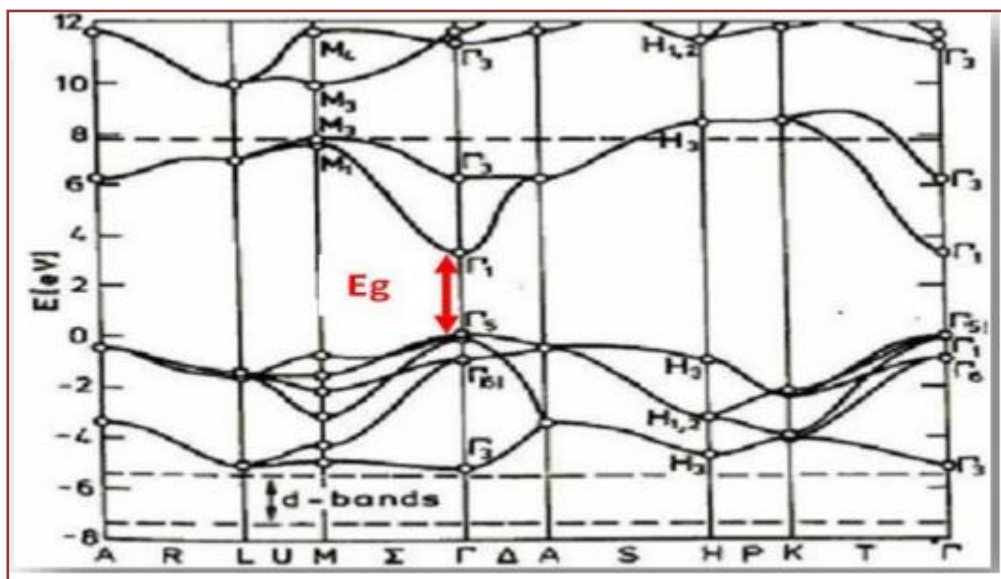


Figure I.14 : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [5].

I.8.2. Propriétés optiques:

Les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence d'impuretés. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [54]. Les couches minces à base de ZnO, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice

de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant la littérature [55-56]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [57-58].

Le tableau I.9. Regroupe quelques propriétés optiques de ZnO :

Tableau I.9 : Quelques propriétés optiques de ZnO [37].

Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

I.8. 3. Propriétés électriques :

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle [7]. Ses propriétés électriques peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène [57], ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique.

Les propriétés électriques du ZnO sont très souvent très difficiles à les quantifier et cela est dû aux variances des échantillons élaborés [58].

Dans le tableau I.10, on regroupe quelques propriétés électriques et optiques de l'oxyde de zinc.

I.9. Quelques applications de l'oxyde de Zinc:

De nos jours, l'utilisation de ZnO sous forme de couches minces est devenue fréquente dans le domaine technologique : Que se soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique. Le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix, dans ce qui suit nous citons quelques unes de ces principales applications :

- ❖ Les propriétés optiques de ZnO en couche mince sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut être également utilisé pour la fabrication de photodétecteur ultraviolet.
- ❖ Les films minces de ZnO sont utilisés comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin ainsi ils peuvent être utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques [59-60].
- ❖ Ils sont utilisés en télécommunications dans les résonateurs, (pour les communications radio), et dans les traitements d'images ainsi que dans les dispositifs à onde acoustique de surface [61].
- ❖ Leurs propriétés chimiques leur confère la particularité de détection de gaz [62]. P. Bhattacharyya et al [63] ont démontré que le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection du gaz de méthane néfaste.
- ❖ les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteur de pression, En raison de leurs propriétés piézo-électriques.

I.10. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur des oxydes de métaux de transition (OMT) et spécialement l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) et l'oxyde de zinc (ZnO) avec leurs principales propriétés, quelques applications des deux oxydes ont été aussi citées.

Références

- [1] **M. Boukelkul**, « Propriétés magnéto-optiques des couches ultraminces et des slabs à base de métaux de transition », Thèse de doctorat, Univ-sétifl, (2013).
- [2] **M. Tinouche**, « Élaboration et caractérisations de couches minces à base de cobalt », Mémoire de Magister, Univ-Ferhat Abbas-Sétifl, (2010).
- [3] **M. Gerloch, EC. Constable**, « Transition metal chemistry », Edition VCH, Weinheim, Newyork, Tokyo, 211(2000).
- [4] **F. A. d. S. Lima**, « Application of transition-metal-oxide-based nanostructured thin films on third generation solar cells », (2015).
- [5] **D. Vogel, P. Krüger and J. Pollmann**, Physical Review B, 52 (1995) 14316.
- [6] **N. Kouidri**, « Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique », mémoire de doctorat, Univ-Med Khider –Biskra, (2019).
- [7] **G. Newman**, Phys. Status Solidi b. Vol. **105** (1981) 605-612.
- [8] **M. Nadal, M. Schuhmacher, J. Domingo** , Vol. **321**, pp.59-69, (2004).
- [9] **N. Ben Belkacem**, « Synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylène-diamine, une série d'acides aminés et des bases azotées », Mémoire de Master, Univ-Mouloud Mamri-Tizi Ouzou (2012).
- [10] **M. Molina Ruiz, A. L. Fernández**, « Growth and characterization of CoO ultra thin films », (2011).
- [11] **H. Souici**, « L'influence du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborée par spray pneumatique », mémoire de master, Univ-Med Khider-Biskra, (2018).
- [12] **Kh. Habchi**, « Effect of substrate temperature on the properties of Co_3O_4 thin films elaborated by spray pneumatic », Mémoire de Master, Univ-Med Khider-Biskra, (2017).
- [13] **N. Guesmia**, « L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborées par spray pneumatique », Mémoire de Master, Univ-Med Khider Biskra, (2017).

- [14] **A. Bejaoui**, « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre(II), (CuO) optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz », Thèse de Doctorat, Univ-Carthage INSAT, (2013).
- [15] **H. Mushtaque**, « Synthesis, characterisation and applications of metal oxide nanostructures », Linköping Studies in Science and Technology Dissertations No. 1610.
- [16] **R. Boumessah, W. Ben Aissa**, « l'effet du taux de cobalt sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par spray », mémoire de master, Univ-Med Khider -Biskra, (2019).
- [17] **M.G.Houmed**, « L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique : de la structure au magnétisme », Thèse de Doctorat, Univ-Grenoble-Français, (2012).
- [18] **G.Godillot**, « Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs », Thèse de Doctorat, Univ-Bordeaux 1, (2012).
- [19] **C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang**, Journal of the American Chemical Society, Vol. **122**, pp. 6263-6267, (2000).
- [20] **M. G. Naseri, E. B. Saion, H. A. Ahangar, A. H. Shaari, M. Hashim**, Journal of Nanomaterials, Vol. **2010**, p. 75, (2010).
- [21] **I. Sharifi, H. Shokrollahi, M. M. Doroodmand, R. Safi**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. **324**, pp. 1854-1861, (2012).
- [22] **R. Yadav**, « study of some binary and ternary spinel type oxide electrodes for electrocatalysis of oxygen evolution in alkaline solution », PhD Thesis, University of Lucknow, (2015).
- [23] **D. Sahnoune**, « Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe₂O₄ », Mémoire de Magister, Univ-Med Khider-Biskra, (2015).
- [24] **Jia Chen, Xifan Wu, Annabella Selloni**, Physical Review **83**(2011) 245204
- [25] **Bhawana**, « Preparation and characterization of Cobalt Oxide thin films, Master of technology », Indian institute of technology Roorkee, (2006).
- [26] **G.Salek**, «Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes Mn_{3-x}CoxO₄ (0 ≤ x ≤ 3) et Cu₂O», Thèse de doctorat, Univ-ToulouseIII- Paul Sabatier, (2013).

- [27] **V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande**, Applied Surface Science, Vol. **252** (2006) 7487–7492.
- [28] http://fr.wikipedia.org/wiki/oxyde_de_zinc.
- [29] **R.Sanjinés**, «Physique des Couches Minces », (2011).
- [30] **B.Monsieur Kharroubi**, « Effet du dopage par le manganèse et le cobalt, sur les propriétés structurales et optiques des couches minces nanostructurées de ZnO préparées par spray pyrolyse ultrasonique », Thèse de Doctorat, Univ-Med Boudiaf, (2014).
- [31] **S.Chelouche**, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », Mémoire de Master, Univ-Ferhat Abbas-Sétif, (2012).
- [32] **T.Bergerot**, « Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque. », Thèse de Doctorat, Univ-Grenoble, (2006).
- [33] **R.Ghomri**, « Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé », Thèse de Doctorat, Univ-Badji Mokhtar-Annaba, (2017).
- [34] **F. A. Smith, J-F.Baumard**, jour. Of Europ.Ceram.Societ.9 (1992) 447-452.
- [35] **W.T.Seeber, M.O.A Helal, S. Bath, D. Beil, T, Höche, H.H. Afify, S.E. Demian**, Mate. Scie.in Semi.Processing 2 (1999) 45-55.
- [36] **A.Belaoura**, « Étude de l'effet du dopage par Sn sur les propriétés des couches minces de ZnO », Mémoire de Master, Univ- Larbi Tébessi-Tébessa, (2016).
- [37] **W. Belouadah, A. Bradacha**, « Étude des Propriétés Des Couches minces à base De ZnO Par Evaporation », mémoire de master, Univ-Med Boudia-Msila, (2018).
- [38] **A. Mahroug**, « Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant », Thèse de Doctorat, Univ-Frères Mentouri-Constantine, (2015).
- [39] **J. L. Vossen**, Physics of Thin Films 9 (1977), p.1.
- [40] **J.D. H. Donnay, Helen.M. Ondik**, Crystal data. Inorganic Compounds, Vol 2,3 edition JCPOS (1973).

- [41] **F.Bourfaa**, « Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc », Mémoire de Master, Uni- Mentouri-Constantine, (2012).
- [42] **A.Taabouche**, « Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique », Thèse de Doctorat, Univ-Frères Mentouri-Constantine. (2015).
- [43] **M.Feltae. S et Roumili**, « Élaboration et caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc déposées par voies chimique et physique », Mémoire de Master, Univ- Abderrahmane Mira-Béjaia, (2016).
- [44] **S.Dilmi, I.Tali**, « élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse », Mémoire de Master, Univ-Mohamed Boudiaf - M'silla, (2018).
- [45] **J. Jousot-Dubien**, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris1962.
- [46] **A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle**, Phys. Rev. B 61, 15019 (2000).
- [47] **A.Amara Saâd**, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques », Thèse de Doctorat, Univ-Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).
- [48] **L.Baghriche**, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », Thèse de Doctorat, Univ-Frères Mentouri-Constantine, (2015).
- [49] **A. Hafdallah**, « Etude du Dopage des couches minces de ZnO élaborées par Spray Ultrasonique ». Thèse de doctorat, Univ-Mentouri-Constantine,(2007).
- [50] **L.Jacques**, « L'oxyde de Zinc ZnO », Materials today, (2004).
- [51] **S.Gattal**, « Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO₂ », Mémoire de Master, Univ- Larbi Tébéssi-Tébessa, (2016).
- [52] **H.Ben Elmadjat**, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », Mémoire de Master, Univ- Mentouri-Constantine, (2011).
- [53] **R.C.Weast**, **Handbook** of Chemistry and Physics, 56 Editions, 1975, Ed, CRS Press.

- [54] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, « Thin Solid Films », 348 (1999)165.
- [55] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol, 35 (2000) 1193.
- [56] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [57] S. Major, A. Banerjee, K L. Chopra, K C. Nagpal, thin Solid Films 143 (1986) 19.
- [58] Aranovich J, Proc, 1st Conf, on Spray Pyrolysis of Semiconducting Materials, Stanford, Univ-1978, Progr. Cryst. Growth Charact. 1 (1979)419.
- [59] S.Ben Ramache, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de Doctorat, Univ-Med Khider-Biskra, (2012).
- [60] B. Chantal, « Etude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact : Influence de la fonctionnalisation et de la structure, Applications aux films d'oxyde de zinc électro-déposés », Thèse de doctorat, Univ-Pierre Et Marie Curie, (2007).
- [61] J.B. Yoo, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, J. Appl. Phys. Vol. 68 (1990) 4694–4699.
- [62] J.B. Baxter, E.S. Aydil, Sol. Energ. Mat. Sol.C. Vol, 90 (2006) 607–610.
- [63] W. Water, S. Y. Chu, Y. D. Juang, S. J. Wu, Mater. Lett. Vol, 57 (2002) 998–1003.

Chapitre II

*Les méthodes d'élaboration
et d'analyse des couches
minces.*

II.1. Introduction :

Dans Ce chapitre, nous présentons l'ensemble des procédés permettant de réaliser des dépôts, quelques méthodes de dépôt des couches minces selon la voie physique ou chimique, nous parlons aussi sur quelques méthodes de caractérisation des couches minces comme (diffraction de rayon X, spectroscopie UV-Visible, Méthode de quatre pointes,..., etc.).

II.2. Définition d'une couche mince :

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm" (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes [1]. Autrement dit, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2].

II.3. Le principe de dépôts de couches minces:

Pour déposer une couche mince sur une surface de substrat solide, les particules composant du matériau doivent passer à travers un milieu de transport, de sorte que le milieu soit en contact direct avec le substrat. Une fois que les particules atteignent la surface du substrat, une partie d'entre elles adhère a la surface sous l'effet des force de (vandre waals) ou interagit chimiquement avec elles, ces particules étant soit des ions, soit des molécules, et peuvent constituer des atomes, car le milieu transport est souvent liquide, gazeux ou vide [3].

Le schéma suivant résume ce principe :

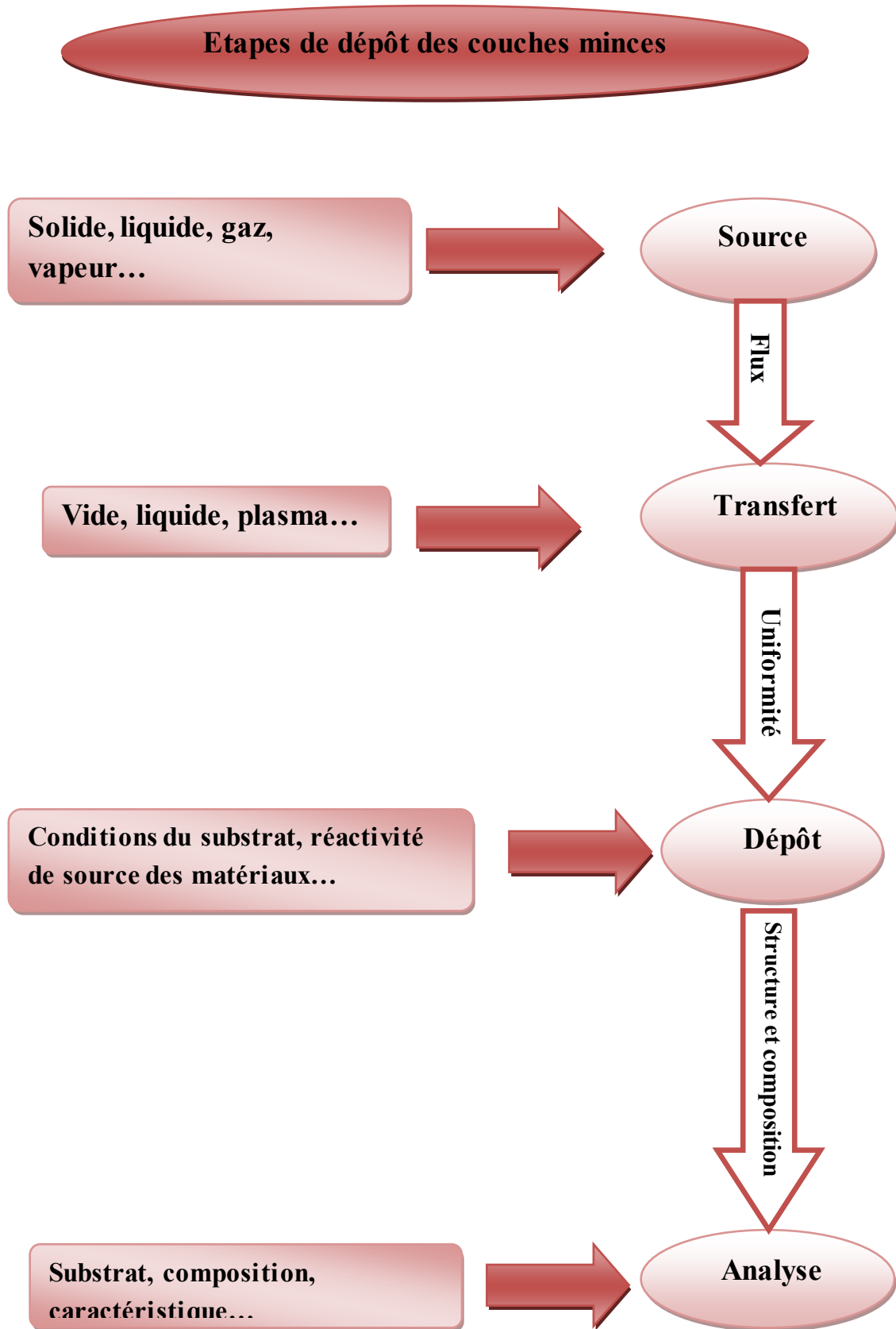


Figure (II.1) : Diagramme d'étapes du dépôt des couches minces.

II.4. Méthodes de dépôts des couches minces :

Selon, le type du matériau utilisé comme source (solide, gaz, liquide) pour déposer une couche mince, et suivant le procédé de transport vers le substrat, on distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la décomposition en phase vapeur ou CVD (Chemical Evapore Déposition) [4]. Le diagramme ci-dessous montre quelques méthodes chimiques et physiques, pour l'élaboration des couches minces :

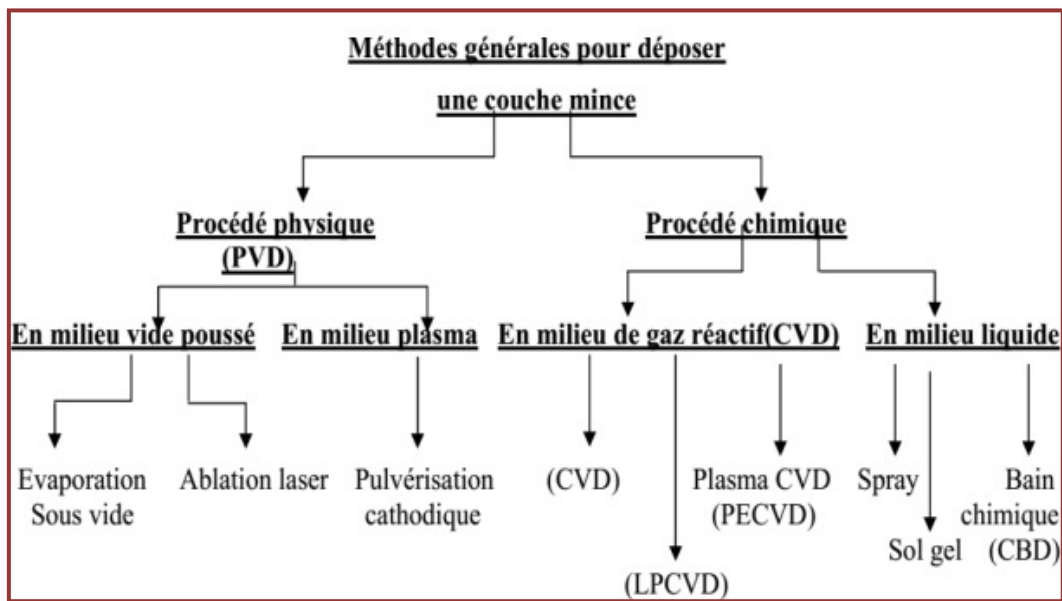


Figure II.2 : Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces [5].

II.4.1. Procédés physiques :

II .4.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Ces méthodes sous vide plus ou moins poussé permettent de déposer un film solide à la surface d'un substrat par le transfert en phase vapeur du matériau précurseur. pour obtenir un dépôt cristallisé. Les principales techniques sont l'évaporation, la pulvérisation et l'ablation laser [6].

II.4.1.2. La 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 (voir la figure II.3). 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) [7-8]. 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 le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [9].

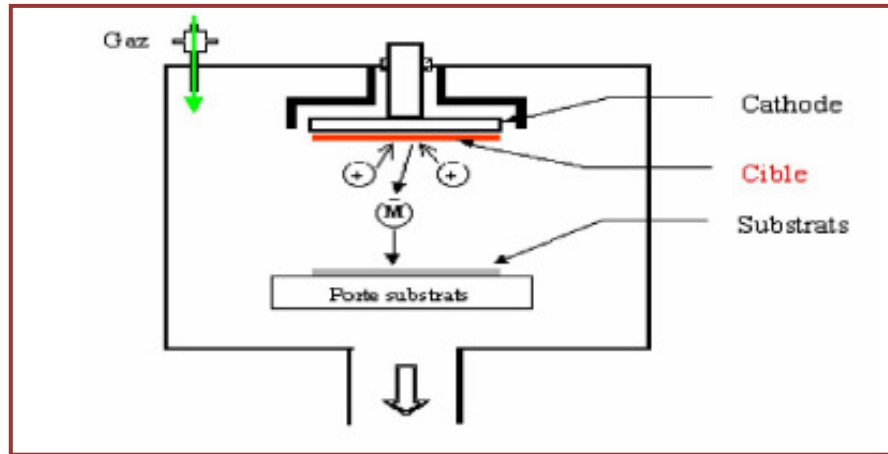


Figure II.3 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [7].

II.4.1.3. Ablation laser :

L'utilisation des lasers dans la réalisation de dépôt de films minces, est assez récente. Cette technique est actuellement utilisée dans le domaine de la recherche fondamentale sur les films minces [5].

Le dépôt de couche mince par ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques [10]. Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure II.4 est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impuissance sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement [11].

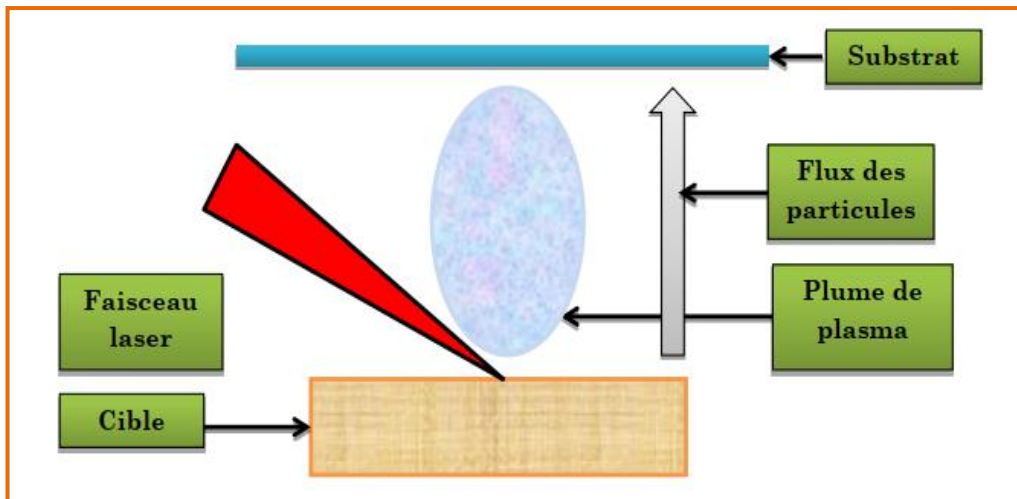


Figure II.4 : Principe du dépôt de couches minces par ablation laser [11].

II.4.1.4. Évaporation sous vide :

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température par différents moyens. 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 [12].

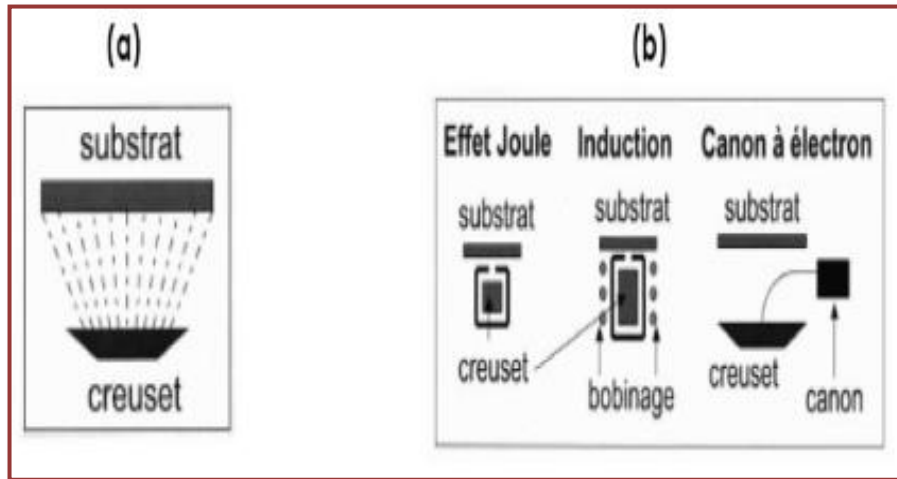


Figure II.5: a) Schéma de principe de l'évaporation. b) les procédés de chauffage en Evaporation sous vide [12].

II.4.2. Procédés chimiques :

II.4.2.1. Dépôts chimique en phase vapeur (CVD) :

La technique de dépôt chimique en phase vapeur "Chemical Vapor Déposition" (CVD), consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé. Elle s'effectue en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactants. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu (température, pression, présence d'un plasma, nature des produits volatils, etc.) [13].

Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- ❖ **LPCVD** (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmosphérique Pressure CVD) suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique.
- ❖ **MOCVD** (MO de Métal-Organic precursor) caractérise l'utilisation de composés organométalliques et plus généralement métal organiques comme précurseurs
- ❖ **PECVD** (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement : PlasmaEnhanced (ou Assisted) CVD, Magnétron Plasma CVD, Remote- Plasma-Enhanced CVD, Laser- Enhanced CVD.
- ❖ **ALCVD** (Atomique Layer CVD) désigne la technique qui consiste à faire croître la couche mince par couches monoatomiques successives [9].

II.4.2.2. Méthode Sol-gel :

Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes sous forme de couches minces. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ « le sol » polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes « le gel ». Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former un oxyde inorganique [9].

Ce procédé utilise deux techniques de dépôt :

- **La centrifugation** (en anglais : spin-coating) : consiste à verser la solution sur un substrat mis en rotation. Le liquide en excès s'étale sur le substrat sous l'action de la force centrifuge. Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante, néanmoins les épaisseurs des couches obtenues sont faibles.
- **L'émersion** (en anglais : dip-coating) : consiste à tremper puis retirer avec une vitesse constante le substrat dans une solution. Cette technique offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées [14-15].

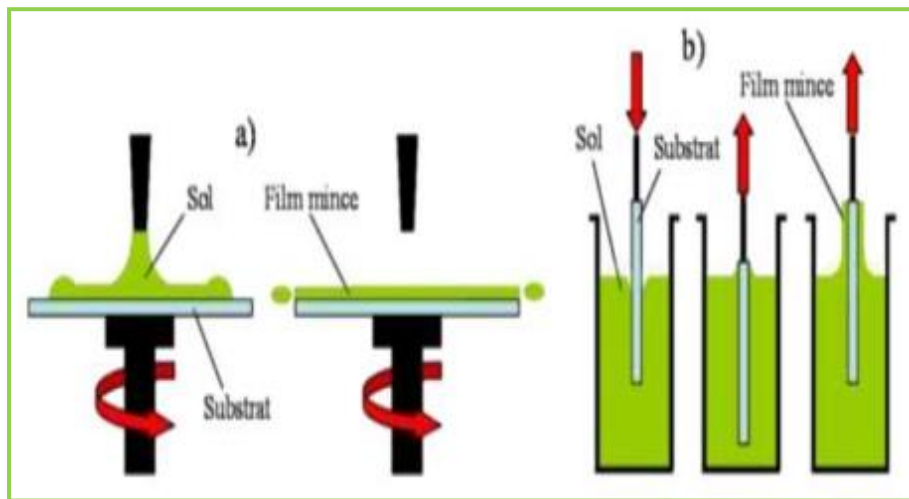


Figure II.6 : Schéma des deux techniques de dépôt par la voie sol-gel : a) spin-coating, b) dipcoating [16].

II.4.2.3 .Méthode d'électrodéposition :

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant, régime continu, régime pulsé, ... [17].

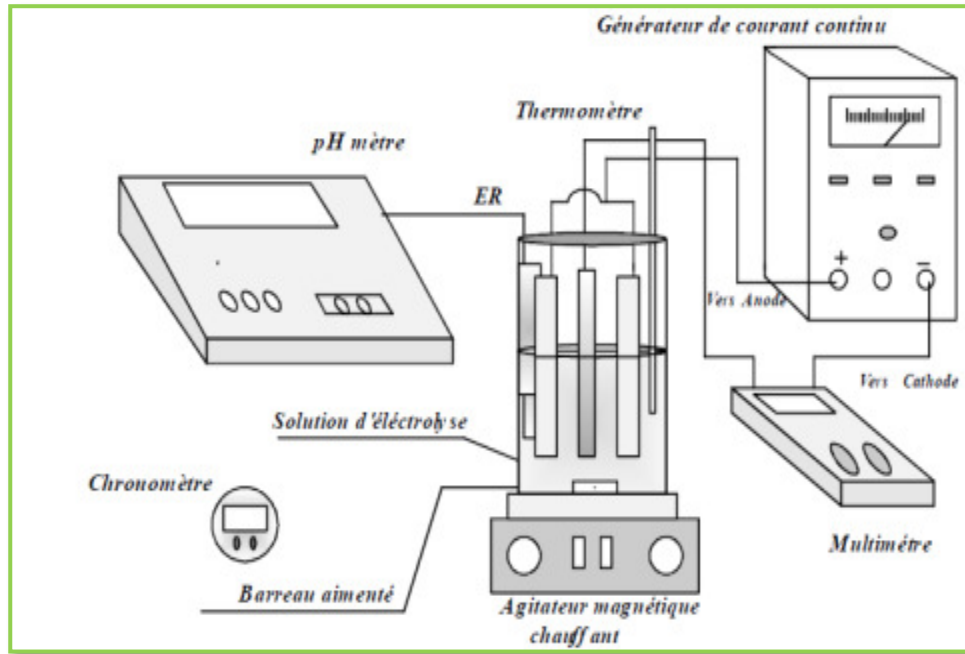


Figure II.7: Schéma de méthode électrodeposition [18].

II.4.2.4. Technique de spray pyrolyse :

II.4.2.4.a. Définition :

Le spray est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces et épais, il est bien adapté à la préparation des couches minces.

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

"Pyrolyse" vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [19].

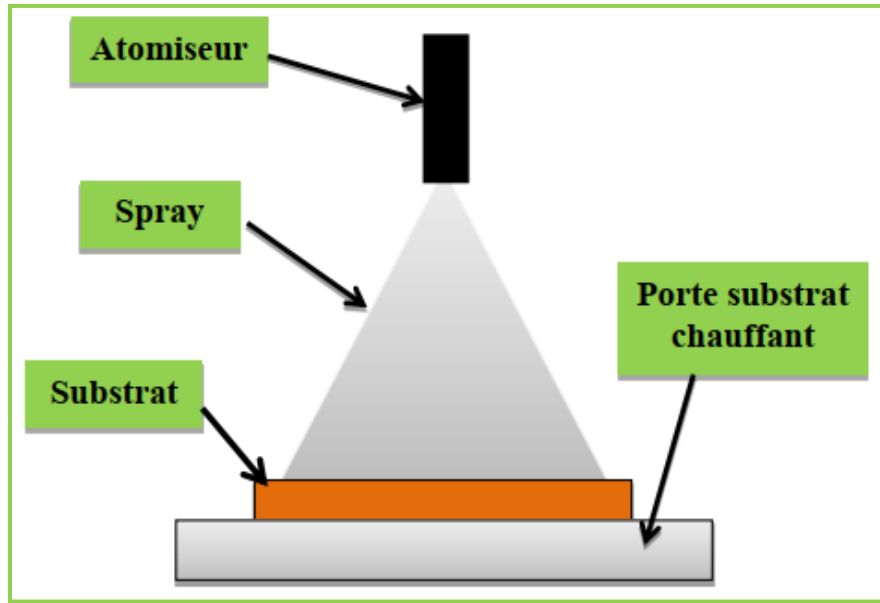


Figure II.8 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [2].

II .4.2.4.b. Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de **50 Torr**. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat [20]. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

- + Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- + Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse. En générale, les systèmes utilisés pour produire un jet en spray se classent en deux catégories [19].

II.4.2.5. spray ultrasonique:

Le principe de base de ce mode d'atomisation consiste l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (ultrasons environ **40 KHz**) pour fragmenter des espèces liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles homogènes et plus fines qui sortent du bec sous forme d'un jet. Cette dernière arrive sur la surface d'un substrat chauffé à une température défini. Au niveau de la surface du substrat, certains éléments de la réaction chimique seront instantanément éliminés (des éléments volatils), il ne reste que le composé à former. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité.

Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

- distribution très étroite du diamètre des gouttelettes.
- possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante.
- possibilité de pulvériser de très petits débits.
- grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi, que leur concentration suivant le flux de ce gaz.
- très faible consommation d'énergie [22].

II.4.2.6. Spray pneumatique :

Dans ce mode d'atomisation, la pulvérisation du précurseur de la solution en fines gouttelettes est provoquée par l'effet d'un gaz porteur (l'air comprimé). Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important La distribution et la taille des gouttelettes, sont un peu plus important comparé à celle obtenue avec une génération ultrasonique. Par contre, les tailles des gouttes dans ce mode ne sont pas homogènes contrairement obtenues par le processus ultrasonique [22].

Cette méthode présente de nombreux avantages:

- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.

- Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats [23].

II.5. Méthodes de caractérisation :

Après la réalisation des couches minces il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, qui permettant d'observer et d'optimiser l'influence de plusieurs facteurs de dépôt tels que : La température, la concentration de dopage, le débit ...etc. C'est dans ce contexte que ces couches seront analysées par différentes technique de caractérisation. La caractérisation des couches minces s'appuient sur les méthodes suivantes :

- ✓ La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes.
- ✓ La technique de caractérisation morphologique à l'aide de la microscopie électronique à balayage
- ✓ La spectrophotométrie UV-Visible pour détermine les propriétés optiques.
- ✓ La technique de quatre pointes pour les mesures électriques.

II.5.1. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance :

On calcule l'épaisseur « **d** » de chaque échantillon, en utilisant la méthode de pesée :

$$d = \frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot A} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \quad (\text{II.1})$$

Où :

m1: La masse de substrat avant le dépôt (g).

m2 : La masse de substrat après le dépôt (g).

Δm : La masse de couche mince (g).

ρ : La densité de la matière (g/cm³).

A : La surface de la couche mince (cm²).

Et :
$$Vc = \frac{d}{t} \text{ (nm/min)} \quad (\text{II.2})$$

Où :

d: l'épaisseur de la couches minces étudiée.

Vc : vitesse de croissance de la couche mince étudiée.

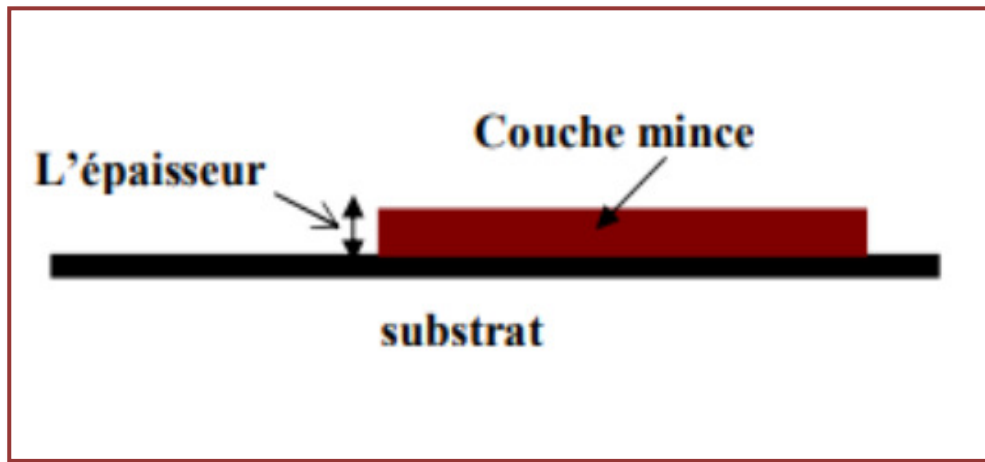


Figure II.9: Exemple de mesure d'épaisseur [24].

II.5.2. Caractérisation structurale :

II .5.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction de rayons X est une méthode non destructive, qui est utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Les rayons X, qui ont des longueurs d'onde inférieures à 1 nm, permettent d'observer ces phénomènes de diffraction par les cristaux. La méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines

directions ; on parle de phénomène de «diffraction».. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau [25].

Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur les diffractogrammes. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons Rigaku-Type MiniFlex 600 (LPCMA Univ-Biskra) avec une anode en cuivre à faisceau X de longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}}=1.5418\text{\AA}$. La loi de Bragg est :

$$2. d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II.3})$$

Où :

d_{hkl} : la distance entre deux plans cristallographique.

θ : L'angle d'incidence des rayons X.

n : L'ordre de diffraction (nombre entier)

λ : Longueur d'onde des rayons X.

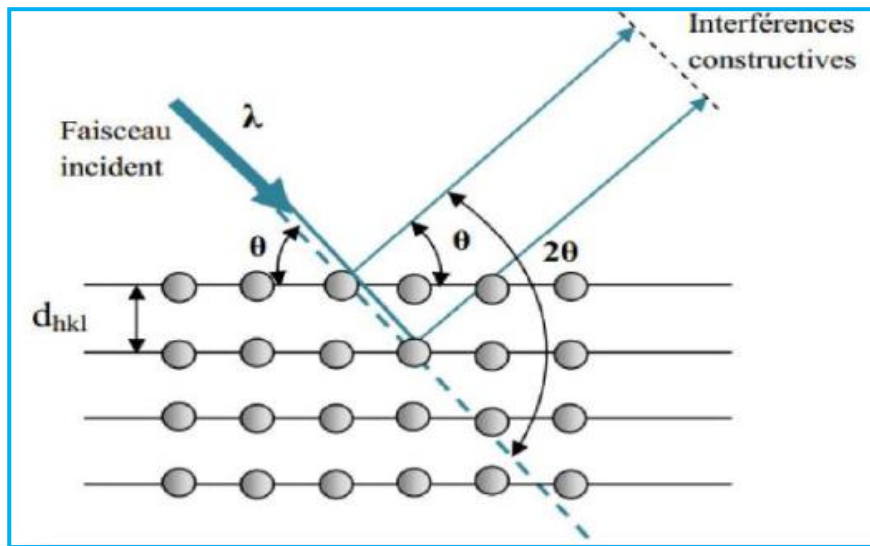


Figure II.10: Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano [26].

❖ Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer (II.3) :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos(\theta)hkl} \tag{II.4}$$

Où :

D: La taille moyenne des cristallites.

λ: Longueur d'onde des rayons X.

β: Représente la largeur à mi-hauteur du pic.

θ: L'angle du pic de diffraction mesuré (rad).

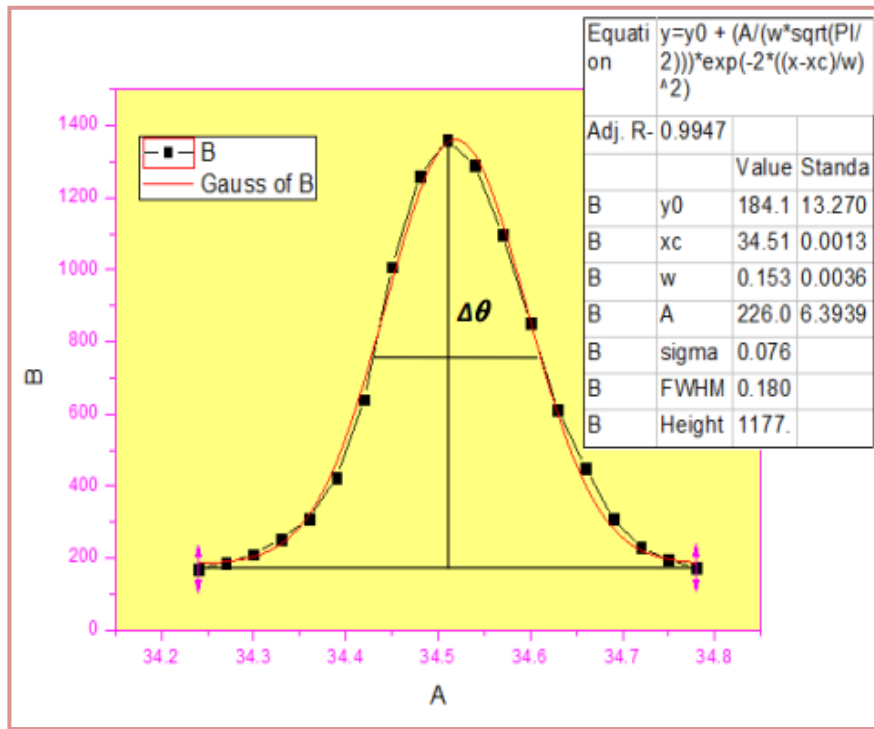


Figure II. 11: Mesure de la largeur à mi hauteur [27].

❖ Détermination les paramètres de maille :

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permet de déterminer les paramètres de maille. En effet, d'après la formule de Bragg, à chaque angle θ de diffraction correspond un plan réticulaire **(hkl)** et une distance inter réticulaire **d_{hkl}** . Ces grandeurs sont reliées aux paramètres de maille de l'échantillon. Les constantes de réseau (a et c) à la fois de ZnO et Co₃O₄ phases ont été calculées selon l'équation (II.5) dans le cas de la structure **hexagonale**, et l'équation (II.7) pour la structure **cubique** :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2(a^2/c^2)}} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

$$\frac{c}{a} = \sqrt{8/3} = 1.63 \quad (\text{II.6})$$

Et :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{II.7})$$

$$a = d\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (\text{II.8})$$

Avec :

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

(hkl): Indices de Miller.

a, c : Paramètre cristallin.

II.5.3. Caractérisation optique :

II.5.3.1. Spectrophotométrie UV-visible :

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de

l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques [28]. Les spectres de transmittance optique des couches investis dans le cadre de notre travail ont été réalisés à température ambiante par un spectrophotomètre de type (JASCO V-770 LPCMA Univ-Biskra), dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de (250 nm à 2700 nm). Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales. La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure (Fig II.12).

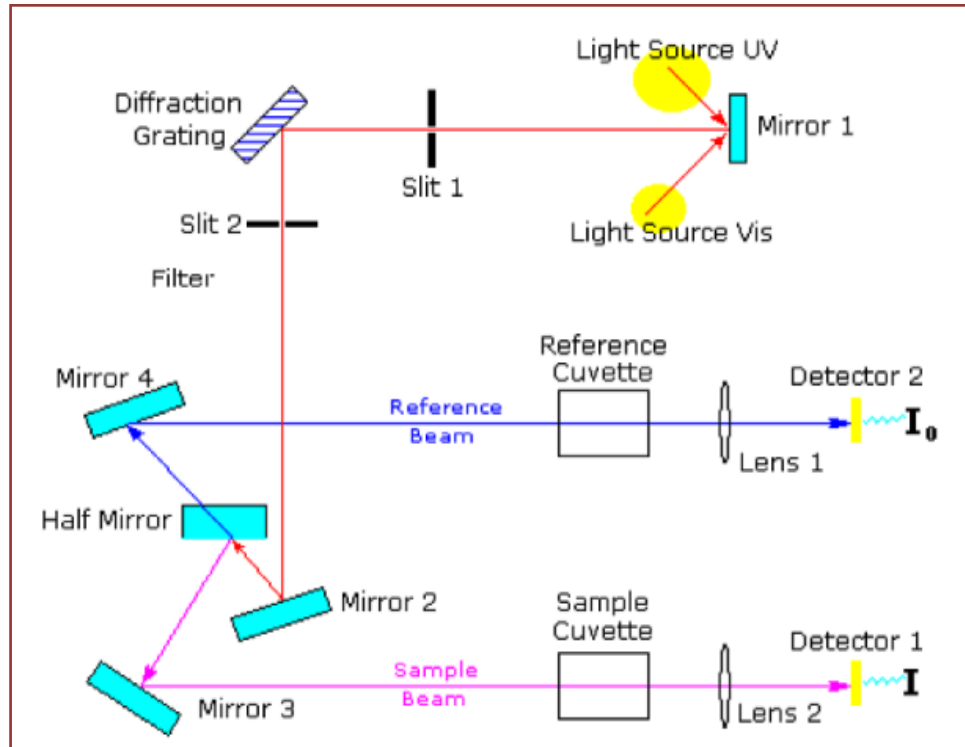


Figure II.12: Schéma montrant le fonctionnement d'un spectrophotomètre optique à double faisceau [1].

II.5.3.2. Les spectres de transmittance :

La mesure de transmission optique dans les domaines UV et visible permettent de déduire la transmittance dans le visible et la valeur du gap optique. Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde (figure II.13) [5].

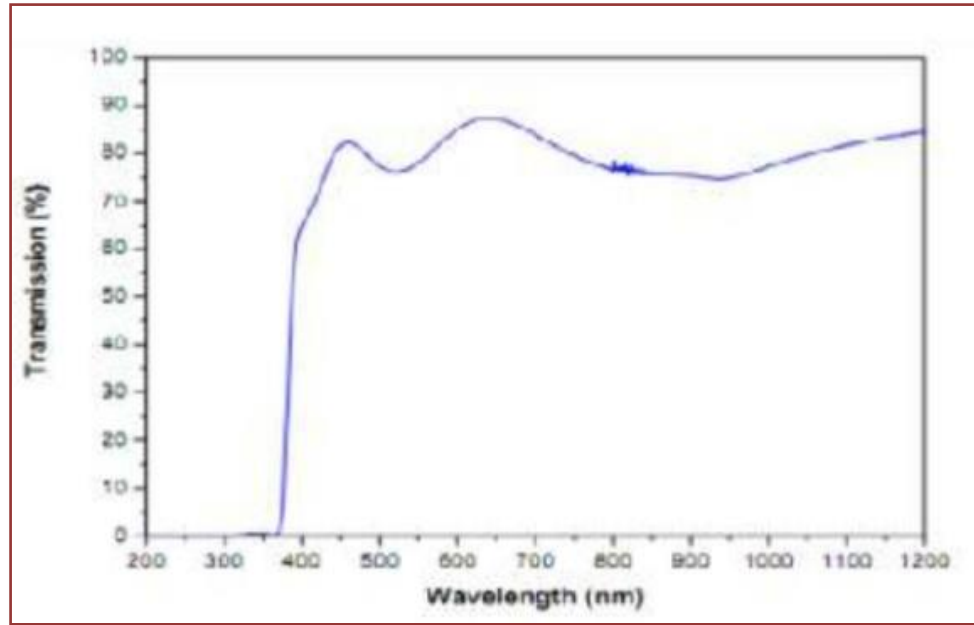


Figure II.13 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde [27].

A partir d'un spectre de transmission obtenu avec des franges d'interférences dues aux réflexions multiples à l'intérieur de la couche analysée, on peut extraire l'épaisseur de l'échantillon, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption etc ... [5]

II.5.3.3. Les spectres d'absorption :

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, si on connaît l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance. La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis et l'épaisseur de la couche " d " avec le coefficient d'absorption " α ".

$$T = \frac{I}{I_0} * 100 \quad (\text{II.9})$$

$$\frac{I}{I_0} = \frac{T}{100} = \exp(-\alpha d) \quad (\text{II.10})$$

Où :

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

I : Intensité lumineuse transmise.

α : Coefficient d'absorption.

d : Epaisseur de la couche déposée.

Dans le cas où la transmission T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule:

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{II.11})$$

Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces air/couche, air/substrat et couche/substrat [29]. Connaissant l'épaisseur d de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmission correspondante à une valeur de l'énergie, nous avons tracé la variation typique du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents [30].

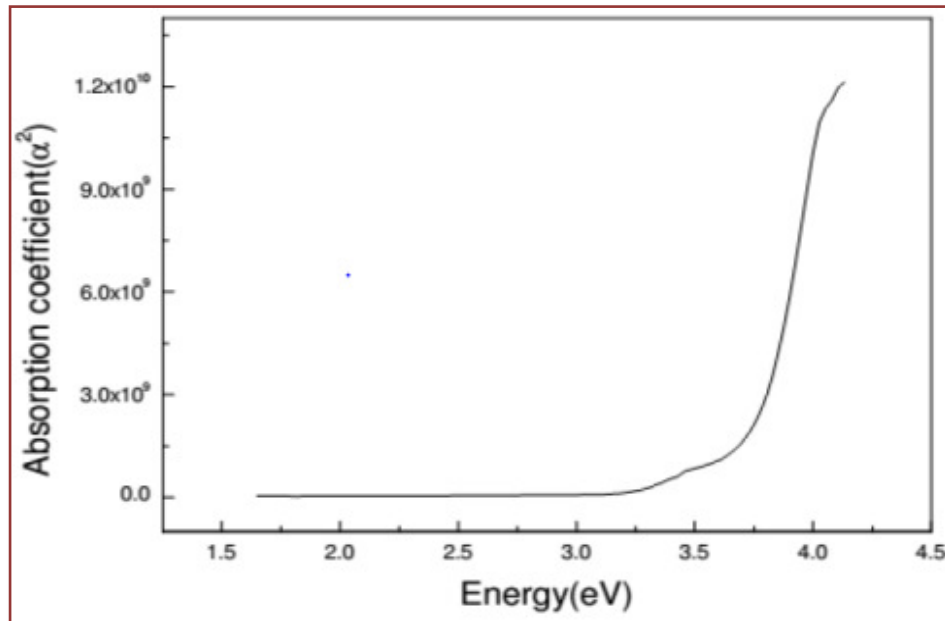


Figure II.14: Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons [30].

II.5.3.4. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach :

• **Détermination de la largeur de la bande interdite :**

Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du photon transmis et le gap E_g dans le cas d'un semi-conducteur par la relation suivante [31]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^p \tag{II.12}$$

Il est alors possible de déterminer la nature du gap :

- ✓ Pour $p = 1/2$ la transition sera indirecte.
- ✓ pour $p = 2$ la transition sera directe.

Où: B : constante ; E_g : gap optique en (eV) ; $h\nu$: L'énergie d'un photon.

Ensuite on trace $(\alpha h\nu)^p$ en fonction de l'énergie du photon (E).

$$E = h\nu(ev) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A^\circ)} \tag{II.13}$$

Et on prolonge la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g comme il illustré dans la figure suivante :

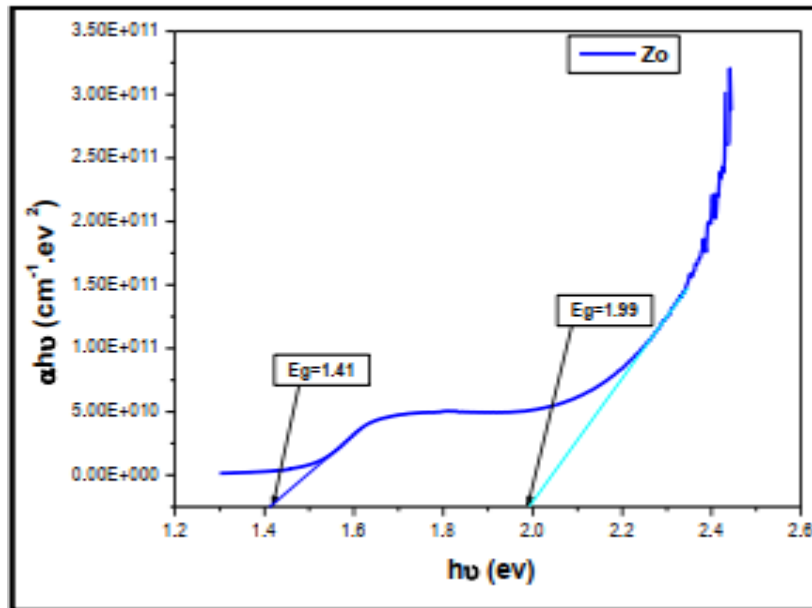


Figure II.15 : Détermination du gap d'énergie pour la couche mince de Co_3O_4 [16].

- Détermination de l'énergie d'Urbach :

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach (E_{00}). D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [1] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.14})$$

Où :

α : est constant

E_{00} : L'énergie d'Urbach.

En traçant ($\ln \alpha$) en fonction de ($h\nu$), on peut déterminer la valeur d' E_{00} :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II.15})$$

II.5.4. Caractérisation électrique :

La méthode des quatre pointes est une méthode simple et rapide qui mesure la résistivité des couches minces. Elle est basée sur l'utilisation de quatre pointes (sondes) équidistantes en contact direct avec la surface de l'échantillon, placées soit linéairement, soit sous forme d'un carré. Le principe de la mesure est simple, il suffit d'injecter un courant (I) aux deux pointes extrêmes et de mesurer la tension (V) au niveau des deux pointes internes. Puis, en exploitant la loi d'Ohm, nous pouvons déterminer directement la résistance carrée pour ensuite déduire la valeur de la résistivité.

Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne [33] :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (\text{II.16})$$

Où :

ρ : la résistivité de la couche et d l'épaisseur.

Le rapport caractérisant la couche se note et s'exprime en Ω . A un coefficient K prêt, est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $(\ln 2/\pi)$. D'après la relation (II.14), nous avons la formule (II.15) pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur [34]:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \right) \cdot d = R_s \cdot d \quad (\text{II.17})$$

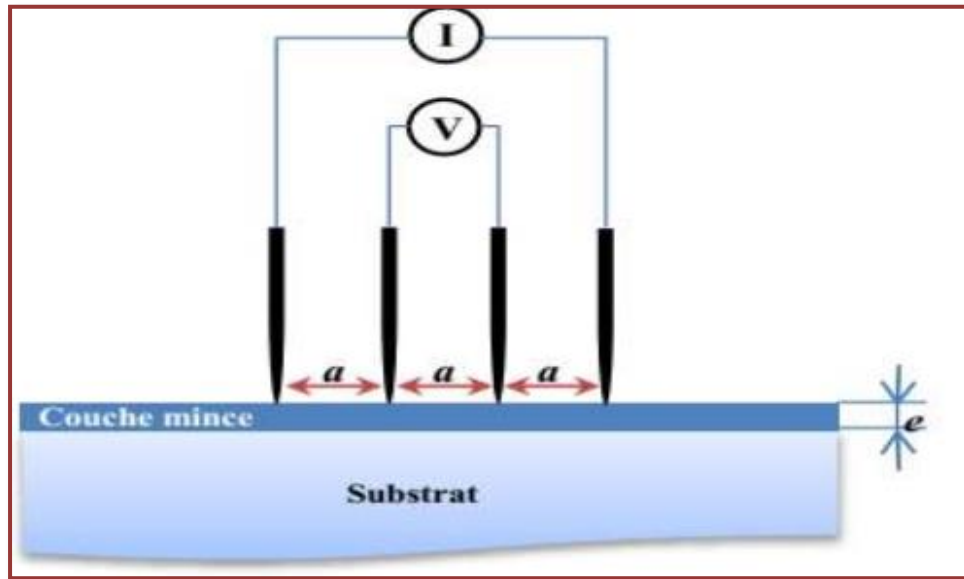


Figure II.16: Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes [34].

II.6. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence les deux méthodes pour élaborer les couches minces, à savoir les méthodes par voie physique et les méthodes par voie chimiques.

Nous avons aussi rappelés la technique de dépôt utilisée pour élaborer nos films (spray pyrolyse) qui l'une des techniques simple et facile, ainsi que les techniques de caractérisations adoptés (la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV - Visible et la méthode quatre pointes pour suivre l'évolution des propriétés des films avec les conditions de dépôt.

Références

- [1] **A.Hafdallah**, « Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonic, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine,(2007).
- [2] **S. Dilmi, I.Tali**, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse », Mémoire de Master, Univ-Mohamed Boudiaf-M'silla, (2018).
- [3] **ي.قادي، ز.حريز عبد القادر**، "دراسة تأثير السترونتيوم على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك"، مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر - الوادي، (2018).
- [4] **A. Hamedani**, "Investigation of deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis for fabrication of solid oxide fuel cell cathode", Master Thesis, Georgia Institute of Technology, (2008).
- [5] **K. Bouchouareb**, « Elaboration et caractérisation des couches minces $CuInS_2$ » mémoire de magister, Université Med -Boudiaf, Oran (2015).
- [6] **V.Remond**, Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de $BaTiO_3$: optimisation des propriétés diélectriques, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I. (2004)
- [7] **N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya**, Proceeding of the 5th International Display workshops, 511, (1998).
- [8] **H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimto**. App. Surf. Sci, Vol **514**, 109-110, (1997).
- [9] **M. Amara Saâd**, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).
- [10] **N. Krstulovic, K. Salamon, O. Budimlija, J. Kovac, J. Dasovic, P. Umek and I. Capan**, Elsevier, Applied Surface Science, 440, p. 916–925, (2018).

- [11] **M. Othmane**, “ Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique ”, Mémoire de MAGISTER, Université Mohamed kheider-Biskra, (2010).
- [12] **A. Zairi**, «Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques», Thèse de Doctorat, ParisTech, (2013)
- [13] **S. Chellouche**, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », Mémoire de Magister, Université de Sétif, (2012).
- [14] **B. Kharroubi**, « Effet du dopage par le manganèse et le cobalt, sur les propriétés structurales et optiques des couches minces nanostructurées de ZnO préparées par spray pyrolyse ultrasonique », Thèse de Doctorat, Univ- Mohamed Boudiaf, (2014).
- [15] **F. Ynineb**, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) », Mémoire de Magister, Univ- Mentouri-Constantine, (2010).
- [16] **T. Bergerot**, « Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque. », Thèse de Doctorat, Univ-Grenoble, (2006).
- [27] **A. Gana**, "l'effet de la pression sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse», Master, Univ- Med Khider -Biskra, (2014).
- [18] **S. Derbal**, « Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif, (2014).
- [19] **S. Rahmane**, « Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron», Thèse de Doctorat, Université Med Khider Biskra, (2008).
- [20] **A. Bouras**, « Caractérisation des matériaux organiques pour la réalisation des cellules solaires », Mémoire de Magister, Univ-Med Chérif Messadia-Soukahras, (2012).
- [22] **S.Boulmelh**, « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse », Mémoire de Magister, Univ- Frères Mentouri Constantine, (2015).

- [23] **N.Guesmia**, « L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborées par spray pneumatique », Mémoire de Master, Univ-Med Khider – Biskra, (2017).
- [24] **S.Abed**, « Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », Univ-Mentouri-Constantine.
- [25] **K. Kamli**, « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain », Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, (2013).
- [26] **M. J. Buerger**, X-ray crystallography, John Wiley & Sons, INC. (1942).
- [27] **R. Boumessah, W. Ben Aissa**, «L'effet du taux de cobalt sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par spray», mémoire de master, Univ-Med Khider -Biskra, (2019).
- [28] **H. Souici**, «L'influence du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de Co_3O_4 élaborée par spray pneumatique », mémoire de master, Univ-Med Khider-Biskra, (2018).
- [29] **A.Djadai**, « L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, (2012).
- [30] **N.Kouidri**, «Influence de la température du substrat sur les propriétés de SnO_2 déposée par spray pneumatique à partir de SnCl_2 », mémoire de Master, Univ- Med Khider-Biskra, (2015).
- [31] **L. Baghriche**, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, (2006).
- [32] **G. Salek**, «Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ et Cu_2O », Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, (2013).

[33] **S. Benramache**, «Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de Doctorat», Univ-Med Khider-Biskra, (2012).

[34] **D.K. Schroder**, "Semiconductor Material and Device Characterization", John Wiley & Sons, INC, (2006).

Chapitre II

*Résultats expérimentaux
et discussions*

III.1. Introduction :

Dans ce dernier chapitre nous présentons et discutons les résultats obtenus de l'influence de la température sur les propriétés des couches minces des $\text{ZnO} : \text{Co}_3\text{O}_4$ élaborées par spray pneumatique. Nous décrivons les conditions expérimentales suivant les quelles ce travail s'est déroulé. Et les différentes méthodes de caractérisation de ces couches.

III.2. Procédure expérimentale :

III.2.1. Montage expérimentale utilisé :

La figure suivante illustre le dispositif expérimental du système de dépôt que nous avons utilisé dans notre travail.

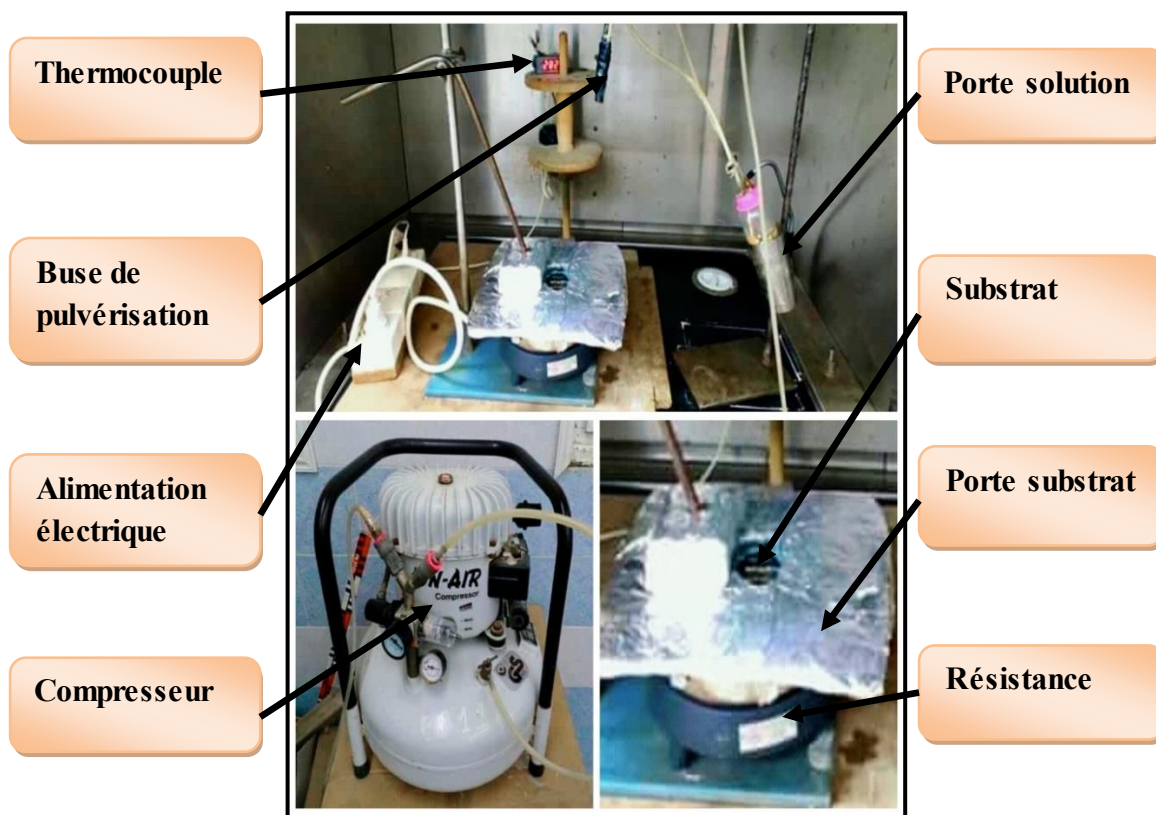


Fig (III.1) Montage expérimental du système de spray pneumatique.

Les principaux éléments du montage sont :

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

III.2.2. Choix du substrat de dépôt :

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée 2.5 x 1.5 cm², découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

1. En raison du bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec celui du ZnO [1].
2. Ils s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films.

III.2.3. Préparation des substrats :

Avant la déposition des couches il est nécessaire, comme dans tout traitement de surface, de procéder à la préparation du substrat. Le procédé qu'on a utilisé pour le nettoyage des substrats de verre est décrit par les étapes suivantes :

- Nettoyage au savon et rinçage à l'eau distillée.
- nettoyage à l'acétone (CH_3COCH_3) pendant 15 min et plus.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Nettoyage avec l'éthanol pendant 10 min au moins.
- séchage avec un papier absorbant.

III.2.4. Conditions expérimentales :

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces sont indiquées sur le tableau suivant :

Tableau III.1: les conditions expérimentales.

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt					
le volume de solution (ml)	100					
La pression (bar)	1					
Le temps de dépôt (min)	3					
La concentration de la solution (mol/l)	0.1					
Températures de substrat (°C)	300	350	400	450	500	550
Distance bec-substrat (cm)	30					

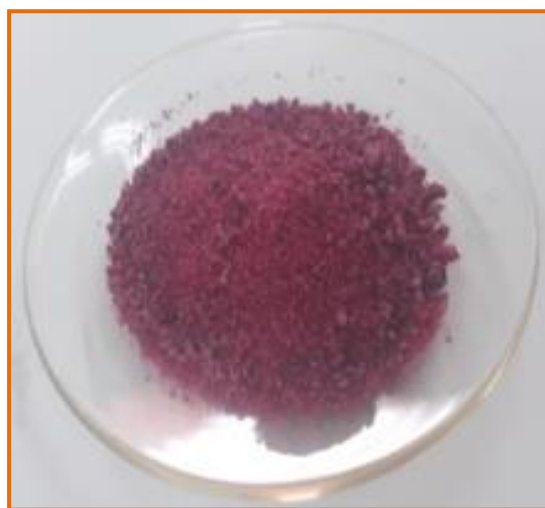
III.2.5. Préparation des solutions :

Dans notre travail, nous avons utilisé deux types de précurseurs :

Le chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), et Le chlorure de zinc (ZnCl_2) Comme matériaux source de cobalt qui est dissous dans l'eau distillée (dissolvant).
Ci après, nous présentons les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons :

❖ Type1 : CoCl_2 Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques du chlorure de cobalt CoCl_2 .

Identification		Propriétés chimiques		Propriétés physiques	
Nom IUPAC	Chlorure de cobalt hexa hydrate	Formule molaire	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Point fondant	86°C
Apparence	Cristal rose	Masse molaire	237.93 g/mol	Température d'ébullition	1049°C
				Densité	1.924 g/cm^3 à 20°C

Figure III. 2: chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Type2 : $ZnCl_2$ Tableau III.3 : Propriétés physico-chimiques du chlorure de zinc $ZnCl_2$.

Identification		Propriétés chimiques		Propriétés physiques	
Nom IUPAC	Chlorure de zinc	Formule molaire	$ZnCl_2$	Température de fusion	290°C
Apparence	- solide de forme variable. - hygroscopique et blanc.	Masse molaire	136.30 g/mol	Température d'ébullition	732°C
				Densité	2.9 g.cm ⁻³

Figure III.3: chlorure de zinc ($ZnCl_2$).

III.2.6. Étapes d'élaboration des couches minces :

Après avoir préparé à la fois le substrat et la solution, nous commençons directement le processus de dépôt en utilisant la technique de spray pneumatique. Cette dernière subit une série d'étapes:

- Le substrat doit être placé sur le support de substrat et chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (300-550) °C afin d'éviter le choc thermique des substrats.
- Après le chauffage, à l'aide d'un compresseur des fines gouttelettes sont pulvérisées sur le

substrat chauffé ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composants de la solution, où le solvant s'évapore en raison de la température élevée.

- En fin du processus de dépôt effectué dans un temps fixe (**3min**), on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante.
- Nous récupérons l'échantillon pour effectuer les caractérisations nécessaires.

Ces étapes sont résumées dans la figure ci-dessous :

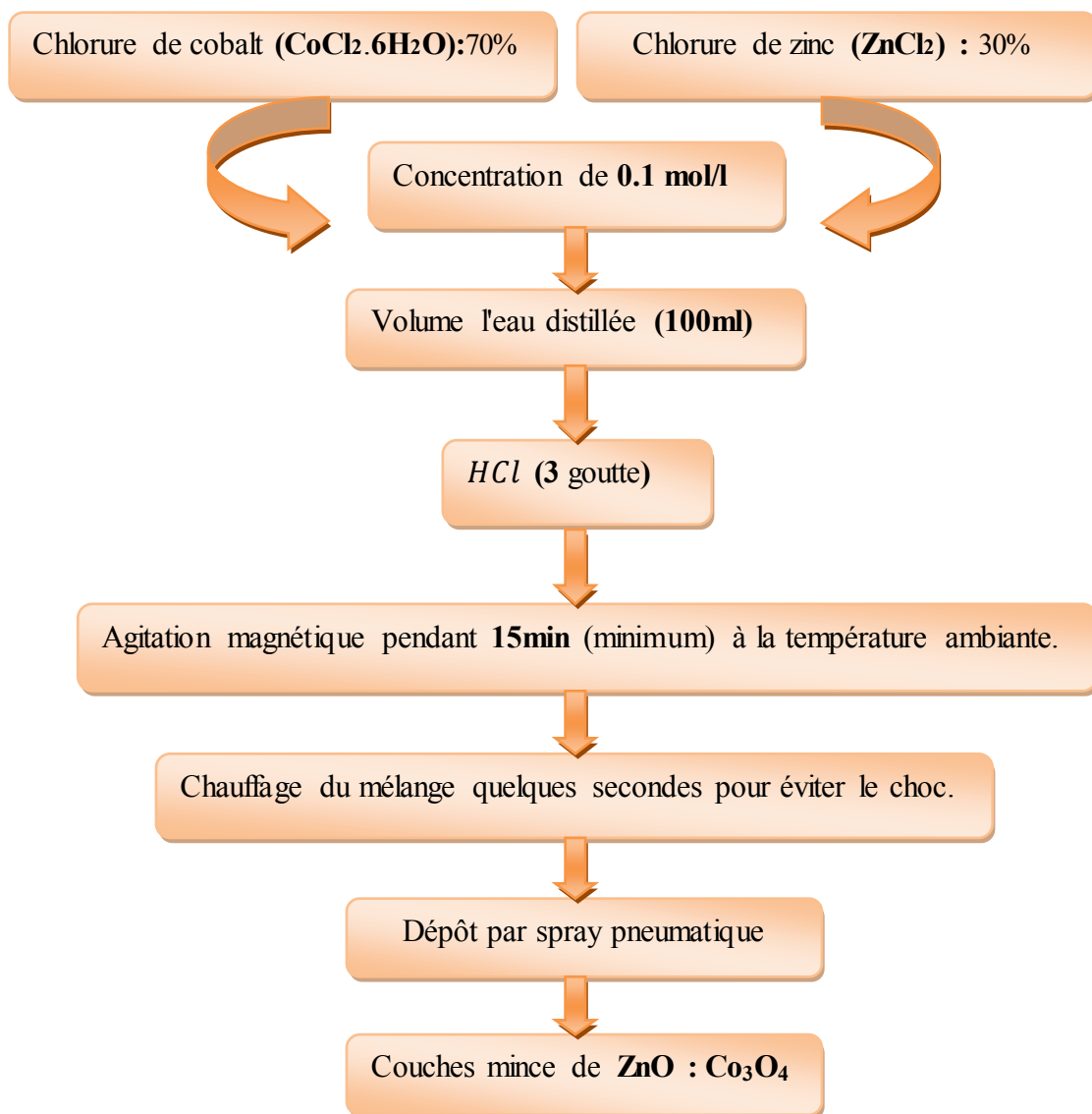


Figure III.4 : Représente les étapes de déposition des couches minces de ZnO: Co₃O₄.

Les couches élaborées sont de couleur noir, mais cette couleur s'éclairci pour les hautes températures du substrat (500 et 550°C).

III.3. Résultats et discussions:

III.3.1. L'adhérence des couches:

Parmi les caractéristiques essentielles d'une couche mince étant son adhérence. Pour assurer l'adhérence de nos couches on a utilisé un teste de ruban adhésif, après le teste les couches reste adhérer avec le substrat.

III.3.2. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance :

Nous avons estimé l'épaisseur des échantillons par la méthode de pesée en utilisons la relation (II.1) (mentionnée dans le chapitre II), et pour mesurer la vitesse de croissance en utilisons la relation (II.2). Les résultats sont regroupés dans le tableau (III.4).

Tableaux III.4 : L'épaisseur et la vitesse de croissance de chaque échantillon.

Èch	Température (°C)	d (cm)	d (nm)	V_c (nm/min)
1	300	$0.1347 \cdot 10^{-3}$	1347.0281	449.0094
2	350	$0.1122 \cdot 10^{-3}$	1122.524	374.1745
3	400	$0.7184 \cdot 10^{-4}$	718.4150	239.4717
4	450	$0.3143 \cdot 10^{-4}$	314.3066	104.7689
5	500	$0.2379 \cdot 10^{-4}$	237.974	79.3247
6	550	$0.2245 \cdot 10^{-4}$	224.5047	74.8349

La variation de la vitesse de croissance et l'épaisseur de nos échantillons en fonction de la température est illustrée dans la (Fig III.5).

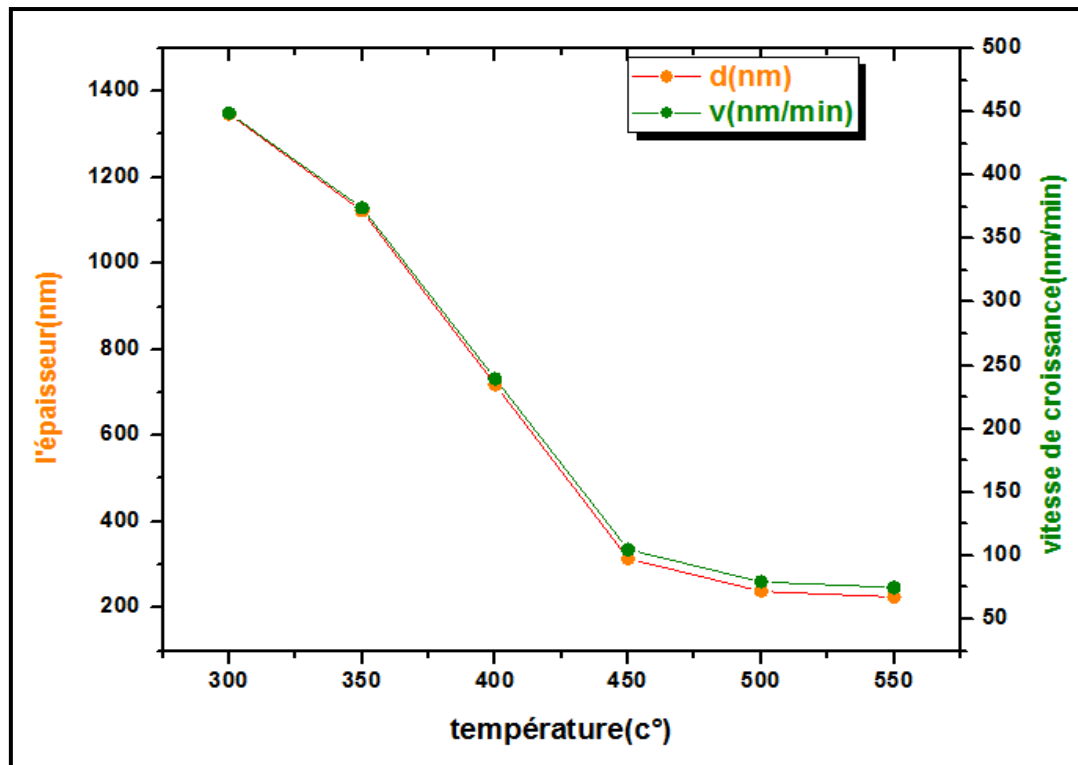


Figure III.5: variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance des couches minces de **ZnO: Co₃O₄**.

D'après le **tableau III.5**, on peut remarquer que l'épaisseur et la vitesse de croissance diminuent avec l'augmentation de la température comme illustré dans le tableau ci-dessus ou la vitesse de croissance varie entre **449** et **74 nm**. Cela peut être expliqué par une diminution dans la masse transportée jusqu'au substrat chauffée à des températures élevées. Cette diminution de la vitesse est provoquée par l'accroissement, avec la température, du flux convectif ascendant de l'air chaud qui dévie les fines gouttelettes de leur trajectoire vers le substrat et augmente aussi leur taux de re-évaporation d'où cette chute de la vitesse de déposition [2].

III.3.3. Étude structurale:

III.3.3. a. Diffraction des rayons X :

L'analyse des spectres de DRX est réalisée par la comparaison de nos résultats avec les fiches JCPDS N° de carte (00-042-1467) d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) (Fig.III.6)., et avec JCPDS N° de carte (00-036-1451) d'oxyde de zinc (Fig.III.7) Cette analyse a pour but de préciser la structure des couches, identifier les pics de diffractions (hkl) et de déterminer la taille des cristallites...Etc.

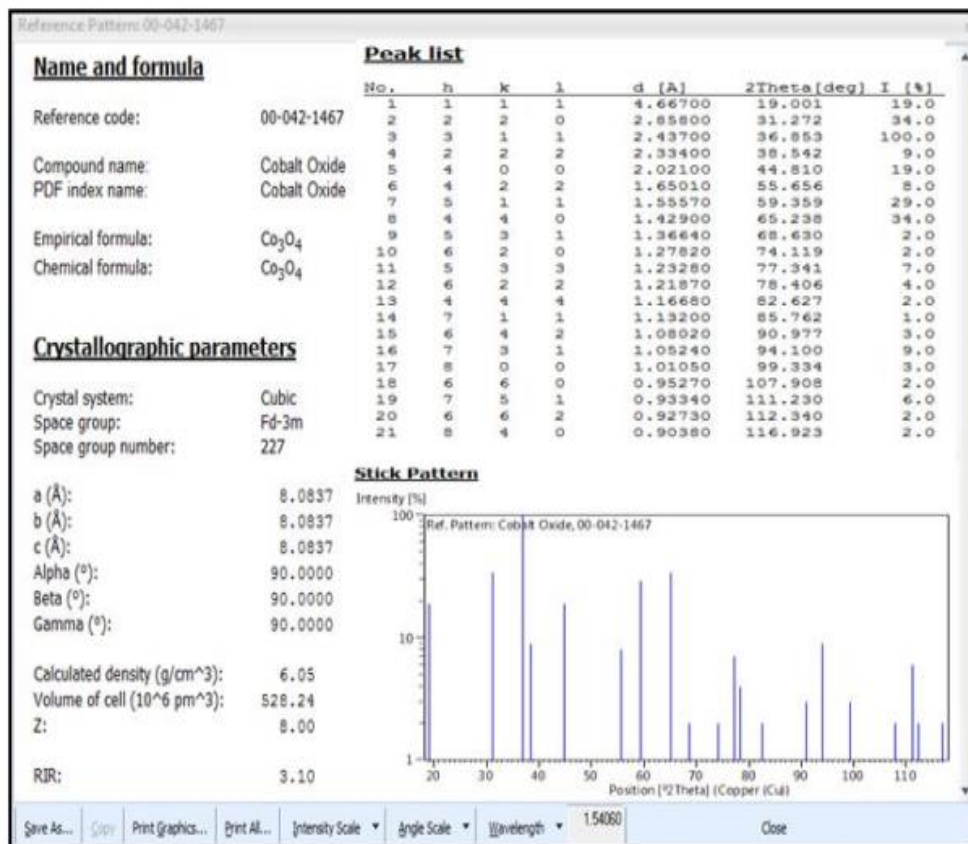


Fig. III.6 : JCPDS N° de carte (00-042-1467) de cobalt.

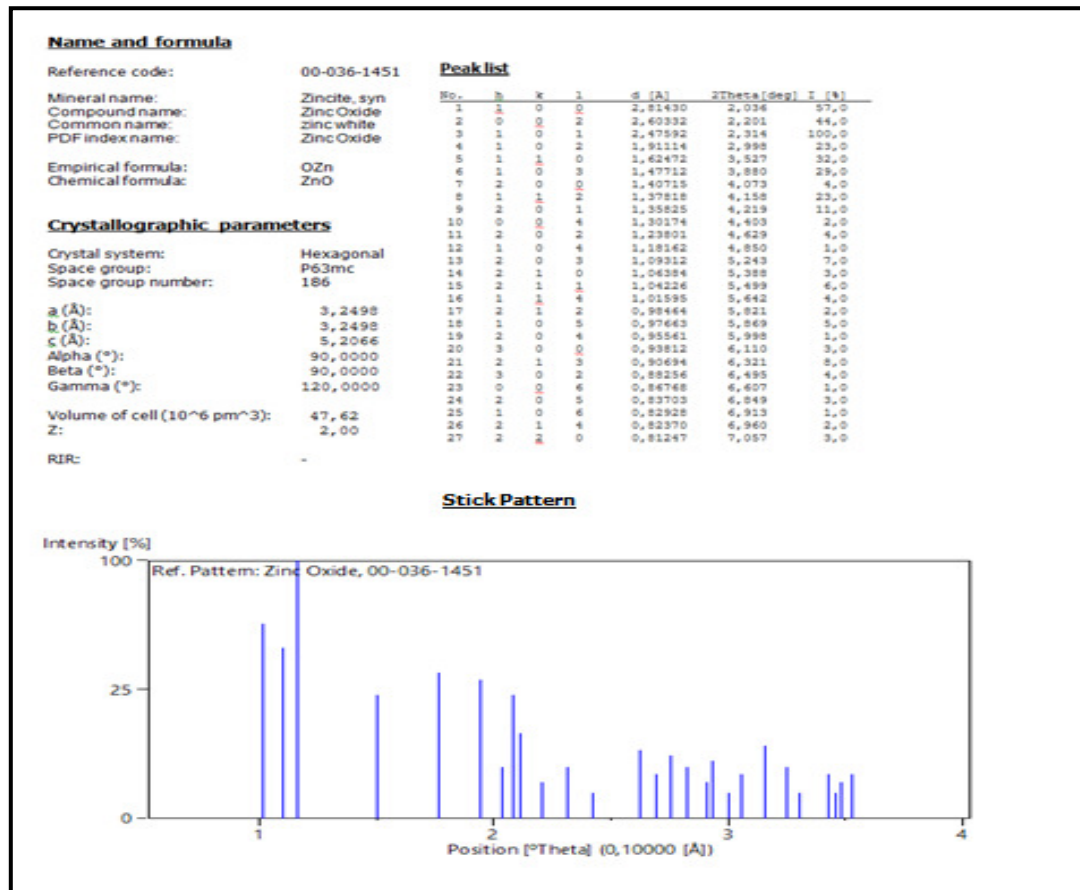


Fig.III.7 : JCPDS N° de carte (00-036-1451) de ZnO.

Les spectres de diffraction des rayons X de nos couches minces de ZnO : Co₃O₄ sont présentés dans la (Fig III.8)

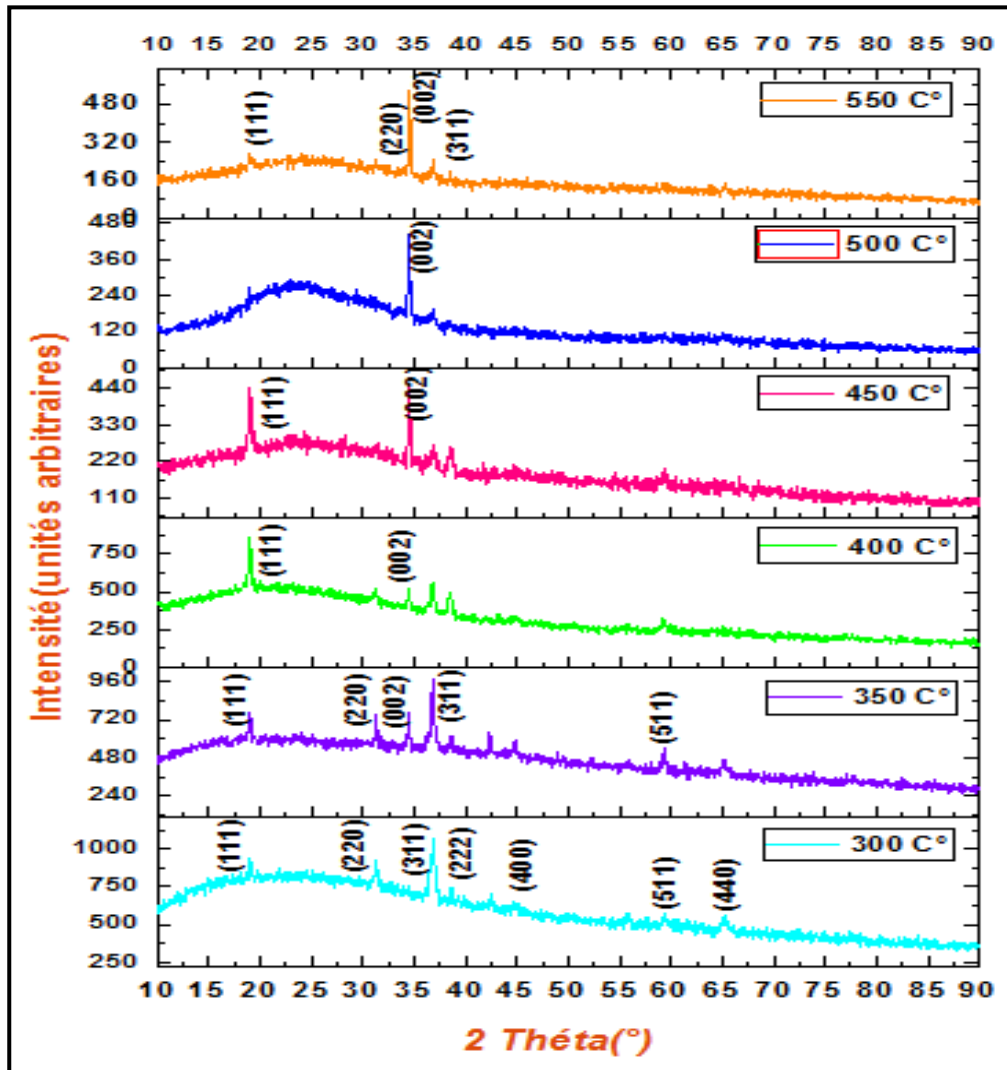


Figure III.8 : Spectres de diffraction des rayons X des films minces $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ avec différentes température du substrat.

D'après les résultats obtenus, Nous observons que le film déposé à basse température 300°C , est polycristallin avec une structure cubique de type spinelle direct. comparaison avec la fiche JCPDS N ° de carte (00-042-1467) on remarques plusieurs directions de croissance (111), (220), (311), (222), (400), (511) et (440) qui correspondent avec l'angle 2θ autour de 19° , 31° , 36° , 38° , 45° , 59° et 65° respectivement avec [311] comme direction préférentielle. On remarque aussi que l'intensité de ce dernier augmente avec l'accroissement de la température. On remarque pour température 350°C , l'apparition d'un nouveau pic (002) qui correspond avec l'angle 2θ autour de 34° , dernier correspond avec la structure cristalline hexagonale de type wurtzite du ZnO par comparaison avec la

fiche JCPDS N ° de carte (00-036-1451). Pour les films déposés aux températures **400** et **450°C**, on remarque que les grains du Co_3O_4 change de direction préférentielle de [311] à la direction [111] ce qui est en accord avec la littérature [3,4] cela peut être expliqué qu'avec l'augmentation de la température les grains en tendance à s'orienter vers le plan qui exige la plus faible énergie de formation. En peut remarquer aussi la diminution de l'intensité des pics de ZnO pour la température 400°C qui est peut être du à l'incorporation des atomes de Zn dans le réseau de Co_3O_4 en raison de la faible différence entre les rayons ioniques du Zn^{+2} et du Co^{+2} [5,6] ensuite cette diminution est suivi par un accroissement des pics(002) pour la température **450°C**. Pour les hautes températures **500** et **550°C**, on remarque une disparition presque totales des pics de la phase Co_3O_4 et l'augmentation de l'intensité du pic (002) ce qui peut être dû à la dissociation partielle de la phase Co_3O_4 qui a libéré les atomes de zinc incorporés dans la structure spinelle et qui ont favorisé la cristallisation d'autres grains de ZnO.

III.3.3.b. Les paramètres de maille:

Pour déterminer les distances inter réticulaires d_{hkl} on utilise la loi de Bragg(II.3). Et pour calculer les paramètres de maille (a et c) pour le pic intense (002) qui correspond à l'orientation préférentielle selon la direction (002) de la maille hexagonale de ZnO. Nous appliquons la relation (II.5 et II.6). Et pour calculer les paramètres de maille (a), dans la structure spinelle Co_3O_4 , nous appliquons la relation (II.7). La variation des paramètres de maille des cristallites du ZnO (pour le plan (002), et le Co_3O_4 pour les plans (111) et (311) en fonction de la température sont présentés dans le (tableau III.5).

Tableau III.5 : les valeurs des paramètres de maille et la distance inter réticulaire pour différentes température du substrat.

a) Paramètres de maille (Co_3O_4) :

Température (°C)	2 Θ (°) (311)	2 Θ (°) (111)	d_{311}	d_{111}	a_{311} (°Å)	a_{111} (°Å)
300	36.8809	19.0168	2.4372	4.6669	8.0833	8.0833
350	36.8681	19.0127	2.4380	4.6679	8.0860	8.0850
400	36.8173	19.0307	2.4412	4.6635	8.0968	8.0774
450	36.8624	19.0599	2.4384	4.6564	8.0805	8.0651
500	36.8280	-	2.4406	-	8.0878	-
550	36.8173	19.0195	2.4372	4.6662	8.0834	8.0755

b) Paramètres de maille (ZnO) :

Température (°C)	2 Θ (°) (002)	d_{002}	a_{002} (°Å)	c_{002} (°Å)
300	-	-	-	-
350	34.4551	2.6030	3.1939	5.2060
400	34.4759	2.6015	3.1920	5.2029
450	34.5297	2.5975	3.1872	5.1951
500	34.4901	2.6004	3.1907	5.2008
550	34.5361	2.5971	3.1866	5.1941

Nous avons comparé nos résultats expérimentaux de paramètres de maille avec le fiche JCPDS N° de carte (00-042-1467) pour Co_3O_4 (fig.III.6), et avec le fiche JCPDS N° de carte (00-036-1451) pour ZnO (fig.III.7), et on a constaté qu'il-y-a une différence pour les distances interréticulaire des pics et les constantes de maille. Ceci est probablement du à des contraintes lors de la formation de la couche ce qui a entraîné des modifications des paramètres de maille.

.III.3.3.c. Détermination de la taille des grains (D) et la déformation(ϵ) :

La taille des grains donnée dans le tableau (III.8) des diverses couches $\text{ZnO: Co}_3\text{O}_4$ a été calculé à partir de la largeur à mi hauteur (FWHM) des trois pics (002), (111) et (311), en utilisant l'expression de la formule de Scherrer donnée par l'équation (II.4). Et la déformation par la relation suivante :

$$\epsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (\text{III.1})$$

Tableau III.6 : Variation de la taille des cristallites et la déformation avec la température.

Température du substrat (°C)	Le pic plus intense	La taille des grains D (nm)	La déformation $\epsilon(10^{-4})$
300	Co ₃ O ₄ (311)	17.5753	19.7229
350	Co ₃ O ₄ (311)	24.1226	14.3697
	ZnO(002)	42.5670	8.1433
400	Co ₃ O ₄ (111)	30.5805	11.3352
	ZnO(002)	42.1359	8.2266
450	ZnO(002)	42.9036	8.0794
	Co ₃ O ₄ (111)	27.2597	12.7160
500	ZnO(002)	45.0617	7.6924
	Co ₃ O ₄ (311)	22.5433	9.5467
550	ZnO(002)	44.1763	7.8466
	Co ₃ O ₄ (311)	17.3966	19.9255

Sur la (Fig III.9) nous avons rapporté l'évolution de la taille des grains et la déformation en fonction de température de substrat calculé à partir des trois pics relatifs aux plans (002) pour le ZnO et (111), (311) pour le Co₃O₄ respectivement, notons que ces pics sont les plus intenses pour les couches de **ZnO:Co₃O₄**

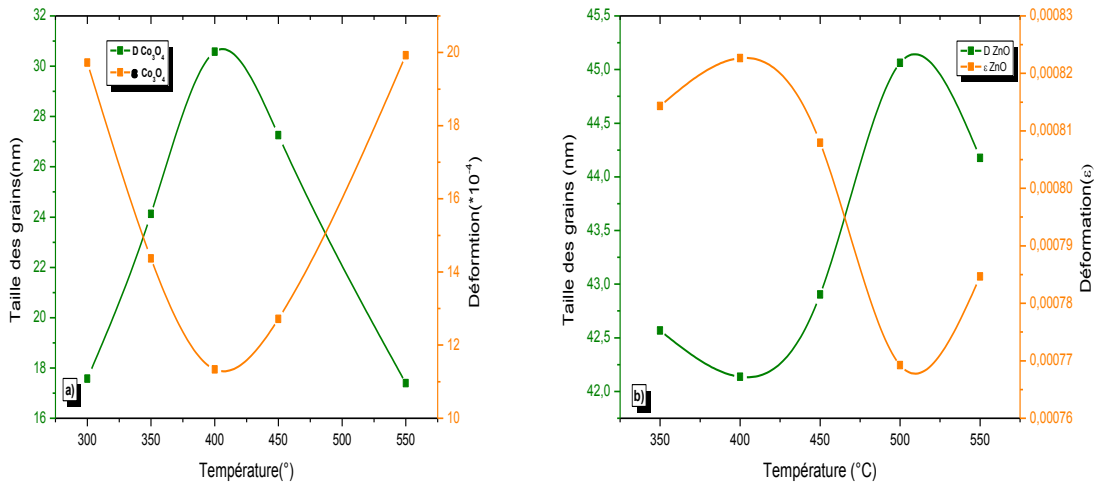


Figure III.9 : La variation de la taille des grain et la déformation des couches de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ pour différentes température du substrat. **a)** pour Co_3O_4 , et **b)** pour ZnO

On remarque une augmentation de la taille des grains pour la phase Co_3O_4 pour les températures allant de 300 à 400°C ou elle varie de 17.57 à 30.58nm (Fig III.9).a) ce qui est du à l'amélioration de la cristallinité des films puis cette augmentation est suivi d'une diminution pour les hautes températures ou elle atteint la valeur de 17.39 nm pour la température 550°C . Cette dégradation de la qualité cristalline peut être expliquée par la dissociation partielle probable de la phase Co_3O_4 comme cité dessus et la création de défauts qui vont freiner l'expansion des cristallites.

Pour la phase ZnO (fig III.9).b) on remarque que la taille des grains augmente avec la température ou elle passe de 42.57 nm pour la température 350°C à 45.06 nm pour la température 500°C puis elle diminue à la valeur 44.17 nm pour la température 550°C .

On remarque que la déformation a une variation inverse à celle de la taille des grains ou autant qu'il y a une augmentation de la taille des grains, donc une amélioration de la qualité cristalline, autant qu'il y aura une diminution des contraintes qui dépendent fortement de la déformation. On peut conclure que dans ce système biphasé l'oxyde de zinc (ZnO) se cristallise au dépend de la phase Co_3O_4 .

III.3.3.d. La densité de dislocations (δ):

La densité de dislocations (δ) peut être définie comme la longueur des lignes de dislocation par unité de volume de cristal (lignes / m²). La valeur de la densité de dislocations, qui donne le nombre de défauts dans le film, a été calculée à partir des valeurs de la taille des cristallites D par la relation:

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

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.9) :

Tableau III.7: la taille des grains et la densité de dislocations calculée à partir des résultats DRX

Température du substrat (°C)	Le pic plus intense	La taille des grains D (nm)	Densité des dislocations δ (10^{-4})
300	Co ₃ O ₄ (311)	17.5753	32.3740
350	Co ₃ O ₄ (311)	24.1226	17.1850
	ZnO(002)	42.5670	5.5189
400	Co ₃ O ₄ (111)	30.5805	10.6933
	ZnO(002)	42.1359	5.6324
450	ZnO(002)	42.9036	5.4326
	Co ₃ O ₄ (111)	27.2597	13.4573
500	ZnO(002)	45.0617	4.9247
	Co ₃ O ₄ (311)	22.5433	7.8466
550	ZnO(002)	44.1763	5.1241
	Co ₃ O ₄ (311)	17.3966	33.0425

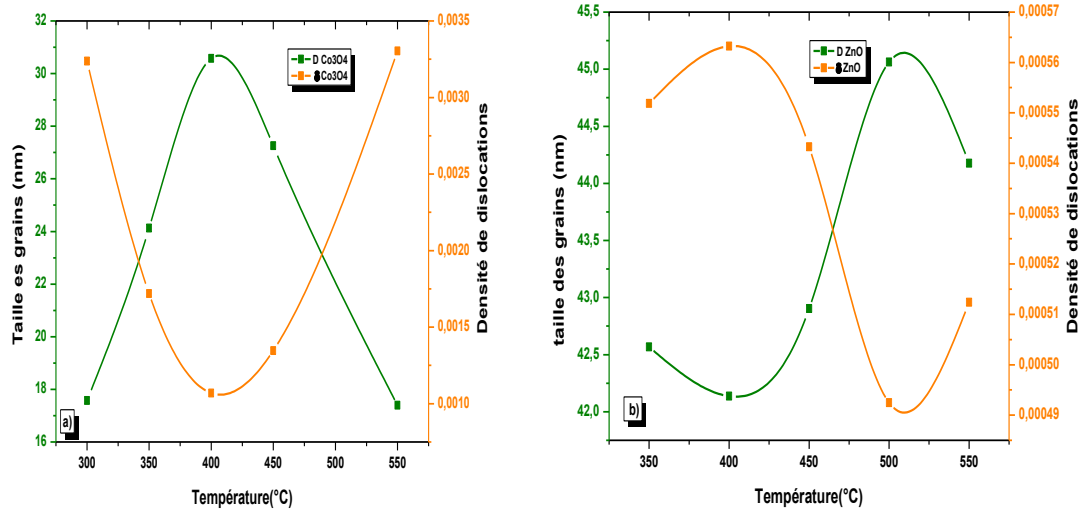


Figure III.10 : La variation de la taille de grain et la dislocation des couches de **ZnO:Co₃O₄** avec la température du substrat. **a)** pour **Co₃O₄**, et **b)** pour **ZnO**

La dépendance de la taille des cristallites et de la densité de dislocation des films ZnO: Co₃O₄ avec la température du substrat est représentée sur la Figure (III.10). On remarque qu'il existe une relation inverse entre la taille des cristallites et la densité de dislocation ce ci peut être expliqué par la contribution de la densité des dislocations à l'écrasement (élimination) du grain [7].

III.3.4. Propriétés optiques:

Les propriétés optiques des couches **ZnO: Co₃O₄** ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type (JASCO V-770 LPCMA- Univ-Biskra) à double faisceau piloté par un ordinateur, travaillant dans la gamme UV-Visible de 250 à 2700 nm.

La figure (III.11) présente la variation de la transmission des couches **ZnO: Co₃O₄** en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différentes températures de substrat de (300 à 550°C). En effet, comme il a été détaillé dans (Chapitre II), l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique.

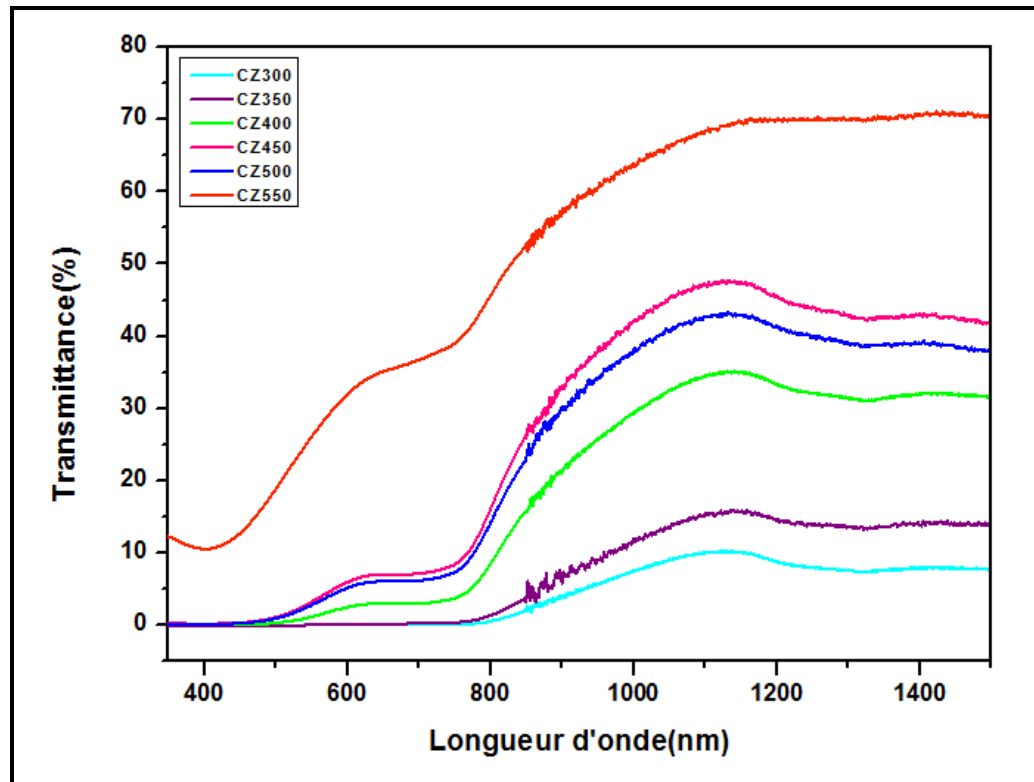


Fig. (III.11) : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde.

L'ensemble des spectres de transmission obtenus dans nos échantillons se ressemble. Ils contiennent essentiellement trois régions :

- ❖ Une région de forte absorption située entre **350 et 500 nm**.
- ❖ Une région de faible transparence située entre **500 et 770 nm**, où la valeur de la transmission varie de **0 à 35%** avec la variation de la température **300 à 500°C**. Confère aux couches minces et le caractère d'absorbance dans le visible (ce résultat est confirmé par la couleur noir de nos couches).
- ❖ La troisième région correspond à une forte transmittance ($\lambda > 800\text{nm}$) des couches **ZnO: Co₃O₄**. Ou elle atteint **77%** à la température **550°C**.

La transmittance dans le visible augmente avec l'augmentation de la température (**300 à 550°C**). Cette augmentation de la transmittance est due à la diminution de l'épaisseur. Ces effets sont conformes à la loi de Beer-Lambert qui relie la transmittance à l'épaisseur et la longueur d'onde par la relation suivante :

$$T \propto \exp[-\alpha(\lambda).d] \quad (\text{III.3})$$

III.3.4.a. L'énergie de gap:

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g des films de **ZnO: Co₃O₄** suivant les méthodes détaillées dans le chapitre précédent.

Les calculs du coefficient d'absorption ont été faits dans la zone d'absorption. En utilisant la valeur de $\alpha(\lambda)$ calculée dans cette zone, la valeur du gap optique correspond aux transitions directes a été déduite a partir de la courbe de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. (Mentionné dans chapitre II)

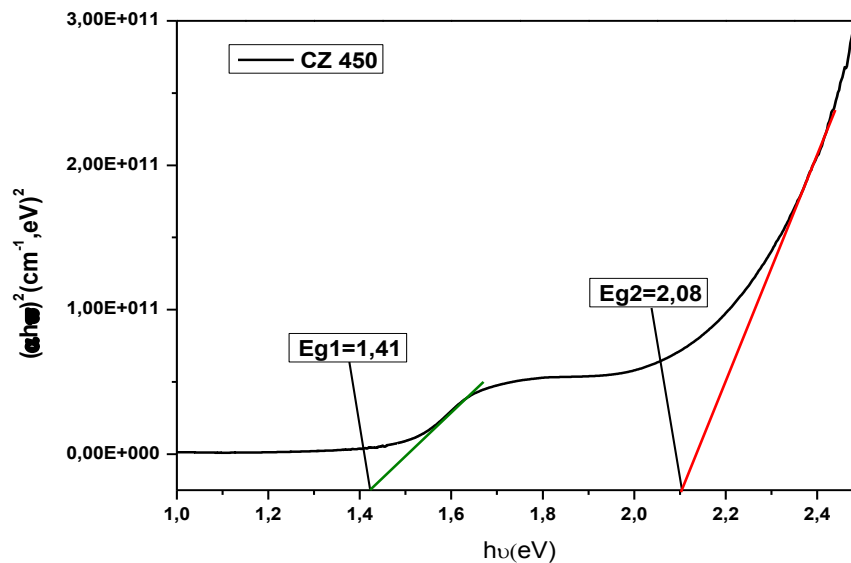


Figure (III.12) : Détermination du gap d'énergie de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la couche mince de **ZnO: Co₃O₄** à $T=450^\circ\text{C}$.

Les valeurs des énergies de gap E_{g1} et E_{g2} sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau III.8: Les valeurs de l'énergie de la bande interdite optique des films de **ZnO:Co₃O₄** déposés à différentes températures.

Température	300	350	400	450	500	550
Eg ₁	1,25	1,27	1,31	1,41	1,33	1,23
Eg ₂	1,87	2,10	2,12	2,08	2,24	2,15

La variation de l'énergie de gap en fonction de la température sont illustrées dans la figure (III.13).

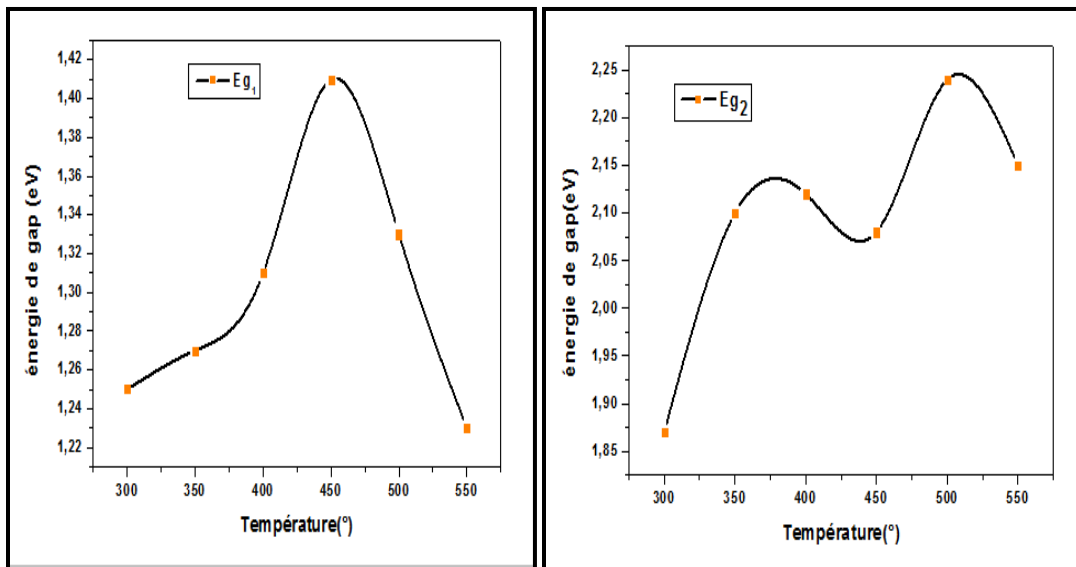


Figure III.13: Variation du gap optique (**Eg₁**, **Eg₂**) en fonction des différentes températures de substrat.

La Figure (III.13) montre la variation de la bande interdite optique avec la température du substrat. Comme nous l'avons vu dans le Tableau (III.10), les valeurs de Eg₁ et Eg₂ passent respectivement de 1,25 à 1,23 eV et de 1,87 à 2,15 eV.

En remarque que la variation de l'énergie de gap est entre une augmentation et une diminution avec l'augmentation de la température.

III.3.5. Propriétés électrique :

Les propriétés électriques des couches minces de **ZnO: Co₃O₄** déposées à différentes températures ont été caractérisées par la technique de quartes pointes (voir le chapitre précédent).

Les valeurs de conductivité électrique (σ) et de la résistance surfacique (R_{sh}) des couches minces de **ZnO: Co₃O₄** sont présentées dans le Tableau (III.9).

Tableau III.9: Valeurs des paramètres optiques et électriques des couches minces de **ZnO: Co₃O₄** en fonction de la température.

Température C°	d (nm)	$R_{sh}(\Omega)$	$\rho (\Omega \cdot cm)$	$\sigma(\Omega \cdot cm)^{-1}$
CZ₃₀₀	1347.028	$53.1645 \cdot 10^3$	7.1614	0.139
CZ₃₅₀	1122.523	$24.7013 \cdot 10^3$	2.7727	0.360
CZ₄₀₀	718.414	$21.8595 \cdot 10^3$	1.5704	0.636
CZ₄₅₀	314.306	$35.1257 \cdot 10^3$	1.1040	0.905
CZ₅₀₀	237.974	$24.1008 \cdot 10^2$	0.0573	1.745
CZ₅₅₀	224.504	$10.6283 \cdot 10^4$	2.3861	0.419

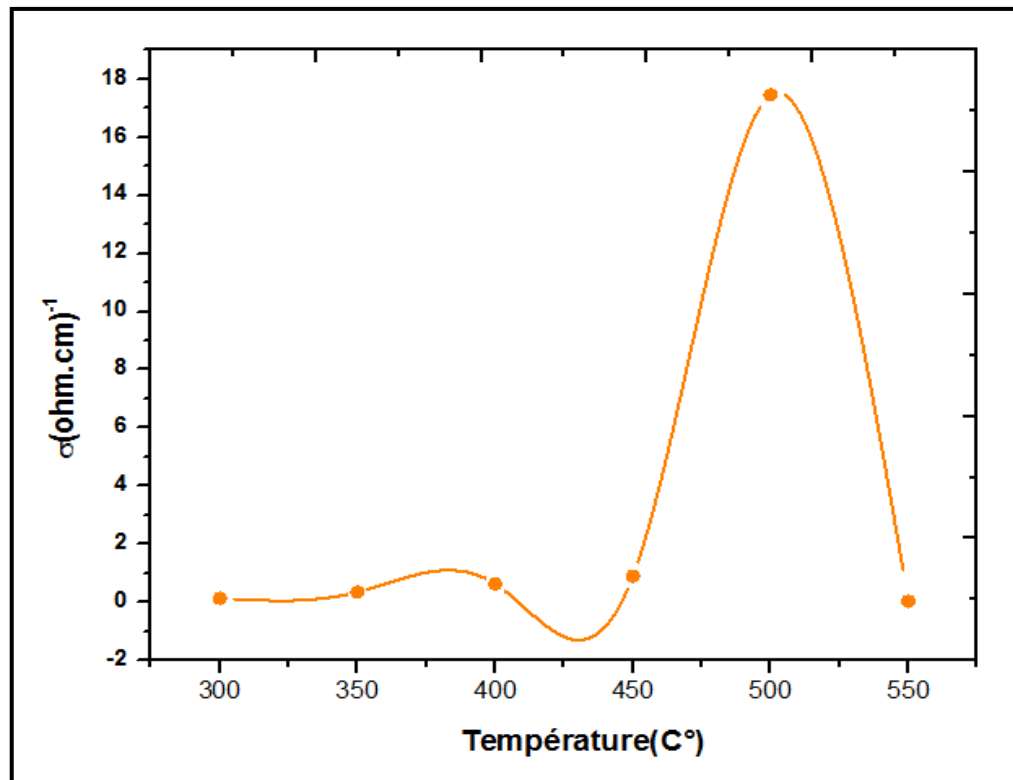


Figure III.14 : Evolution de la conductivité électrique des couches minces de Co_3O_4 en fonction de la température de substrat.

D'après cette figure, nous remarquons que la conductivité électrique augmente jusqu'à la valeur $1.74(\Omega.\text{cm})^{-1}$ avec l'augmentation de la température du substrat (**300 à 500°C**). Puis diminue à la valeur $0.041(\Omega.\text{cm})^{-1}$ pour des températures supérieures à **500°C**. Le changement de conductivité étant lié à la présence des défauts cristallins, c'est-à-dire à l'hétérogénéité de la couche (présence de deux phases) et à la mobilité des porteurs de charges.

Dans un premier temps l'augmentation de la conductivité est due probablement l'augmentation du nombre porteurs de charge libres dans les couches et peut être expliquée par la réduction des contraintes, ce qui entraîne une augmentation de la taille des cristallites et donc une augmentation de la mobilité des porteurs. L'augmentation des défauts et la diminution de la taille des cristallites au-delà de **500 °C** créer par la dissociation partielle du Co_3O_4 (Résultat DRX) qui influe sur la mobilité des porteurs, ce qui provoque la chute de la conductivité.

Références

- [1] **F.Bourfaa**, « Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc », Mémoire de Master, Univ- Mentouri-Constantine, (2012).
- [2] **R. Saâd**, «Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron », Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2008.
- [3] **A. Louardi, A. Rmili, F. Ouachtari, A. Bouaoud, B. Elidrissi, H. Erguig**, Journal of Alloys and Compounds (2011) 509: 9183– 9189.
- [4]**N.Kouidri, S. Rahmane, A.Allag**, Journal of MaterialsScience: Materials in Electronics (2018)
- [5] **Chtouki, T., Louardi, A., Elidrissi, B., Erguig, H.**, Materials Science and Engineering A3, 11 (2013) 743-750.
- [6] **S.W.Lim, D.K.Hwang, J.M.Myong**, Solid State Communication, 125 (2003) 231-235
- [7] **A.Allag**, « Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray», Thèse de Doctorat, Univ- Med –Biskra,(2018).

Conclusion Générale

Conclusion Général

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'influence de la température sur les propriétés des couches minces du $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ élaborées par spray pneumatique. Le choix de cette technique est motivé par la simplicité du procédé, à partir de chlorure de cobalt hexahydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme source de cobalt et le chlorure de zinc (ZnCl_2) comme source de zinc dissous dans de l'eau distillé, avec une molarité (0.1 mol/l). Nous avons élaboré des couches minces de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ à différentes température du substrat (300 à 550 °C).

Par la suite ces échantillons ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisation tel que : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques. Et on a examiné la résistivité et conductivité électrique par la méthode quarte points.

Dans le but d'investiguer l'influence de la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$.

- ❖ L'étude structurale des films par DRX a montré que les échantillons de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ sont polycristallin, avec une structure mixte qui varie comme suit :
 - ✓ Une structure cubique de type spinelle pour la température de **300°C**. (Présence d'une seule phase Co_3O_4)
 - ✓ Une structure mixte hexagonale de type wurtzite (ZnO), et cubique de type spinelle (Co_3O_4) pour les températures **350 à 550°C**. (Coexistence des deux phases)

On remarque une augmentation de la taille des grains pour la phase Co_3O_4 pour les températures allant de **300 à 400°C**, puis cette augmentation est suivie d'une diminution pour les hautes températures (**500-550°C**).

On note pour la phase ZnO que la taille des grains augmente avec la température de **350 à 500°C**, puis elle diminue pour la température **550°C**.

On a remarqué que la déformation a une variation inverse à celle de la taille des grains. On a pu conclure que dans ce système biphasé l'oxyde de zinc (ZnO) se cristallise au dépend de la phase Co_3O_4 .

- ❖ La caractérisation optique montre que nos couches ont une moyenne de transmittance de l'ordre de **0** à **35%** pour des températures de **300** à **500°C**. À partir des mesures de transmission nous avons déduits le gap optique (E_{g1} , E_{g2}) des films, les valeurs obtenues varie de **1.25** à **1.41** eV pour E_{g1} , et de **1.87** à **2.24** eV pour E_{g2} .
- ❖ Les mesures électriques nous ont permis de déterminer la conductivité des films **ZnO : Co₃O₄** en fonction de la température, nous avons trouvé des valeurs de conductivité de **0.139** à **1.745** ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

Enfin et à partir des résultats obtenus lors des caractérisations menées on peut conclure que les couches de **ZnO : Co₃O₄** déposé à une température de **500°C** à les meilleures propriétés, est peuvent être considéré comme les films semi-conducteur les plus prometteur pour des applications technologiques tel que la couche absorbante dans les cellules solaire.

Résumé

Dans ce travail expérimental nous avons élaboré des couches minces de ZnO : Co₃O₄ sur des substrats du verre par spray pneumatique. Le but de ce travail est l'étude de l'influence de la température de substrat sur les propriétés des couches de ZnO : Co₃O₄. Les couches ont été déposées à différentes températures (300-550°C) avec la fixation des autres paramètres tel que: la concentration de la solution (0,1 mol/litre), le temps de dépôt (3min), la distance bec-substrat (30 cm) et la pression (1bar).

Les résultats obtenus à partir des caractérisations utilisées: Diffraction des rayons X spectroscopie UV-Visible, et la méthode quatre pointes, ont montré que les films déposés ont une structures polycristalline mixte entre cubique de type spinelle (Co₃O₄) et hexagonale de type wurtzite (ZnO), de transmittance de l'ordre de 35% dans la région visible et une conductivité électrique d'une valeur de $1.175(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour le film déposé à 500°C.

Mots –clés: Couches minces, Spray pneumatique, Co₃O₄, ZnO, Température.

ملخص

قمنا في هذا العمل التطبيقي بترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت-الزنك **Zno:Co₃O₄** , بتقنية الرش الكيميائي الحراري بالهواء المضغوط على مساند زجاجية , الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير درجة حرارة الركيزة على خصائص أفلام **ZnO : Co₃O₄**. من اجل ذلك قمنا بتغيير درجة حرارة المسند من 300-550 درجة مئوية مع تثبيت الوسائط الأخرى: التركيز (0.1 مول/لتر)، زمن الترسيب (3 دقائق) المسافة بين مخرج البخار والمسند 30سم والضغط (1 بار).

وبغرض دراسة الخصائص البنيوية،الضوئية والكهربائية قمنا باستعمال انعراج الأشعة السينية،المطيافية في المجال المرئي و فوق البنفسجي وطريقة الأربع نقاط فوجدنا أن: الشرائح المحضرة هي لأكسيد الكوبالت والزنك المتعدد البلورات ببنية السبينال (أكسيد الكوبالت) وبنية الوارتزيت (أكسيد الزنك) , شفافية هذه الشرائح في المجال المرئي في حدود 35% وناقلية ذات قيمة **1.17 (سم.Ω)** -من أجل درجة **500** درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة ،الرش بالهواء المضغوط، أكسيد الكوبالت، أكسيد الزنك، درجة الحرارة.