



**UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA**  
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie  
Département de Sciences de la matière

N° d'ordre : .....

Série : .....

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de :

**Doctorat**

Option :

**Physique des matériaux**

**Thème**

**Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes  
transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray  
pneumatique**

**Soutenue le: 17/10/2019**

Présentée par:

**Kouidri Nabila**

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	<b>Abdelouahd CHALA</b>	Professeur	Université Biskra
<b>Rapporteur :</b>	<b>Saâd RAHMANE</b>	Professeur	Université Biskra
<b>Examineurs:</b>	<b>Abdallah ATTAF</b>	Professeur	Université Biskra
	<b>Nadir ATTAF</b>	Professeur	Université Constantine1

## *DEDICACES*

A mes chers parents,

A celui qui à été toujours présent quand j'avais besoin, à mon cher

mari

A mes frères et sœurs

Pour leurs encouragements et leurs soutiens

A toute ma famille

A tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour.

A tous mes amis,

Et a ceux et celles que j'aime.

**Nabila**

## ***REMERCIEMENTS***

La réalisation de cette thèse a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude.

J'exprime toute ma gratitude à monsieur **Saâd Rahmane**, professeur à l'université de Biskra, car il a été un excellent encadreur, Il a été toujours disponible et très ouvert à toutes les discussions. Je lui dois beaucoup pour la confiance et la considération qu'il m'a toujours octroyée

Mes sincères remerciements à monsieur **Abdelouahad Chala**, Professeur à l'université de Biskra, qui me fait l'honneur de présider le jury de la thèse.

Mes remerciements les plus élogieux à monsieur **Nadir Attaf**, Professeur à l'université de Constantine, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Mes vifs remerciements sont distingués aussi vers Monsieur **Abdallah Attaf** professeur à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de participer à la communauté du jury.

Je remercie **Abdelouahab Ouahab**, Professeur à l'université de Biskra, pour sa gentillesse et son aide.

Sincèrement, je tiens à remercier Monsieur **T. Tibermacine**, Professeur à l'université de Biskra, pour leur gentillesse et leur aide pour les mesures électriques par les quatre pointes.

Monsieur **Gasmi Brahim** et M<sup>me</sup> **Touhami Hanane**, (ingénieures au laboratoire LPCMA d'université de Biskra), Je les remercie pour, leur disponibilité, les conseils et pour les mesures par MEB et DRX.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mes camarades Attouche Hafida et Allag Abdelkrim pour l'aide précieuse qu'ils n'ont cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers leurs conseils et soutien.

Je remercie également mes amis dans le laboratoire en particulier: Nisrine, Khawla, Warda, Souhila, Hafida qui m'ont aidé et contribué à la réalisation de ce travail de recherche.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

# Table des matières

## Table des matières

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux .....	V
Introduction générale .....	01

### Chapitre I: Recherche Bibliographique

#### Partie A : Revue bibliographique

Introduction .....	6
I.1.Oxydes de métaux de transition (OMT) .....	6
I.2. Propriétés optoélectroniques des OMT.....	7
I.3.Structure spinelle.....	9
I.4.Oxyde de Cobalt.....	10
I.4.1. Structure type CoO.....	10
I.4.2. Structure type Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	11
I.4.3. Structure type Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	12
I.4.3.1. Structure cristalline.....	12
I.4.3.2.Propriétés magnétiques .....	12
I.4.3.3.Propriétés électriques.....	14
I.4.3.4. Propriétés optoélectroniques.....	15
I.4.4. Applications de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	16
I.5.Oxydes transparents conducteurs (TCO).....	16
I.6 Oxyde de ZnO.....	17
I.6.1.Propriétés structurales.....	17
I.6.2.Propriétés optiques .....	19
I.6.3.Propriétés électriques.....	20

I.6.4. Propriétés magnétiques .....	21
I.6.5. propriétés piézoélectrique.....	21
I.7. Intérêts des couches minces de ZnO.....	21
<b>B : L'appareillage utilisé</b>	
I.8. Choix de la technique .....	22
I.9. Technique de spray.....	23
I.9.1. Principe général du procédé spray.....	23
I.9.1.1. Solutions de départ (source) .....	24
I.9.1.2. Génération des gouttelettes (transport) .....	24
I.9.1.3. Réaction sur le substrat (dépôt) .....	25
I.9.2. Montage expérimentale.....	25
I.10. Préparation des substrats.....	26
I.11. Préparation des solutions de dépôt et Conditions expérimentales.....	27
I.12. Déposition des couches.....	27
I.13. Méthodes de caractérisation .....	28
I.13.1. Mesure de l'épaisseur.....	29
I.13.2. Caractérisations structurales.....	29
I.13.2.1. Diffraction de rayon X .....	29
I.13.2.2. Détermination de l'orientation préférentielle.....	31
I.13.2.3. Détermination de la taille des grains .....	32
I.13.2.4. Détermination des paramètres de maille.....	33
I.13.2.5. Détermination des contraintes .....	33
I.13.3. Caractérisations morphologiques.....	34
I.13.3.1. Caractérisation morphologique par le M.E.B.....	34
I.13.3.2. Analyse EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) .....	36

I.13.4.Caractérisations optiques .....	36
I.13.4.1. Spectroscopie UV-visible: .....	36
I.13.4.2. Mesures des propriétés optiques .....	38
I.13.4.2.1. Estimation de la valeur de la bande interdite .....	38
I.13.4.2.2. Estimation de la valeur d'énergie d'Urbach.....	39
I.13.5.Caractérisations électriques .....	40
Références bibliographiques.....	42

## **Chapitre II:L'effet de température de substrat sur la qualité des films de $\text{Co}_3\text{O}_4$**

Introduction.....	47
II.1.Vitesse de croissance.....	47
II.2. Propriétés morphologiques .....	48
II.3.Propriétés structurales.....	50
II.3.1.Taille des cristallites, déformation et dislocation.....	53
II.4.Propriétés optiques.....	55
II.4.1.Transmittance.....	55
II.4.2. Gap optique et désordre.....	56
II.5.Propriétés électriques.....	57
Conclusion.....	59
Références bibliographiques.....	60

## **Chapitre III:L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$**

Introduction.....	62
III.1.Vitesse de croissance.....	62
III.2.Propriétés structurales.....	63
III.2.1.Coefficient de texture.....	65
III.2.2.Taille des cristallites, déformation et dislocation.....	66

III.3. Propriétés morphologiques .....	67
III.4. Propriétés optiques.....	70
III.4.1. Transmittance.....	70
III.4.2. Gap optique, désordre et coefficient d'absorption.....	71
III.5. Propriétés électriques.....	74
Conclusion.....	75
Références bibliographiques.....	77

### **Chapitre IV : L'effet de temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$**

Introduction.....	80
IV.1. Vitesse de croissance.....	80
IV.2. Propriétés structurales.....	81
IV.2.1. Coefficient de texture.....	82
IV.2.2. Taille des cristallites, déformation et dislocation.....	84
IV.3. Propriétés morphologique .....	85
IV.4. Propriétés optiques.....	88
IV.4.1. Transmittance.....	89
IV.4.2. Gap optique et désordre.....	90
IV.5. Propriétés électriques.....	91
Conclusion .....	93
Références bibliographiques.....	94

### **Chapitre V: Dépôts des films de ZnO dopés en cobalt et des films d'oxyde binaire de $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$**

Introduction.....	97
V.I. Couches minces de ZnO dopé Cobalt (Co).....	97
V.I.1 Propriétés structurales.....	97

V.I.2. Propriétés optiques.....	100
V.I.3. Propriétés électriques.....	101
V.II. Couches minces de mélange binaire de ZnO:Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	103
V.II.1. Cinétique de croissance des films.....	103
V.II.2. Propriétés structurales .....	104
V.II.2.1. Etude des diagrammes de diffraction de rayons X.....	104
V.II.2.2. Taille des cristallites, déformation et dislocation.....	108
V.II.3. Propriétés morphologiques .....	113
V.II.4. Propriétés optiques.....	119
V.II.4.1. Transmittance.....	119
V.II.4.2. Etude de la variation du gap optique.....	120
V.II.5. Propriétés électriques.....	122
Conclusion .....	123
Références bibliographiques.....	125
Conclusion générale.....	128
Annexe.....	131

**i. Liste des figures**

<b>I.1.</b> Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT .....	<b>7</b>
<b>I.2.</b> Dégénérescence des orbitales d du cation en symétrie tétraédrique pour l'ion isolé et en symétrie octaédrique. ....	<b>9</b>
<b>I.3.</b> Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.....	<b>10</b>
<b>I.4.</b> Cellule de CoO, où les atomes O et Co sont cubique face centré (fcc). Chaque ions a 6 premiers voisins de nature différentes à une distance de $(1/2) a_0=2.130\text{Å}$ , ainsi 12 ions de même nature dans une distance $(\sqrt{2}/2) a_0$ comme second voisin et 8 ions de nature différente à la distance $(\sqrt{3}/2) a_0$ . ....	<b>11</b>
<b>I.5.</b> Structure du spinelle $\text{Co}_3\text{O}_4$ idéal. ....	<b>12</b>
<b>I.6.</b> Diagramme de partition d'énergie de niveau 3d du $\text{Co}^{+2}$ et $\text{Co}^{+3}$ dans un environnement de champ cristallin octaédrique et tétraédrique.....	<b>14</b>
<b>I.7.</b> Représentation schématique de la structure de bande électronique de $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	<b>15</b>
<b>I.8. a)</b> Würtzite , <b>b)</b> Zinc blende , <b>c)</b> Rocksalt . Les grandes sphères grises représentent les atomes de Zn et les petites sphères noires représentent les atomes de O .....	<b>17</b>
<b>I.9.</b> Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc .....	<b>18</b>
<b>I.10.</b> Schéma de montage expérimental du système de spray pneumatique.....	<b>25</b>
<b>I.11.</b> Schéma de diffraction de Bragg .....	<b>30</b>
<b>I.12.</b> Schéma d'un diffractomètre à compteur.....	<b>31</b>
<b>I.13.</b> Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction.....	<b>32</b>
<b>I.14.</b> Signaux émis sous l'impact du faisceau d'électron, utilisables et utilisés en MEB.....	<b>35</b>
<b>I.15.</b> Représentation schématique du spectrophotomètre UV-VIS-NIR.....	<b>37</b>
<b>I.16.</b> Détermination du gap d'énergie $E_g$ par l'extrapolation linéaire (la courbe en pointillé rouge) à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie du spectre $hv$ pour un film de a) $\text{Co}_3\text{O}_4$ et b) $\text{ZnO}$ .....	<b>38</b>
<b>I.17.</b> Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes .....	<b>39</b>
<b>I.18.</b> Exemple de la détermination du paramètre d'Urbach à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $hv$ .....	<b>40</b>
<b>I.19.</b> Schéma d'un dispositif quatre pointes.....	<b>41</b>
<b>II.1.</b> Image de filme mince de $\text{Co}_3\text{O}_4$ à $T=400^\circ\text{C}$ .....	<b>47</b>
<b>II.2.</b> Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température de substrat.....	<b>48</b>

<b>II.3.</b> Spectre EDS avec image MEB de films minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ déposés à (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c)400 °C et (d) 450 °C.....	<b>50</b>
<b>II.4.</b> La densité de Co et O dans les films minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ avec la température du substrat.....	<b>50</b>
<b>II.5.</b> Les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ en fonction de la température du substrat.....	<b>51</b>
<b>II.6.</b> Les variations des valeurs de TC des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ avec les températures du substrat.....	<b>52</b>
<b>II.7.</b> La variation de la taille des cristallites (D), la densité des dislocations ( $\delta$ ) et de la déformation ( $\epsilon$ ) en fonction des températures du substrat.....	<b>54</b>
<b>II.8.</b> Transmittance optique des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ en fonction de la température du substrat.....	<b>55</b>
<b>II.9.</b> Variation du gap optique et du désordre en fonction des différentes températures de substrat.....	<b>56</b>
<b>II.10.</b> Evolution de la conductivité électrique des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ en fonction de la température de substrat.....	<b>58</b>
<b>III.1.</b> Variation de la vitesse de croissance en fonction de la molarité.....	<b>62</b>
<b>III.2.</b> Les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ avec différentes molarités.....	<b>63</b>
<b>III.3.</b> Les variations des valeurs de TC des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ avec différentes molarités.....	<b>65</b>
<b>III.4.</b> La variation de la taille des cristallites (D), la densité des dislocations ( $\delta$ ) et de la déformation ( $\epsilon$ ) en fonction de la molarité.....	<b>67</b>
<b>III.5.</b> Images MEB des films minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ déposés à différentes molarités: (a) 0,05, (b) 0,1, (c) 0,15 et (d) 0,2 mol / l.....	<b>68</b>
<b>III.6.</b> Spectres EDS de films de $\text{Co}_3\text{O}_4$ déposés sous différentes molarités: (a) 0,05, (b) 0,1, (c) 0,15 et (d) 0,2 mol / l.....	<b>70</b>
<b>III.7.</b> Transmittance optique des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ en fonction de la molarité.....	<b>71</b>
<b>III.8.</b> Variation du gap optique et du désordre en fonction des différentes molarités.....	<b>72</b>
<b>III.9.</b> La variation de la conductivité électrique et du coefficient d'absorption des films minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ en fonction de la molarité du précurseur.....	<b>74</b>
<b>IV.1.</b> Variation de la vitesse de croissance et l'épaisseur en fonction du temps de dépôt.....	<b>80</b>

<b>IV.2.</b> Les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ avec différents temps de dépôts.....	<b>81</b>
<b>IV.3.</b> Les variations des valeurs de TC des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ avec les temps de dépôts.....	<b>83</b>
<b>IV.4.</b> La variation de la taille des cristallites (D), la densité des dislocations ( $\delta$ ) et de la déformation ( $\epsilon$ ) en fonction du temps de dépôts.....	<b>85</b>
<b>IV.5.</b> Images MEB des films minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ déposés à différents temps de dépôts : (a) 1, (b) 3, (c) 5 et (d) 7 min.....	<b>86</b>
<b>IV.6.</b> Spectres EDS de films de $\text{Co}_3\text{O}_4$ déposés sous différents temps de dépôts :(a) 1, (b) 3, (c) 5 et (d) 7 min.....	<b>88</b>
<b>IV.7.</b> Transmittance optique des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$ en fonction du temps de dépôts.....	<b>89</b>
<b>IV.8.</b> Variation du gap optique et du désordre en fonction des différents temps de dépôts.....	<b>90</b>
<b>IV.9.</b> Variation de la conductivité en fonction du temps de dépôts.....	<b>92</b>
<b>V.I.1.</b> Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopé Cobalt (Co).....	<b>98</b>
<b>V.I.2.</b> La variation de la taille de cristallites et la déformation des couches de ZnO :Co avec la concentration du dopage.....	<b>99</b>
<b>V.I.3.</b> Spectres de transmittance de films minces de ZnO non dopé et dopé cobalt avec différentes concentration et leurs bandes interdites et désordres.....	<b>100</b>
<b>V.I.4.</b> Structure de bande du ZnO dopé Cobalt.....	<b>101</b>
<b>V.I.5.</b> Variation de conductivité électrique en fonction du dopage des couches minces de ZnO dopés cobalt.....	<b>102</b>
<b>V.II.1.</b> Evolutions de la vitesse de croissance des films ZnO:Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction du rapport X de cobalt.....	<b>104</b>
<b>V.II.2.</b> Diagrammes de DRX des couches minces de ZnO:Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> pour différentes concentrations de X.....	<b>105</b>
<b>V.II.3.</b> Variations de la taille des cristallites avec le rapport X de Co pour des couches mince de ZnO :Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>109</b>
<b>V.II.4.</b> Variation de l'enthalpie libre $\Delta G$ accompagnant la formation d'un germe.....	<b>110</b>
<b>V.II.5.</b> Variation de la déformation et dislocation en fonction du teneur X de cobalt.....	<b>112</b>

<b>V.II.6.</b> Quantité finale de cobalt dans les films de ZnO :Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction du rapport initial X de cobalt .....	<b>113</b>
<b>V.II.7.</b> Images MEB des couches minces pur de (a) ZnO et (b) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (X = 0 et 100% respectivement) déposée par la technique de spray pneumatique à 400 °C avec agrandissement (x 4k).....	<b>115</b>
<b>V.II.8.</b> Images MEB des couches minces de ZnO :Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> déposées par la technique de spray pneumatique à 400 °C avec différents agrandissements { (c) : X =10% ( x 4k), (d) : X = 30% ( x 4k, x 8k), (e) :X = 50% ( x 4k , x 10k), (f) : X =70% ( x 4k), (g) : X = 90% ( x 4k)}.....	<b>119</b>
<b>V.II.9.</b> Variation de la transmittance optique des couches minces de ZnO:Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de X déposées à 400 °C et 0.1mol/l.....	<b>120</b>
<b>V.II.10.</b> Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $(\alpha hv)^2$ en fonction de $(hv)$ pour la couche mince de ZnO:Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>121</b>
<b>V.II.11.</b> La variation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO :Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction du rapport nominal X de Co.....	<b>123</b>

**ii. Liste des tableaux**

<b>I.1.</b> Différents types de spinelle.....	<b>10</b>
<b>I.2.</b> Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.....	<b>19</b>
<b>I.3.</b> Tableau réduplicatif des conditions expérimentales des séries de dépôt réalisées.....	<b>28</b>
<b>II.1.</b> Le paramètre de maille $a$ , la distance inter réticulaire ( $d_{hkl}$ ), la taille de cristallites, la déformation et la densité de dislocation des films de $Co_3O_4$ .....	<b>53</b>
<b>II.2.</b> Valeurs des paramètres optiques et électriques des couches minces de $Co_3O_4$ déposées...	<b>57</b>
<b>III.1.</b> L'épaisseur, le paramètre de maille $a$ , la distance inter réticulaire ( $d_{hkl}$ ), nombre de cristallites et l'intensité $I_{(111)}$ des films de $Co_3O_4$ .....	<b>64</b>
<b>III.2.</b> Valeurs des paramètres électriques et optiques des couches minces de $Co_3O_4$ déposées.....	<b>74</b>
<b>IV.1.</b> Les valeurs de coefficient de texture (TC) des couches minces de $Co_3O_4$ .....	<b>82</b>
<b>IV.2.</b> Le paramètre de maille $a$ , la distance inter réticulaire, la taille de grain, la déformation et la densité de dislocation des films de $Co_3O_4$ .....	<b>84</b>
<b>IV.3.</b> Valeurs des paramètres optiques et électriques des couches minces de $Co_3O_4$ déposées.....	<b>91</b>
<b>V.I.1.</b> position du pic de diffraction (002), les valeurs des paramètres de maille, les $d_{hkl}$ , la taille de cristallites et la déformation pour différentes concentrations du dopant avec la concentration du dopage.....	<b>99</b>
<b>V.II.1.</b> Les valeurs de $TC(hkl)$ d'orientations préférentielles pour chaque échantillons.....	<b>107</b>
<b>V.II.2:</b> Variation des paramètres de la structure des films minces ZnO : $Co_3O_4$ .....	<b>111</b>
<b>V.II.3.</b> Les valeurs de l'énergie de la bande interdite optique des films de ZnO : $Co_3O_4$ déposés à différentes valeurs de X.....	<b>122</b>

# Introduction générale

## Introduction générale

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

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

Le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en couches minces a connu ces dernières années une importance considérable pour divers applications (conversion photo-thermique, pigments pour peintures utilisées dans l'aéronautique et l'espace, la thermolyse, les résistances thermiques de type NTC, les capacités à fortes charges, la catalyse, capteur de gaz...). L'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , stable à température ambiante, cristallise dans la structure spinelle cubique. C'est un semiconducteur de type P, il possède deux bandes interdites directes à la température ambiante.

D'autre part, l'oxyde de zinc ZnO est un matériau semiconducteur 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. La bande interdite est de nature directe, la valeur de sa largeur varie de 3.3 eV à 3.4 eV et une énergie de liaison excitonique de 60 meV. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que : capteurs à gaz conducteurs, les diodes électroluminescentes, réacteurs photocatalytiques comme des fenêtres optiques dans les cellules solaires.

L'objectif de cette thèse est la réalisation par la technique de spray pneumatique et la caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques et l'étude de la variation de leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques. Ce travail, réalisé au niveau du laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications (LPCMA) de l'Université de Biskra, et est une étude qui porte sur la caractérisation de couches minces d'oxyde de cobalt et l'optimisation de la qualité de ces films par l'étude de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés des couches (Température, Molarité, Temps); ainsi que l'étude des couches de ZnO dopé Co ( $\text{ZnO}:\text{Co}$ ) et des couches formées par un mélange binaire d'oxydes de cobalt et de zinc définies par  $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ , déposées par la technique de spray pneumatique sur des substrats

en verre à 400 °C avec différents proportions  $X = \frac{Co}{Co+Zn}$  de Co (X= 0, 2 , 4 et 6% pour les films de ZnO dopé Co (ZnO :Co) et X=10, 30, 50, 70, 90 et 100% pour les films de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ) en utilisant comme précurseurs dissouts dans l'eau distillée le chlorure de cobalt et le chlorure de zinc avec une molarité de 0.1 M. L'utilisation des différences entre certaines propriétés de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et de ZnO telles que leurs conductivités, leurs structures et leurs transmittance pour faire varier le type de conductivité, la porosité, etc. Pour ce faire nous avons suivi l'évolution des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques pour la compréhension des effets de l'ajouts de cobalt au zinc sur les propriétés de composite de ces deux matériaux dans le but d'optimiser leurs performances en vue de leurs utilisations dans des dispositifs technologiques comme les cellules solaires.

Nous avons caractérisé nos films par les différentes techniques d'analyses. La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour mesurer les propriétés structurales telles que la qualité et la nature cristallines des couches, le coefficient de texture, la taille des cristallites, les paramètres de maille, et l'évaluation des contraintes. La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'analyser les surfaces et leur morphologie et la composition chimique par la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS). La spectrophotométrie UV-visible a permis de discuter les caractéristiques optiques telles que : le spectre de la transmittance, l'énergie du gap optique, l'énergie d'Urbach, et le coefficient d'absorption. Enfin, la technique des quatre pointes a été utilisée pour mesurer les caractéristiques électriques telles que la conductivité électrique.

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

- 1.** Le premier chapitre comprend deux parties (A et B) : La première partie a été consacrée aux métaux de transition et aux oxydes transparents conducteurs est une étude bibliographique sur les propriétés essentielles (structurales, magnétiques, optiques et électriques) de l'oxyde de zinc et l'oxyde de cobalt et le domaine de leurs applications. La deuxième partie a été consacré à la description succincte des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail, les conditions et la technique de spray pyrolyse qui à été utilisée pour déposer nos films.
- 2.** Le deuxième chapitre a été consacré à l'étude de l'influence de température de substrat sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques d'oxyde de cobalt (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).
- 3.** La troisième chapitre a été consacré à l'étude de l'influence de la molarité de solution sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques d'oxyde de cobalt (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

**4.** Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude de l'influence de temps de dépôts sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques d'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

**5.** Le dernier chapitre expose les différents résultats expérimentaux obtenus (propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques) sur des couches minces de ZnO dopé cobalt et des couches de mélange binaires de ZnO : $\text{Co}_3\text{O}_4$  élaborées par la technique de spray pneumatique et les discussions .

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

# Chapitre N° I :

## Recherche bibliographique

## Introduction

*Ce chapitre comprend deux parties (A et B). Dans la première partie, nous allons présenter, les oxydes de métaux de transition (OMT), les oxydes transparents conducteurs (TCOs) et la structure spinelle, nous passons en revue les propriétés générales de l'oxyde de cobalt et l'oxyde de zinc et ces applications, tandis que dans la seconde partie nous présenterons la technique de spray pyrolyse qui a été utilisée pour déposer des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de  $\text{ZnO}:\text{Co}_3\text{O}_4$  et les méthodes de caractérisation structurale et morphologique (diffraction de rayon X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), et la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS)), de caractérisation optique (spectroscopie UV Vis-NIR) et électrique (technique de quatre pointes) des nos couches.*

## A : Revue bibliographique

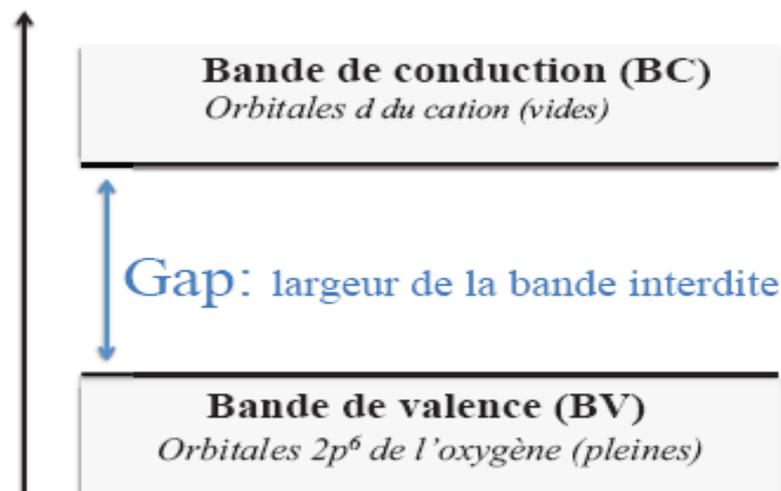
### I.1. Les oxydes de métaux de transition (OMT)

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

Parmi les différentes familles de matériaux absorbants de lumière, les oxydes de métaux de transition cristallisant dans la structure de type spinelle ont toujours été l'objet d'une grande attention du fait principalement de leurs propriétés optiques, électroniques et magnétiques très intéressantes liées à la multi-valence du cation métallique constituant. Certains de ces oxydes ont déjà été largement étudiés ces dernières décennies pour diverses applications (conversion photo-thermique, pigments pour peintures utilisées dans l'aéronautique et l'espace, la thermolyse, les résistances thermiques de type NTC, les verres-céramiques, les capacités à fortes charges, la catalyse...). De plus, ces oxydes, à base de métaux de transition en abondance naturelle, sont, pour la plupart, inertes chimiquement et sans effet néfaste pour l'Environnement. [1]

## I.2. Propriétés optoélectroniques des OMT

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



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

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

- transfert de charges inter-atomiques qui peut se faire entre anion et cation (transitions p-d) ou entre cations (transitions d-d) donnant naissance à de larges fronts d'absorption.

- transfert de charges intra-atomiques (transitions d-d sur un même cation) qui n'est valable que dans certains cas (effet des champs des ligands).

- Transfert de charges inter-atomiques (anion-cation et cation-cation)

Parmi les transferts de charges inter-atomiques responsables des propriétés d'absorption rencontrées dans les oxydes de type spinelle, le transfert de charges anion-cation (théorie des bandes) est le phénomène présentant des intensités en absorption les plus élevées. Pour des faibles valeurs de *gap*, comprises dans la gamme du visible, le phénomène d'absorption est alors lié à un transfert d'électrons d'orbitales  $2p^6$  de l'oxygène (BV) vers les orbitales  $3d^n$  vides (BC) du cation métallique. C'est pour cela que les OMT (dont les spinelles) à faible *gap* nous

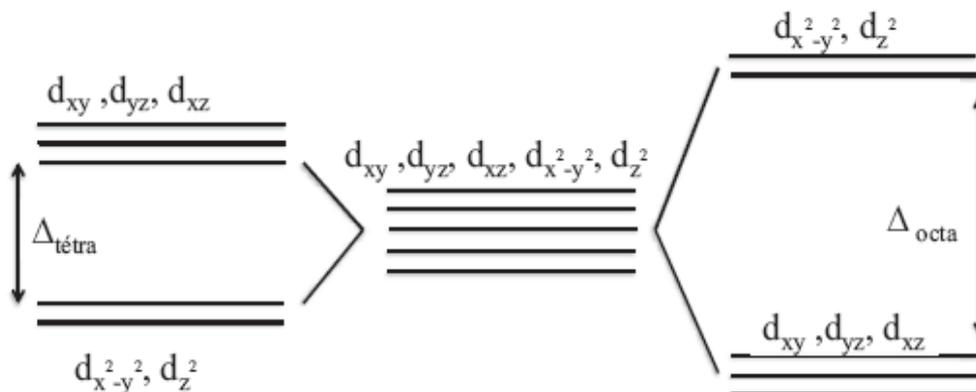
apparaissent colorés. Dans le cas contraire, pour des *gap* n'étant pas compris dans la gamme du visible, le transfert d'électrons d'orbitales  $2p^6$  de l'oxygène (BV) vers les orbitales  $3d^n$  du cation métallique (BC) n'est pas permis. Justifiant le fait que certains OMT (dont les spinelles) à large *gap* nous apparaissent très clairs voire transparents (TCO).

Cependant, certains OMT à large *gap* peuvent nous apparaître colorés lorsqu'ils sont dopés par des éléments accepteurs ou donateurs d'électrons sous formes d'impuretés. Dans ce cas des transitions électroniques BV accepteurs ( $h^+$ , p) ou donateurs d'électrons ( $e^-$ , n) peuvent avoir lieu par absorption de longueur d'onde du visible. [1]

D'autres propriétés d'absorption des OMT liées à un transfert de charges inter-atomiques entre cations peuvent avoir lieu : on parle de transfert de charge d'intervalence (ICT) ; le transfert interatomique peut être direct (cas du recouvrement des orbitales des cations) ou indirect (transfert via l'oxygène). Ce transfert de charge intervient entre deux cations de transitions de degrés d'oxydation différents. Ceci explique notamment la couleur bleue du saphir liée à un transfert de charge d'intervalence sous illumination entre les ions  $Fe^{2+}$  et  $Ti^{4+}$ . Zhou et al.[2] ont également observé ce type de transitions dans des oxydes de structure spinelle à partir de mesures magnétiques sur des couches d'oxydes de  $CoFe_{2-x}M_xO_4$  ( $M = Mn, Al, Sc$ ) ; le transfert de charges associé correspond à une transition entre  $Co^{2+}(t_{2g})$  et  $Fe^{3+}(t_{2g})$  via l'oxygène pour une énergie correspondante d'environ 2,27 eV.

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

Les propriétés d'absorption des OMT peuvent aussi être liées à un autre type de transfert de charges intervenant au sein d'un même cation. Dans la configuration électronique classique d'un OMT, les cinq orbitales  $d$  d'un cation métallique libres ont toutes la même énergie, on dit qu'elles sont dégénérées (Figure I.2). L'apparition d'un champ cristallin, induit par les interactions entre le cation métallique et les anions  $O^{2-}$ , provoque une levée de dégénérescence partielle des orbitales  $d$  des cations. Dans le cas des complexes octaédriques et tétraédriques, deux groupes (I et II) d'orbitales  $d$  sont alors formés (I : orbitales  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ ) et (II : orbitales  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ). Lorsque le cation se trouve en environnement tétraédrique, les orbitales  $dx^2-y^2, dz^2$  (notées e) du cation sont déstabilisées vers des plus basses énergies tandis que les orbitales  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  (notées  $t_2$ ) sont déstabilisées vers des plus hautes énergies. L'inverse est observé quand le cation est en environnement octaédrique : les orbitales  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  sont notées  $t_{2g}$  et les orbitales  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$  notées  $e_g$  (Figure I.2). Ces phénomènes s'expliquent par des raisons de symétrie entre les orbitales du cation et des ligands. [1]



**Figure I.2 :** Dégénérescence des orbitales  $d$  du cation en symétrie tétraédrique pour l'ion isolé et en symétrie octaédrique. [1]

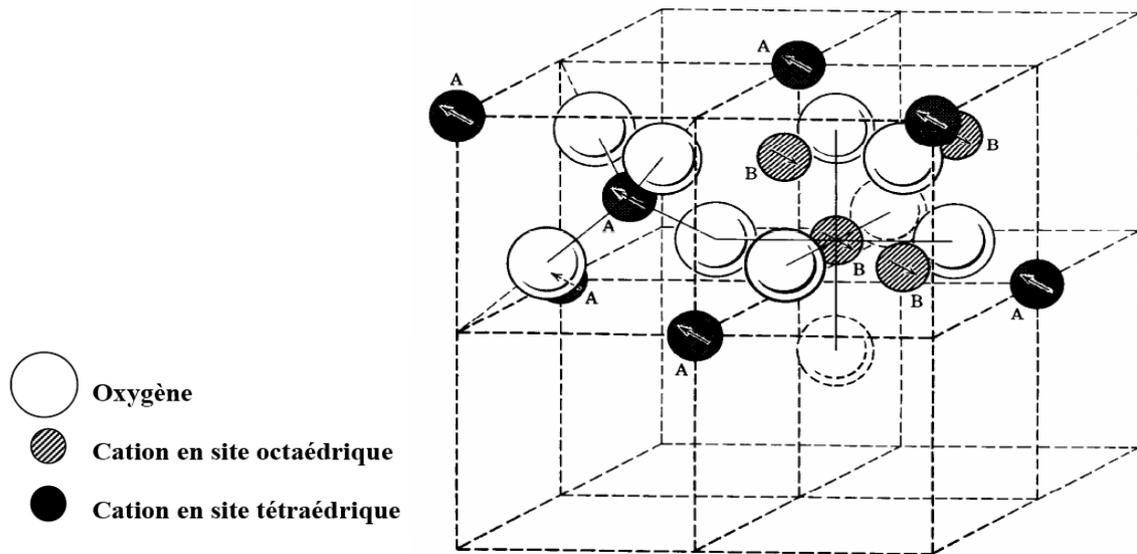
Les valeurs d'énergies des transitions  $d-d$  qui ont lieu dans les oxydes métalliques sont fréquemment dans le domaine du visible [1]

### I.3.La structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [3]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques.

Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$ .

On note  $a$  le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre  $a$  en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes  $a/2$ . La figure (I.3) montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ . Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sousréseaux cubiques à faces centrées translattés l'un par rapport à l'autre de  $a/4$  le long de la direction [111]. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ . [4]



**Figure I.3 :** Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.

**Tableau I.1 :** Différents types de spinelle [5]

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

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

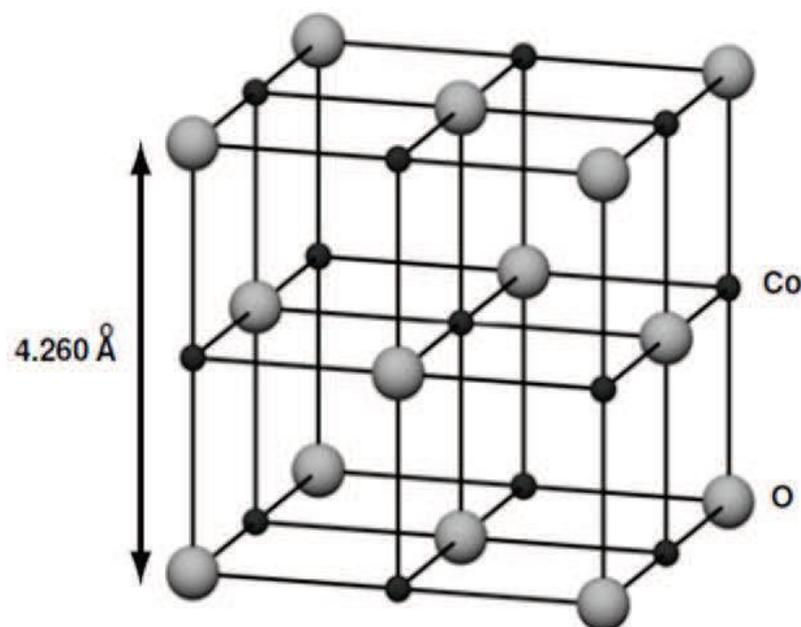
#### I.4.Oxyde de Cobalt

L'oxyde de Cobalt peut exister sous trois forme :  $CoO$  (II),  $Co_2O_3$  (II) et  $Co_3O_4$  (II, III).

##### I.4.1. Structure type $CoO$

$CoO$  (monoxyde de cobalt) a un comportement antiferromagnétique avec une température Néel ( $T_N$ ) de 290K. Toutefois la valeur de  $T_N$  dans les structures en film varie légèrement suivant l'épaisseur de l'oxyde  $CoO$  [6]. Sa structure cristallographique est de type cfc (structure type NaCl) (voir figure I.4) et se présente comme une interpénétration de réseaux de  $Co^{+2}$  et  $O^{-2}$ . Le paramètre de maille de cette structure de  $CoO$  est de 4.260 Å [7]. Chaque ion  $Co^{+2}$  est situé dans une position octaédrique entourée par six ions  $O^{-2}$  et vice versa. Les intégrales de saut entre les orbitales  $Co$  3d et 2p d'O sont grandes, mais la faible consommation d'énergie des orbitales d'oxygène signifie qu'il y a peu d'hybridation entre les orbitales  $Co$  et  $O$  [8]. La configuration électronique du  $CoO$  est  $Co$  3d<sup>7</sup>O 2p<sup>6</sup>. Dans l'état fondamental, la bande O 2p est complètement occupée alors que la bande  $Co$  3d n'est que partiellement occupée. Selon la

théorie des bandes, on s'attend à des propriétés métalliques de CoO même si la bande de valence n'est que partiellement occupée. La nature métallique de CoO est également prédite par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Cependant, des expériences ont révélé que CoO est un isolant avec une bande interdite de 2.5 eV. Cet écart a été attribué à la forte interaction électron-électron dans la bande 3d qui affecte fortement la structure électronique de CoO. Ainsi, les transitions de la bande de valence vers la bande de conduction doivent avoir un caractère d-d. Cependant, Shen et al. [9] ont montré expérimentalement que cette transition a un caractère p-d. Ainsi, la bande O 2p semble jouer un rôle important et doit être pris en compte lorsque la structure de la bande de valence est analysée.



**Figure I.4 :** Cellule de CoO, où les atomes O et Co sont cubique face centré (fcc). Chaque ions a 6 premiers voisins de nature différentes à une distance de  $(1/2) a_0 = 2.130 \text{ \AA}$ , ainsi 12 ions de même nature dans une distance  $(\sqrt{2}/2) a_0$  comme second voisin et 8 ions de nature différente à la distance  $(\sqrt{3}/2) a_0$ . [10]

#### I.4.2. Structure type $\text{Co}_2\text{O}_3$

Ce type d'oxyde est très métastable, son existence dans l'état solide n'est pas encore vérifiée de façon claire. Dans la littérature,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  est supposé être dans un état structural hexagonal hcp avec des paramètres de maille  $a = 4.640 \text{ \AA}$  et  $c = 5.750 \text{ \AA}$  [11]. Brundle et al. [12] ont étudié l'interaction de l'oxygène et l'air avec des surfaces propres de cobalt, par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et n'ont pas pu mettre en évidence l'existence d'un tel alliage  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

### I.4.3. Structure type $\text{Co}_3\text{O}_4$

#### I.4.3.1. Structure cristalline

En fait l'oxyde  $\text{CoO}$  stoechiométrique de  $\text{Co}:\text{O}=1:1$  n'est pas une phase binaire facilement atteignable dans un état de pression partielle [13]. Dans les conditions de PA et RT, la thermodynamique favorise l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (tricobalt tetraoxide), qui cristallise dans la structure spinelle cubique de la même manière que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Le paramètre de maille est de  $8.080\text{\AA}$  et le groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$  (type  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ ). Malgré la stœchiométrie simple de  $\text{Co}:\text{O}=3:4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , cette structure spinelle est beaucoup plus compliquée que le  $\text{CoO}$ . Contrairement à  $\text{CoO}$ , cette structure  $\text{Co}_3\text{O}_4$  possède deux sortes d'ions :  $\text{Co}^{+2}(\text{II})$  en forme tétraédrique et  $\text{Co}^{+3}(\text{III})$  en forme octaédrique. Ces deux ions existent en rapport 1:2 ( $\text{Co}^{+2}\text{Co}_2^{+3}\text{O}_4^{-2}$ ). Ainsi la distance interatomique  $\text{Co-O}$  est de  $1.929\text{\AA}$  et  $1.916\text{\AA}$  dans les états tétraédrique et octaédrique respectivement, alors qu'il est de  $2.130\text{\AA}$  dans  $\text{CoO}$ . Dans une cellule  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , il y a  $32\text{ O}^{-2}$ ,  $8\text{ Co}^{+2}$  (site 8a) et  $16\text{ Co}^{+3}$  (16d), ce qui donne une cellule de 56 atomes (voir Fig. I.5.). [10]

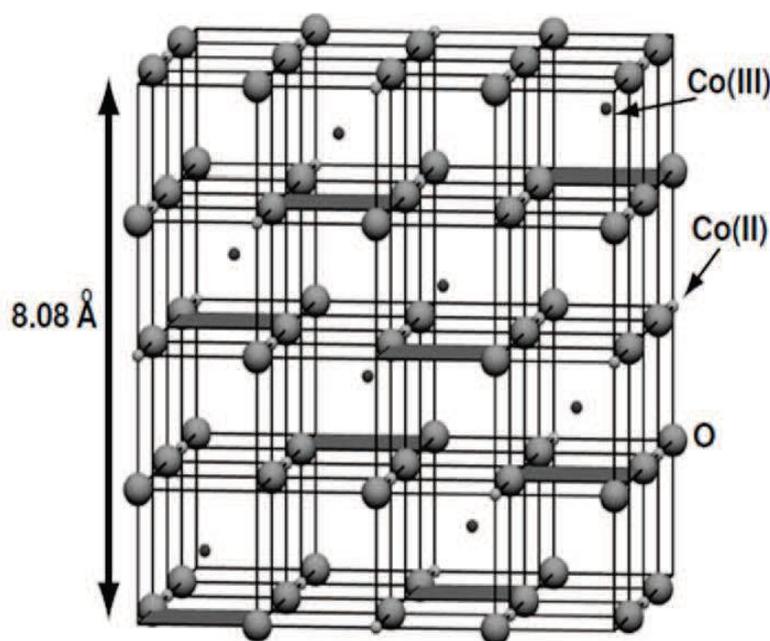


Figure I.5: Structure du spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéal. [10]

#### I.4.3.2. Propriétés magnétiques

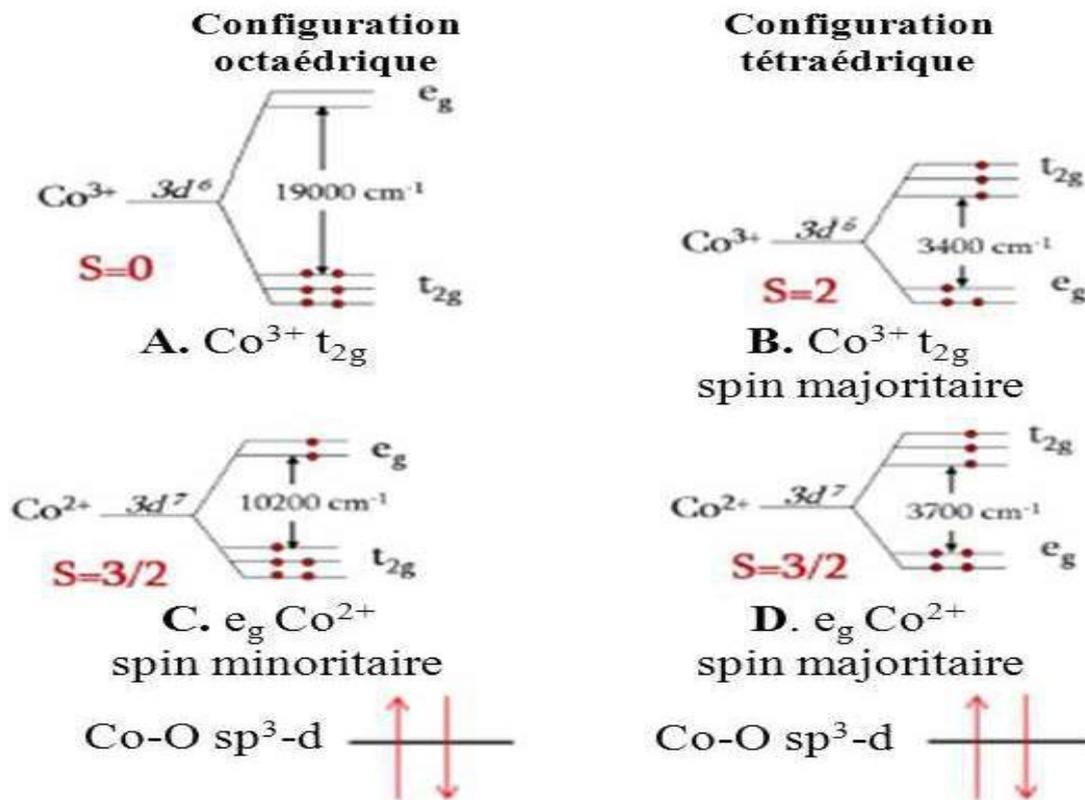
A température ambiante, le comportement de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est de type paramagnétique classique. En revanche, en dessous d'une température d'ordre (Néel) égale à  $T_N = 40\text{K}$ , elle présente un caractère antiferromagnétique, principalement dû au léger couplage entre les ions voisins  $\text{Co}^{+2}$ . Par contre, il n'y aura aucune interaction antiferromagnétique entre l'état tétraédrique ( $\text{Co}^{+2}$ ) et octaédrique ( $\text{Co}^{+3}$ ). Il peut toutefois y avoir une réaction de réduction.

Ainsi on peut passer d'une structure à l'autre ( $\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{Co}^{+2}$ ). Cependant, une réduction massive peut rendre la structure cristallographique instable et peut entraîner une transformation en CoO. Cette transformation ( $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ ) est associée à un changement important d'entropie ( $\sim 47 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) ainsi qu'à des modifications structurales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ce qui donne une augmentation très rapide du volume de la maille accompagnée de l'augmentation de distance interatomique de  $d_{\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}} = 1.921 \text{ \AA}$  à  $d_{\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}} = 1.934 \text{ \AA}$ . Les évolutions thermodynamiques et structurales avec la température ont été interprétées par O'Neill [14] comme étant dues à une transition du second ordre de l'état de spin : lorsque la température augmente, le cobalt passe d'une configuration de bas spin  $\text{Co}^{+3}$  à une configuration de haut spin  $\text{Co}^{+2}$ . En effet le rayon ionique plus importante de  $\text{Co}^{+3}$  ( $r=0,61 \text{ \AA}$ ) par rapport à  $\text{Co}^{+2}$  ( $r=0,55 \text{ \AA}$ ) est en accord avec l'augmentation du volume de la maille noté ci dessus. A cela s'ajoute une évolution de la distribution cationique avec la température : d'une spinelle normale à température ambiante  $\text{Co}^{+2}[\text{Co}^{+3}]_2\text{O}_4^{-2}$ ), la structure évolue vers une structure spinelle désordonnée  $\text{Co}_{1-x}^{+2}\text{Co}_x^{+3}[\text{Co}_x^{+2}\text{Co}_{2-2n-x}^{+2}\text{Co}_{2n}^{+3}]\text{O}_4^{-2}$  lorsque la température augmente. Les ions  $\text{Co}^{2+}$  occupent alors aléatoirement les sites tétraédriques et octaédriques. [10]

En revenant à la description électronique, on peut en gros décrire 6 différents états (voir Fig. I.6), il s'agit notamment d'état  $d$  de symétrie  $t_{eg}$  localisé sur les ions  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ ,  $eg$  pour les spins majoritaires et minoritaires des ions  $\text{Co}^{2+}$ . Ainsi, il en sort un caractère de liaisons de forme  $sp^3d$  entre  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ , également entre  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$ .

Comme le montre la figure I.6, la théorie du champ cristallin prédit un double occupation des orbitales  $eg$  pour les ions  $\text{Co}^{2+}$  (figure I.6 C. et D). Les orbitales de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $eg$ , sont divisées en différents spin-orbitales due à l'interaction d'échange entre  $eg$  et les états séparés  $t_g$ . De plus, d'après la théorie du champ cristallin, les orbitales  $\text{Co}^{2+}$   $eg$  sont plus élevées en énergie que les orbitales  $\text{Co}^{2+}$   $t_{2g}$ . Par exemple la minorité spin-orbitales, l'énergie supérieure peut être attribuée à l'absence d'interaction d'échange avec les orbitales  $t_{2g}$ .

Ainsi, la principale contribution de moment atomique de  $\text{Co}^{2+}$  vient des trois orbitaux isolés  $t_{2g}$  occupés. Par conséquent, les propriétés magnétiques de cet oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont dues aux moments magnétiques des ions  $\text{Co}^{+2}$ . La détermination expérimentale donne un valeur de  $\mu_{\text{Co}^{+2}} = 3.26 \mu_B$ , ou la partie décimale est attribuée au couplage spin-orbite. La relation entre les moments magnétiques atomiques est négligeable dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , du fait de sa faible température de Néel  $\sim 40\text{K}$ , et n'a pas un impact conséquent sur les propriétés magnétiques à la température ambiante. En outre, cette structure  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a la particularité de présenter non seulement un paramagnétisme mais également un caractère semiconducteur (coefficient Seebeck négatif). [10]



**Figure I.6 :** Diagramme de partition d'énergie de niveau 3d du Co<sup>2+</sup> et Co<sup>3+</sup> dans un environnement de champ cristallin octaédrique et tétraédrique. [10]

### I.4.3.3. Propriétés électriques

Les propriétés de conduction électrique dans Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de *hopping* ou saut de petits polarons. Le polaron étant une entité constituée d'un trou ou un électron piégé accompagné de la polarisation qu'il induit lors de son introduction dans un solide ionique. Selon Verwey, ces sauts sont possibles entre cations d'un même élément possédant des états d'ionisation différents d'une unité et occupant des sites cristallographiques équivalents. La probabilité de sauts est accrue entre les sites octaédriques car la distance entre ces sites est inférieure à celle séparant les sites tétraédriques.

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est isolant à température ambiante. La distribution est telle qu'aucun cation n'a de degré de valence différent sur un même site cristallographique pour permettre le transfert de charge par *hopping*. Les mesures de résistivité sur un monocristal sont de l'ordre de 10<sup>6</sup> Ω.cm. Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de 5,1\*10<sup>4</sup> Ω.cm ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous-stœchiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de Co<sup>3+</sup> en Co<sup>2+</sup> en site octaédrique pour retrouver l'électroneutralité du composé; une conduction par *hopping* est

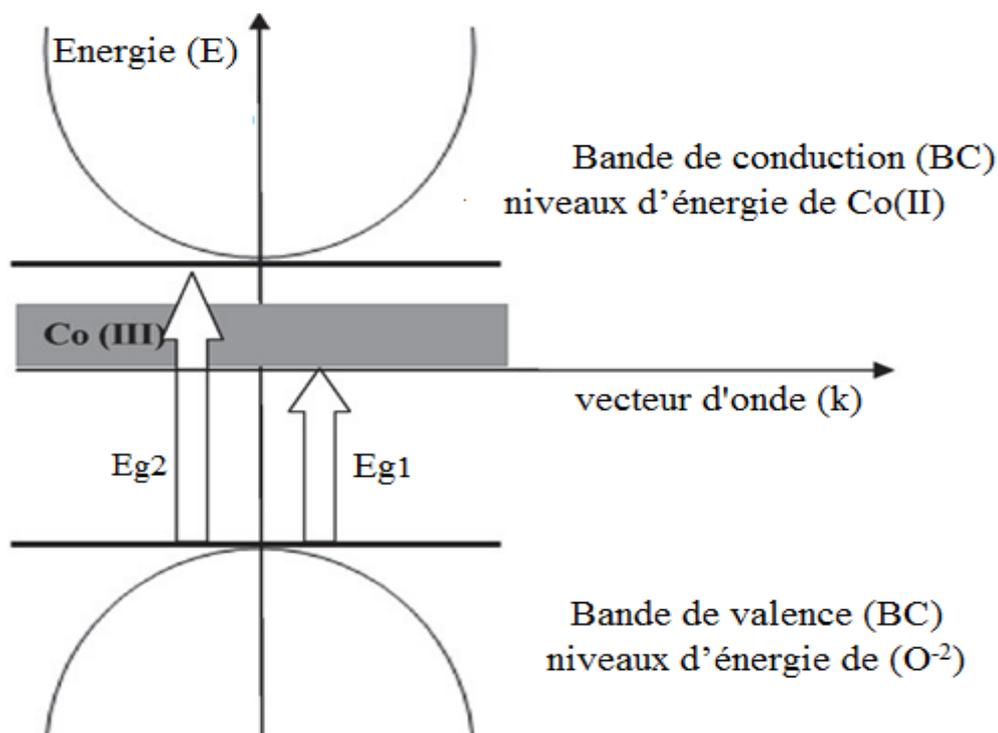
alors possible [1]. Sa conductivité à basse température est de type  $p$  et intrinsèque à haute température, avec un gap mesuré de 1.6 eV pour un film nanocristallisé. [10]

#### I.4.3.4. Propriétés optoélectroniques

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

Habituellement, les valeurs de bande interdite des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont supérieures à celles de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en volume.

L'augmentation de la bande interdite des nanoparticules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  peut être attribuée aux effets de confinement quantique. Une des raisons du décalage vers bleu shift de la bande interdite d'énergie peut être due au fait que, si la taille d'un semi-conducteur est suffisamment petite, les interactions électron-trou avec l'interface deviennent fortes. Cela peut entraîner un confinement des porteurs et ainsi le fossé énergétique devient plus grand que le volume [15].



**Figure I.7:** Représentation schématique de la structure de bande électronique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [15]

#### I.4.4. Les applications de $\text{Co}_3\text{O}_4$

Parmi les oxydes de métaux de transition, l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), un important semi-conducteur magnétique de type p, a fait l'objet d'une attention considérable ces dernières années en raison de son potentiel d'application dans de nombreux domaines technologiques tels que la catalyse hétérogène, le matériau anodique dans les batteries rechargeables au lithium [16,17], capteurs, dispositifs électrochromiques, absorbeurs d'énergie solaire, etc [18]. Cependant, la synthèse de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  contrôlée par la morphologie est un défi de taille pour la science des matériaux et ses propriétés physiques et chimiques dépendent fortement de sa taille et de sa forme.

Par conséquent, de nombreuses recherches sont en cours pour développer des approches synthétiques rationnelles, faciles, respectueuses de l'environnement et permettant de mieux contrôler la composition et les nanostructures ayant une distribution dirigée de la taille des pores. En outre, la synthèse de nanostructures de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sans utiliser de matrices ni d'agents tensioactifs, constitue à nouveau un besoin urgent, car elle peut éliminer le coût et la contamination dus aux agents tensioactifs, en évitant les processus de fonctionnement compliqués et les impuretés dans le produit fini, en dehors l'impact d'environnement.

#### I.5. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

La présence simultanée d'une grande transparence optique (supérieure à 80%) dans la région du visible et d'une conductivité électrique importante (environ  $10^3(\Omega \text{ cm})^{-1}$ ) n'est possible ni dans un matériau métallique ou diélectrique, ni dans un matériau semiconducteur intrinsèque parfaitement stœchiométrique.[19]. Donc le seul moyen pour obtenir des matériaux transparents et en même temps conducteurs est de créer un excès d'électrons libres [19] dans le réseau des oxydes. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes, les oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés de type n, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap (~1,6- 3,3 eV) [20], et les rend transparents à la lumière visible. [21]

En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs, beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et la synthèse de ces matériaux. Le premier TCO étudié et

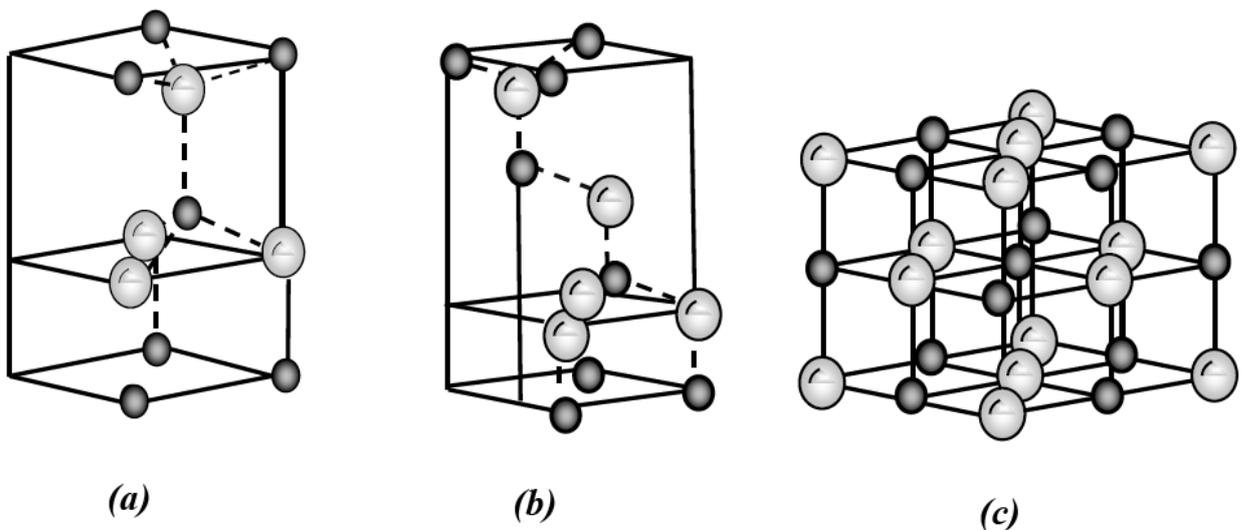
synthétisé est l'oxyde de cadmium en 1907 par K. Badeaker ; il a remarqué qu'après exposition à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci devient transparent tout en maintenant son aspect conducteur. Le premier oxyde transparent conducteur qui a été breveté pour sa découverte à l'état non dopé et à l'état dopé est l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , ceci, respectivement en 1931 et 1942. En 1951, il y a eu la synthèse de l'oxyde d'indium dopé étain par la technique de pulvérisation "sputtering" par J.M. Mochel. L'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  a été découvert en 1971 par M. Matsuoka. Durant les années 2000, les recherches sur les TCO se sont concentrées sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs binaires et ternaires tels que : l'oxyde de zinc étain ZTO, l'oxyde de cadmium indium Cd-In-O et l'oxyde d'indium étain gallium (Ga-In-Sn)-O.[22]

### I.6.L'oxyde de ZnO

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule  $\text{ZnO}$ , il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K, sa densité est de  $5675 \text{ Kg.m}^{-3}$ , son enthalpie de formation est de  $6.5 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$  et son module de cisaillement est égal à 44 GPa.[23]

#### I.6.1.Propriétés structurales

L'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) appartient à la famille des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI, connu sous le nom de 'zincite' qui se présente naturellement dans un état cristallin ayant plusieurs phases cristallographiques: la phase Rocksalt, la phase Blende et la phase Wurtzite (Figure I.8 ). Les sphères gris et noir ombrées désignent les atomes Zn et O respectivement. [24]

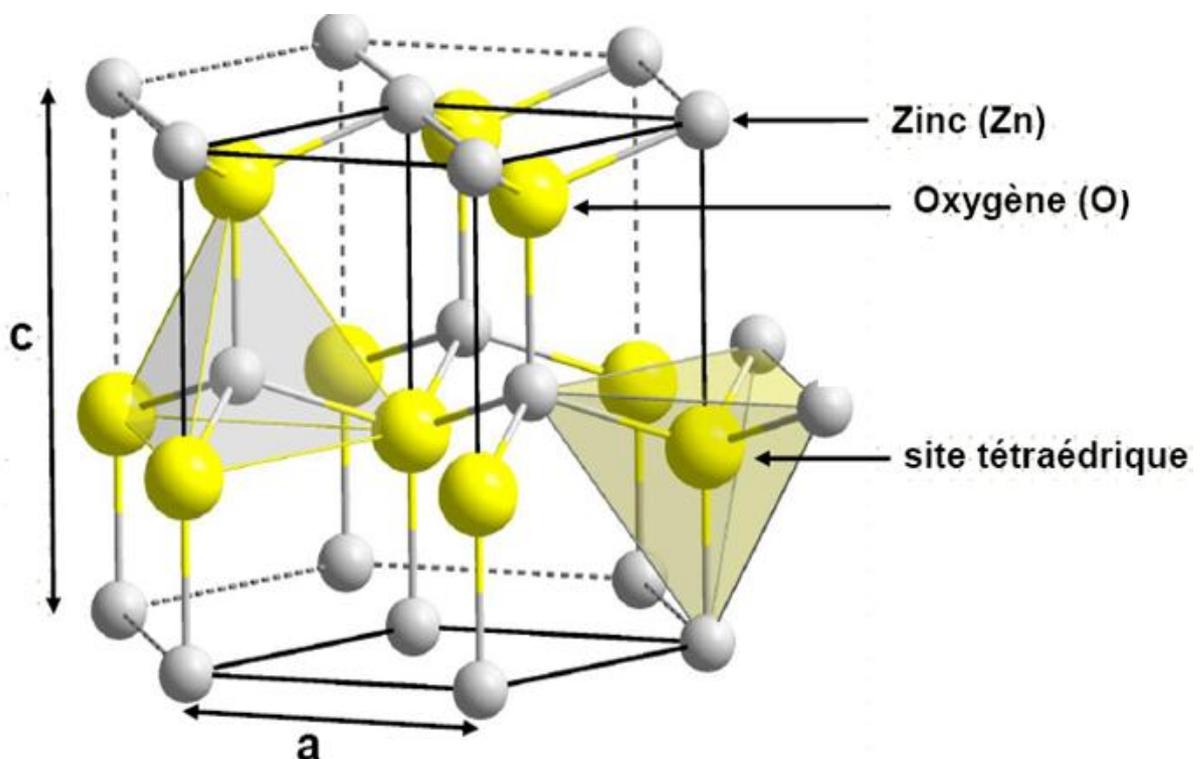


**Figure I.8 :** *a) Würtzite ,b) Zinc blende ,c) Rocksalt . Les grandes sphères grises représentent les atomes de Zn et les petites sphères noires représentent les atomes de O [25].*

Le ZnO en couches minces cristallise généralement dans la structure wurtzite (hexagonale) qui est définie comme étant la structure la plus stable thermodynamiquement à la température ambiante [24]. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe [0001] appelé également axe c. Dans cette structure Wurtzite, les paramètres de maille du ZnO sont :  $a = 0,32495 \text{ nm}$ ,  $c = 0,52069 \text{ nm}$ . Elle appartient au groupe de symétrie hexagonale P63mc. Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type  $sp^3$ . Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique ou purement covalent.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite est constituée d'une interpénétration de sous-réseaux de l'anion  $O^{2-}$  et du cation  $Zn^{+2}$  dont chacun d'eux est composé de quatre atomes de même type. séparées le long de l'axe (c) par la coordonnée  $\mu$  définie par : [26]

$$\mu = 1/4 + 1/3 c^2/a^2 \quad (I.1)$$



*Figure I.9 : Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc [26]*

L'orientation des cristallites joue un grand rôle dans des éventuelles applications des couches minces. En effet, les films de ZnO avec une orientation (002) perpendiculaire à la

surface du substrat et la plus favorable dans la structure de wurtzite et elle est particulièrement importante pour les applications piézoélectriques, alors que l'orientation (100) est préférée pour les applications optoélectroniques des oxydes conducteurs transparents (TCO) [24]

**Tableau I.2 :** Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [27]

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		a = 3,2499 Å c = 5,2060 Å	
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c      d = 1,96 Å Pour les trois autres      d = 1,98 Å	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1,31 Å $Zn^{2+}$ = 0,06 Å $Zn^{2+}$ : 0,70 Å $Zn^{2+}$ : 0,78 Å $Zn^{2+}$ : 0,60 Å	O neutre = 0,66 Å $O^{2-}$ = 1,38 Å $O^{2-}$ : 1,32 Å (Pauling) $O^{2-}$ : 1,24 Å (Goldsmith) $O^{2-}$ : 1,38 Å (Shannon)
	Liaison ionique		
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+}$ = 0,74 Å $O^{2-}$ = 1,24 Å	

### I.6.2. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc fait partie de la famille des oxydes semiconducteurs transparents (TCO) et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence.

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est

qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [28]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [29,30].

### I.6.3. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup> qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [31]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [32, 33]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [34] ;

- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [35]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de  $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de  $10^{-4}$  Ω.cm) [36].

#### I.6.4. Propriétés magnétiques

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés “ Semi-conducteurs magnétiques dilués ” (DMS) [37]. En particulier, le but est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante.

Les principaux dopants susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques du ZnO sont les métaux de transitions. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO avec des teneurs importantes (5 à 40 % suivant l'ion inséré)

Par exemple, l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence [38].

#### I.6.5. propriétés piézoélectriques

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tout les semiconducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [39]) cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique et les modulateurs acousto-optique. Les coefficients piézoélectriques  $e_{31}$  et  $e_{33}$  varient respectivement autour de  $-0,52 \text{ C/m}^2$  et de  $+1,20 \text{ C/m}^2$  [40].

#### I.7. Intérêts des couches minces de ZnO

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 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 [41,42]. De plus, ils sont utilisés dans les varistors et dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs et les filtres. Ils sont également 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 [43].
- ✓ 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. Dans ce cas précis les couches sont souvent dopées à l'aluminium et lors de l'illumination par une lumière monochromatique adéquate (350 nm) un photocourant est généré.
- ✓ En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteur de pression.
- ✓ Leurs propriétés chimiques leur confère la particularité de détection de gaz [44], nous citons l'exemple du gaz de méthane qui est très volatil lorsqu'il est mélangé à l'air, il peut même exploser suite à son inflammabilité. Il est 20 fois plus néfaste que le CO<sub>2</sub>. C'est pourquoi des recherches récentes sont en cours pour détecter sa présence dans notre environnement et dans notre atmosphère. P. Bhattacharyya et al [45] ont démontré que le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection de ce gaz néfaste.

## **B : L'appareillage utilisé**

### **I.8.Choix de la technique**

Le spray pyrolyse est une technique relativement simple qui utilise des moyens non coûteux et la possibilité de déposer un large choix de matériaux. Elle permet d'obtenir des couches minces de TCO avec une vitesse de croissance élevée et bonne adhérence. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail. [46]

## I.9. Technique de spray

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

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

"**Pyrolyse**" vient de pyrolytique est indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. 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. [47]

### I.9.1.Principe général du procédé spray

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

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

(1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.

(2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse. [48]

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

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

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

#### *1.9.1.1. Solutions de départ (source)*

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives.

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [48].

#### *1.9.1.2. Génération des gouttelettes (transport)*

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

Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation, etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu' $O_2$  pour ZnO et pour  $Co_3O_4$ . Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote  $N_2$  ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des

impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de  $N_2$  et  $H_2$  est employé en tant que gaz porteur [48].

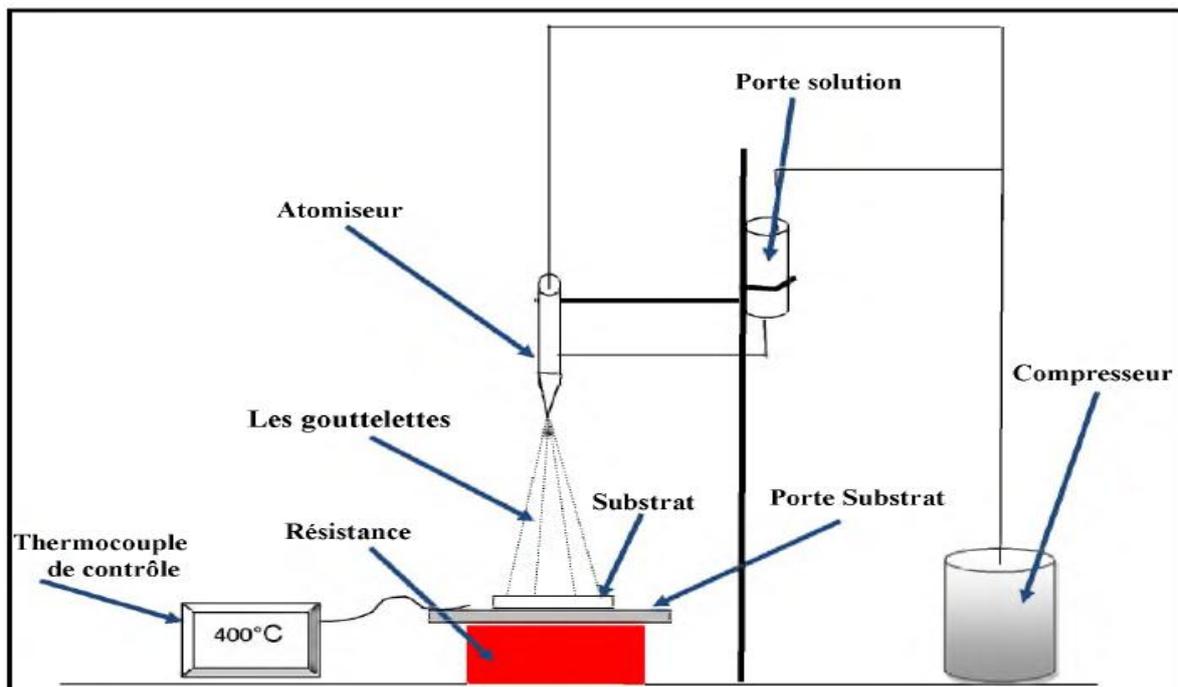
### ***I.9.1.3. Réaction sur le substrat (dépôt)***

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (à des hautes températures), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents.

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche [48].

### **I.9.2. Montage expérimental**

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire d'électrodéposition de l'université de Biskra, un banc de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique « spray pneumatique ». Ce dernier est constitué à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point dans un premier temps est montré sur la Figure (I.10) :



**Figure I.10:** Schéma de montage expérimental du système de spray pneumatique.

Les principaux éléments du montage sont :

- **Flacon porte solution** : c'est une burette 100 ml container 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'aire) sous une pression contrôlable .celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

### I.10. Préparation des substrats

Les différentes caractérisations à effectuer imposent le choix de divers types de substrats. Nous avons donc choisi d'utiliser, dans le cadre de ce travail, des lames en verre (TLC Silicagel 60F<sub>254</sub>) de format (2.5 x 1.5) cm<sup>2</sup> et d'environ 2 mm d'épaisseur. Le choix du verre est dû à la raison qu'il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films, il est adopté en raison de la bonne dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO et le CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $\alpha_{\text{verre}}=8.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}}=7.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_{\text{CO}_3\text{O}_4} = 7.93 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques [1 ,49]. En découpant des lames de microscope avec un stylo à pointe de diamant.

La nature et l'état de la surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Les substrats doivent subir un nettoyage pour l'élimination des contaminations organiques (graisse, poussières, etc.). Il s'opère avec des solvants organiques (l'éthanol, acétone) et il faut finir par un rinçage intensif à l'eau distillée. Ainsi, un nettoyage doux des deux surfaces des lames est effectué à l'aide d'un papier doux non peluchant (papier optique). Ensuite, la lame nettoyée est immergée dans un bain d'eau distillée, puis un bain d'éthanol. Le dégraissage dans chaque

bain dure cinq minutes et il est suivi par un rinçage à l'eau distillée. On sèche la lame en la remontant très doucement du bain et en évitant de toucher la surface du substrat, pour prévenir toute contamination. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, homogénéité des couches déposées, et à sa uniformité (épaisseur constant) [49].

### **I.11. Préparation des solutions de dépôt et Conditions expérimentales**

Dans notre travail, le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) dont la masse moléculaire  $M=136,29$  (g/mole) et le chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2$ ) dont la masse moléculaire  $M=129,839$  g/mol sont utilisés comme matériaux sources avec de l'eau distillée comme dissolvant.

Dans ce travail, nous avons préparé des solutions avec différents paramètres en utilisant les moyens du laboratoire de chimie de l'université de Biskra, à savoir des tubes essais, pipettes, béchers, flacons, fiole Jauge, entonnoir, étuve, ... et une balance de type PHYWE Sartorlub 1219 MP avec une précision de  $\pm 10^{-3}$ g.

Dans le but d'optimiser les paramètres d'élaboration des couches déposées nous avons réalisé une variété de séries d'échantillons. Pour toutes les séries on fixe le débit de la solution à 10 ml/min, la pression de compresseur 1 bar, le volume de la solution utilisé est de 100 ml et la distance bec-substrat 30cm. Ces paramètres sont optimisés dans nos précédentes études. Les conditions de préparations des couches sont présentées dans le Tableau (I.3).

### **I.12. Déposition des couches**

Le montage expérimental du procédé spray pyrolyse pneumatique est représentée dans la Figure (I.10), l'air sec est employé en tant que gaz porteur, la procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes:

On place le porte substrat au-dessus d'une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts.

Pour la génération des gouttelettes on applique la pression sur la solution, les gouttelettes seront transmises vers le substrat chauffé, et en fin la formation de la couche mince sur le substrat.

A la fin du dépôt; nous récupérons l'échantillon après un certain temps pour éviter sa trempe (refroidissement rapide).

**Tableau I.3** : Tableau réduplicatif des conditions expérimentales des séries de dépôt réalisées

Echantillon		Température du substrat (°C)	Molarité de la solution (Mol/l)	Temps de dépôt (minute)	L'ajout de cobalt au zinc (x)
Série 1	T1	250	0.1	3	/
	T2	300			
	T3	350			
	T4	400			
	T5	450			
Série 2	M1	400	0.05	3	/
	M2		0.1		
	M3		0.15		
	M4		0.2		
Série 3	t1	400	0.2	1	/
	t2			3	
	t3			5	
	t4			7	
Série 4	ZnO :Co	400	0.1	3	0
					2
					4
					6
Série 5	$x = \frac{Co}{Co+Zn}$	400	0.1	3	10
					30
					50
					70
					90
					100

### I.13. 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.

### I.13.1. Mesure de l'épaisseur

On calcule l'épaisseur ' $d$ ' en utilisant la méthode gravimétrique [50] :

$$d = \frac{m}{\rho \cdot A} \quad (I.2)$$

Où :

$m$  : est la mass de la couche déposée (g).

$A$  : est la surface de l'échantillon (cm<sup>2</sup>).

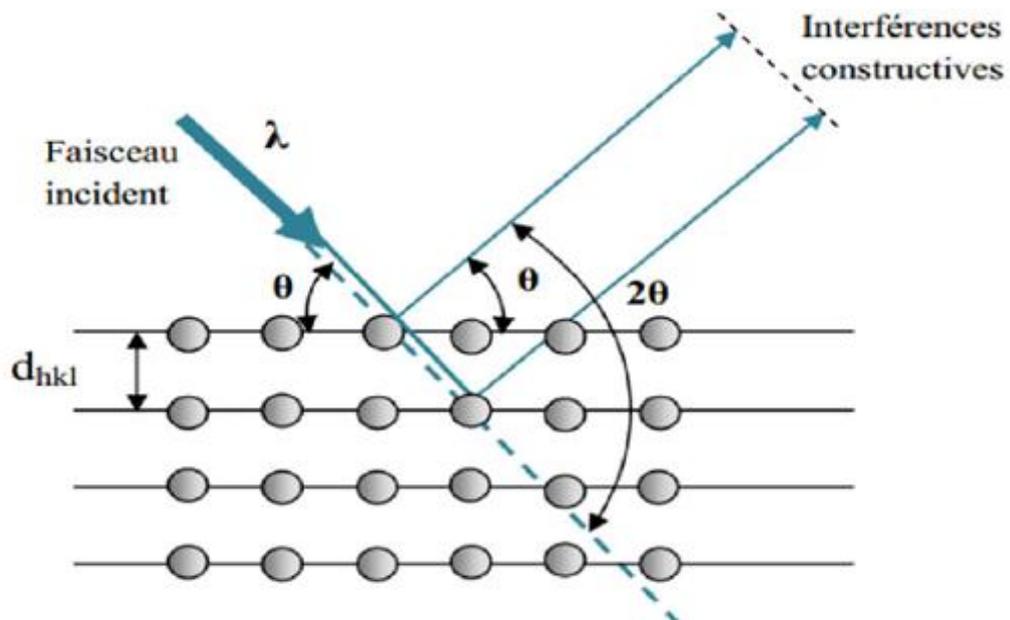
$\rho$  : est la densité de la couche (g/cm<sup>3</sup>).

### I.13.2. Caractérisations structurales

Cette étude faite par la diffraction des rayons X pour le but de préciser la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts

#### I.13.2.1. Diffraction de rayon X

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  $2\theta$  du faisceau. Ceci est illustré sur la Figure (I.11).



*Figure I.11: Schéma de diffraction de Bragg [47]*

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule (I.3), dite loi de Bragg :

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

$d_{hkl}$  : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

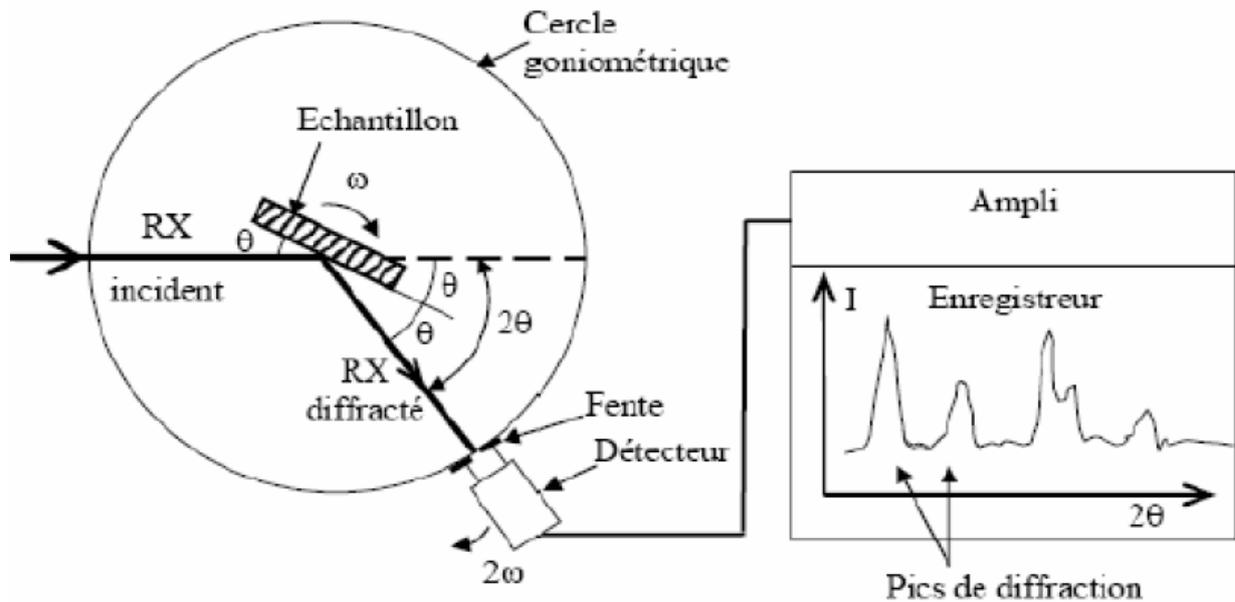
$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : Ordre de la réflexion (nombre entier).

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé.

En effet, cette méthode permet l'identification des phases présentes dans la couche et leurs orientations éventuelles par comparaison des distances inter-réticulaires et des intensités relatives avec celles des fichiers de références établis par le Joint Comité for Power Diffraction File (JCPDF). Cette technique permet de savoir l'état cristallin des couches minces obtenues et de fournir de précieuses informations sur les différents composés et/ou phases présents. La Figure (I.12) montre le schéma du montage de l'installation diffractométrique. Le pilotage de l'appareil est commandé par ordinateur.



*Figure I.12: Schéma d'un diffractomètre à compteur [51].*

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type: BRUKER - AXS type D8 ADVANCE (université Mohamed Khider Biskra); les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK $\alpha$ , ayant une longueur d'onde de 1.541838 Å, avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA.

L'exploitation du spectre de DRX donne beaucoup d'informations, en particulier :

- ✓ Le nombre de raies donne des indications sur le caractère mono ou polycristallin ,
- ✓ La finesse de la raie renseigne sur la qualité cristalline,
- ✓ Les intensités des pics permet de trouver les orientations préférentielles, par comparaison des coefficients de texture TC(hkl) des différents pics de chaque diagramme,
- ✓ Les positions des pics permet d'identifier la phase cristalline, les paramètres de mailles, et les contraintes internes des couches.
- ✓ La largeur à mi-hauteur, avec la position, des pics permet de mesurer la taille des grains, etc. [49]

### **I.13.2.2. Détermination de l'orientation préférentielle**

L'étude de changement de l'orientation préférentielle dans les couches minces se fait par l'analyse des intensités en utilisant le coefficient de texture TC(hkl). Selon les valeurs de TC, nous pouvons déterminer l'orientation préférentielle de la couche :

- Lorsque  $0 < TC(hkl) < 1$  : absence de l'orientation préférentielle de la couche suivant la direction (hkl).

- Lorsque  $TC = 1$ : la couche est polycristalline avec absence de son orientation préférentielle.
- Lorsque  $TC(hkl) > 1$  : la couche est polycristalline avec une orientation préférentielle suivant le plan  $(hkl)$ .

Les valeurs de  $TC(hkl)$  de nos échantillons sont calculées en utilisant la formule suivante [50] :

$$TC = \frac{I_{hkl}}{\frac{1}{N} \sum I_{hkl}} \quad (I.4)$$

Où :  $I_{(hkl)}$ : est l'intensité relative mesuré d'un plan  $(hkl)$ .  $N$  : est le nombre de réflexion

### I.13.2.3. Détermination de la taille des cristallites

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assure de ces valeurs de taille des cristallites de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer (I.5) : [51]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (I.5)$$

Où :  $D$ : La taille moyenne des cristallites. ;  $\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X ;  $\beta$ : Représente la largeur à mi-hauteur du pic ;  $\theta$  : L'angle du pic de diffraction mesuré (rad).

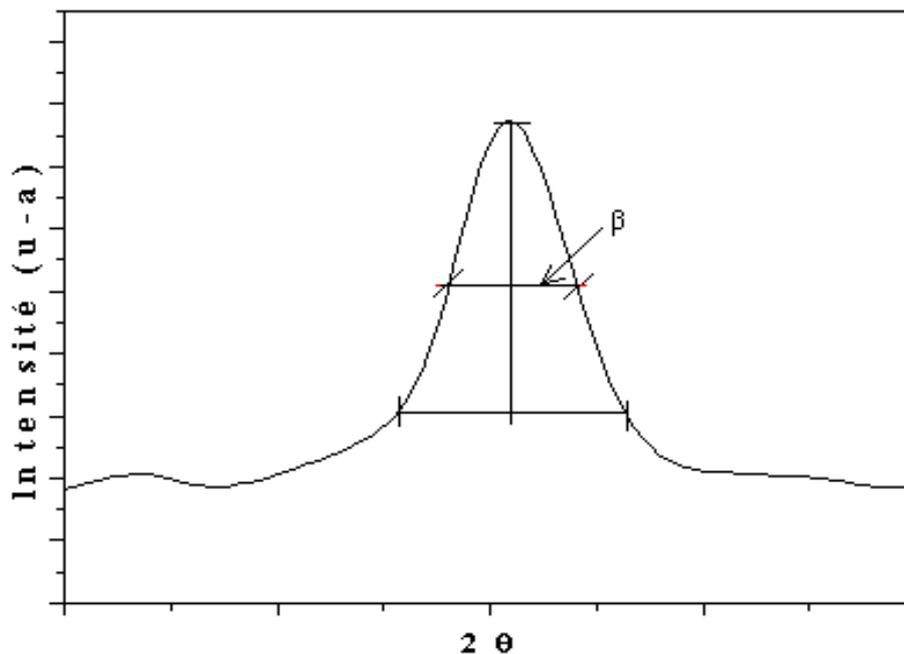


Figure I.13: Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction [52]

#### I.13.2.4. 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  $\theta$  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 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phases ont été calculées selon l'équation (I.6) dans le cas de la structure hexagonale [53], et l'équation (I.7) pour la structure cubique : [50]

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{I.6})$$

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

#### I.13.2.5. Détermination des contraintes

Les contraintes, ce sont des forces internes dans la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition des pics voisins qui se superposent. et si ces derniers induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter réticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. Si on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections .

La relation qui relie les contraintes ( $\sigma_{ij}$  [Pa]), les tenseurs de déformation ( $\varepsilon_{hkl}$ ), et les constantes d'élasticité ( $C_{ijkl}$ ) est donnée par la loi de Hooke [54] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{hkl} \quad (\text{I.8})$$

Les constantes d'élasticité de certains matériau (de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) n'est pas disponible dans la littérature et comme les déformations varie d'une manière proportionnelle avec les contraintes nous avons utilisé les déformations pour expliquer la variation des contraintes dans nos films .

Les contraintes internes de ZnO peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [47] :

$$\sigma = \left[ 2C_{13} - \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}^{Couche}}{C_{13}} \right] e_{ZZ} \quad (\text{I.9})$$

$$\text{Avec : } C_{33}^{Couche} = \frac{0,99 C_{33}^{Couche}}{(1-e_{ZZ})^4} \quad (\text{I.10}) \quad \text{et} \quad e_{ZZ} = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (\text{I.11})$$

Où :  $C_{ij}$  sont des constants élastiques.

Par exemple pour ZnO:  $C_{11}= 209.7$  GPa,  $C_{12}= 121.1$  GPa,

$C_{13}= 105.1$  GPa,  $C_{33}= 210.9$  GPa.

$C_0=5.205$  A

La densité de dislocation  $\delta$ , le nombre de cristallites  $N$  par unité de surface et les contraintes  $\varepsilon$  ont été calculés par les formules suivantes, respectivement [54] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{I.12}) \quad ; \quad N = \frac{d}{D^3} \quad (\text{I.13}) \quad ; \quad \varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{I.14})$$

Où :  $d$  est l'épaisseur du film ,  $D$  : est la taille des cristallites.

### I.13.3. Caractérisations morphologiques

Cette caractérisation permet de visualiser la surface des couches. Et pour caractériser les couches minces a une échelle macroscopique il est généralement utiliser un microscope électronique à balayage (SEM en anglais).

#### I.13.3.1. Caractérisation morphologique par le M.E.B.

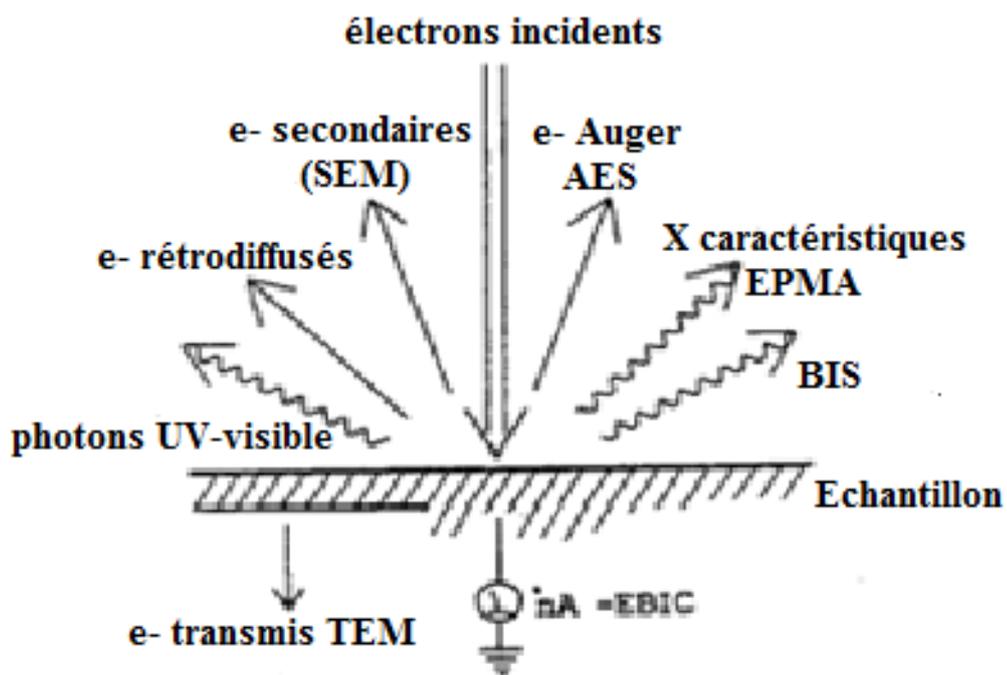
La technique de caractérisation morphologique à l'aide de la microscopie électronique à balayage est utilisée dans beaucoup de laboratoires dans des variétés de recherches car elle nous fournit des idées importantes et claires sur la morphologie des couches étudié plus d'autres informations que nous pouvons les tirées à l'aide de cette méthode.

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques  $1\mu\text{m}$  (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple. Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar,

rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (ech. biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide équipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale.

Le microscope à balayage fournit une image reconstituée : une sonde « ponctuelle » excite l'échantillon et l'explore en le balayant ligne après ligne, et une panoplie de détecteurs permet de faire une cartographie des différents signaux émis lors de la désexcitation. Le contraste traduit l'intensité d'un signal. Seule la sonde, en l'occurrence la source d'électrons associée aux lentilles électromagnétiques, a une parenté avec le MET (microscope électronique à transmission). Le principe de formation de l'image est en revanche apparenté à l'AFM et au STM. C'est une image reconstituée. L'image de base du MEB est formée à partir d'un mélange en proportions variables des signaux d'électrons secondaires et rétrodiffusés. On pourra selon le cas discriminer ces deux signaux. Avec des équipements complémentaires, on pourra former des images à partir de la rétrodiffusion cohérente (canalisation, EBSP, -métallurgie, semi-cond.), de la luminescence (CLS - minéralogie, céramiques), de la conductivité électrique (EBIC - semi-conducteurs), des rayons X (tous domaines, analytique élémentaire) ou des électrons Auger (analyse de surface). [48].



*Figure I.14: Signaux émis sous l'impact du faisceau d'électron, utilisables et utilisés en MEB.*

[48]

### I.13.3.2. Analyse EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

Dans notre travail on a utilisé la technique EDS pour obtenir la composition élémentaire d'un échantillon. Pendant l'EDS, un échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB). Ces électrons se heurtent avec les électrons d'échantillon, et faire échapper certains d'entre eux de leurs orbites. Les positions évacuées sont remplies par des électrons d'énergie très élevée qui émettent des rayons X dans le processus. Par l'analyse des rayons X émis, la composition élémentaire de l'échantillon peut être déterminée [55].

Dans notre étude morphologique nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type TESCAN VEGA3 équipé d'un système d'analyse EDS

### I.13.4. Caractérisations optiques

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

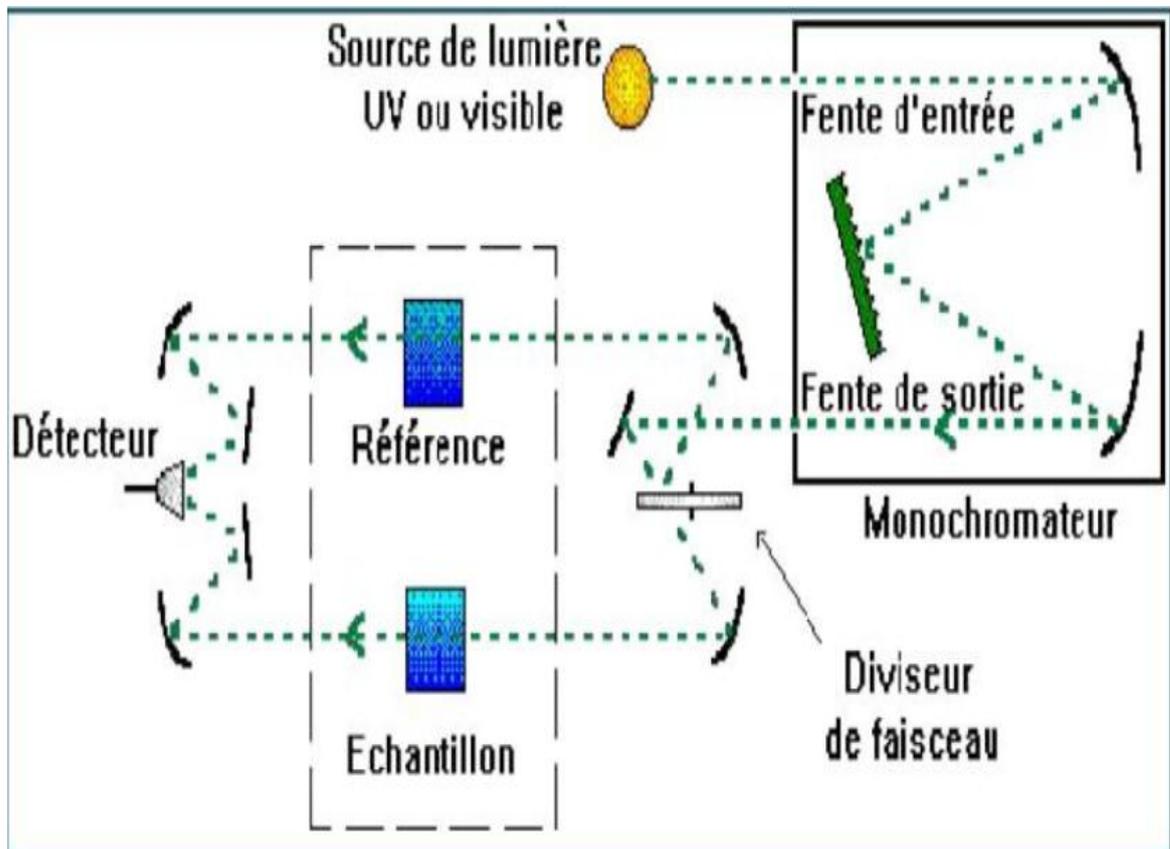
- ✓ Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.
- ✓ Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance , et les mesures éllipsométriques . Ces mesures spectroscopiques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

#### I.13.4.1. La spectroscopie UV-visible:

Les techniques spectroscopiques qui reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible, utilisent des longueurs d'onde comprise entre 300 *nm* et 2500 *nm*. Cette partie du spectre solaire a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, c'est pourquoi elle à été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes. Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer- Lambert. [51].

$$T = T_0 e^{-ad} \quad (\text{I.15})$$

Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-VIS-NIR d'université de Constantine, à double faisceau. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). Et son principe de fonctionnement est représenté sur la Figure (I.15). Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.



**Figure I.15:** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-VIS-NIR.[51].

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

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

La transmittance de nos couches est obtenue par soustraction de la transmittance de la lame de verre vierge (faisceau de référence) de la transmittance de l'échantillon (faisceau de mesure). Pour cela on intercale sur le chemin optique du faisceau de référence une lame de verre vierge, alors que sur le chemin optique du second faisceau on intercale la couche mince de sur son substrat.[51]

### I.13.4.2. Mesures des propriétés optiques

#### I.13.4.2.1. Estimation de la valeur de la bande interdite

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

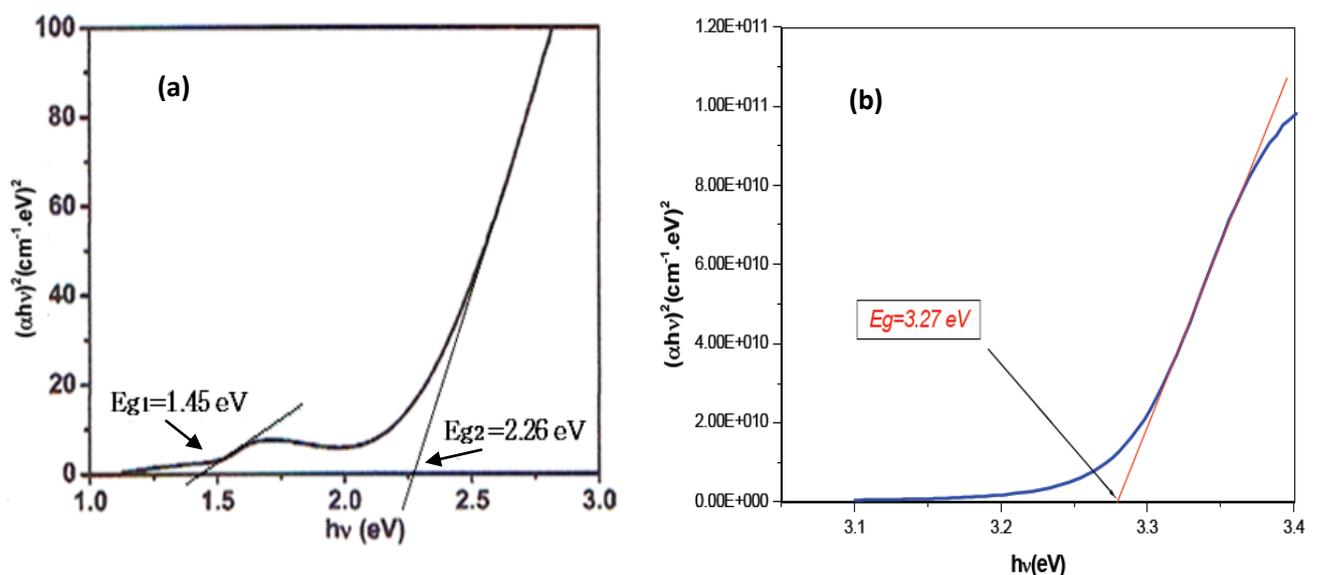
Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, pour un grand nombre de semi-conducteurs, nous pouvons déterminer l'énergie de gap optique à partir de la relation de Bardeen, qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie de la lumière incidente  $h\nu$  par : [40]

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{I.16})$$

Où  $E_g$  est l'énergie du gap optique,  $A$  est une constante et  $n = 2$  ou  $1/2$  suivant une transition de gap directe ou indirecte. Alors, pour un gap direct tel que celui du  $\text{ZnO}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ce qui est le cas de nos oxydes,  $\alpha$  s'exprime en fonction  $E_g$  selon l'équation suivante [48]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{I.17})$$

Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  et que l'on extrapole la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ , Figure (I.16).

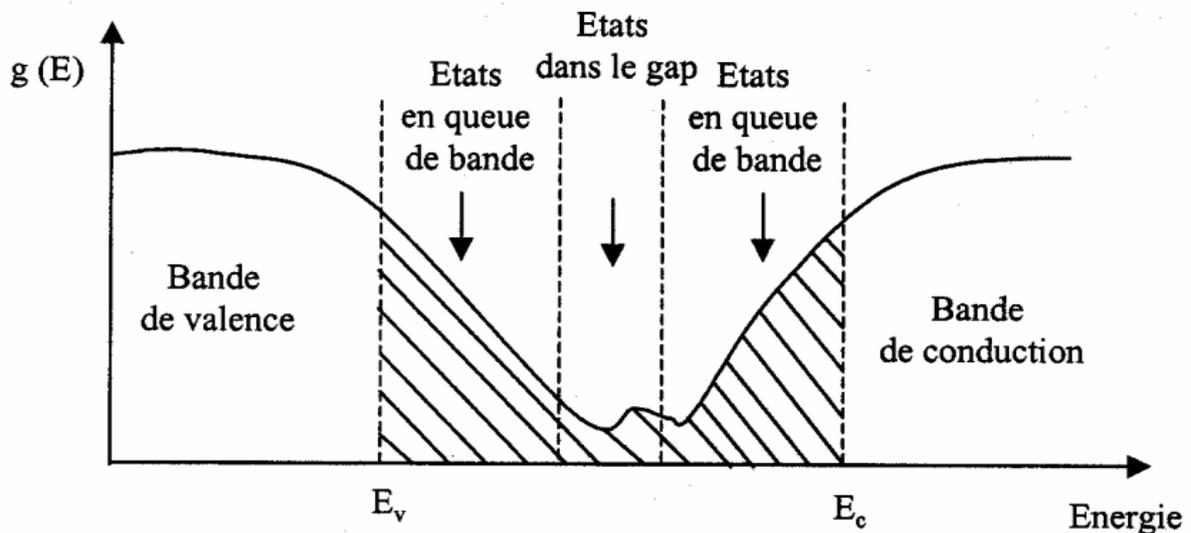


**Figure I.16:** Détermination du gap d'énergie  $E_g$  par l'extrapolation linéaire (la courbe en pointillés rouges) à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du spectre  $h\nu$  pour un film de a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et b)  $\text{ZnO}$ .

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

#### I.13.4.2.2. Estimation de la valeur d'énergie d'Urbach

Le spray pneumatique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes qui arrivent sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons Co-O. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par  $E_v$  et  $E_c$  du réseau cristallin seront étendus. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence (Bv) et de conduction (Bc). Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (Figure I.17). Par ailleurs, la largeur de queue appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre [51].



*Figure I.17 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [51].*

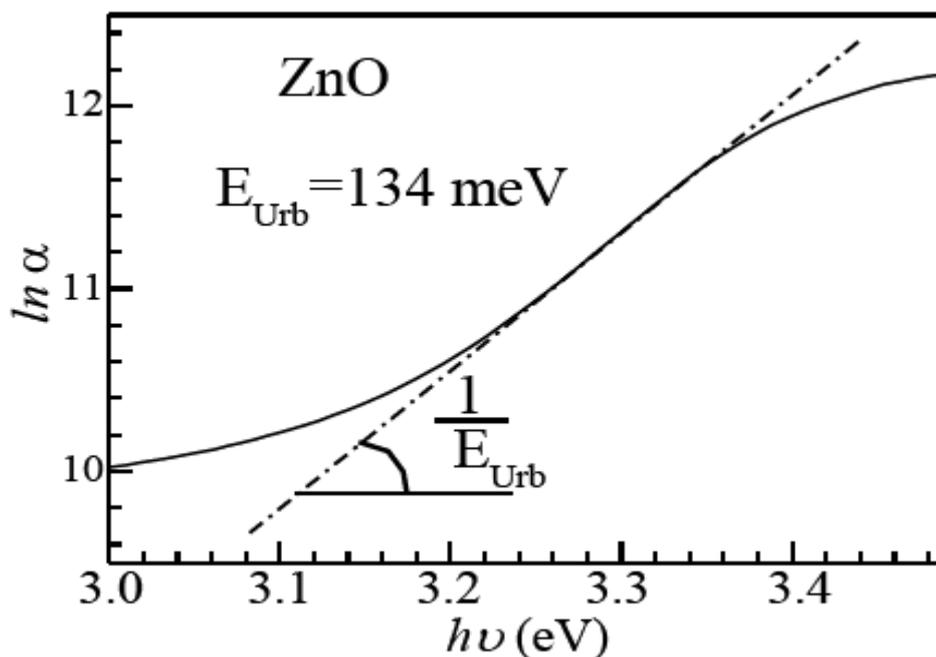
Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) peut être déterminé à partir des spectres de réflexion et de transmission en incidence normale suivant la relation suivante : [48]

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{h\nu}{E_u} \quad (\text{I.18})$$

Où :  $\alpha_0$  : Constant ,  $E_u$  : Energie d'Urbach ( eV ),

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

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + h\nu/E_u \quad (\text{I.19})$$



*Figure I.18: Exemple de la détermination du paramètre d'Urbach à partir de la variation de  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$ .*

### I.13.5. Caractérisations électriques

Pour connaître directement la résistance surfacique  $R_s$ , nous avons employé un dispositif quatre pointes (figure I.19). La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés. Une source fournit un courant  $I$  circulant par les bornes extérieures. La tension  $U$  est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance  $a$  entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

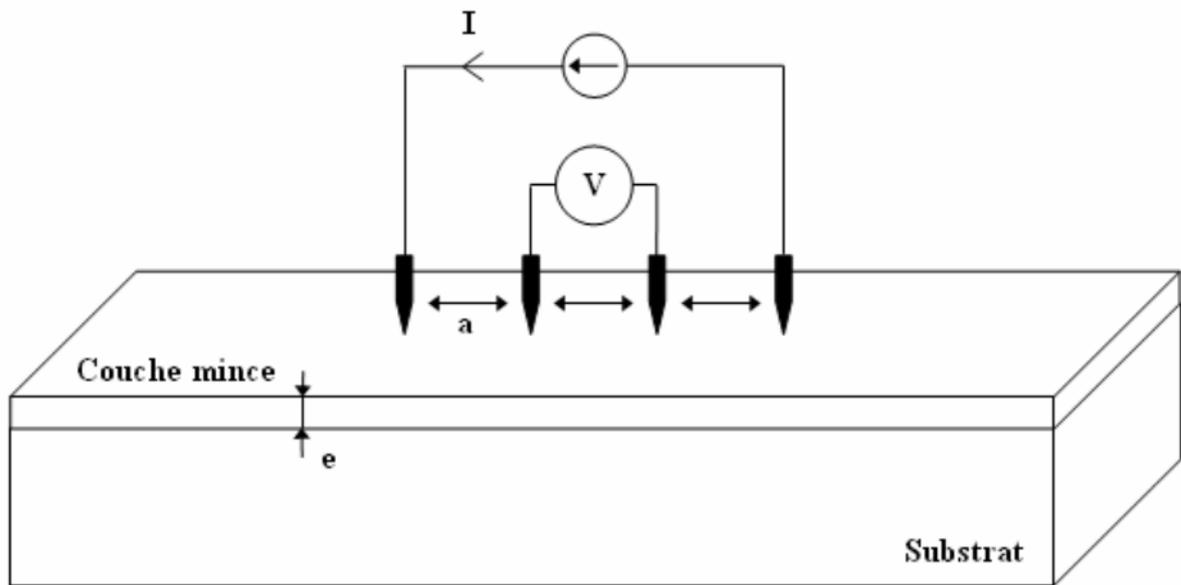
$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (\text{I.20})$$

Où :  $\rho$  : la résistivité de la couche et  $d$  l'épaisseur.

Le rapport caractérisant la couche se note  $R_s$  et s'exprime en  $\Omega$ . A un coefficient  $K$  prêt,  $R_s$  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 (I.20), nous avons la formule (I.21) pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur : [57]

$$\rho = \left( \frac{\pi U}{\ln 2 I} \right) \cdot d = R_S \cdot d \quad (\text{I.21})$$



*Figure I.19 : Schéma d'un dispositif quatre pointes. [56]*

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Guillaume Salek ; Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) et  $Cu_2O$  ; Thèse de Doctorat ; L'Université de Toulouse ; 2013
- [2] B. Zhou, Y.W. Zhang, Y.J. Yu, C.S. Liao, C.H. Yan, L.Y. Chen, et S.Y. Wang, Correlation between structure and intervalence charge-transfer transitions in nanocrystalline  $CoFe_{2-x}M_xO_4$  (M=Mn,Al,Sc) thin films, *Physical Review B*, Vol. 68, 2003.
- [3] Anne Le Nestour , Corrélation structure-propriétés d'absorption UV-VIS-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de Zinc de type spinelle et Wurtsite , Thèse de Doctorat , Université de Bordeaux 1, 2006
- [4] Karima Belakroum, Magnétisme et structure dans le système spinelle  $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$  ( $1.00 \leq y \leq 1.30$ ) : Frustration et comportement verre spin, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine , 2009.
- [5] S. Vijayanand; Synthesis and characterization of spinel type magnetic and non magnetic oxide nonmaterial's; Theses of Doctorate, University of Pune , 2010
- [6] Y. Ijiri, J. A. Borchers, R. W. Erwin, S.-H. Lee, P. J. van der Zaag, and R. M. Wolf. *Physical Review Letters*, 80(3) :608, 1998.
- [7] R. E. Carter and F.D. Richardson. *Journal of Metals*, 7 :336, 1955.
- [8] R. Skomski, X. Wei, and D. J. Sellmyer. *Journal of Applied Physics*, 103 :07C908, 2008.
- [9] Z.-X. Shen, J. W. Allen, P. A. P. Lindberg, D. S. Dessau, B. O. Wells, A. Borg, W. Ellis, J. S. Kang, S.-J. Oh, I. Lindau, and W. E. Spicer. *Physical Review B*, 42 :1828, 1990.
- [10] Bhawana, Preparation and characterization of Cobalt Oxide thin films, Master of thechnology , Indian institute of technology Roorkee, 2006
- [11] C.R. Brundle, T.J. Chuang, and D.W. Rice. *Surface Science*, 60(2) :286, 1976.
- [12] Manel Molina Ruiz ,Growth and characterization of CoO ultra thin films, Universit at Autònoma de Barcelona Escola d'enginyeria , 2011
- [13] H. S. C. O'Neill. *Physics and Chemistry of Minerals*, 12 :149, 1985.
- [14] Houmed Mohamed Garad , L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique : de la structure au magnétisme ,Thèse de doctorat , Université de Grenoble, 2012.
- [15] L.E.J. Brus, *Chem. Phys.*, 80 (1984) 4403.

- [16] A. Louardi, T. Chtouki, A. Rmili, B. Elidrissi, H. Erguig, *Int. J. Appl. Eng. Res.* 11(2), 1432–1435 (2016)
- [17] H. Che, A. Liu, J. Hou, J. Mu, Y. Bai, S. Zhao, X. Zhang, H. He, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 25, 3209–3218 (2014)
- [18] P.N. Shelke, Y.B. Kholam, K.R. Patil, S.D. Gunjal, S.R. Jadkar, M.G. Takwale, K.C. Mohite, *J. Nano-Electron. Phys.* 3(1), 486–498 (2011)
- [19] K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* (Volume 102, Issue 1, 8 April 1983, Pages 1-46).
- [20] Mlle Marie Jubault , Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [21] Mme Kherchaoui née Ghomrani Fatma-Zohra, Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO:Al et ZnO:Al/TiO<sub>2</sub>, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes , 2011/2012.
- [22] Menouer -Kahina Lagha, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouche du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [23] Benlamdjat Hannane , Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs , Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine ,2007 .
- [24] Lameche Nor El Houda , Effet du Laser et du milieu environnant de dépôt sur les performances des films des oxydes transparents ,Thèse de Doctorat , Université Ferhat Abbas Sétif 1 ,2017
- [25] Rahmane Saâd , Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2008.
- [26] Mahroug Abdelhafid , Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine, 2015.
- [27] Benchiha kheira , Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray, Mémoire de Magister , Université de Biskra , 2013
- [28] W. Gopel, J. Pollmann, I. Ivanov, B. Reihl, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 26 (1982) 3144-50.
- [29] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films* 348 (1999) 165-172.

- [30] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol. 35 (2000) 1193-1202.
- [31] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15019.
- [32] V. Srikant, D. R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447.
- [33] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) ,3518
- [34] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phy, 31 ,(1998) .
- [35] K. Tominaga, T. Murayama,I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films, 386 (2001) 267.
- [36] Moustaghfir Abdellah, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Thèse de Doctorat , Université Blaise Pascal, 2004.
- [37] Herrade Bieber , Couche minces de ZnCoO déposées par ablation laser pulsée :effet de dopage sur les propriétés structurales et magnétiques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg , 2009 .
- [38] Benelmadjat Hannane , Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine , 2011.
- [39] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, App. Phys. Lett. 80 (2002) 3518- 20.
- [40] MAACHE Mostefa , Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel, Thèse de doctorat, Université de Biskra ,2014.
- [41] J.B. Yoo, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, J. Appl. Phys. 68 (1990) 4694–4699.
- [42] J. B. Baxter, E.S. Aydil, Sol. Energ. Mat. Sol. C. 90 (2006) 607–610.
- [43] W. Water, S. Y. Chu, Y. D. Juang, S. J. Wu, Mater. Lett. 57 (2002) 998–1003.
- [44] H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li, M. Jiang, Sensor. Actuat. Chem. B 114 (2006) 114–118.
- [45] P. Bhattacharyya, P. K. Basu, H. Saha, S. Basu, Sensors and Actuators B 221 (2007)
- [46] Allag Abdlekrim , Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> par spray, Thèse de Doctorat, Université de biskra , 2018.
- [47] Tabet Abdelaziz, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Mémoire de Magistère, Université de Biskra, 2013.
- [48] Kamli Kenza, Elaboration et caractérisations physico chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2013.

- [49] Labidi , Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques , Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi,2016
- [50] Nabila Kouidri, Saâd Rahmane, Abdelkrim Allag , Substrate temperature-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films, Journal of Materials Science: Materials in Electronics , 2018,
- [51] Habiba Benamra, L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique, mémoire de magister , Université Biskra ; 2013
- [52] TCO Fayssal Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Université Mentouri Constantine, Mémoire de Magistère, 2010
- [53] Hafdallah Abdelkader, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [54] Boubrik Nacer, Comparaison des effets antireflets du SnO<sub>2</sub> et ZnO utilisés comme couches antireflets sur les propriétés de cellule solaire à homo-jonction, Mémoire de magistère, Université Tizi-ouzou, 2013.
- [55] Salah Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magistère, Université de Biskra, 2014.
- [56] Said Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de Doctorat, Université de Biskra 2012.

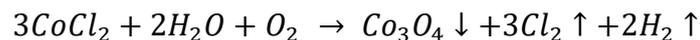
# Chapitre N° II.

L'effet de température de  
substrat sur la qualité des  
films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

## Introduction

Dans le cas de déposition par spray la cinétique de croissance est obtenue par un processus thermochimique qui résulte d'une réaction pyrolytique, s'effectuant à l'air libre, d'une solution chimique pulvérisée sur une surface chauffée. Les mécanismes réactionnels dépendent du type des précurseurs, la surface du substrat et de l'énergie mise en jeu (température). Dans ce chapitre, nous décrivons en détails l'influence de la variation de la température de substrat sur les caractéristiques structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de cobalt, et qui ont été réalisées par diffractométrie de rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie UV-Vis et quatre pointes, respectivement.

Comme il a été déjà évoqué dans le chapitre I, cinq échantillons ont été préparé dans cette série avec différentes température (250, 300, 350,400 et 450 °C), tout en fixant les autres paramètres (telle que :  $M=0.1\text{mol/l}$ ,  $t= 3\text{ min}$ ). Dans cette série l'apparition de la variété  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est la plus probable, et cela à partir de la réaction chimique suivante [1]:



Les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés à différentes températures de substrat sur un substrat de verre étaient de couleur noir, physiquement stables, uniformes et avaient une bonne adhérence (Figure II.1).



**Figure II.1** : Image de filme mince de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à  $T=400^\circ\text{C}$

### II.1.Vitesse de croissance

La vitesse de croissance ( $G_v$ ) des films minces a été calculée par la formule suivante:

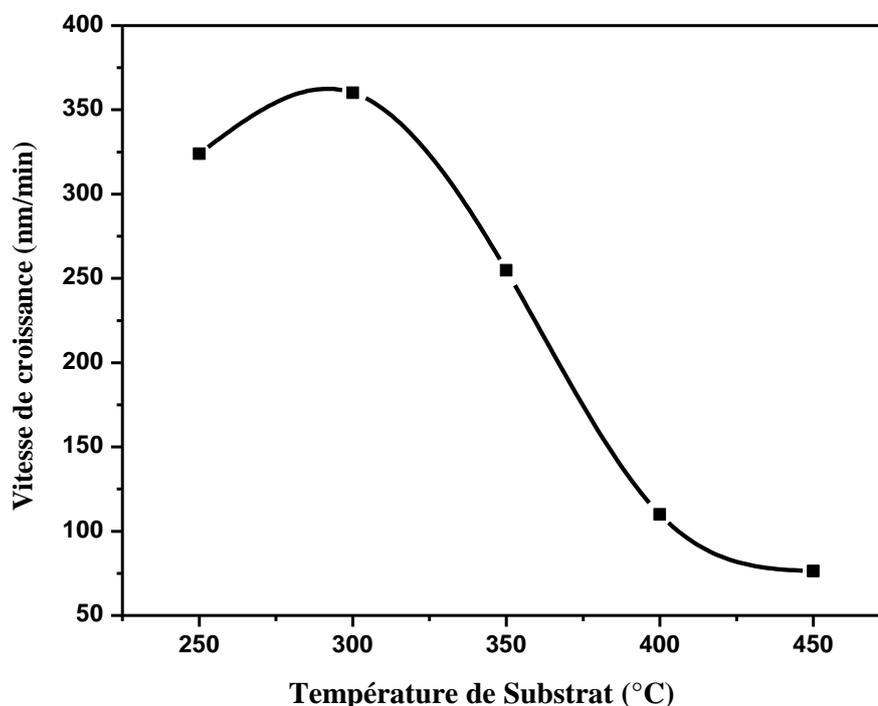
$$G_v = d/t$$

Où  $d$ : épaisseur du film et  $t$ : temps de dépôt.

L'épaisseur ( $d$ ) de film mince de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est estimée par la méthode de différence de masse en utilisant la relation (I.2).

On a trouvé que l'épaisseur des films était de 229 à 1080 nm pour les films déposés à différentes températures, comme indiqué dans le Tableau (II.2).

La variation de la vitesse de croissance avec la température du substrat est illustrée dans la Figure (II.2), il est clair que la vitesse de croissance diminue lorsque la température du substrat augmente. Cela peut être expliqué par une diminution dans la masse transportée vers le substrat chauffée à des températures élevées. Cette diminution de  $G_v$  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 également leur vitesse de ré-évaporation, d'où cette chute de la vitesse de croissance [2].

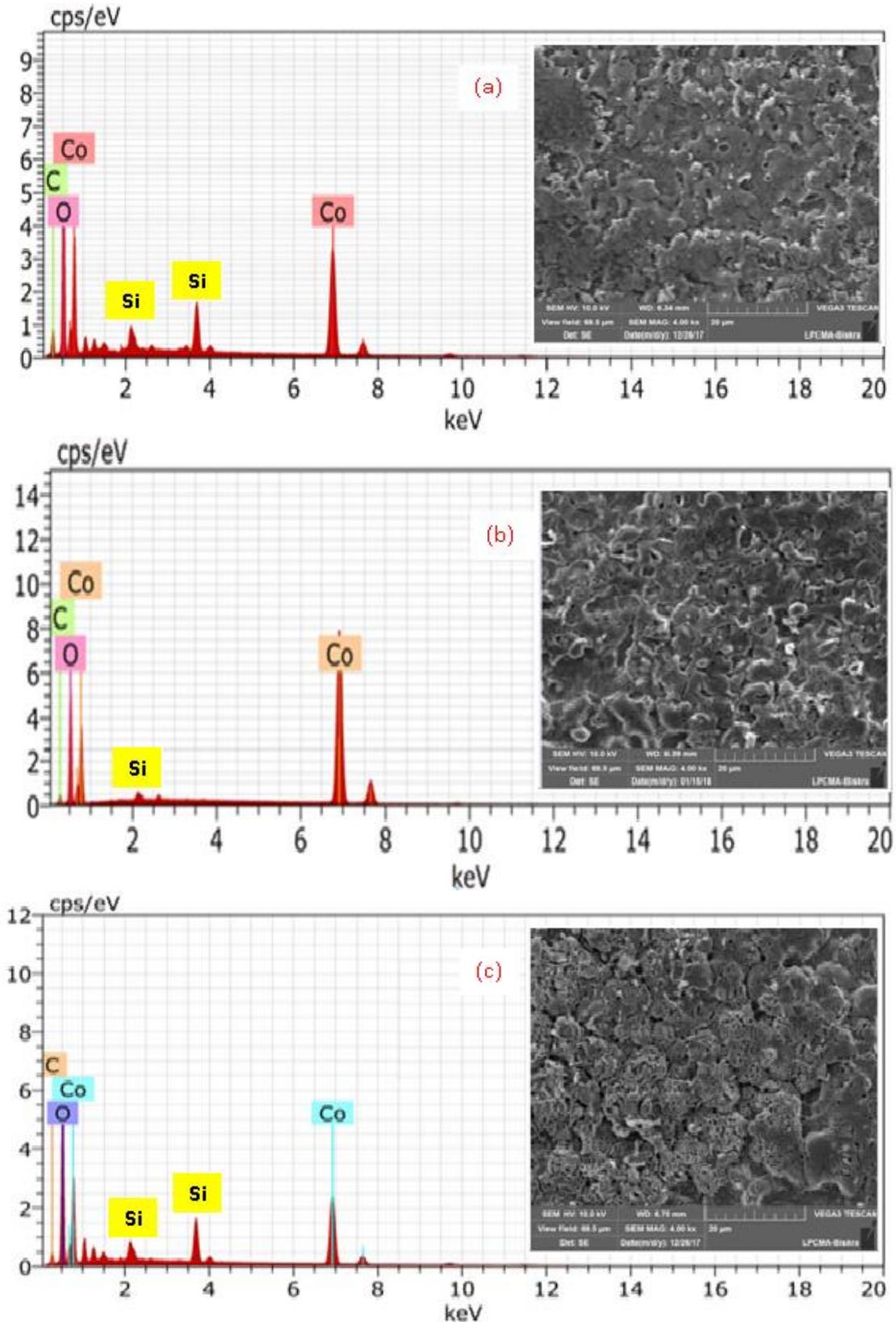


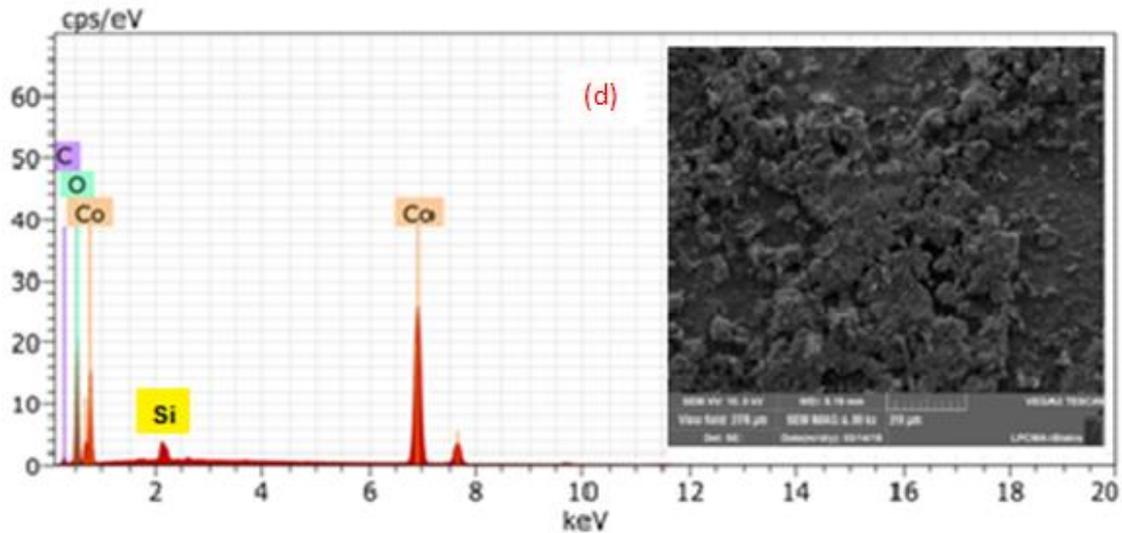
*Figure II.2 : Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température de substrat*

## II.2. Propriétés morphologiques

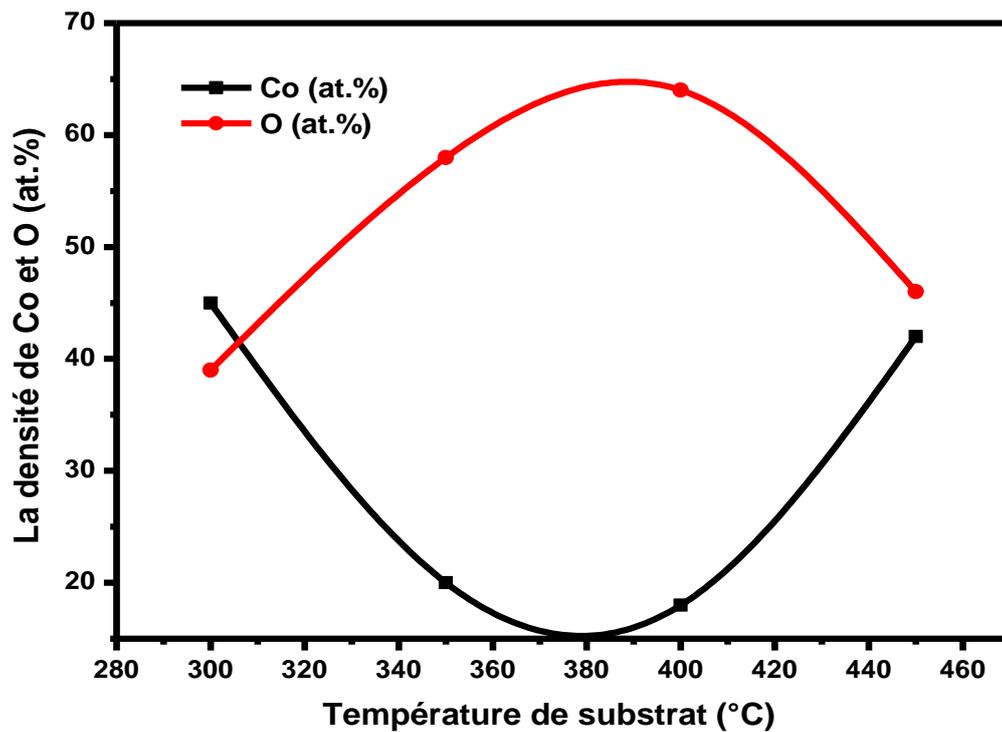
Pour confirmer la composition des films, une analyse EDS a été utilisée. La Figure (II.3) montre un spectre EDS avec une image MEB (À côté) de film mince de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposée à différentes températures de substrat. Comme on peut le voir, les pics associés aux éléments Co et O sont présents. La densité de l'oxygène augmente et la densité du cobalt diminue dans les films minces avec la température du substrat (Fig. II.4), ce qui indique la nature adéquate de l'oxygène des films. La morphologie de la surface des films est presque homogène et bien couverte, sans pores et sans fissures. À partir des images MEB, la croissance excessive des clusters est

clairement visible. Les nano grains initialement cultivés peuvent avoir augmenté leur taille en se déposant plus avant et se rapprocher les uns des autres. Une telle morphologie de surface peut offrir une surface étendue, bénéfique pour les applications de super-condensateur et de détection de gaz [1].





**Figure II.3:** Spectre EDS avec image MEB de films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés à (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C et (d) 450 °C.



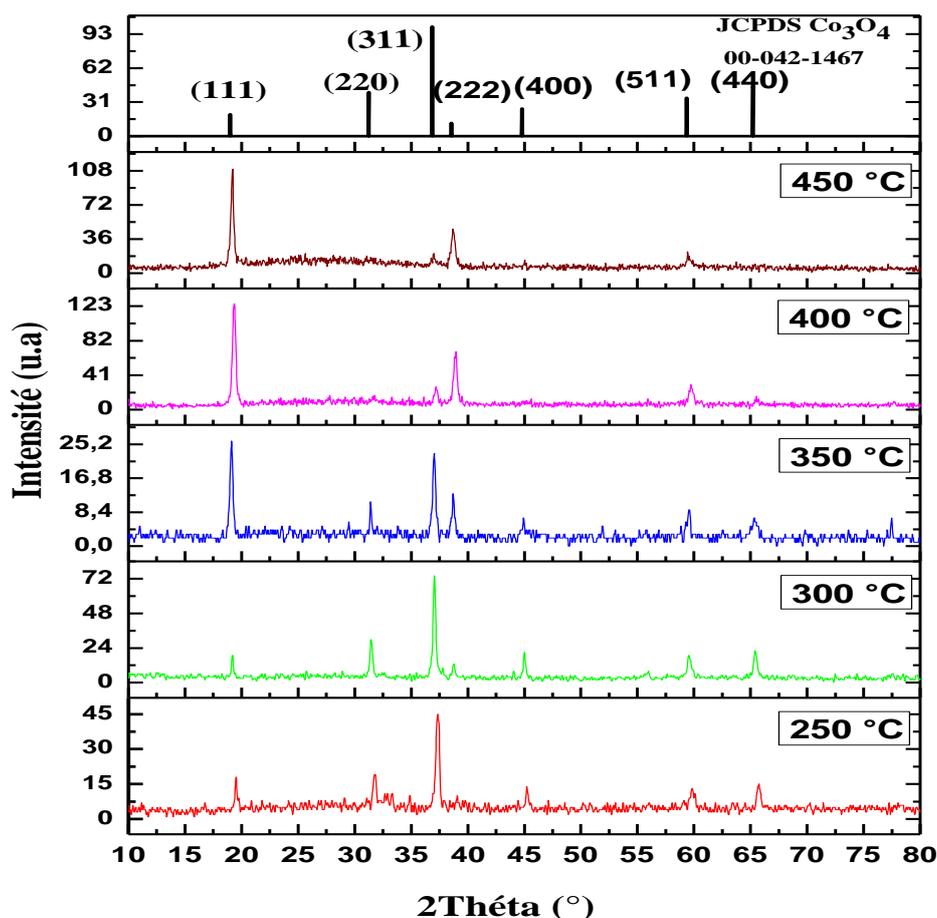
**Figure II.4:** La densité de Co et O dans les films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec la température du substrat

### II.3. Propriétés structurales

Afin d'étudier les propriétés structurales du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec la température du substrat, une analyse DRX a été employée et les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la figure (II.5). Il est clair que tous les films présentent de nombreux pics de diffraction à  $2\theta = 19,15^\circ$ ,  $31,39^\circ$ ,

37,01 °, 38,70 °, 44,97, 59,52 ° et 65,38 ° correspondent respectivement aux plans (111), (220), (311), (222), (400), (511) et (440), indiquant que les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont polycristallins à nature cristallisée dans la structure de spinelle cubique (carte JCPDS N ° 00-042-1467) qui appartient au groupe spatial Fd3m. Aucun autre pic supplémentaire correspondant à d'autres phases de l'oxyde de cobalt tel que  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CoO}$  est apparu; révélant que  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est plus stable.

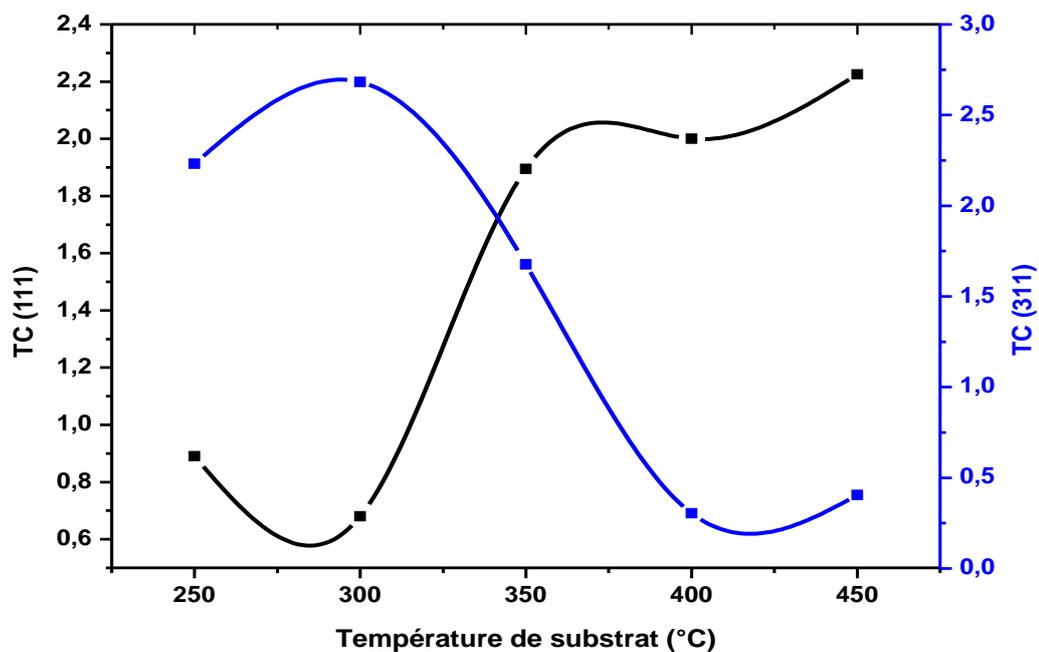
De plus, dans les basses températures du substrat, nous avons trouvé [311] comme orientation préférentielle et [111] comme orientation préférentielle dans des températures de substrat plus élevées (supérieures à 350 ° C), A. Louardi [3], R. Manogowri [4] et M. Manickam [5] ont obtenu le même résultat pour les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  préparés en utilisant la technique de spray pyrolyse. Ce comportement peut être attribué à la densité des atomes dans le plan (311); par conséquent, l'énergie de surface de ce plan était la plus faible. Lorsque la température du substrat augmente, les grains des films minces auront alors une très forte tendance à s'orienter de manière cohérente lors de la préparation de l'échantillon vers le plan (111).



**Figure II.5:** Les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la température du substrat.

L'intensité de réflexion pour chaque pic contient des informations sur la croissance préférentielle ou aléatoire des couches minces polycristallines, qui est étudiée en calculant le coefficient de texture TC (hkl) pour le plan à partir de l'équation (I.4).

Les valeurs de TC calculées sont présentées sur la Fig (II.6), où les variations des coefficients de texture avec les températures de substrat pour chaque pic sont représentées. Un échantillon avec cristallite orientée aléatoirement présente  $\text{TC (hkl)} = 1$ . Plus cette valeur est grande, plus les cristallites sont abondantes et orientées dans la direction (hkl). La figure (II.6) montre que les valeurs TC du pic [311] diminuent continuellement et TC de [111] augmentent avec l'augmentation de la température du substrat. La même variation a été trouvée par M. Manickam [5]. Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation de la densité de l'oxygène et à la diminution de la densité du cobalt dans les couches minces. Ce résultat s'accorde bien avec les données EDS présentées dans les figures (II.3) et (II.4).



**Figure II.6:** Les variations des valeurs de TC des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec les températures du substrat

Les valeurs des paramètres de maille et les distances inter réticulaires «d» pour différentes températures de substrat sont présentées dans le Tableau (II.1). Les valeurs «a» et «d» calculées sont différentes de celles données dans la carte JCPDS n°: 00-042-1467 ( $d_{0(311)} = 2.437$ ;  $d_{0(111)} = 4.667$  et  $a_0 = 8.0837\text{\AA}$ ). Cette variation de la valeur de d et du paramètre de maille entraîne le décalage de la position des pics, ceci est probablement dû à la manifestation des contraintes pendant la croissance de notre film.

D'une manière générale, on peut identifier deux catégories de contraintes internes :

- Les contraintes extrinsèques dues à la différence entre les coefficients de dilatation thermique des couches minces et du substrat (contraintes thermiques).
- Les contraintes intrinsèques spécifiques au matériau.

Les contraintes totales sont donc une superposition des contraintes extrinsèques et intrinsèques [6].

### II.3.1. Taille des cristallites, déformation et dislocation

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des cristallites "D" dans les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Comme il a été noté dans le 1<sup>ère</sup> chapitre, la taille des cristallites a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses, en utilisant la formule de Scherrer (I.5).

**Tableau II.1:** Le paramètre de maille  $a$ , la distance inter réticulaire ( $d_{hkl}$ ), la taille de cristallites, la déformation et la densité de dislocation des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

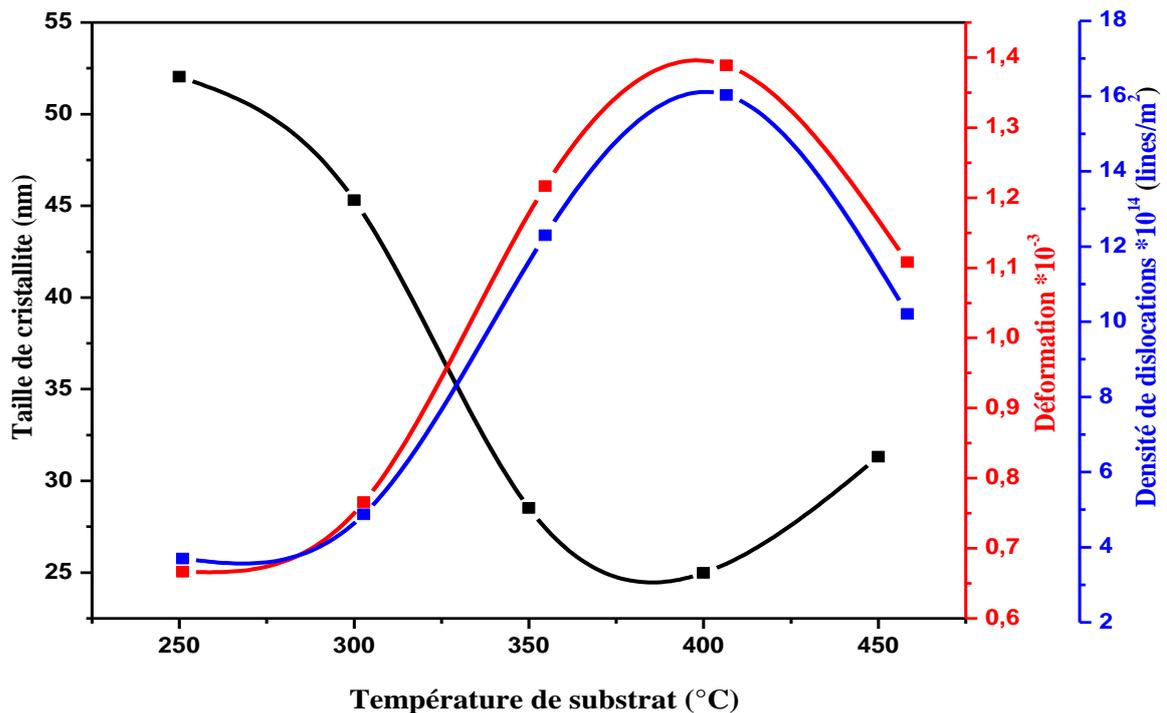
Température de substrat °C	2θ (°)		$d_{hkl}$ (Å)		Paramètre de maille (Å)		Déformation $\times 10^{-3}$		La taille de cristallites (nm)		Densité de dislocations ( $10^{14}$ lignes /m <sup>2</sup> )	
	(311)	(111)	(311)	(111)	(311)	(111)	(311)	(111)	(311)	(111)	(311)	(111)
<b>250</b>	37,33	19,51	2,40	4,55	7,99	7,88	1,59	0,66	21,77	52,03	21,09	3,69
<b>300</b>	37,05	19,19	2,42	4,62	8,04	8,01	0,97	0,76	35,45	45,31	7,95	4,87
<b>350</b>	37,02	19,10	2,42	4,64	8,05	8,04	0,99	1,21	35,05	28,51	8,13	12,29
<b>400</b>	38,90	19,34	2,31	4,59	7,67	7,95	1,46	1,38	23,72	24,97	17,7	16,02
<b>450</b>	38,71	19,18	2,32	4,62	7,71	8,01	1,36	1,10	25,49	31,31	15,3	10,19

Les valeurs calculées de D sont données dans le Tableau (II.1); nous notons que la taille des cristallites pour le pic (111) diminue de 52.03 nm à 24.97 nm avec l'augmentation de la température du substrat de 250 à 400 ° C et augmente ensuite jusqu'à 31.31 nm à 450 ° C. Les valeurs obtenues de la taille des cristallites sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [7,3]. Cela peut être dû à la diminution de la vitesse de croissance et de la taille des gouttelettes dans les pulvérisations électrostatiques [8].

La déformation "misfit" est l'un des facteurs les plus importants qui affectent négativement les propriétés structurales, qui résulte du décalage géométrique aux frontières inters phase entre substrat et film [9]. Les valeurs de déformation ( $\epsilon$ ) du film  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour les plans (311) et (111) sont regroupés dans le Tableau (II.1). Comme on observe la déformation augmente avec l'augmentation de la température de substrat. En général une augmentation de température entraîne une agitation thermique plus élevée des atomes et augmentation de la valeur

des coefficients de diffusion de ces atomes, phénomènes fondamentaux qui provoquent une augmentation de la vitesse de déformation du matériau.

La densité de dislocations ( $\delta$ ) peut être définie comme la longueur des lignes de dislocation par unité de volume de cristal (lignes /  $\text{m}^2$ ). Les valeurs de dislocations sont listées dans le Tableau (II.1). Nous avons rapporté l'évolution de dislocations avec l'augmentation de température de substrat, cette dernière à pour effet d'augmenter la mobilité des dislocations, à cause de l'agitation thermique.



**Figure II.7 :** La variation de la taille des cristallites ( $D$ ), la densité des dislocations ( $\delta$ ) et de la déformation ( $\epsilon$ ) en fonction des températures du substrat.

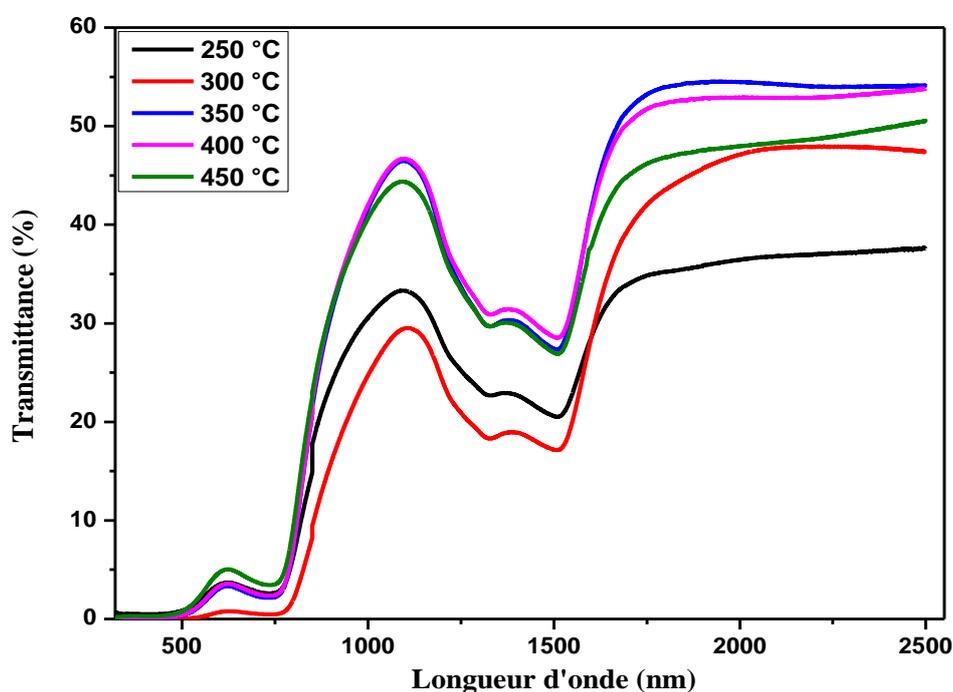
La dépendance de la taille des cristallites, la déformation et de la densité de dislocation des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec la température du substrat est représentée sur la Figure (II.7). Nous observons qu'il existe une concordance dans la variation de la densité de déformation et de dislocation et une relation inverse avec la taille des cristallites. La raison en est la densité de dislocations qui contribue à briser le grain, tandis que les joints de grains sont des zones de discontinuité et contiennent une très forte densité de défauts cristallins et d'impuretés. Si la taille des cristallites diminue, le nombre des joints de grains augmente, de sorte que les défauts augmentent fortement.

## II.4. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous allons étudier par spectrophotométrie UV-VIS-NIR les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de cobalt élaborées à  $M= 0.1\text{mol/l}$ ,  $t= 3\text{ nm}$  et  $T$ : (250, 300, 350, 400 et 450 °C) par spray pneumatique.

### II.4.1. Transmittance

Les spectres de transmittance optique des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés à différentes températures de substrat ont été enregistrés en fonction de la longueur d'onde dans les régions visible et NIR (300-2500 nm) et sont représentés sur la Figure (II.8).

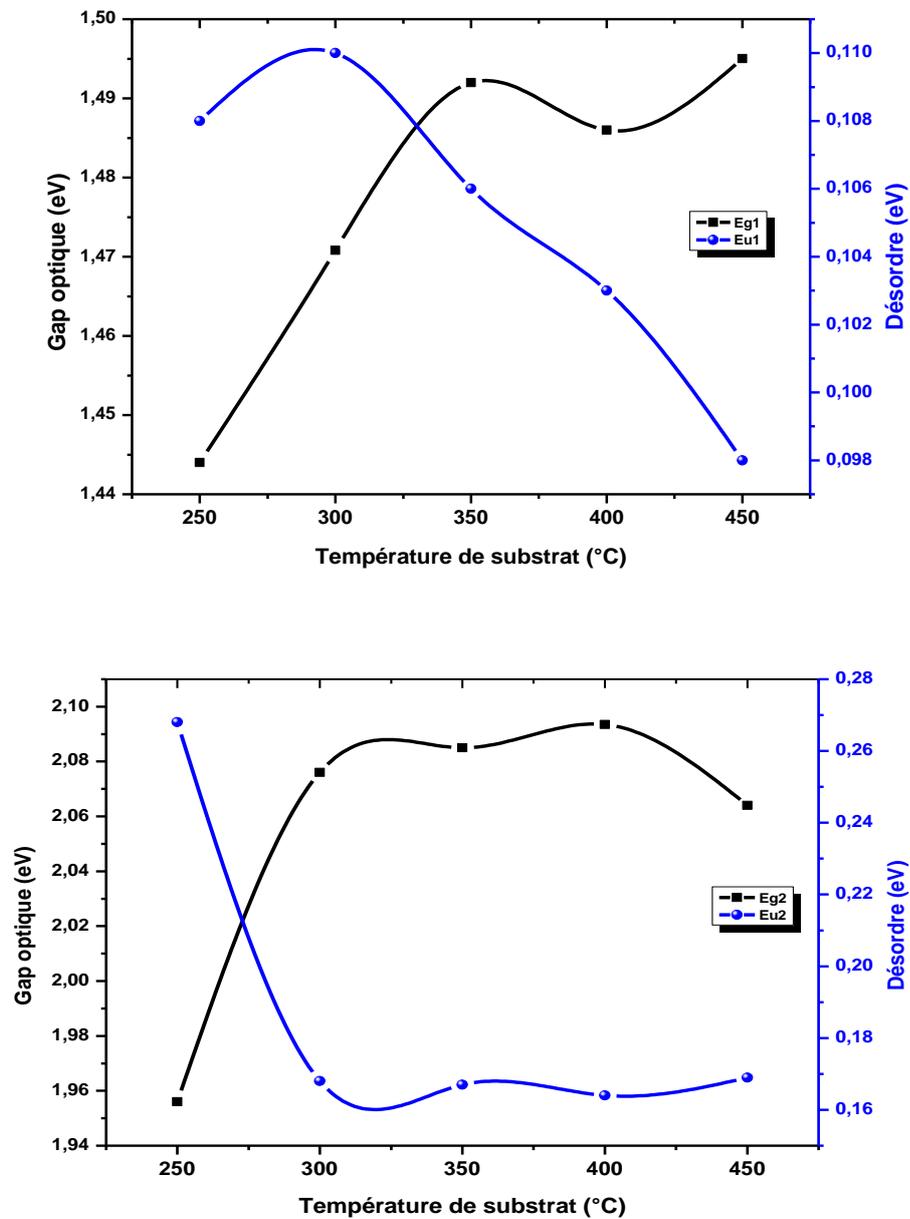


**Figure II.8:** Transmittance optique des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la température du substrat

La transmittance pour tous les films minces s'améliore à mesure que la température du substrat augmente. Les spectres montrent une transmittance élevée dans la région infrarouge et une faible transmittance dans la région visible, il est facilement évident à la couleur noir foncé des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En outre, on peut observer sur cette figure qu'il y a deux fronts d'absorption fondamentaux dans la région visible. Cela indique que les transitions de bande interdite d'absorption dans les couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont directes, ce qui est dû à la possibilité de dégénérescence de la bande de valence [10]. Les bandes d'absorption autour de 500 et 750 nm sont attribuées aux orbitales interatomiques de transfert de charge (anion-cation)  $\text{O}^{2-}$  ( $2p^6$ ) aux orbitales  $\text{Co}^{3+}$  ( $3d^6$ ) et aux orbitales  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) respectivement [4,11].

### II.4.2. Gap optique et désordre

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques  $E_g$  et le désordre  $E_u$  dans les films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  suivant les méthodes détaillées dans le chapitre précédent. Les calculs du coefficient d'absorption ont été faits dans la zone d'absorption ( $0.35 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 0.75 \mu\text{m}$ ). En utilisant la valeur de  $\alpha(\lambda)$  calculée dans cette zone, la valeur du gap optique  $E_g$  correspond aux transitions directes à été déduite a partir de la courbe de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .



*Figure II.9: Variation du gap optique et du désordre en fonction des différentes températures de substrat.*

**Tableau II.2:** Valeurs des paramètres optiques et électriques des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposées.

Température de substrat (°C)	L'épaisseur (nm)	$G_v$ (nm/min)	$E_{g1}$ (eV)	$E_{g2}$ (eV)	$E_{u1}$ (eV)	$E_{u2}$ (eV)	$R_{sh}(\Omega)$	$\sigma (\Omega.cm)^{-1}$
250	971,77	323,92	1.444	1.969	0.108	0.268	$154.08 \times 10^5$	$6.68 \times 10^{-4}$
300	1080,50	360,16	1.471	2.076	0.110	0.168	$280.80 \times 10^3$	$3.29 \times 10^{-2}$
350	764,20	254,73	1.492	2.085	0.106	0.167	$263.64 \times 10^3$	$1.49 \times 10^{-1}$
400	330,06	110,02	1.486	2.093	0.103	0.164	$873.11 \times 10^2$	1.62
450	229,14	76,38	1.495	2.089	0.098	0.169	$186.63 \times 10^2$	$1.66 \times 10^{-1}$

La Figure (II.9) montre la variation de la bande interdite optique et l'énergie d'Urbach avec la température du substrat. Comme nous l'avons vu dans le Tableau (II.2), les valeurs de  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  passent respectivement de 1,444 à 1,495 eV et de 1,969 à 2,093 eV, et ces valeurs sont en bon accord avec la littérature [7,11, 12]. L'énergie des bandes interdites augmente tandis que la température du substrat augmente. Lorsque les atomes d'oxygène sont augmentés (Fig.II.4), les trous remplissent les états dans la bande de valence, Ce qui conduit au décalage du niveau de Fermi vers les basses énergies. La bande interdite mesurée à partir de l'absorption inter-bande passe à une énergie plus élevée (bleu shift) [13].

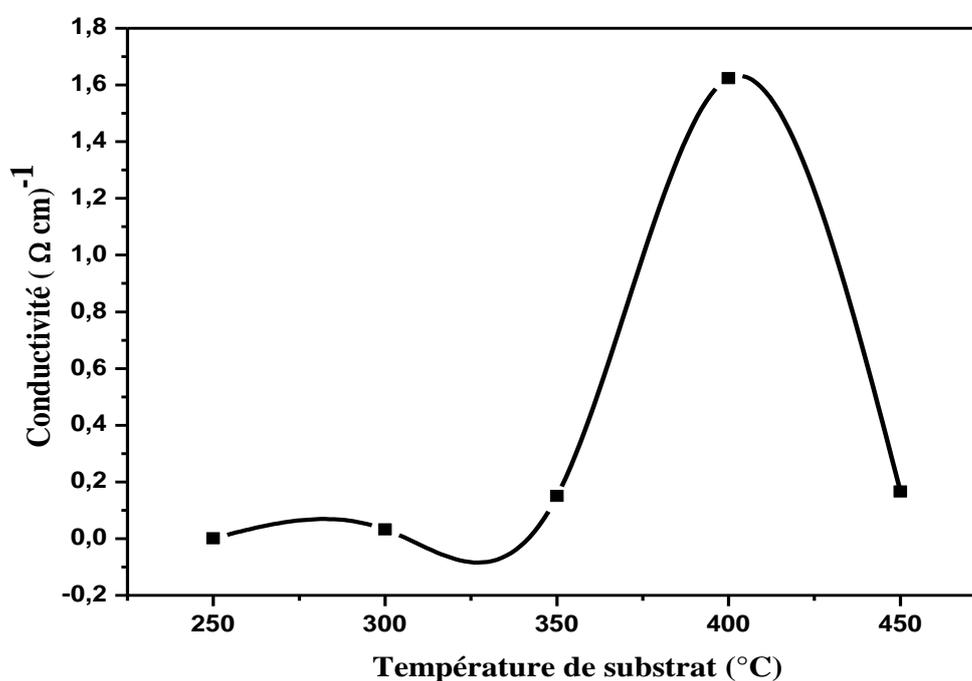
Comme le montre la Figure (II.9), les valeurs d'énergie d'Urbach changent inversement avec la bande interdite optique. Ces résultats appuient notre interprétation de l'augmentation de la bande interdite avec la température du substrat telle que mentionnée précédemment, car la diminution de  $E_u$  avec la température indique la plus faible densité d'états localisés, cela signifie également que lorsque la température du substrat augmente, l'influence des queues de bandes sur l'énergie de la bande interdite devient plus faible [14].

## II.5. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposées à différentes températures ont été caractérisées par la technique de quartes pointes (voir le chapitre précédent) sont illustrées à la Figure (II.10).

Les valeurs de conductivité électrique ( $\sigma$ ) et de la résistance surfacique ( $R_{sh}$ ) des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont présentées dans le Tableau (II.2). Sur la Figure (II.10), nous avons présenté la variation de la conductivité électrique en fonction de la température du substrat. Il est à noter que  $\sigma$  augmente avec l'augmentation de la température du substrat [de  $6,68.10^{-4}$  à  $1,62 (\Omega.cm)^{-1}$ ] jusqu'à 400 ° C où elle diminue. Un comportement similaire de la conductivité

électrique a été rapporté par Gencyilmaz et al. et Patil et al. [12,15]. Une conductivité électrique à la température ambiante de l'oxyde de cobalt était de l'ordre de  $10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , ce qui est suffisamment élevé pour constituer un bon matériau d'électrode de super condensateur. Cela est dû au fait que le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  stœchiométrique est un isolant et que ses propriétés électriques dépendent de la quantité d'oxygène adsorbé à la surface. Dans des conditions ambiantes, les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  adsorbent l'oxygène de l'air (Fig.II.4) et créent des états de surface, ces états de surface permettent à l'électron d'être excité à partir de la bande de valence et, par conséquent, plus de trous sont induits (en plus des trous induits par la non-stoechiométrie du réseau d'oxygène) dans les cristallites de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de type p. D'autre part, la réduction de la taille des cristallites donne lieu à l'apparition de niveaux d'énergie discrets. Ces niveaux se manifestent par des défauts électroniques, qui se comportent probablement comme des donneurs induisant une augmentation de la conductivité. Tandis que, nous attribuons la diminution de la conductivité électrique dans la gamme de la température (400 - 450°C) à la diminution de la densité d'oxygène adsorbé à la surface de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ces résultats est compatible avec les données d'EDS montrées aux Fig.3 et Fig .4.



*Figure II.10 : Evolution de la conductivité électrique des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la température de substrat*

## Conclusion

Une bonne qualité de couches minces d'oxyde de cobalt a été préparée avec succès sur des substrats en verre par la technique de spray pneumatique dans l'intervalle de température comprise entre 250 et 450 ° C. Les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques de ces films ont été étudiées en détail. Les études morphologiques ont révélé que la morphologie de la surface des films était presque homogène et bien couverte sans trous ni fissures. La caractérisation par diffraction des rayons X indique que les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont de nature polycristalline cristallisée dans la structure de spinelle cubique et nous avons constaté que l'orientation préférée change progressivement de (311) à (111) lorsque la température du substrat augmente. La transmittance de nos films minces préparés s'améliore à mesure que la température du substrat augmente. Les études optiques montrent des bandes interdites directes  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  variant entre 1,444 et 1,495 eV et entre 1,969 et 2,093eV respectivement de la transition électronique  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ . La conductivité électrique augmente de  $6,684 \cdot 10^{-4}$  à  $1,623 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  pour les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Enfin, le présent travail indique clairement que la température du substrat est un paramètre important et affecte de manière significative les propriétés physiques des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ces propriétés démontrent que les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , qui sont déposés en particulier à 350- 400 ° C, constituent un matériau prometteur en tant que couche absorbante dans les applications photovoltaïques et de détection de gaz.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, *Applied Surface Science* (2006) 252: 7487–7492.
- [2] Rahmane 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] R. Manogowri, R. Mary Mathelane, S. Valanarasu, I. Kulandaisamy, A. Benazir Fathima, A. Kathalingam, *J Mater Sci: Mater Electron* (2016) Vol. 27, 4, 3860–3866.
- [5] M. Manickam, V. Ponnuswamy, C. Sankar, R. Mariappan, R. Suresh, *Silicon* (2016) Vol. 8, 3: 351–360.
- [6] Taabouche Adel , *Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique* ,Thèse de Doctorat ,Université Frères Mentouri Constantine,2015.
- [7] A.N.C. AGBOGU, A.B.C EKWEALOR, F.I. EZEMA, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* (2014) Vol. 9, No. 3: 1289 – 1296.
- [8] Allag Abdelkrim, Saâd Rahmane, Kouidri Nabila, Attouche Hafida, Ouahab Abdelouahab, *J Mater Sci: Mater Electron* (2017) 28:4772–4779.
- [9] M. Bedir, M. Oztas , O.F. Bakkaoglu, R. Ormanel, *Eur. Phys. J.B* 5 (4) (2005)465-471.
- [10] Pankove Jacques I. *Optical Processes in Semiconductors*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall; 1971.
- [11] Abdelhak Lakehal, Benrabah Bedhiaf, Amar Bouaza, Hadj Benhebal, Abdelkader Ammaric, Cherifa Dalache , *Materials Research* (2018), vol.21, n.3, e20170545.
- [12] O. Gencyilmaz, T. Taskopru, F. Atay, I. Akyuz, *Appl. Phys. A* (2015) Vol. 121, 1: 245–254.
- [13] Kouidri Nabila, Saâd Rahmane and Allag Abdelkrim, *J Mater Sci: Mater Electron* (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0384-3>.
- [14] Shadia Jamil Ikhmayies, Riyad N. Ahmad-Bitar, *J. Mater. Res. Technol.* (2013) 2 (3):221–227.
- [15] P.S. Patil, L.D. Kadam, C.D. Lokhande, *Thin Solid Films* (1996) 272: 29–32.

# Chapitre N° III.

## L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de $\text{Co}_3\text{O}_4$

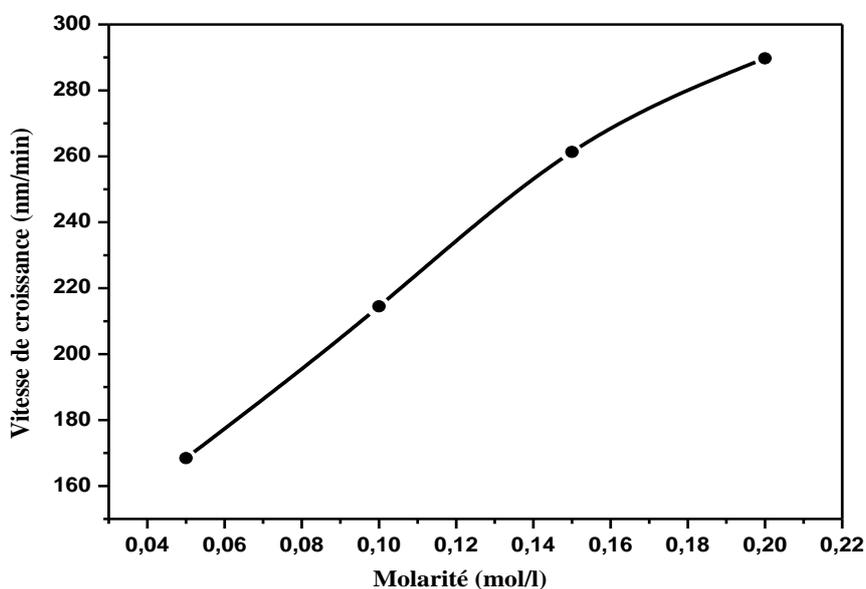
## Introduction

Dans ce chapitre nous présentons et discutons les résultats obtenus de l'influence de la molarité sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques de couches minces d'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) préparés par la technique de spray pneumatique.

Les conditions opératoires utilisées sont présentés dans le chapitre I. La concentration de précurseur ( $\text{CoCl}_2$ ) varie entre 0.05 et 0.2 mol/l avec un pas de 0.05 mol/l pour tous les dépôts. La température du substrat est fixée à 400 °C pendant 3 min de temps du dépôt. Les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés à différentes molarités sur un substrat de verre étaient de couleur noir, physiquement stables, uniformes et avaient une bonne adhérence.

### III.1. Vitesse de croissance

Dans cette partie nous allons présenter la variation de la vitesse de croissance des films en fonction de la molarité de la solution. La vitesse de croissance a été estimée en divisant l'épaisseur par le temps de dépôt. Cette variation est présentée sur la Figure III.1. L'épaisseur ( $d$ ) des films mince déposés est estimée par la méthode de la différence de masse en utilisant la relation (I.2)



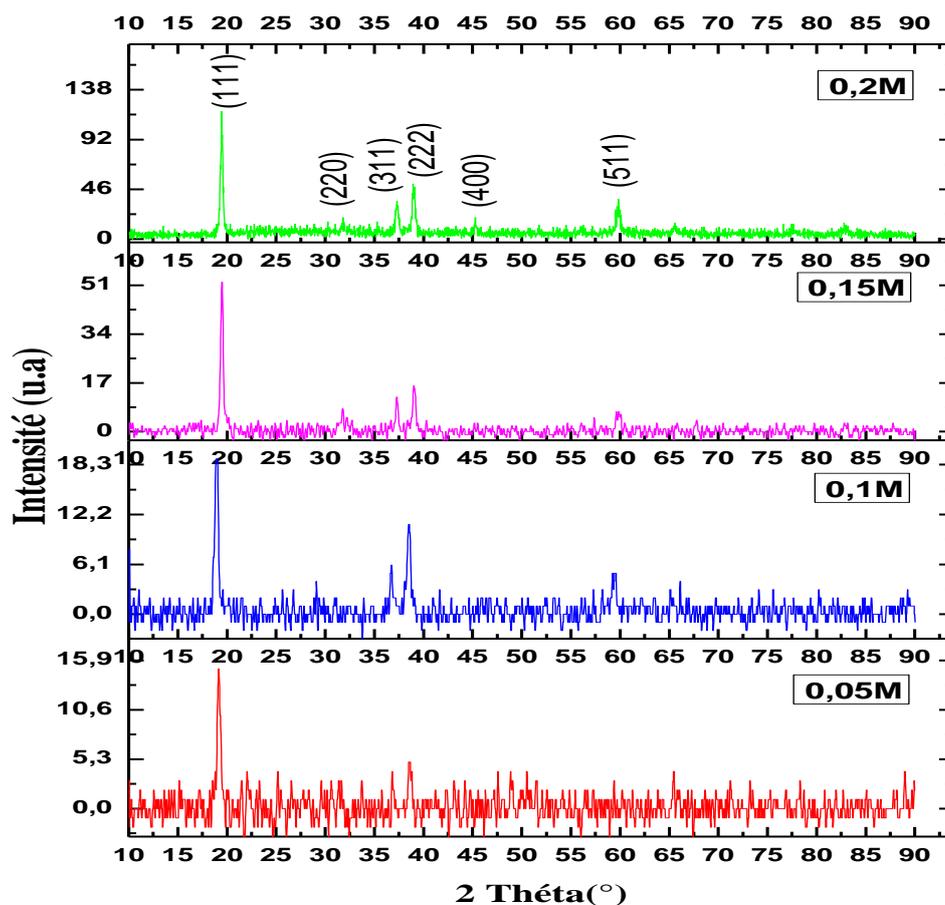
*Figure III.1: Variation de la vitesse de croissance en fonction de la molarité*

Les valeurs d'épaisseur sont indiquées dans le Tableau III.1. Comme on peut le constater, l'épaisseur du film augmente de 505 à 869 nm lorsque la concentration de solution augmente de 0,05 à 0,2 mol/l. Cela est dû à l'augmentation de la quantité de matériau qui contribue à la

formation du film [1]. La Figure III.1 montre que la vitesse de croissance a une tendance de variation similaire avec l'augmentation de la molarité. On observe que la vitesse de croissance augmente avec l'augmentation de la concentration du précurseur. L'augmentation continue de la vitesse de croissance avec la concentration de précurseur indique que la vitesse de croissance peut être régie par l'espèce contenant du Co. Dans la technique de Spray pyrolyse, il est difficile de contrôler l'incorporation d' $\text{O}^{2-}$  dans le film au cours du processus de croissance, car la croissance du film est réalisée dans des conditions atmosphériques; la stœchiométrie n'est donc contrôlée que par les espèces de Co.

### III.2. Propriétés structurales

La forme et le type de la structure de réseau des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ont été réalisés par la technique de diffraction des rayons X. Les spectres de DRX de nos couches en fonction de la molarité (0.05, 0.1, 0.15 et 0.2 mol / l) sont représentés dans la Figure III.2.



*Figure III.2: Les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec différentes molarités.*

Il est clair que tous les films montrent de nombreux pics de diffraction à  $2\theta = 19.46^\circ$ ,  $31.68^\circ$ ,  $37.27^\circ$ ,  $38.77^\circ$  et  $59.52^\circ$  correspondent respectivement aux plans (111), (220), (311), (222) et (511), indiquant que les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont polycristallins à nature cristallisée dans la structure de spinelle cubique (carte JCPDS N° 00-042-1467) qui appartient au groupe spatial  $Fd3m$ . Le film déposé à une concentration de solution de 0.2 mol/l présente un pic supplémentaire à  $44.97^\circ$ , indiquant une réflexion du plan (400). Aucune autre phase cristalline telle que  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ , etc. est apparue, ce qui suggère que la seule phase formée est l'oxyde de cobalt à une structure spinelle et que la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  formée est stable car aucun autre pic d'impureté n'est apparu. Notant l'intensité du pic, la cristallinité de l'échantillon dépend de l'épaisseur des films affectés par la concentration de la solution. Comme l'épaisseur de film déposé à la concentration 0,2 mol/l est supérieure à celle des concentrations inférieures, plus des plans de réseau sont apparus dans le spectre de diffraction des rayons X incidents. Lorsque l'épaisseur des films augmente, l'intensité des pics de rayons X augmente aussi. De plus, à partir de la Figure III.2 nous avons observé aussi que l'intensité des pics augmente progressivement avec la molarité; cette augmentation est due au fait que le niveau de cristallisation a augmenté en raison de la plus grande quantité d'espèces de Co présents dans la solution. L'ensemble des graphes présentent la même orientation préférentielle [111], ce qui correspond à la densité des atomes dans le plan (111); par conséquent, l'énergie de surface de ce plan était la plus faible [2]. Où les atomes de films qui se sont déposés plus tard s'arrangeront dans la direction de la plus faible énergie pour libérer son excès d'énergie et d'atteindre l'état stable. La séquence d'atomes se rangeant dans cette direction [111] prendra la distinction et la clarté [3]. L'intensité du pic [111] est augmentée avec l'augmentation de la concentration de la solution; il devient intense lorsque la concentration de la solution est égale à 0,2 mol/l en raison de l'augmentation d'épaisseur des films (voir Tableau III.1) à des concentrations plus élevées de chlorure de cobalt. S. Rahmane [4], A. Kamalianfar [5] et N. Joshi Bhavana [6] ont obtenu une variation similaire pour les films de ZnO préparés respectivement par la pulvérisation au magnétron, laser pulsé et le spray électrostatique, indiquant ainsi que la cristallinité des films a été améliorée.

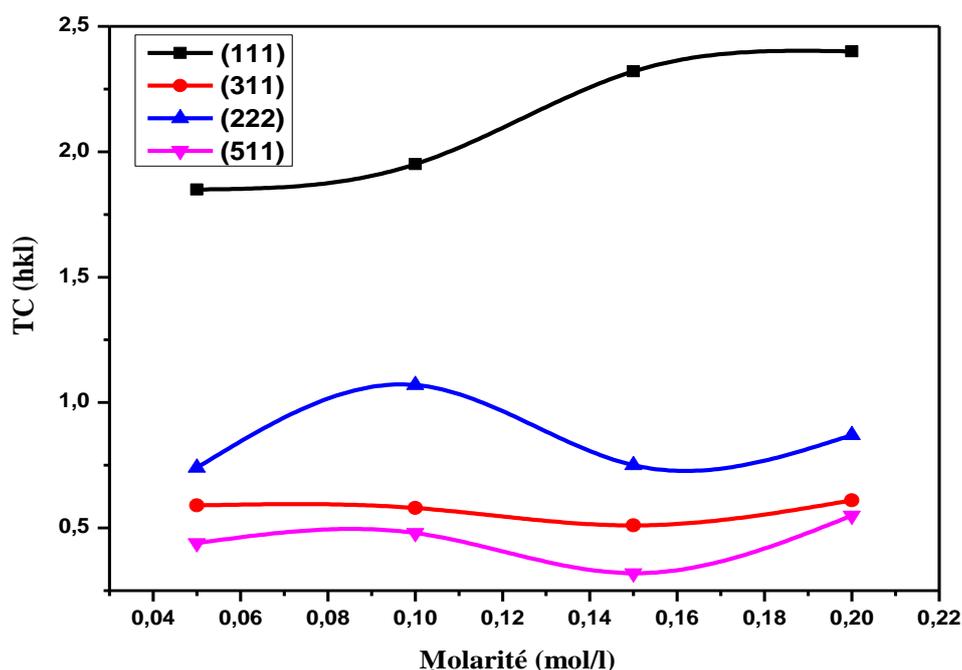
**Tableau III.1:** L'épaisseur, le paramètre de maille  $a$ , la distance inter réticulaire ( $d_{hkl}$ ), nombre de cristallites et l'intensité  $I_{(111)}$  des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Molarité (mol/l)	Epaisseur (nm)	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{hkl}$ ( $\text{Å}^\circ$ )	paramètre de maille ( $\text{Å}^\circ$ )	Nombre de cristallites ( $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ )	$I_{(111)}$ (a.u)
0.05	505,29	19.178	4,630	8,019	6,57	13.896
0.1	643,47	18.939	4,686	8,116	8,62	19.046
0.15	784,05	19.485	4,556	7,891	4,71	49.733
0.2	869,22	19.460	4,561	7,900	3,76	91.661

De plus, on remarque dans le Tableau III.1 qu'il existe une variation du paramètre de maille 'a' et une petite différence à la position de pic de diffraction [111] (variation de la valeur de l'angle de diffraction  $2\theta$ ) qui est probablement causée par la manifestation des contraintes pendant la croissance des films. De plus les valeurs de la constante de maille (a) et la distance inter réticulaire ( $d_{hkl}$ ) sont proches à celle de la carte JCPDS n°: 00-042-1467 ( $d_{0(111)} = 4.667$  et  $a_0 = 8.0837 \text{ \AA}$ ).

### III.2.1. Coefficient de texture

Pour mieux comprendre les orientations sous les quelles se fait la croissance est favorisée on fait appel aux taux de textures  $\text{TC}(hkl)$ . Tous les valeurs de coefficient de texturisation  $\text{TC}(hkl)$  des couches minces en fonction d'augmentation de concentration de solution sont présentées dans la Figure III.3, les coefficients de texturisation  $\text{TC}(hkl)$  ont été calculés à partir des données de rayons X selon la formule bien connue (I.4). On voit que les valeurs de  $\text{TC}(hkl)$  sont différent à l'unité ce qui confirme la nature de polycristallinité des couches minces  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



**Figure III.3:** Les variations des valeurs de TC des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec différentes molarités

La Figure III.3 montre la dominance du plan (111) de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour tous les films déposés à différentes molarités. Toutes les valeurs du coefficient de texture du plan (111) étaient supérieures à 1, ce qui indique l'abondance des cristallites dans cette direction. Nous remarquons

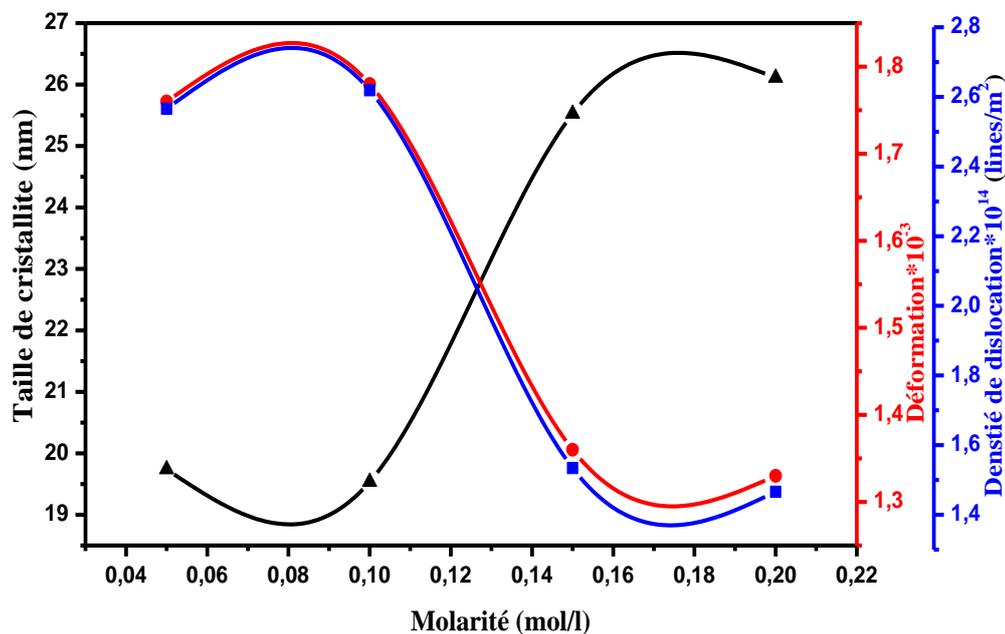
une variation opposée des coefficients de texture d'orientation ( [311], [222], [511] ) et [111]. Il y avait un transfert périodique des cristallites en fonction de la molarité entre les quatre orientations. On a constaté que les valeurs de coefficient de texture pour l'orientation [111] augmentent de 1,85 à 2,4 ; Cela peut être dû à la raison pour laquelle la concentration de solution est augmentée, la densité de l'oxygène et de cobalt augmente aussi. Ce résultat s'accorde bien avec les données EDS présentées dans la Figure III.6. On observe que l'augmentation de la concentration en chlorure de cobalt fait l'orientation [111] comme une orientation préférentielle des films mince de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### III.2.2. Taille des cristallites, déformation et dislocation

Pour déterminer la taille des cristallites, la déformation et la dislocation de nos échantillons. On exploite les spectres de diffractions des rayons X (comme on a vu dans le chapitre I). Dans la Figure III.4 nous avons rapporté la variation de la taille des cristallites, la déformation et la densité de dislocation pour le pic [111] en fonction de la molarité.

La variation de la taille des cristallites de nos films élaborés est de 19.53 jusqu'à 26.11 nm. A travers la Figure III.4, il est clair que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la molarité, cette augmentation est interprétée par l'augmentation du nombre d'ions de métal qui atteignant le substrat, une condensation plus élevée des atomes de Co et une nucléation plus rapide des cristallites conduit à la formation des cristallites plus grandes. Ceci est confirmé par l'augmentation de la vitesse de croissance (Fig. III.1). En outre, la Figure III.4 montre que la densité de dislocations et de la déformation diminuent avec l'augmentation de la concentration de solution et varient inversement avec la taille des cristallites. Cette diminution de la densité de dislocation et de la déformation indique une diminution des imperfections du réseau dans les joints de grains. A partir de ces résultats, il a été confirmé que l'augmentation de la taille des cristallites, qui appartiennent à une meilleure qualité cristalline des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , est liée à la diminution de la densité de déformation et de dislocation. Les valeurs obtenues de la taille des cristallites, de la déformation et de la densité de dislocations sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [7, 8].

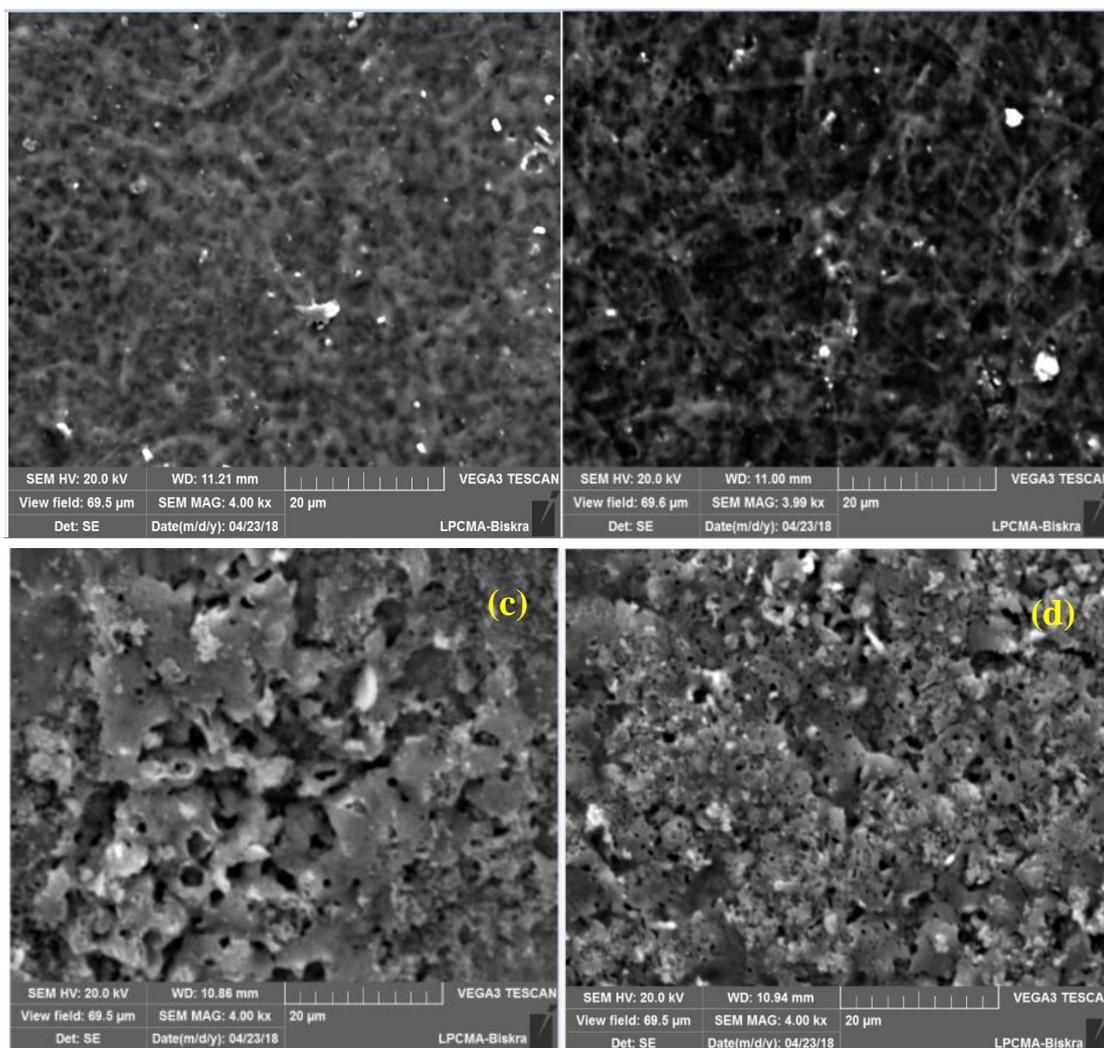
Le nombre de cristallites (N) a été calculé à partir de la relation (I.13). Les valeurs de nombre de cristallites par unité de films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont présentées dans le Tableau III.1. Ces valeurs de N révélant une diminution avec l'augmentation de la concentration de la solution. La raison de cette diminution est l'augmentation de la nucléation et de la vitesse de croissance à la surface du substrat lorsque la concentration de la solution est augmentée [9].



**Figure III.4:** La variation de la taille des cristallites ( $D$ ), la densité des dislocations ( $\delta$ ) et de la déformation ( $\epsilon$ ) en fonction de la molarité.

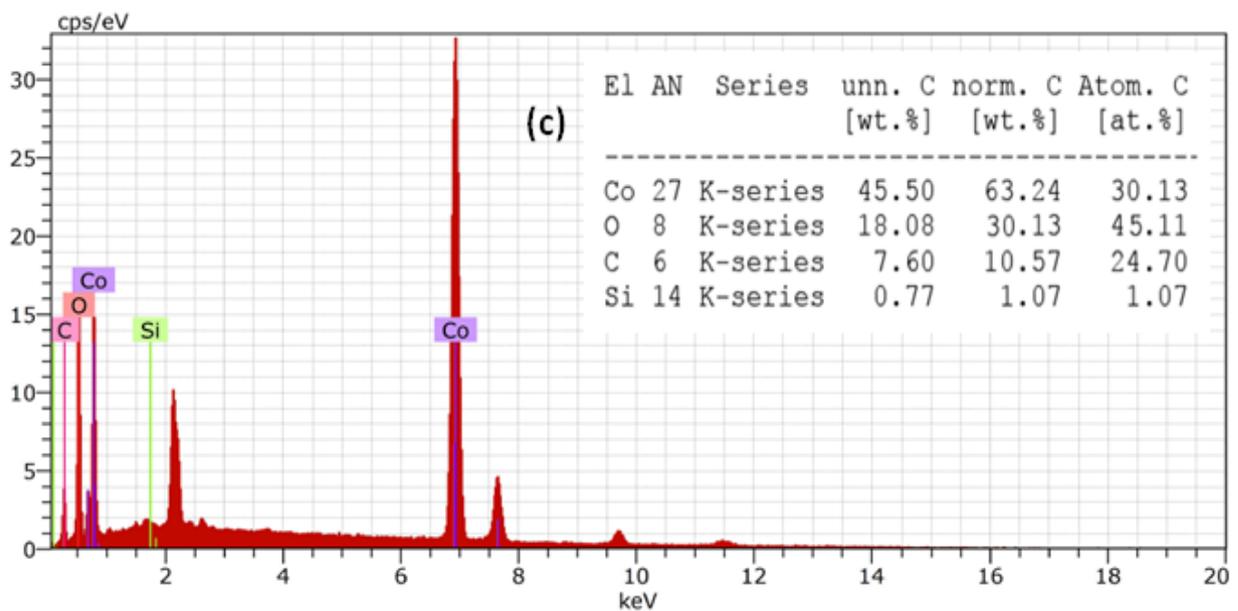
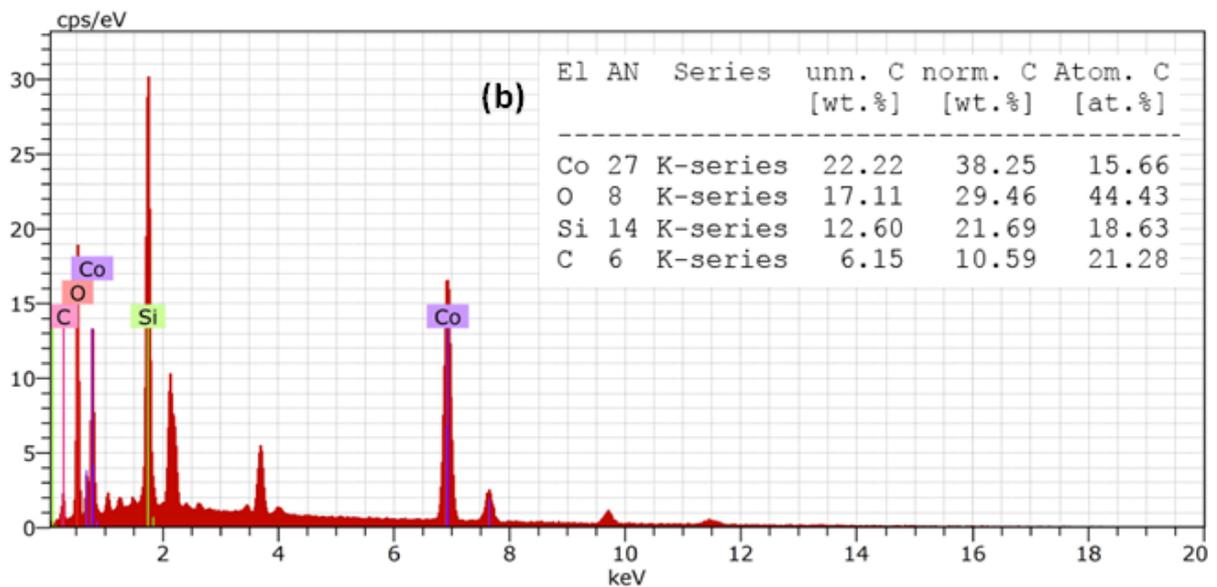
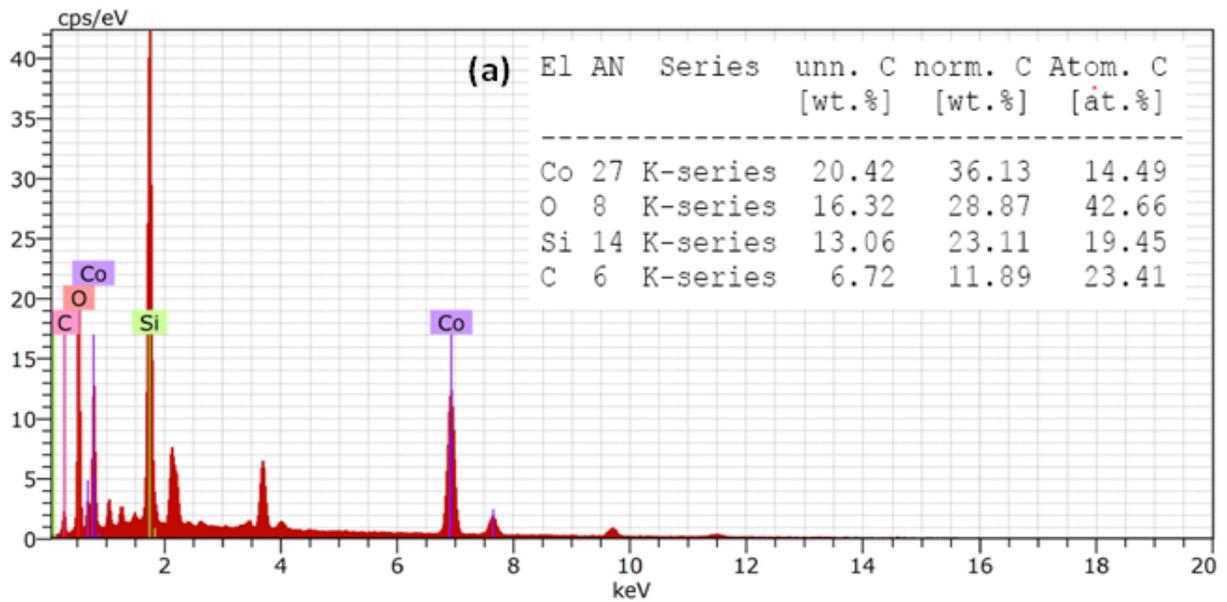
### III.3. Propriétés morphologiques

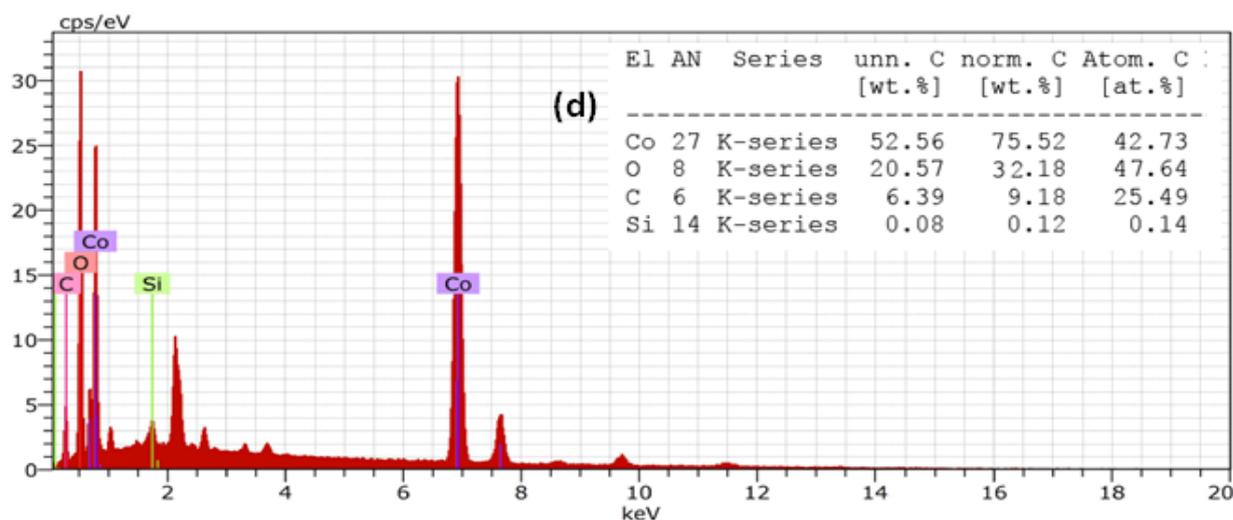
La morphologie de surface des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés par spray pneumatique a été étudiée par microscope électronique à balayage. La Figure III.5 montre les images de surface au MEB des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés à différentes molarités. La nature polycristalline et poreuse est révélée par les images microscopiques. Ces derniers illustrent clairement la formation des grains inférieurs au micromètre répartis de manière plus ou moins uniforme sur la surface. Bien que les films soient bien homogènes et aucune fissure n'a pu être détectée, certains pores indiquant la porosité sont présents. Au fur et à mesure que la concentration augmente, la quantité de soluté augmente dans le sol et, par conséquent, l'interaction électrostatique entre les particules de soluté devient plus importante, ce qui augmente la probabilité que davantage de soluté soit rassemblé pour former un grain, la surface du film devient également plus rugueuse. Une agglomération de petites cristallites semble également être présente dans certaines régions de la surface du film, en particulier à haute valeur de la concentration de solution (c) et (d). La morphologie de surface de cette structure augmente la surface adaptée aux applications de supercondensateur et de détection de gaz [10].



**Figure III.5:** Images MEB des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés à différentes molarités: (a) 0,05, (b) 0,1, (c) 0,15 et (d) 0,2 mol/l.

L'analyse de composition des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  réalisée par analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est illustrée à la Figure III.6. Les spectres EDS ont confirmés la présence d'éléments Co et O dans les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  préparés par différentes concentrations de solution. Des pics correspondant à C et Si du substrat sont également observés. La présence de pic de silicium (Si) peut provenir du substrat de verre, mais la présence de carbone peut être due à la contamination. L'augmentation de la densité d'oxygène pourrait être attribuée à l'oxygène chimisorbé de l'air atmosphérique, ce qui est assez courant dans la technique de spray pyrolyse [8]. La densité de Co augmente tandis que la densité de Si diminue avec l'augmentation de la concentration de solution, car lorsque la concentration de la solution augmente, le pourcentage atomique de Co augmente, l'épaisseur du film augmente aussi.





**Figure III.6 :** Spectres EDS de films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés sous différentes molarités: (a) 0,05, (b) 0,1, (c) 0,15 et (d) 0,2 mol/l.

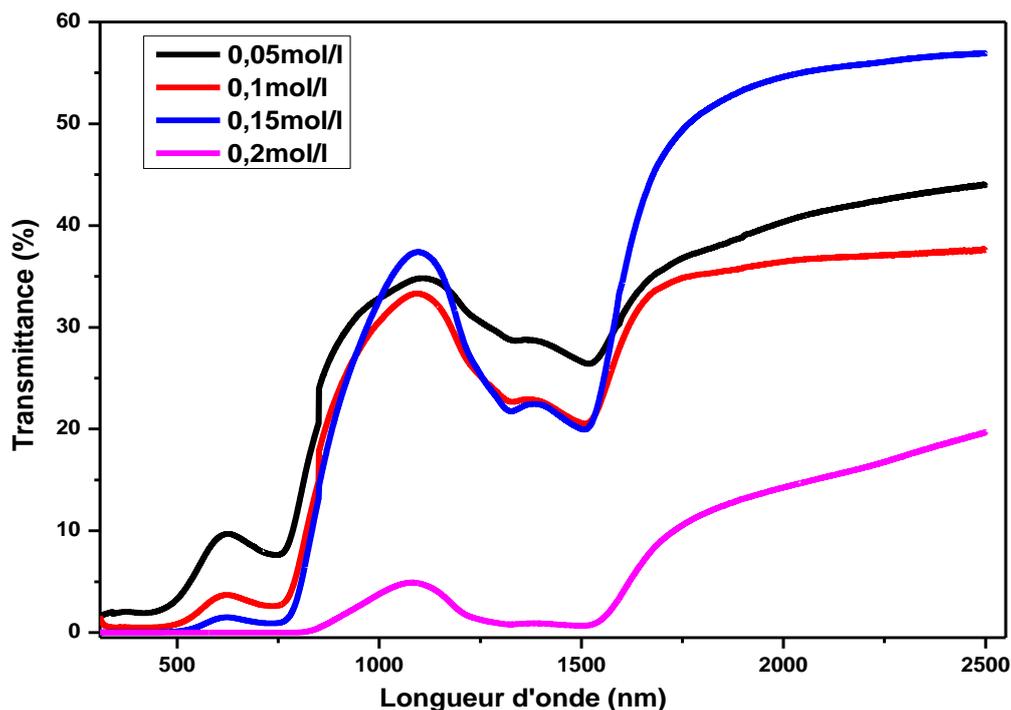
### III.4. Propriétés optiques

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications. Les caractérisations ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible-NIR. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre I, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique, le désordre et le coefficient d'absorption.

#### III.4.1. Transmittance

Les spectres de transmittance optique des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ont été déterminés à la température ambiante dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 2500 nm. Les spectres ont été enregistrés en prenant un verre similaire en tant que référence sur laquelle le dépôt de film a été réalisé, et par conséquent, les spectres de transmittance obtenus proviennent uniquement des films.

La Figure III.7 montre que la transmittance diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution. La réduction de la transmittance à des concentrations de solution élevées est due à l'augmentation de l'épaisseur des films, car la densité des atomes conduit à un phénomène de diffusion optique dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [8]. La transmittance augmente jusqu'à la longueur d'onde de 624 nm, puis diminue jusqu'à 737 nm et puis augmente encore à partir de 1100 nm, illustrant deux régions de transitions optiques. Les bandes d'absorption sont affectées au transfert de charge de  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{+3}$  à la région des basses énergies et de  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{+2}$  à la région des hautes énergies [11].  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est connu pour montrer une forte absorption optique dans les régions visible et infrarouge, il est facilement évident de sa couleur noire foncée.



*Figure III.7 : Transmittance optique des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la molarité.*

### III.4.2. Gap optique, désordre et coefficient d'absorption

A partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le gap optique  $E_g$  et le désordre  $E_u$  de nos films suivant les méthodes détaillées dans le chapitre I.

Le coefficient d'absorption optique a été calculé à partir des données de transmission en utilisant la relation [6]:

$$\alpha = (1/t) \log (1/T)$$

Comme le montre le Tableau III.2, le coefficient d'absorption augmente avec l'augmentation de la concentration de solution et ses valeurs sont supérieures à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui implique une augmentation de la probabilité d'apparition des transitions directes [12,13] et les propriétés de cet état sont importantes car elles sont responsables de la conduction électrique [14].

L'absorption de lumière dépend de la bande interdite du semi-conducteur et de l'épaisseur du film. Les semi-conducteurs à large bande d'absorption absorbent dans la région UV. La plus grande partie de l'énergie solaire atteignant la Terre se présente sous forme de radiations visibles et NIR; par conséquent, un semi-conducteur absorbant dans cette région du spectre solaire est souhaité pour une conversion pratique; l'absorption de la lumière par la matière entraîne l'augmentation de la teneur en énergie des molécules (ou des atomes). Cette augmentation

évidente de l'énergie est due à l'interaction des électrons matériels avec les photons incidents qui ont suffisamment d'énergie pour permettre l'apparition de transitions électroniques [15].

La variation du coefficient d'absorption optique près du bord d'absorption fondamentale nous a permis de déterminer le gap d'énergie optique. Le gap d'énergie a été calculé en utilisant la relation classique (I.17) pour l'absorption optique dans les semi-conducteurs [16].

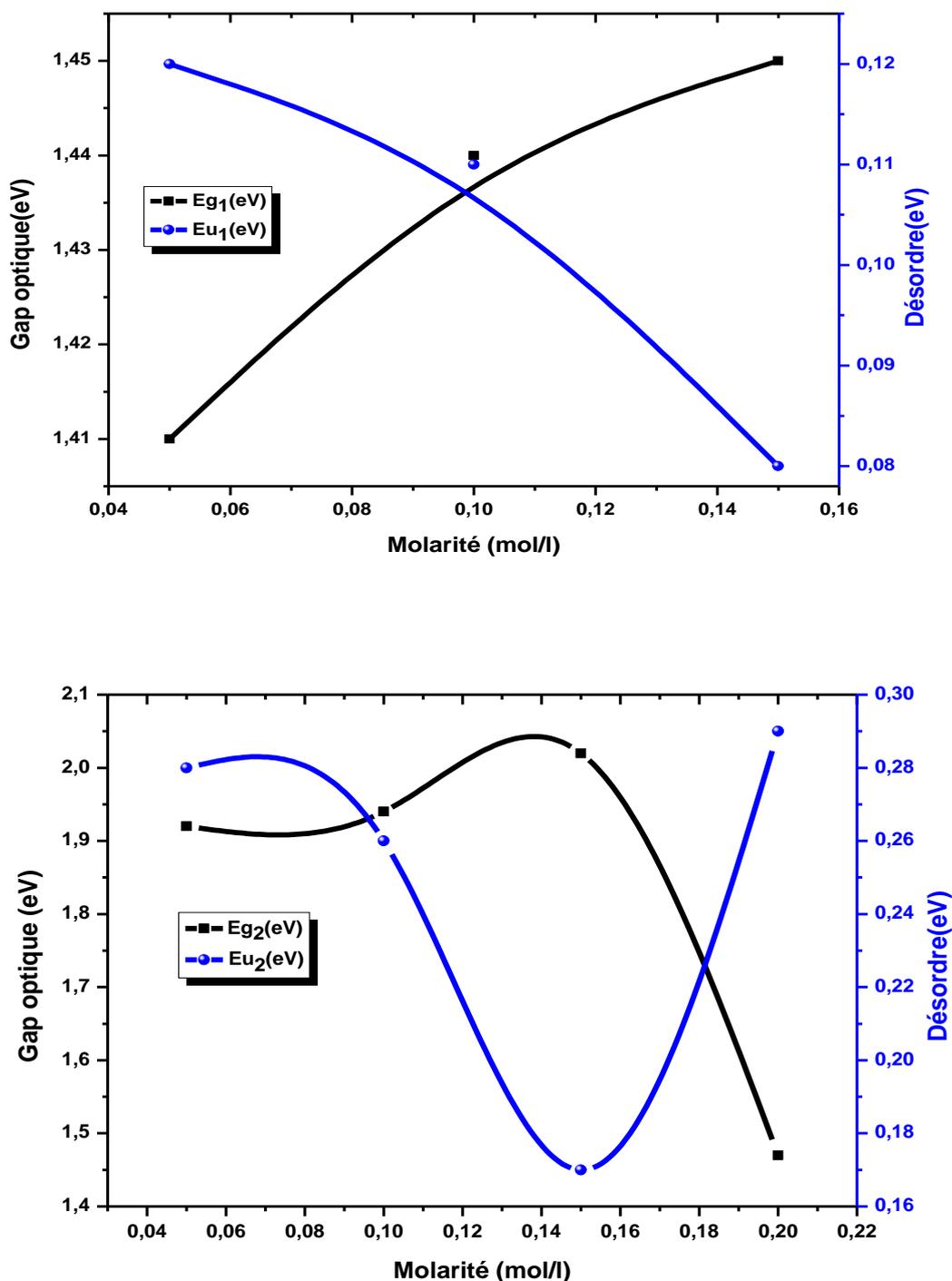


Figure III.8: Variation du gap optique et du désordre en fonction des différentes molarités

Dans ce travail, la bande interdite directe a été déterminée en traçant un graph entre  $(\alpha h\nu)^2$  et  $(h\nu)$  en eV. Deux régions linéaires apparaissent, indiquant l'existence de deux valeurs différentes d'énergie de la bande interdite, que l'on peut attribuer à la division spin-orbite de la bande de valence. L'extrapolation de deux droites à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  donne les valeurs des bandes interdites directes des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les valeurs de  $E_g$  obtenues sont indiquées dans le Tableau III.2. Comme il est évident de ce tableau, les petites valeurs de la bande interdite d'énergie varient entre 1,41 et 1,45 eV, tandis que les grandes valeurs obtenues par extrapolation de la première région linéaire varient entre 1,47 et 2,02 eV. Des résultats similaires sont également rapportés par [7, 17, 18], ce qui suggère la possibilité d'une dégénérescence de la bande de valence.

La largeur des états localisés disponibles dans la bande interdite optique des films affecte la structure de la bande interdite optique et les transitions optiques. Elle est appelée queue d'Urbach, qui est directement liée à une queue exponentielle similaire pour la densité d'états de l'un ou l'autre des bords de la bande [15]. Les valeurs de  $(E_u)$  ont été obtenues à partir de l'inverse de la pente de  $(\ln\alpha)$  versus  $(h\nu)$  selon la relation (I.19).

A partir la Figure III.8 nous remarquons que les valeurs de  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  augmentent lorsque la molarité augmente jusqu'à 0,15 mol/l, puis elles diminuent à 0,2 mol/l. A. Allag [19] retourne l'augmentation de la bande interdite à l'effet de Burstein–Moss lorsque la concentration de la solution augmente (augmentation de l'épaisseur du film). Cependant, M. Dutta [20] considère que la diminution de la bande interdite peut être liée à la tendance décroissante de la déformation, où cette dernière modifie l'espacement interatomique des semiconducteurs qui affecte l'énergie de gap. De plus, M. Manickam [7] et Z. Yamlahi Alami [21] expliquent la diminution de la bande interdite par l'augmentation de la concentration des porteurs de charge, mais A.N. C. Agbogu [22] clarifie cette diminution par l'augmentation de la taille des cristallites avec des concentrations élevées de précurseurs. De plus, l'augmentation de l'énergie d'Urbach en concentration élevée (0,2 mol/l) contribue à la diminution de la bande interdite d'énergie; puisque l'énergie d'Urbach varie inversement avec la bande interdite optique, comme indiqué dans la Figure III.8.

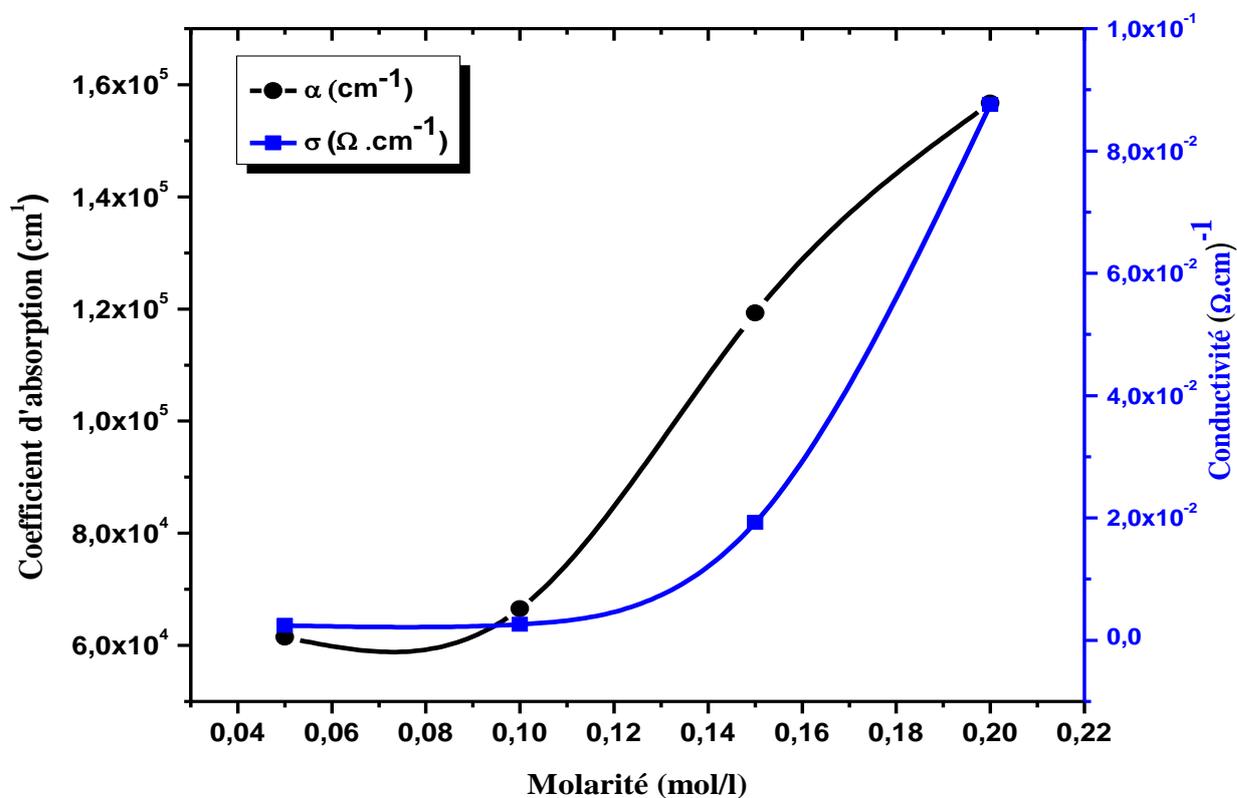
Par conséquent, il est clair que l'échantillon élaboré à 0,2 mol/l présente une basse valeur de l'énergie de gap et une forte absorption à des longueurs d'onde inférieures. Ces films ont donc un potentiel d'application en tant que couche absorbante dans la fabrication de cellules solaires [23].

**Tableau III.2:** Valeurs des paramètres électriques et optiques des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposées.

Molarité (mol/l)	$R_{sh} * 10^5$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega.cm$ ) <sup>-1</sup>	$E_{g1}$ (eV)	$E_{g2}$ (eV)	$E_{u1}$ (eV)	$E_{u2}$ (eV)	Coefficient d'absorption* $10^4$ (cm <sup>-1</sup> )
0.05	17.9	0.00243	1.41	1.92	0.12	0.28	6.146
0.1	13.2	0.00258	1.44	1.94	0.11	0.26	6.654
0.15	1.46	0.01925	1.45	2.02	0.08	0.17	11.928
0.2	0.29	0.0876	/	1.47	/	0.29	15.67

### III.5. Propriétés électriques

A l'aide de la méthode de quatre pointes, on peut mesurer la résistance surfacique et la conductivité électrique de nos couches de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de concentration. On peut obtenir une estimation assez précise de  $R_{sh}$  et de  $\sigma$  en utilisant la relation (I.21).



**Figure III.9:** La variation de la conductivité électrique et du coefficient d'absorption des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la molarité du précurseur

Les valeurs de conductivité électrique ( $\sigma$ ) et de résistance surfacique ( $R_{sh}$ ) des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont listées dans le Tableau III.2. La Figure III.9 montre la dépendance de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) et du coefficient d'absorption en fonction de la concentration de la solution. Comme on peut le constater, la conductivité électrique augmente continuellement avec l'augmentation de la concentration de solution et ses valeurs varient de  $2,43 \cdot 10^{-3}$  à  $8,76 \cdot 10^{-2}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>. Cette augmentation est principalement attribuée à l'augmentation de la concentration de porteurs (trous). Les processus d'absorption de la lumière doivent obéir aux lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Cela conduit notamment à la génération de paires électron-trou résultant de l'excitation optique d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Par l'augmentation du coefficient d'absorption, les transitions électroniques augmentent, les électrons de la bande de valence sont transférés, ainsi des trous sont induits dans la zone d'accumulation de trous (en plus des trous induits par la non-stoechiométrie du réseau d'oxygène) dans les grains de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de type p conduisant à une faible résistivité [2].

## Conclusion

Nous avons étudié l'effet de la concentration de solution sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposées sur des substrats de verre par un système de spray pneumatique. La diffraction des rayons X révèle une nature polycristalline pour tous les films avec une orientation de cristallite préférée le long du plan (111) lorsque la concentration de la solution passe de 0,05 à 0,2 mol / l. La taille des cristallites des films a été calculée à l'aide de la formule de Scherrer et s'est révélée augmenter de 19,53 à 26,11 nm, ce qui conduit à une augmentation de la cristallinité. Les études morphologiques par MEB illustrent clairement la formation de cristallites sub-micrométriques répartis plus ou moins uniformément sur la surface. Bien que les films soient bien homogènes et aucune fissure n'a pu être détectée, certains trous indiquant la porosité sont présents. La transmittance de nos films minces préparés diminue quand la concentration de la solution augmente. Les résultats de l'analyse optique montrent qu'il existe deux régions linéaires indiquant l'existence de deux valeurs d'énergie de gap différentes, qui peuvent être attribuées à la division spin-orbite de la bande de valence. Les valeurs de l'énergie de gap varient entre 1,41 et 1,45 eV dans la région à basse énergie, tandis que dans la région à haute énergie, les valeurs de l'énergie de gap varient entre 1,47 et 2,02 eV.

La conductivité électrique des couches minces déposées augmente de  $2,43 \cdot 10^{-3}$  à  $8,76 \cdot 10^{-2}$   $(\Omega.\text{cm})^{-1}$  avec la concentration de la solution, cette augmentation est principalement due à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge (trous).

Enfin, le présent travail indique clairement que la molarité est un paramètre important et affecte de manière significative les propriétés physiques des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ces propriétés démontrent que les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , qui sont déposés en particulier avec 0,15 à 0,20 mol/l, sont un matériau prometteur en tant que couche absorbante dans les applications photovoltaïques et dans la détection de gaz.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Allag Abdelkrim, Saâd Rahmane, Ouahab Abdelouahab, Attouche Hafida, and Kouidri Nabila, *Chin. Phys. B*, (2016) 25(4): 046801.
- [2] Kouidri Nabila, Saâd Rahmane and Allag Abdelkrim, *J Mater Sci: Mater Electron* (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0384-3>
- [3] Sameer A. Maki, Bushra K. Hasson, Tahir H. Mahmoud, *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS)*, (2017) 3(4):1644-1650.
- [4] Saâd Rahmane, Mohamed Salah Aida, Mohamed Abdou Djouadi, Nicolas Barreau, *Superlattices and Microstructures*, (2015) 79: 148–155.
- [5] A. Kamalianfar, S. A. Halim, Kasra.Behzad, Mahmoud Goodarz Naseri, M. Navasery, Fasih Ud Din, J. A. M. Zahedi, K.P.Lim, S.K.Chen, H.A.A.Sidek, *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials*, (2013) 15(3 – 4): 239 – 243.
- [6] Bhavana N. Joshi, Hyun Yoon, Ho Young Kim, Joon Ho Oh, Tae Yeon Seong, Scott C. James, and Sam S. Yoon, *Journal of The Electrochemical Society*, (2012) 159 (8): H716-H721.
- [7] M. Manickam, V. Ponnuswamy, C. Sankar, R. Suresh, *Optik*, (2016) 127: 5278–5284.
- [8] C. Ravi Dhas, R. Venkatesh, R. Sivakumar, A. Moses Ezhil Raj, C. Sanjeeviraja, *Optical Materials*, (2017) 72: 717-729.
- [9] R. David Prabu, S. Valanarasu, V. Ganesh, Mohd Shkir, S. AlFaify, A. Kathalingam, *Surf. Interface Anal.* (2018) 50: 346–353.
- [10] Sabah Habeeb Sabeh, *Eng. &Tech. Journal*, (2016) 34(B4): 553-559.
- [11] O. Gencyilmaz, T. Taskopru, F. Atay, I. Akyuz, *Appl. Phys. A*, (2015) 121(1): 245–254.
- [12] Nabeel A. Bakr, Sabah A. Salman and Ahmed M. Shano, *International Journal of Current Research*, (2014) 6(11): 9644-9652.
- [13] H.H. Daroysh, AL-Muthanna J. *Pure Sci. (MJPS)* (2016) 3(2): 285-294.
- [14] A.Elsakhi S. M. Hamed, Mohamed A. Siddig, Abdelrahman A. Elbadawi, Asmma I. Mohamed, M.Elhadi, *International Journal of Scientific Research and Innovative Technology*, (2015) 2(5): 112-116.
- [15] Nabeel A. Bakr, Sabah A. Salman, Ahmed M. Shano, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, (2015) 41: 15-30.
- [16] Saad Rahmane, Mohamed Abdou Djouadi, Mohamed Salah Aida, Nicolas Barreau, *Thin Solid Films*, (2014) 562: 70–74.
- [17] Jagriti Pal, Pratima Chauhan, *MATERIALS CHARACTERIZATION*, (2010) 61: 575–579.
- [18] Abdelhak Lakehal, Benrabah Bedhiaf, Amar Bouaza, Hadj Benhebal, Abdelkader Ammaric, Cherifa Dalache, *Materials Research*, (2018) 21(3): e20170545.
- [19] Allag Abdelkrim, Saâd Rahmane, Ouahab Abdelouahab, Nadjate Abdelmalek, Gasmi Brahim, *Optik* (2016) 127: 2653–2658.
- [20] M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, *Applied Surface Science*, (2008) 254: 2743–2747.
- [21] Z.Yamlahi Alami, M. Salem, M. Gaidi, J.Elkhamkhami, *Advanced Energy: An International Journal (AEIJ)*, (2015) 2(4): 11-24.

- [22] A.N.C. Agbogu, A.B.C Ekwealor, F.I. Ezema, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, (2014) 9(3): 1289 – 1296.
- [23] Mehdi Dhaouadi, Mohamed Jlassi, Imen Sta, Islem Ben Miled, George Mousdis, Michael Kompitsas, Wissem Dimassi, American Journal of Physics and Applications, (2018) 6(2): 43-50.

# Chapitre N° IV:

L'effet de temps de dépôts  
sur les propriétés des  
couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

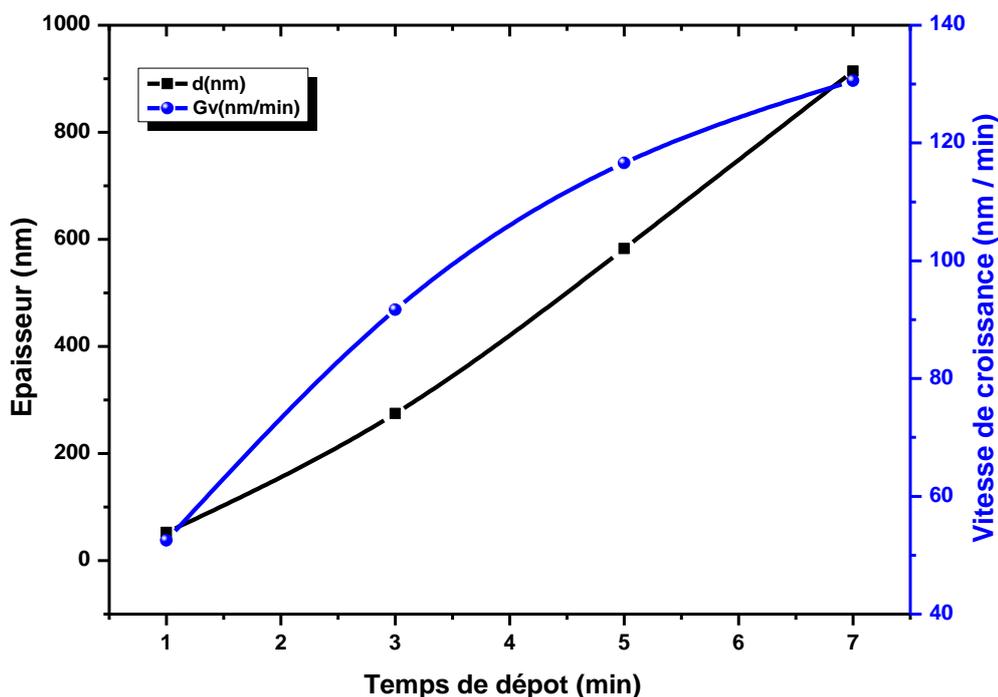
## Introduction

Dans ce chapitre nous présentons et discutons les résultats obtenus des films préparés par la technique de spray pneumatique, et nous avons étudiés l'influence du temps de dépôt sur les différentes propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de Cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

Pour cette étude, quatre échantillons ont été préparés avec différents temps de dépôt, variant de 1 à 7 min avec un pas de 2 min. La température de substrat est fixée à  $400^\circ\text{C}$  pendant la molarité est 0.2 mol/l. Les films ainsi préparés étaient de couleur noire et se sont uniformes et fortement adhérent aux substrats.

### IV.1. Vitesse de croissance

Dans cette partie nous allons présenter la variation de la vitesse de croissance des films en fonction du temps de dépôt. La vitesse de croissance a été estimée en divisant l'épaisseur par le temps de dépôt.



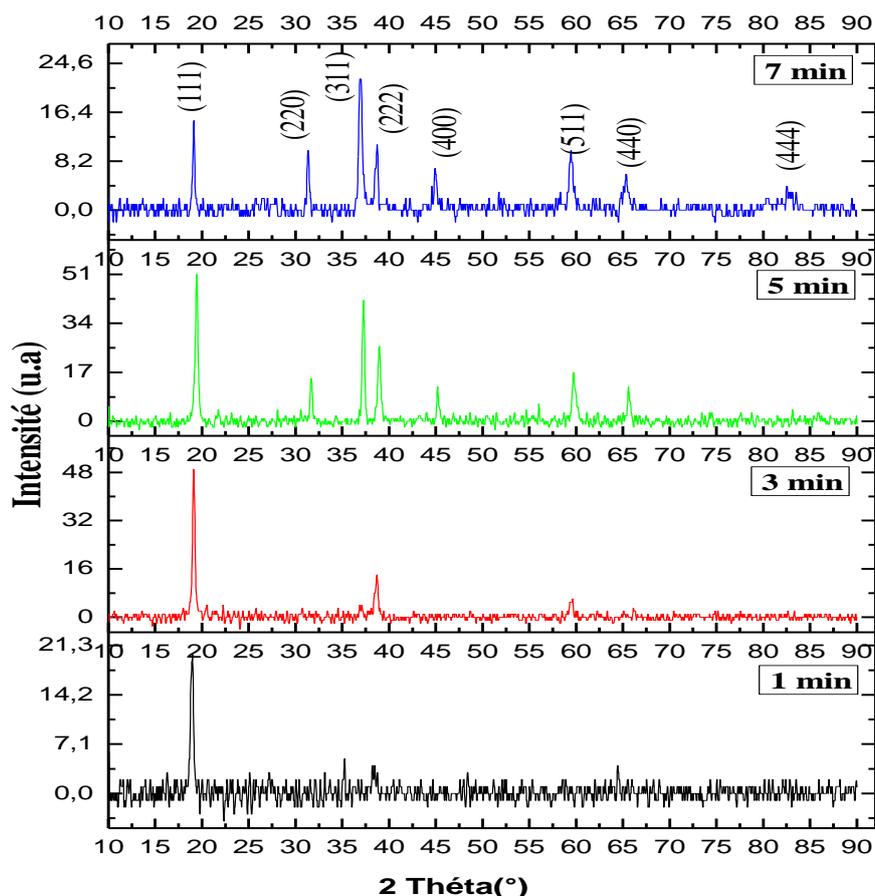
**Figure IV.1:** Variation de la vitesse de croissance et l'épaisseur en fonction du temps de dépôt

Sur la Figure IV.1, nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance ( $G_v$ ) et l'épaisseur ( $d$ ) en fonction du temps de dépôt. Comme on peut le voir sur la Figure IV.1, le comportement de l'épaisseur et la vitesse de croissance sont similaires. Généralement l'épaisseur

augmente avec le temps de dépôts car en effet avec l'augmentation du temps de dépôts il y a plus de matière qui contribue à la formation du film. Cependant on note que le temps 1min est critique, elle correspond à la plus faible épaisseur. La cinétique de formation des films minces est gouvernée par la réaction en surface et le flux des espèces formant les films. À des basse temps de dépôts, la quantité de Co arrivant est réduite les films sont peu denses et poreux (voir Figure IV.5 et IV.6) par contre à forte temps de dépôts le flux des atomes Co est plus important ce qui a pour conséquence une vitesse de croissance élevée mais un film peu ordonné.

## IV.2. Propriétés structurales

Pour déterminer la cristallite et l'orientation des couches élaborées, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. La figure suivante, montrent les différents pics caractéristiques de la structure d'oxyde de Cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) pour une température constante à 400 °C et avec différents temps de dépôt.



*Figure IV.2: Les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec différents temps de dépôts.*

La Figure IV.2 montre les diagrammes de diffraction des rayons X de films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposé à différents temps de dépôts. La présence des pics de diffractions montre que les films sont polycristallins avec une structure de spinelle cubique (carte JCPDS N ° 00-042-1467). La phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est plus stable comme aucun autre pic correspondant aux oxydes de cobalt tels que le  $\text{CoO}$  ou  $\text{Co}_2\text{O}_3$  sont détectés. Pour le temps de dépôt (t) de 1 min, le spectre DRX de cet échantillon présente un seul pic d'orientation situé à  $2\theta = 18,93^\circ$ . Avec l'augmentation du temps de dépôt de plus de 3 min, on remarque la présence de deux pics principaux et pics faibles: deux pics principaux se produisent à  $2\theta = 18,93^\circ$  et  $37,40^\circ$ , ces pics correspondent à la diffraction des plans (111) et (311) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , respectivement. Les faibles pics situés à  $31,75^\circ$ ,  $39,12^\circ$ ,  $45,26^\circ$ ,  $59,76^\circ$ ,  $65,65^\circ$  et  $83,09^\circ$  correspondent respectivement aux plans (220), (222), (400), (511), (440) et (444) qui confirment la présence des particules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sur la surface, ayant différentes orientations (Fig IV.2). On observe que les films deviennent préférentiellement orientés selon les directions [111] ou [311] en fonction du temps de dépôts. La figure suggère que les films déposés à 1, 3 et 5 min possèdent une forte texture cristallographique dans la direction [111] et lorsque le temps de dépôt augmente à 7 min, la texture est changée vers la direction [311].

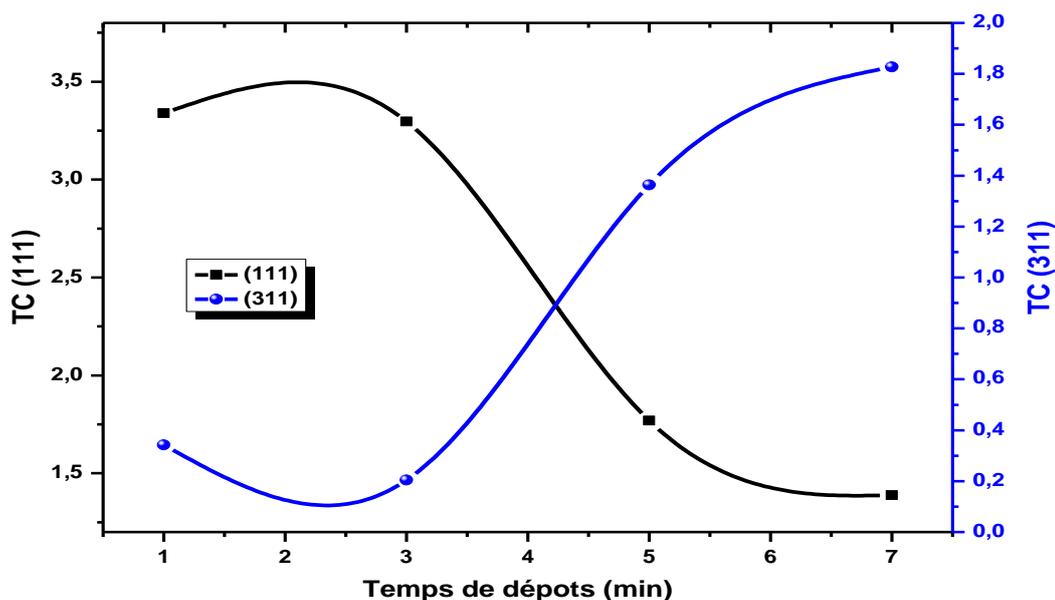
Les valeurs «d» (la distance inter réticulaire) de la réflexion DRX illustrée à la Figure IV.2 ont été estimées et comparées aux valeurs «d» standard extraites du fichier de données de diffraction JCPDS (N ° 00-042-1467) ( $d_{(111)} = 4,667$ ). Les valeurs «d» observées sont en bon accord avec les valeurs «d» standard confirmant que le matériau déposé est de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les valeurs «d» observées et standard et le paramètre de maille (a) des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont répertoriées dans le Tableau IV.2. Il est clair que les paramètres de maille sont un peu plus petites que la valeur indiquée de  $a_0 = 8,0837\text{\AA}$  pour l'oxyde de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur. Cette variation de la valeur du paramètre de maille peut être attribuée à l'effet de contrainte résultant de la dilatation thermique.

#### IV.2.1.Coefficient de texture

Le coefficient de texture TC est utilisé pour évaluer l'effet du temps de dépôt sur la texture du film, ses valeurs sont illustrées dans le Tableau IV.1.

**Tableau IV.1.** Les valeurs de coefficient de texture (TC) des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

(hkl)	(111)	(311)	(222)	(511)	(440)
1 min	3,338	0,342	0,518	0,155	0,645
3 min	3,296	0,203	0,944	0,414	0,140
5 min	1,768	1,363	0,905	0,560	0,402
7 min	1,387	1,827	0,504	0,788	0,492



**Figure IV.3:** Les variations des valeurs de TC des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec les temps de dépôts

On constate que le TC(111) diminue et le TC(311) augmente avec l'augmentation du temps de dépôts des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Figure IV.3). Les valeurs de TC suggèrent que les films déposés à 1, 3 et 5 min possèdent une forte texture cristallographique dans la direction [111] et lorsque le temps de dépôt augmente à 7 min, la texture est changée à la direction [311]. Le développement de l'orientation préférentiel des cristallites dépend principalement des orientations initiales au cours du processus de nucléation. Pour le temps de dépôt de 1 min, la nucléation selon la direction [111] est une nucléation primaire due à l'énergie libre de surface pour la formation des plans principaux de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , la texture [111] est attendu car le plan (111) de densité élevée présente un plan d'énergie libre de surface inférieure et cela explique la présence d'un seul pic de diffraction pour  $t = 1$  min. Une idée qualitative proposée par [1] pour le mécanisme de formation des couches minces orientées préférentiellement suggère qu'il pourrait s'agir de la minimisation de l'énergie de surface de chaque plan cristallin et que les couches se développent généralement de manière à minimiser l'énergie de surface. En raison de la minimisation de l'énergie de surface, une nucléation hétérogène se produit facilement à l'interface du film et du substrat. Cependant, avec l'augmentation du temps de dépôt supérieur à 1 min, la croissance des noyaux est due à la diffusion de la solution incidente pulvérisée en surface. Ensuite, l'orientation [311] peut être formée de manière compétitive avec l'orientation [111]. Dans le même sens, Jin-Hong Lee et ses collaborateurs [2] ont constatés que le nombre de

noyaux augmentent avec l'augmentation du temps de dépôts et ça va grandir aussi. Enfin, l'orientation [311] est préférée pendant 7 minutes, et on observe une amélioration stricte de la croissance préférée, bien que la texture (111) présente un plan d'énergie libre de surface. Cela peut être attribué à l'augmentation de l'épaisseur du film qui supprime l'intensité du plan (111) et stimule l'orientation du plan (311) des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . On peut conclure que l'orientation préférentielle de croissance des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dépend du temps de dépôt.

#### IV.2.2. Taille des cristallites, déformation et dislocation

La taille des cristallites orientées dans le plan (111) a été calculée à l'aide de la formule bien connue de Scherrer, donnée par l'équation (I.5).

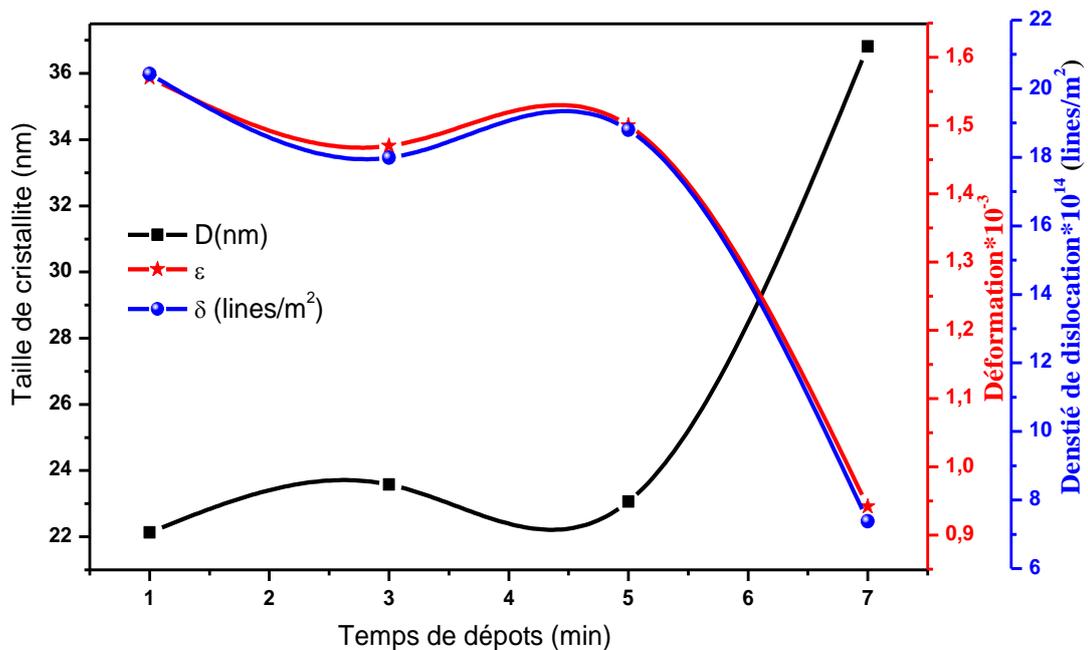
**Tableau IV.2 :** Le paramètre de maille  $a$ , la distance inter réticulaire, la taille des cristallites, la déformation et la densité de dislocation des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Temps de dépôts (min)	2 $\theta$	(hkl)	$d_{hkl}$ ( $\text{\AA}^\circ$ )	Taille de cristallites (nm)	Déformation $\times 10^{-3}$	Densité de dislocations ( $10^{14}$ lines/m $^2$ )	Paramètre de maille ( $\text{\AA}^\circ$ )	
							$a$	$\Delta a = a - a_0$
1	18,93	(111)	4,689	22,126	1,57	20,426	8,121	0,0373
3	19,11	(111)	4,641	23,579	1,47	17,985	8,038	-0,0457
5	19,42	(111)	4,572	23,059	1,5	18,806	7,919	-0,1647
7	19,11	(111)	4,641	36,815	0,94	7,378	8,038	-0,0457

On a constaté que la taille des cristallites variait entre 22 et 36 nm quand le temps de dépôts passe de 1 à 7 min. Les valeurs sont données dans le Tableau IV.2. Cela peut être attribué à l'agglomération accrue des particules à la surface du film mince préparé lorsque l'épaisseur augmente, cela indique l'amélioration de la cristallinité des films au cours de l'augmentation de l'épaisseur [3]. L'échantillon déposé à 1min est constitué de cristallites plus petites. On note que les cristallites plus petites ont tendance à avoir des surfaces avec une convexité plus nette, ils disparaissent progressivement en alimentant les gros grains au fur et à mesure que leur épaisseur augmente [4]. L'effet net est la croissance des cristallites ; par conséquent, l'échantillon plus épais (t=7min) a une taille de cristallites plus grande (36 nm) que les autres échantillons plus minces. T.Prasada Rao et al [5] a trouvé aussi que la taille des cristallites augmente avec l'épaisseur. Lorsque le temps de dépôt augmente, la quantité de soluté (chlorure de cobalt) atteignant la surface du substrat augmente pour former un film et, par conséquent, l'interaction électrostatique entre les particules de soluté augmente, ce qui augmente la probabilité que davantage de particules de soluté se rassemblent pour former une cristallite. Ainsi, à mesure que l'épaisseur augmente, la taille des cristallites augmente également [6].

On attribue cette augmentation de la taille de cristallite à l'effet combiné de l'augmentation de l'incorporation de Co, de l'augmentation du taux de croissance et de l'effet de réorientation. Hao-Long Chen et al.[7].a remarqué que les tailles de cristallites du plan (111) ont tendance à augmenter avec l'épaisseur des films, ce qui peut être interprété dans le terme d'une croissance de cristallites en colonne.

D'après les données (Figure IV.4), on peut noter que la déformation et la dislocation varient inversement avec la taille de cristallites. Ils diminuent avec l'augmentation du temps de dépôts (l'épaisseur), indiquant l'existence de films plus détendus pour les épaisseurs les plus importantes ( $t= 5$  et  $7$  min). Cela signifie que la cristallinité s'améliore dans les films d'épaisseur importante. La croissance dépendante de l'épaisseur des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pourrait probablement être due à un faible effet des contraintes du substrat sur les films plus épais [8].



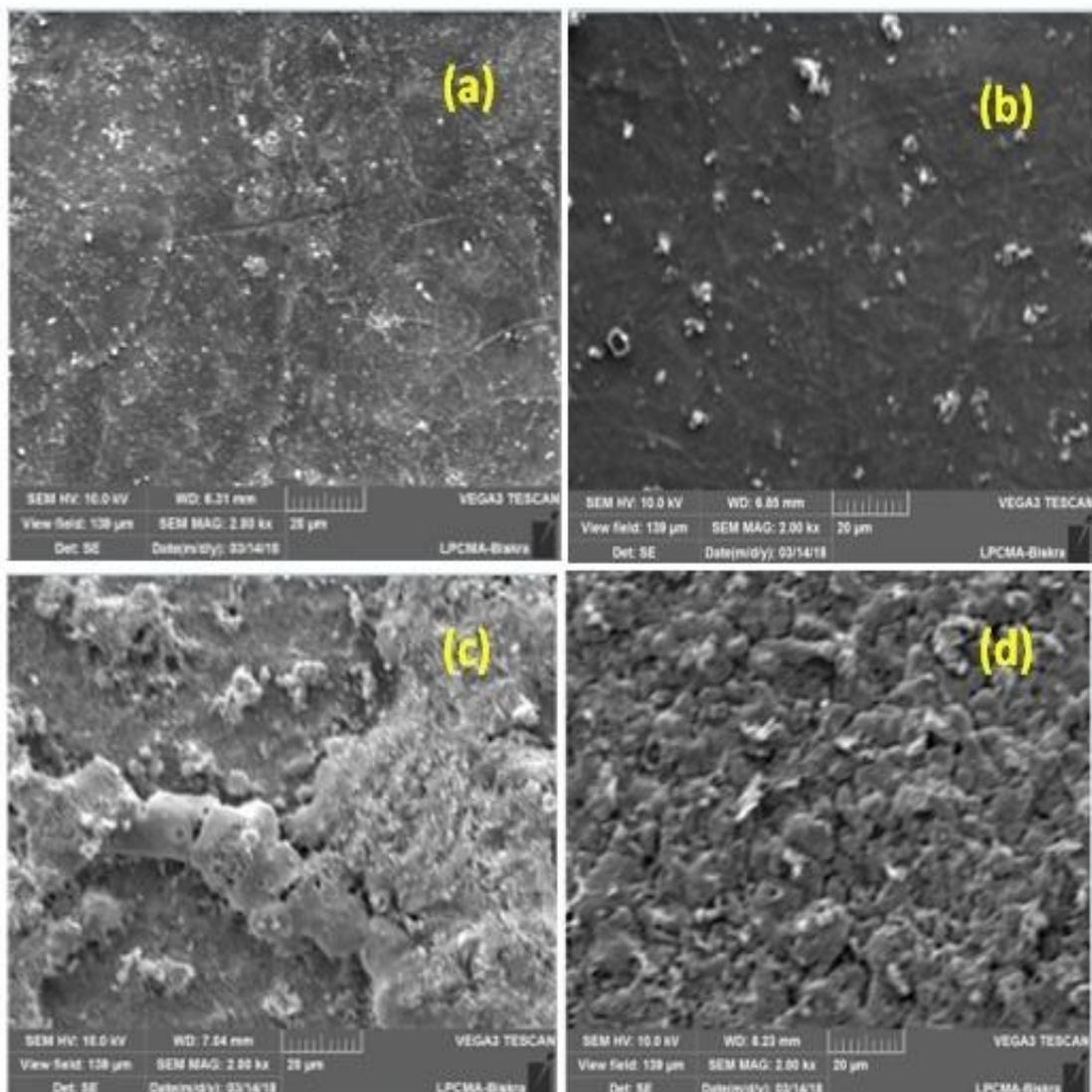
**Figure IV.4:** La variation de la taille des cristallites ( $D$ ), la densité des dislocations ( $\delta$ ) et de la déformation ( $\varepsilon$ ) en fonction du temps de dépôts.

### IV.3. Propriétés morphologiques

Une étude par microscopie électronique à balayage (MEB), a été réalisée pour toutes les couches de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposées pendant différents temps de dépôt (voir Figure IV.5).

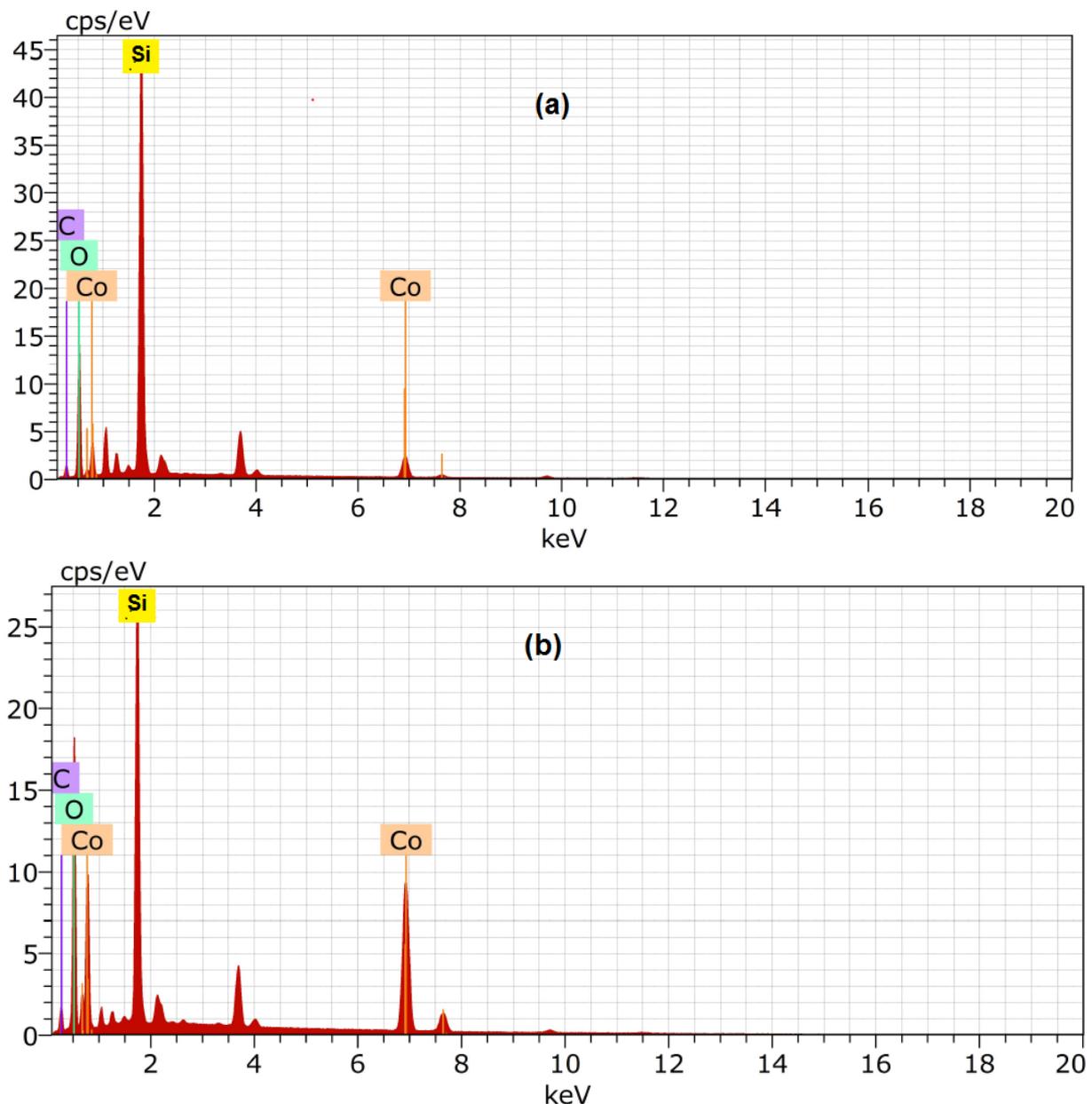
On peut constater que l'augmentation de l'épaisseur du film s'accompagne d'une forte transformation de la microstructure. Il peut être observé que les films sont devenus plus rugueux et dépourvu de fissures avec l'augmentation du temps de dépôts (épaisseur) des films, où le film

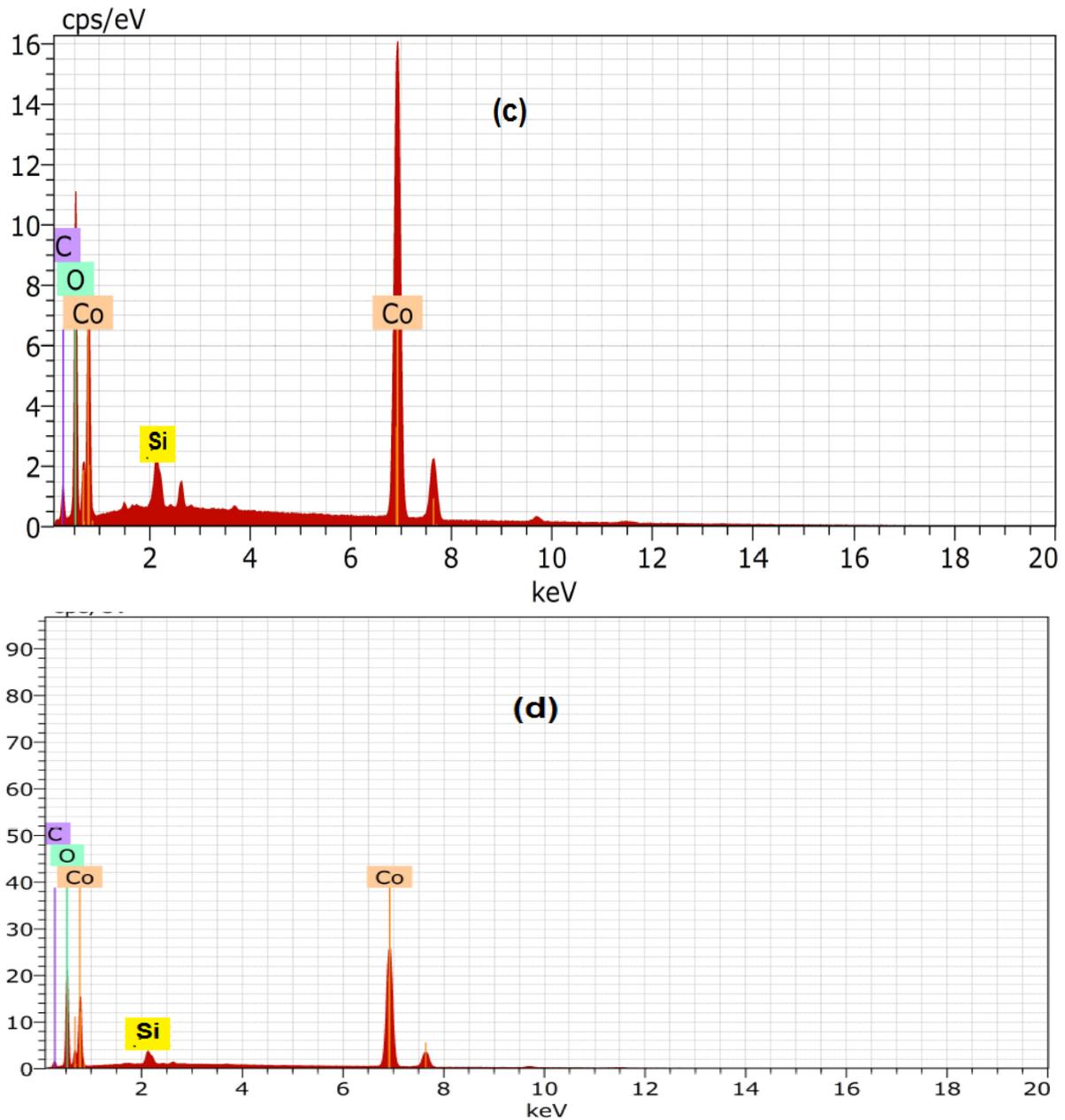
déposé à 7min est plus rugueux que les autres films. Cette rugosité est probablement due à l'augmentation des nanoparticules (matière) à la surface du film, ces nanoparticules avaient été converties en grappes plus grosses (gros grains) comme le montre la Figure .IV.5.d. Ceci est dû à la fusion d'un grand nombre de nanoparticules ( $t=7\text{min}$ ) qui se sont rassemblées et empilées lorsque l'épaisseur augmente. A partir de cela et lorsque nous comparons la morphologie des échantillons, nous pouvons déduire que l'uniformité de la morphologie de l'échantillon (d) (soit l'épaisseur 914 nm) est meilleure pour les applications photovoltaïques que celle des autres échantillons (c'est-à-dire faible épaisseur). Le résultat de cette étude correspondant à l'amélioration de la cristallinité quand le temps de dépôts augmente (l'épaisseur augmente) ce qui est compatible avec les résultats de DRX.



**Figure IV.5 :** Images MEB des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés à différents temps de dépôts : (a) 1, (b) 3, (c) 5 et (d) 7 min.

La spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS) a été utilisée pour identifier la composition des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés à différents temps de dépôts. Les résultats de l'EDS ont révélé que les films étaient constitués de cobalt, d'oxygène et de silicium (Figure IV.6). La présence de silicium (Si) peut provenir du substrat de verre. L'augmentation de la teneur en oxygène pourrait être attribuée à l'oxygène chimisorbé de l'air atmosphérique, ce qui est assez courant dans la technique de spray pyrolyse. On voit clairement que la stoechiométrie des films était influencée par l'épaisseur du film. Les films contenaient un excès d'oxygène aux temps de dépôts de 1 et 3 min. La quantité de cobalt dans les films augmentait avec le temps de dépôts. À un temps de dépôts de 7 min, les films étaient presque stoechiométriques, le rapport cobalt / oxygène étant proche de 1:1. [9]





**Figure IV.6 :** Spectres EDS de films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés sous différents temps de dépôts :

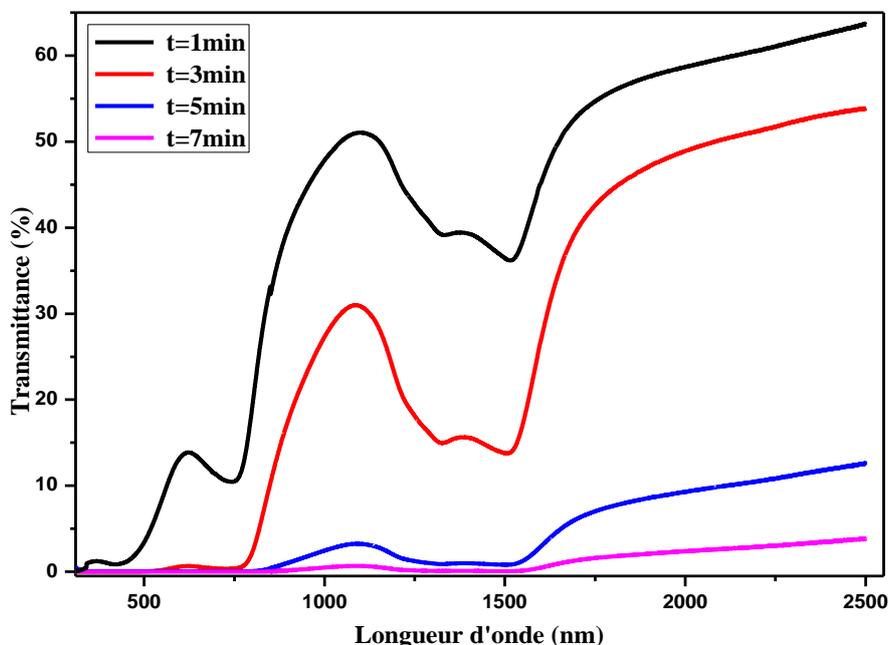
(a) 1, (b) 3, (c) 5 et (d) 7 min

#### IV.4. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous allons étudier par spectrophotométrie UV-VIS-NIR les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de cobalt élaborées à  $M=0.2$  mol/l,  $T= 400$  °C et t: (1, 3, 5 et 7 min) par spray pneumatique.

#### IV.4.1. Transmittance

La transmittance optique a été mesurée dans la gamme de longueurs d'onde de 300-2500 nm et les spectres de transmittance obtenus des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés à divers temps de dépôts sont présentés dans la Figure IV.7.

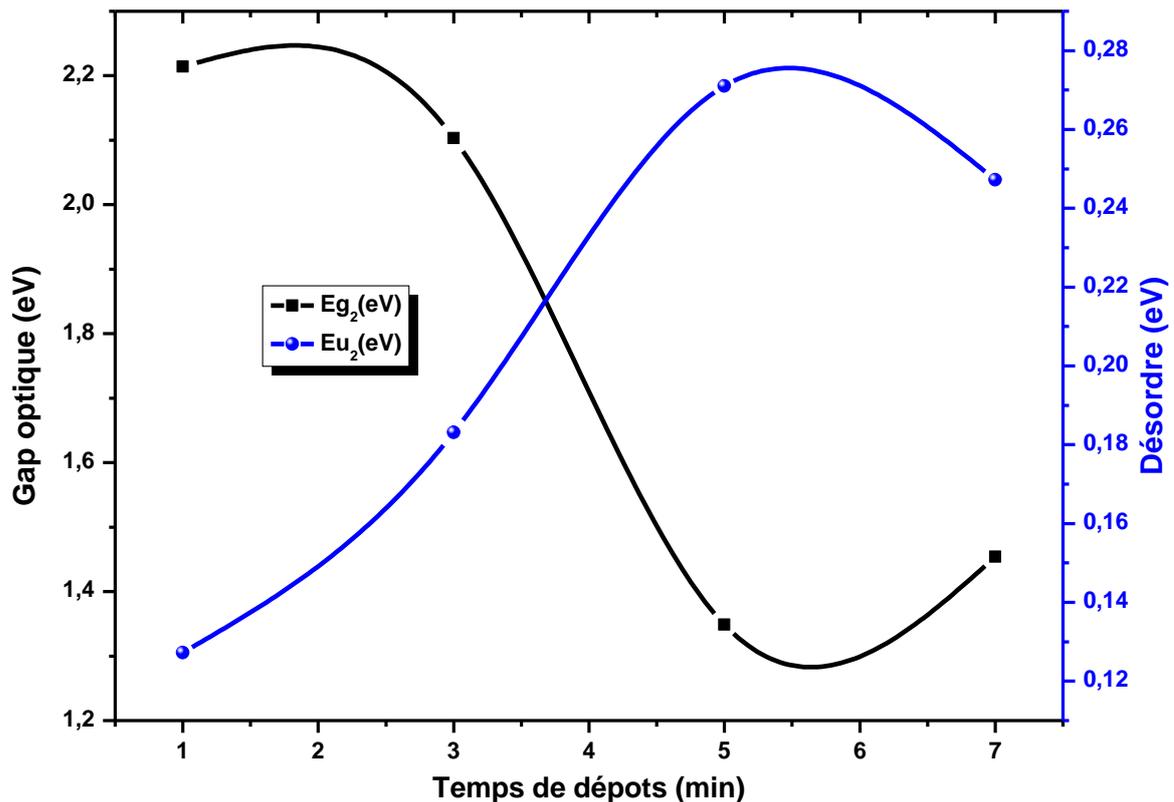


**Figure IV.7 :** Transmittance optique des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction du temps de dépôts.

La transmittance optique des films diminue avec l'augmentation du temps de dépôt. Cette variation peut être due aux variations d'épaisseur dans les films déposés (loi de Beer-Lambert relation I.15). Il est donc évident que l'absorbance diminue progressivement tout en augmentant la longueur d'onde dans la plage de 300 à 2500 nm et, inversement, la transmittance optique augmente jusqu'à 50% dans la plage visible à proche infrarouge. Habituellement, les films minces d'oxyde de cobalt ne permettent que les radiations IR et les radiations visibles sont absorbées [10,11].  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est un spinelle cubique appelé cobalt cobaltite  $\text{Co}^{2+}[\text{Co}^{3+}]_2\text{O}_4$  avec des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans des sites tétraédriques à spin élevé et des ions  $\text{Co}^{3+}$  dans des sites octaédriques à faible spin. La courbe de transmittance est non linéaire et présente des dépressions sur certaines régions de longueur d'onde, dues aux configurations électroniques des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  préparés. Celles-ci incluent le transfert de charge entre les orbitales d  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ , la transition de champ de ligand entre les orbitales divisées de  $\text{Co}^{2+}$  et la transition de charge de ligand à métal des ions  $\text{O}^{2-}$  à  $\text{Co}^{2+}$  [12,13] Ces transitions peuvent être comprises à partir de la théorie du champ cristallin du matériau étudié.

#### IV.4.2. Gap optique et désordre

A partir des spectres de transmission nous avons déduits les gaps et le désordre des films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  suivant la méthode décrite dans le chapitre I. Les variations du gap optique et du désordre des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposé à différents temps de dépôts sont rapporté dans le Tableau IV.3



**Figure IV.8:** Variation du gap optique et du désordre en fonction des différents temps de dépôts.

La valeur du gap optique  $E_g$  correspond aux transitions directes à été déduite a partir de la courbe de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ . Cette procédure a permis de trouver deux bandes interdites optiques  $E_{g1}$ : de 1,29 à 1,40 eV et  $E_{g2}$ : de 2,21 à 1,34 eV) pour les échantillons optimisés de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [14,15], ce qui est en accord avec la structure de la bande de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Figure. I.7). La présence de cations  $\text{Co}^{3+}$  donne naissance à une sous-bande située à l'intérieur du gap d'énergie. Par conséquent,  $E_{g1}$  correspond aux excitations  $\text{O}^{2-}$  à  $\text{Co}^{3+}$ , tandis que  $E_{g2}$  est le véritable intervalle d'énergie correspondant aux transitions inter-bandes  $\text{O}^{2-}$  à  $\text{Co}^{2+}$ .

La figure IV.8 représente la variation du gap optique ( $E_{g2}$ ) et du désordre ( $Eu_2$ ) en fonction du temps de dépôts. On remarque que  $E_{g2}$  diminue avec l'augmentation du temps de dépôts (augmentation de l'épaisseur). Cela indique que l'épaisseur des films augmente, les valeurs de  $E_{g2}$  diminuent de 2,21 à 1,34 eV. Cette variation des valeurs de la bande interdite peut être liée à l'augmentation de la taille des cristallites des films minces, car la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du film (quantum size effect) (Fig IV.4). Ce changement peut également être attribué à l'amélioration des cristaux, à la modification des défauts de structure, aux distances atomiques et à la taille des grains dans les films [16, 17]. Dans le processus de croissance, des niveaux d'impuretés (lacunes en oxygène et / ou interstitiels en Co, etc.) apparaissent près de la bande de conduction avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Il y a une possibilité des défauts de structure apparaissant dans le film en raison de leurs conditions de préparation; cela pourrait donner lieu aux états autorisés près de la bande de conduction dans la bande interdite. Ces états autorisés peuvent fusionner avec la bande de conduction lorsque l'épaisseur du film augmente, entraînant une réduction de la bande interdite. [17]. A travers la figure IV.8 on constate aussi que le désordre dans le gap optique augmente avec le temps de dépôt. Cette augmentation est fort possible causée par l'augmentation avec l'épaisseur du nombre d'atomes de cobalt en position interstitiel. [18]

**Tableau IV.3:** Valeurs des paramètres optiques et électriques des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposées.

Temps de dépôts (min)	L'épaisseur (nm)	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$\sigma$ ( $\Omega.cm$ ) <sup>-1</sup>	$E_{g1}$ (eV)	$E_{g2}$ (eV)	$Eu_1$ (eV)	$Eu_2$ (eV)
1	52,5	1,802E8	946,54	0,0010	1,298	2,214	0,183	0,127
3	275	1.315E5	3,617	0,2764	1,406	2,103	0,106	0,183
5	583	6.662E4	3.592	0,2783	/	1,349	/	0,271
7	914	3.235E4	2,957	0,3381	/	1,454	/	0,247

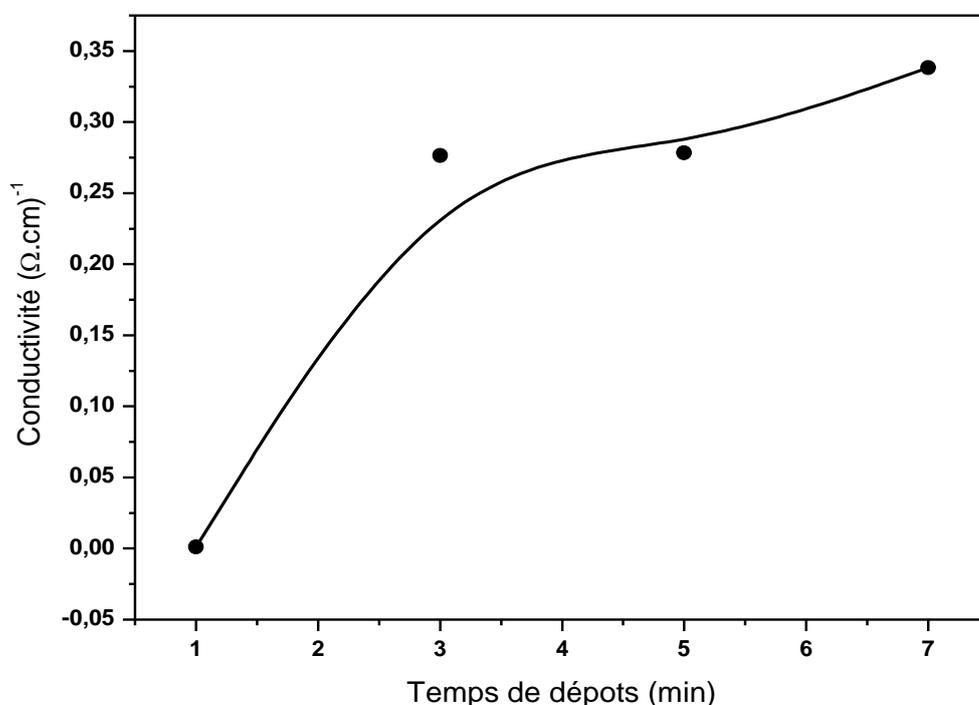
#### IV.5. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposées à différents temps de dépôts ont été caractérisées par la technique de quatre pointes.

Le Tableau IV.3 indique la résistivité, la résistance surfacique et la conductivité des films mince de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés à différents temps de dépôts. On peut constater que les valeurs de résistivité diminuaient avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Ces résultats sont cohérents avec la littérature [19, 20]. On sait que les couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présentent généralement une

conductivité de type p, sa valeur dépendant des paramètres de dépôt. Dans tous les cas, des conditions expérimentales telles que la température du substrat et la durée du dépôt (directement liées à l'épaisseur du film) peuvent influencer sur la concentration des défauts intrinsèques, affectant ainsi la conductivité des films. L'augmentation de la tendance de  $\sigma$  lors de l'augmentation de l'épaisseur peut être attribuée à l'amélioration de la structure des films avec l'augmentation de  $(d)$ , due à la réduction des liaisons pendantes et aux défauts tels que les sites de vacance. Nous pensons que l'augmentation de l'épaisseur du film  $(d)$  diminue les centres de piégeage des porteurs de charge, ceci est peut-être dû à la dispersion réduite des joints de grains, qui produit en outre une densité de compactage supérieure, ce qui peut réduire les processus de diffusion et augmenter la conductivité. Ce comportement est en accord avec la réf. [21 ,2 ,5]

Dans une recherche [22], a conclu qu'avec l'augmentation de l'épaisseur des couches minces, la mobilité et la concentration des porteurs étaient également améliorées, ce qui est attribué à l'amélioration de la cristallinité et à l'augmentation de la taille des cristallites qui affaiblit la diffusion entre les limites des cristallites et augmente la durée de vie des porteurs. L'augmentation de la résistance surfacique observée pour le film déposé à  $t=1$  min ( $d=52.5\text{nm}$ ) est probablement due à la nature discontinue du film. La dépendance observée de la résistance surfacique sur l'épaisseur est en bon accord avec la théorie de Fuchs-Sondheimer].



**Figure IV.9:** Variation de la conductivité en fonction du temps de dépôts.

### Conclusion

Dans ce chapitre nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à différents temps de dépôts, par la technique spray pneumatique sur des substrats en verre, à partir de chlorure de cobalt dissous dans l'eau distillé. Nous avons ensuite effectué des analyses sur les échantillons élaborés par différentes techniques de caractérisation tel que : la diffraction des rayons X, MEB , EDS , la spectroscopie UV-Visible et la méthode quatre points. L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que les couches déposées ont une structure cubique de type spinelle avec une orientation préférentielle préférée change progressivement de (111) à (311) lorsque le temps de dépôts augmente. on a trouvé la taille des cristallites de nos couches dans l'intervalle de 22 à 36 nm. L'étude morphologiques a révélé que la morphologie de la surface des films était presque homogène et bien couverte sans trous ni fissure .Les mesures optiques ont montré que les couches déposées de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présentent une absorbance de l'ordre de 90% dans la région visible avec une bande interdite diminue de 2.2 à 1.34 eV. La conductivité maximale mesurée est  $3.38 \cdot 10^{-1} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] M.Momoh, S.Abdullahi, A.U Moreh , International Journal of Recent Research in Physics and Chemical Sciences (2015),Vol. 2,1, 2350-1030.
- [2] J.-H. Lee, B.-O. Park. Surface and Coatings Technology 184 (2004) 102–107.
- [3] Sameer A. Maki, Bushra K. Hasson, Tahir H. Mahmoud, Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS), (2017) 3(4):1644-1650.
- [4] L.D. Kadam, P.S. Patil, Materials Chemistry and Physics 68 (2001), 225–232
- [5] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar , Applied Surface Science , 255 (2009) 4579–4584.
- [6] Hadia Kadhim J.Al-Ogili , Eng. and Tech. Journal (2011) , Vol.29, No. 8.
- [7] Hao-Long Chen , Yang-Ming Lu , Weng-Sing Hwang , Thin Solid Films 514 (2006) 361–365.
- [8] Patta Ravikumar , Dolly Taparia , Perumal Alagarsamy, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism , <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4651-6>.
- [9] A. Mallikarjuna Reddy , A. Sivasankar Reddy , P. Sreedhara Reddy , Vacuum 85 (2011) 949-954.
- [10] B. Pejova, A. Isahi, M. Najdoski, I. Grozdanov, Mater. Res. Bull , 36 (2001) 16.
- [11] Y.W. D. Chen, R.N. Noufi, J. Electrochem. Soc , 131 (1984) 731.
- [12] Subhash Thota, Ashok Kumar, Jitendra Kumar, Mat. Sci. Eng., B164 (2009) 30.
- [13] K.M.E. Miedzinska, B.R. Hollebone, J.G. Cook, J. Phys. Chem. Solids, 48(1987) 649.
- [14] W.A. Murad, S.M. Al-Shamari, F.H. Al-Khateeb, R.H. Misho, Phys. Stat. Solidi A, 106 (1988) K143.
- [15] C.S. Cheng, M. Serizawa, H. Sakata, T. Hirayama, Mater. Chem. Phys., 53 (1998) 225.
- [16] A. Kamalianfar , S. A. Halim , Kasra .Behzad , Mahmoud Goodarz Naseri , M. Navasery, Fasih Ud Din, J. A. M. Zahedi , K.P.LimI, S.K.Chen, H.A.A.Sidek , Journal of optoelectronics and advanced materials , Vol. 15, No.3 – 4.
- [17] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, A. Hafida, K. Nabila, Chin. Phys. B **25**(4), 046801 (2016).
- [18] Rahmane Saâd , Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2008.

[19] Kenza Kamli, Zakaria Hadeif, Baghdadi Chouial & Bouzid Hadjoudja , Surface Engineering (2018) , 0267-0844.

[20] A. Hojabri ,F. Hajakbari , M. A.Moghri Moazzen ,S. Kadkhodaei ,Journal of microstructures, 2 (2012) 107-112.

[21] Bushra K. H. Al-Maiyaly , Ibn Al-Haitham Jour. for Pure & Appl. Sci(2013), Vol. 26 (1) 2013.

[22] P.L. Martínez, M.Aguilar-Frutis, O.Zelaya-Angel, and N.Muñoz , Phys. stat. sol (2006). Vol.203.

# Chapitre N°V:

Dépôts des films de ZnO

dopés en cobalt et des

films d'oxyde binaire de



## Introduction

Le présent travail est consacré à la préparation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO): oxyde de cobalt (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) par spray pneumatique. Un ensemble de films est déposé en utilisant une solution formée d'un mélange d'acétate de zinc et de sels de chlorure de cobalt avec un rapport massique varié  $X = [Co / (Zn + Co)]$ . Le rapport X varie de 0 à 100% pour étudier l'influence de la concentration de Co sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Pour cela, nos couches ont été caractérisées par les techniques d'analyses suivantes: La diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS), la spectrophotométrie UV-Visible et la technique de quatre pointe.

### V.I. Les couches minces de ZnO dopé Cobalt (Co)

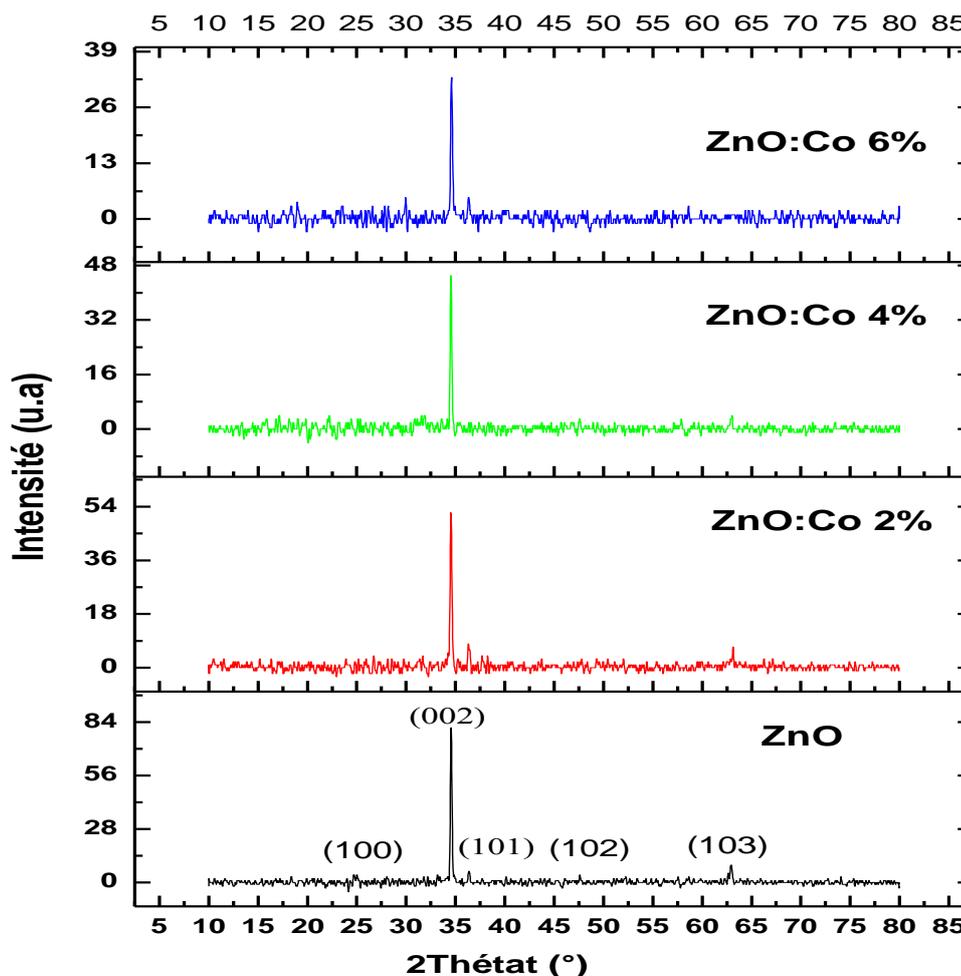
Dans cette partie nous avons préparé des films non dopés de ZnO et ZnO:Co à différents rapports X de concentration de dopant Co qui a été définie par  $Co / (Co + Zn)$  et varie de 0 à 6% avec un pas de 2%. La température de substrat est fixée à 400°C pendant la molarité est 0.1 mol/l et le temps de dépôt est 3 min. Les films ainsi préparés étaient de couleur noire et se sont uniformes et fortement adhérent aux substrats. Nous avons calculées l'épaisseur des échantillons par la méthode gravimétrique, les valeurs estimées sont autour de 500 nm.

#### V.I.1. Propriétés structurales

La figure (V.I.1) représente les diagrammes de DRX des couches minces de ZnO non dopé et dopé Cobalt à 0, 2, 4, 6 % Co. A partir de la comparaison entre les résultats obtenus et la carte JCPDS N°00-036-1451 de ZnO on peut déduire que nos films sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite. Dans l'ensemble des films, on observe plusieurs directions de croissance (100), (002), (101), (102) et (103) avec différentes intensités. L'analyse des diffractogrammes montre que les films étudiés sont bien cristallisés selon l'orientation préférentielle (002), qui est situé autour de l'angle 34° selon l'axe cristallographique 'c' perpendiculaire au substrat, ce qui signifie une direction de croissance orthogonale. Cette orientation préférentielle de croissance est souvent observée dans d'autres études [1,2,3]. Comme nous allons également regardé dans les spectres, l'intensité des pics diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en cobalt, ce qui est attribuée à des défauts cristallins causés par la différence des rayons ioniques de Zn et de Co (0,58 Å pour Co<sup>2+</sup> et 0,60 Å pour Zn<sup>2+</sup>) [4,5,6]. Cette différence dans les rayons ioniques a également entraîné une diminution des paramètres de maille; par conséquent, les pics

DRX ont été légèrement décalés vers des angles supérieurs à  $2\theta$ . Ces deux résultats indiquent que les atomes de Co ont remplacé les atomes de Zn dans le réseau de ZnO. Des résultats similaires ont été observés par Ariadne Cristina Catto et al.[7] et YaseminCaglar[8].

La position, l'intensité et l'affinement du pic (002) varie avec la variation de la concentration du dopant (0-6%).



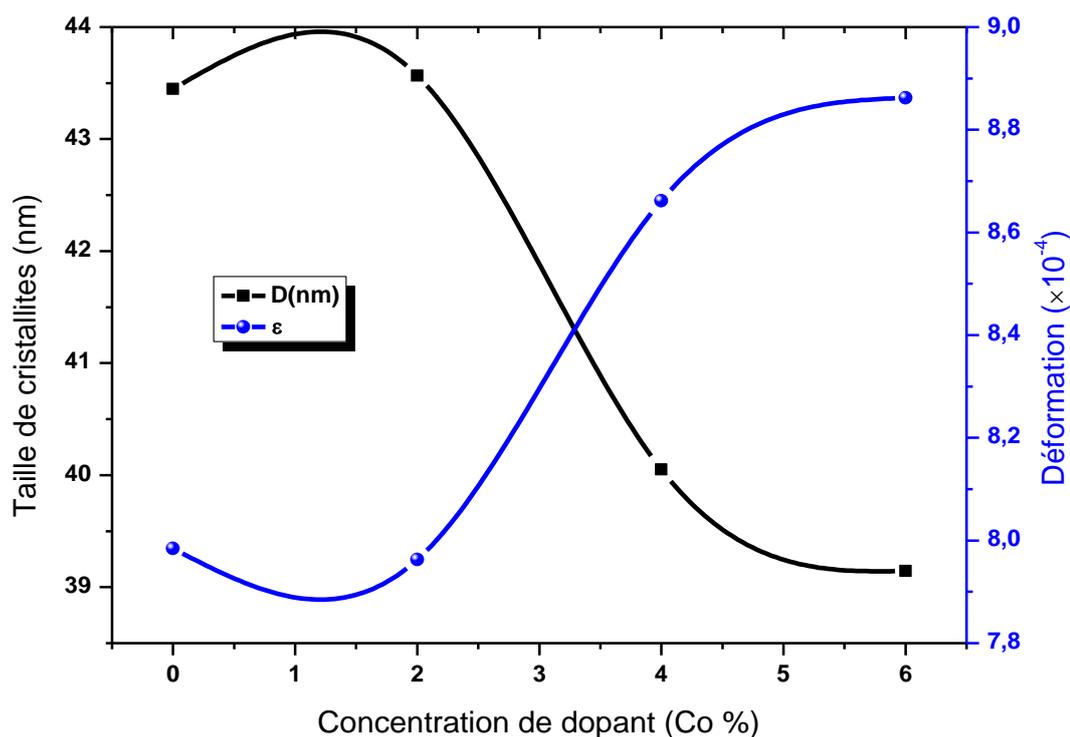
**Figure V.I.1:** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopé Cobalt (Co)

La taille des cristallites constituant les films a été estimée à partir de l'équation de Scherrer (relation I.5). La variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration de cobalt des films est représentée sur la figure (V.I.2). Par rapport au film de ZnO non dopé, on remarque que la taille de cristallites des films dopés diminue légèrement avec la concentration de cobalt, on peut interpréter cette diminution de la taille de cristallites par l'augmentation des centres de nucléations quand le taux de cobalt augmente. Ce résultat est en parfait accord avec la littérature[9].

On remarque aussi que la déformation a une variation inverse à celle de la taille de cristallites, où autant qu'il y a une diminution dans la taille des cristallites, il y aura une augmentation de la déformation et ça est dû à l'augmentation des joints des grains.

**Tableau V.I.1:** position du pic de diffraction (002), les valeurs des paramètres de maille, les  $d_{hkl}$ , la taille de cristallites et la déformation pour différentes concentrations du dopant

Co/Zn (W%)	$2\theta_{(002)}(^{\circ})$	$d_{(002)} (A^{\circ})$	$D (nm)$	$\epsilon(10^{-4})$	$a (A^{\circ})$	$c (A^{\circ})$
Non dopé(0%)	34,51379	2,59863	43,44757	7,98445	3,18222	5,19654
Dopé Co (2%)	34,53295	2,59723	43,56572	7,9628	3,18095	5,19446
Dopé Co (4%)	34,59781	2,59251	40,05139	8,6615	3,17516	5,18502
Dopé Co (6%)	34,60416	2,59492	39,1453	8,86198	3,17459	5,18984



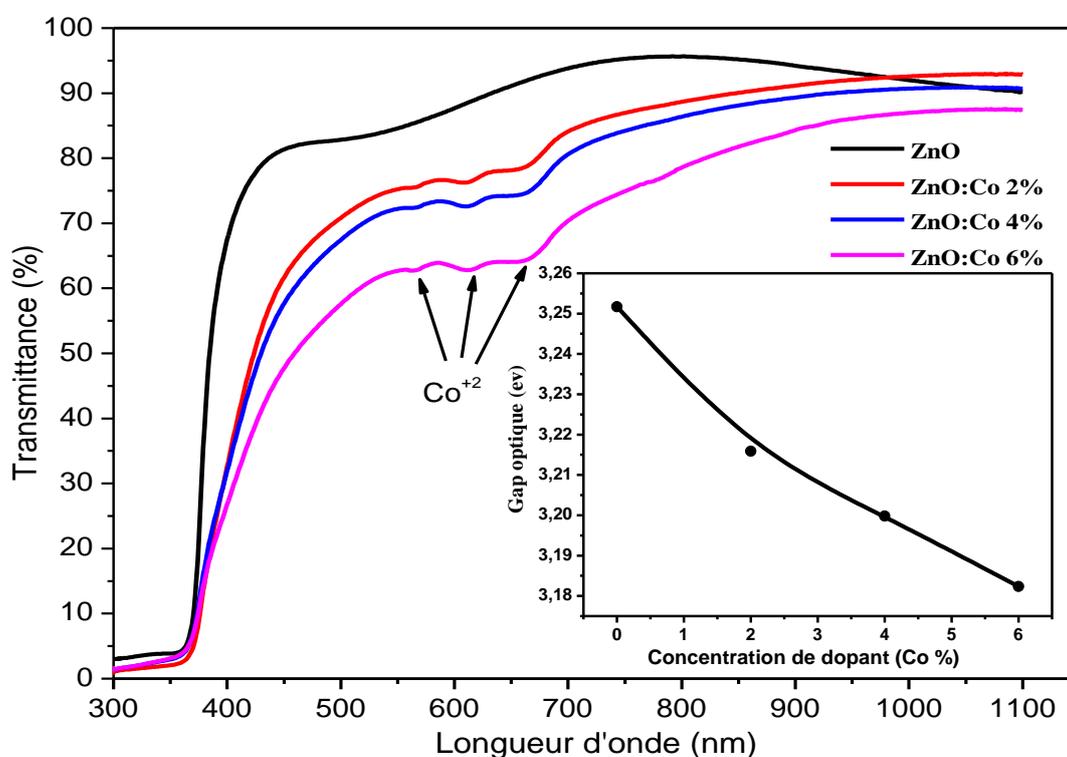
**Figure V.I.2:** La variation de la taille de cristallites et la déformation des couches de ZnO :Co avec la concentration du dopage.

### V.I.2. Propriétés optiques

La figure (V.I.3) représente les spectres de transmittance des couches minces de ZnO:Co. L'ensemble des spectres de transmission obtenus de nos échantillons se ressemblent. Ils contiennent essentiellement deux régions :

- Une région de forte transparence située entre 400 et 1100 nm, où la valeur de la transmission varie de 62 à 90 % avec la variation du dopage, confère aux couches minces de ZnO:Co et le caractère de transparence dans le visible.
- La deuxième région correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 400\text{nm}$ ) dans les films de ZnO:Co. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande (l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction). En outre, un décalage vers le rouge (hautes longueurs d'ondes) de seuil d'absorption a été observé dans les films minces dopés. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap.

On remarque que la transmittance moyenne des couches minces de ZnO:Co diminue avec l'augmentation du pourcentage de dopage [8]. Cette diminution de la transmittance moyenne des films indique l'augmentation de la nature dégénérée (métallique) des films. Cela peut être dû à l'absorption de la lumière [10].



**Figure V.I.3:** Spectres de transmittance de films minces de ZnO non dopé et dopé cobalt avec différentes concentrations et leurs bandes interdites.

Comparé avec le film de ZnO non dopé, trois bandes d'absorption dans la région visible à 570 nm, 620 nm et 670 nm apparaissent dans le spectre des films minces de ZnO dopé cobalt et les intensités de ces bandes augmentent avec la concentration des ions de dopant de Co. Ces pics d'absorption sont attribués respectivement aux transitions  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$ ,  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(G)$ ,  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$  exécutées dans le cobalt  $Co^{2+}$  à haut spin ( $3d^7$ ). Elles sont dues aux transitions électroniques d-d impliquant les niveaux  $3d^7$  dans le champ cristallin du  $Co^{2+}$  en coordinance tétraédrale et se substituant au  $Zn^{2+}$ . Ces transitions d-d sont possibles dans les ions  $Co^{2+}$  se présentant dans la configuration  $3d^7$  sous l'effet du champ tétraédral formé par les ions  $O^{2-}$  voisins. [5,11].

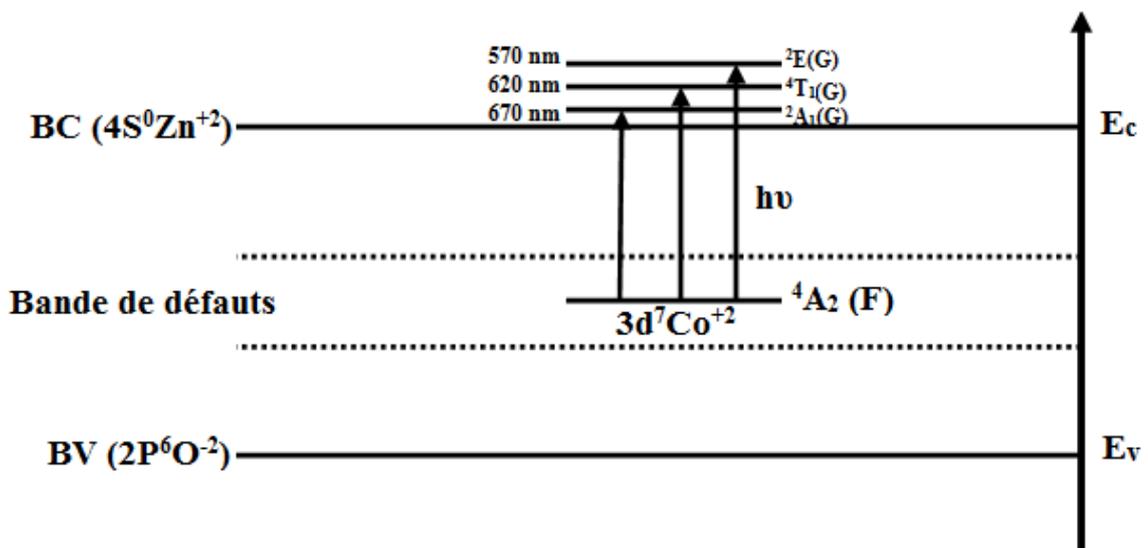


Figure V.I.4 : Structure de bande du ZnO dopé Cobalt

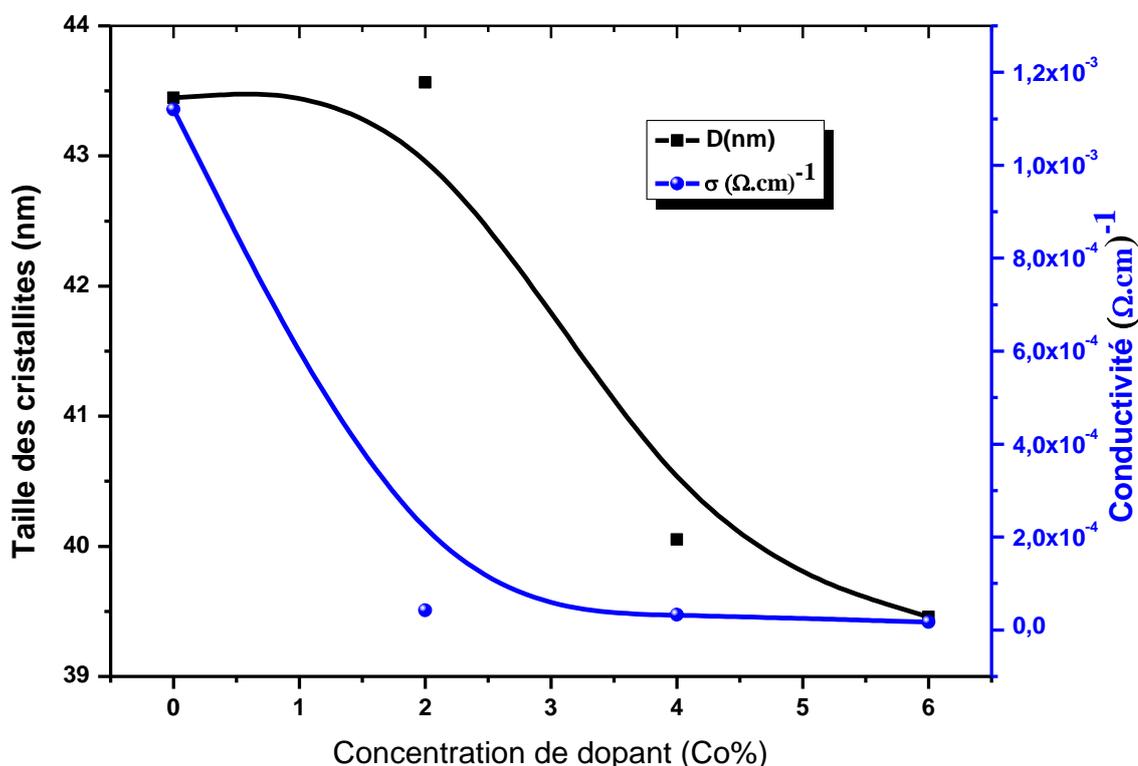
Comme le montre l'insert de la Figure (V.I.3) l'énergie de la bande interdite diminue de 3,25 à 3,18 eV avec l'augmentation de la concentration de cobalt. Ce décalage du gap vers le rouge (basses énergies) est largement été reporté dans la littérature [10,12], qui peuvent être attribués à l'interaction d'échange de **sp-d** entre les électrons de bande du semiconducteur et les électrons localisés de **d** des ions  $Co^{2+}$  qui sont en substitution des ions  $Zn^{2+}$ [13]. Ce décalage de bord de bande d'absorption indique un changement dans la structure de bande électronique du ZnO résultant de l'incorporation par substitution des atomes de Co dopants .

### V.I.3. Propriétés électriques

L'influence du pourcentage de dopage sur la conductivité électrique des couches minces de ZnO dopées cobalt est représentée sur la figure (V.I.5). Lorsque la concentration du dopant augmente de 0 à 6 wt %, on remarque une diminution dans la conductivité électrique et cela est dû

probablement à la diminution de porteurs libres et/ou leur mobilité en raison du désordre structural et à certains centres de diffusion induits par le processus de dopage[8].

Il est clair que le phénomène de diffusion des électrons libres dans les films dépend de la taille des cristallites dans ces films. En effet, plus la taille des cristallites est faible plus est important le nombre de joints (décroissement de la conductivité (Figure V.I.5)), ce qui constitue un obstacle à la mobilité des électrons libres en réduisant le temps de leur durée de vie. Cette différence de valeur de conductivité est due dans ce cas à la microstructure.[14,15]



**Figure V.I.5:** Variation de conductivité électrique en fonction du dopage des couches minces de ZnO dopés cobalt

## V.II. Les couches minces de mélange binaire de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

L'objectif visé dans cette partie consiste à étudier l'effet des valeurs de rapport X (X=0, 10, 30, 50, 70, 90, 100 %) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de mélange binaire de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### V.II.1. Cinétique de croissance des films

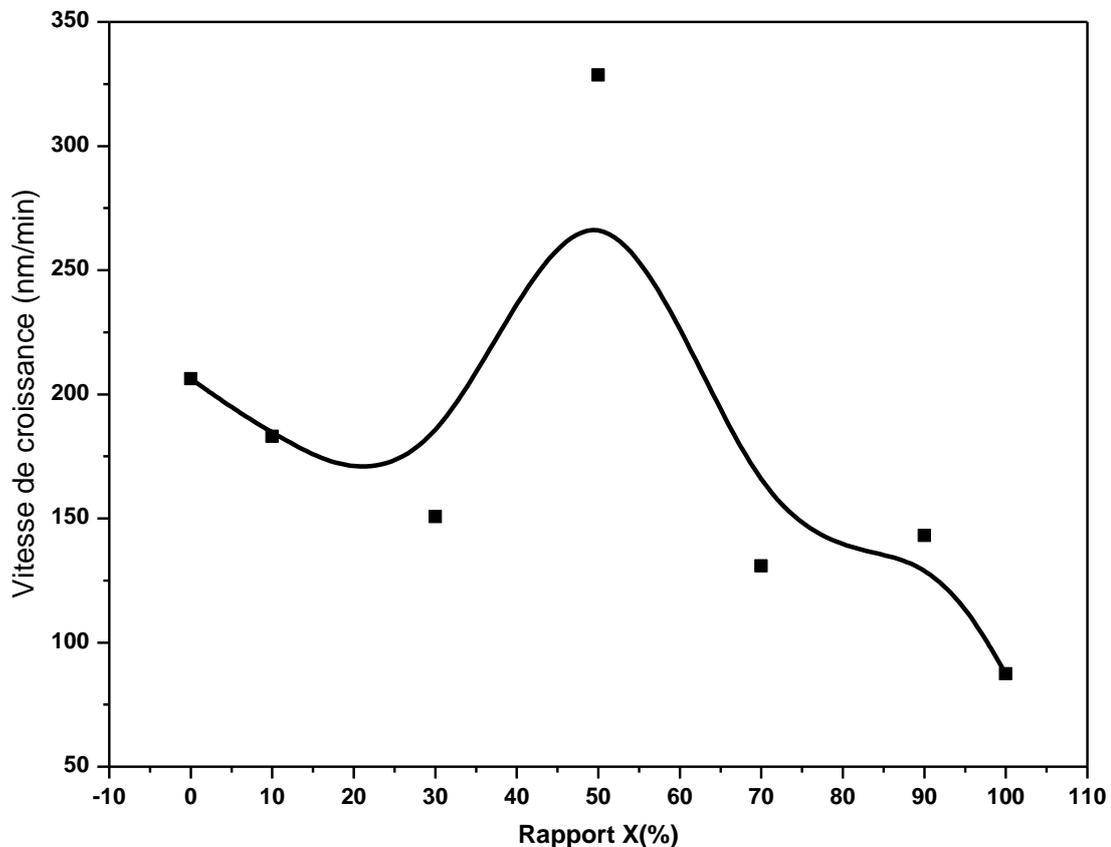
Diverses couches minces de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont été déposées sur des substrats de verre à différentes valeurs de X: 10, 30, 50, 70, 90, 100% en fixant toutes les conditions de dépôt ( $T_S=400$  °C,  $C=0.1$  mol/l,  $d_{b-s}=30$  cm,  $\phi_S=10$  ml / min, et  $t_d=3$  min).

La vitesse de croissance est déterminée à partir de l'épaisseur de la couche et du temps de dépôt  $t_a$ , on utilise la méthode gravimétrique (relation I.2). Sur la figure (V.II.1) nous montrons l'évolution de la vitesse de croissance des couches de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du rapport X. On constate qu'une augmentation de la vitesse de croissance de 206.21 nm/min pour X=0% à la valeur maximale 328.611 nm/min pour X=50%, ensuite elle diminue à 87.40 nm/min pour le rapport X=100%. Cependant, la teneur de Co est un paramètre fondamental qui commande la vitesse de croissance des couches de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Le transport de molécules d'une phase (') dans une phase (") à potentiel chimique inférieur est favorable thermodynamiquement, parce que lié à un gain d'énergie libre de  $-\Delta\mu$  par molécule, où  $\Delta\mu$  est la sursaturation généralisée. À la sursaturation, le flux de croissance  $j_c$  est plus important que celui,  $j_e$ , d'évaporation. Cependant, tant que  $j_c$  reste du même ordre de grandeur que le flux d'échange à l'équilibre  $j_0 \gg j_e$ , aucune sursaturation ne s'installe au niveau des sites de croissance : tout se passe comme si ces sites continuaient à être entourés de la phase mère.[16]

Dans notre cas, on constate que  $V_c$  pour les échantillons de rapport X de cobalt égale à 0%, 10% et 30% est plus importants que  $V_c$  pour les échantillons de rapport X de :70%, 90% et 100%. Ce comportement peut être dû à la différence d'enthalpie de formation entre ZnO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. L'enthalpie de formation de ZnO ( $\Delta G_f = -320.4$  kJ/mol) étant supérieure à celle de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $\Delta G_f = -802.2$  kJ/mol)[17], il faut donc dépenser plus grande quantité d'énergie pour former les couches qui contiennent un rapport minimale de cobalt (la phase dominante est ZnO), et cela réduit l'énergie de surface, car chacun des embryons créés contribue à une diminution d'enthalpie du système. Par conséquent, l'augmentation de la sursaturation Y comprend une croissance plus rapide. Pour l'échantillon de X=50% (50% ZnO :50% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), la vitesse de croissance est maximale. Ceci à cause de la grande sursaturation.

La sursaturation va donc être le facteur influençant de façon déterminante la vitesse de croissance. Si, pour de faibles sursaturations,  $V_{\text{c}}$  est négligeable. [18].



*Figure V.II.1: Evolutions de la vitesse de croissance des films ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du rapport X de cobalt*

## V.II.2. Propriétés structurales

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être effectuée par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction des RX.

### V.II.2.1. Etude des diagrammes de diffraction de rayons X

Afin de comprendre l'effet d'ajout de Co sur la structure de l'oxyde de Zinc, une analyse par diffraction de rayons X a été réalisée. Sur la figure (V.II.2), nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X des films ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtenus avec différentes valeurs de X. Tous les films déposés dans la gamme de X : de 0 à 30% présentent des pics de diffraction multiples à  $2\theta = 31^\circ, 34^\circ, 36^\circ, 47^\circ, 62^\circ$  et  $72^\circ$  correspondent aux plans cristallins de (100), (002), (101), (102), (103) et (004) respectivement, qui confirme la formation de la structure hexagonale wurtzite de ZnO (carte JCPDS N° 36-1451) avec une orientation préférentielle suivant la direction [002]. Dans ce

cas, la domination du pic [002] indique que la croissance de la couche avec l'axe cperpendiculaire au substrat est favorisée. L'intensité de ce pic augmente avec l'augmentation du rapport X. Ceci suggère que Co<sup>2+</sup> remplace Zn<sup>2+</sup> dans le réseau par substitution en raison de la faible différence entre le rayon ionique de Zn<sup>2+</sup> (0,60 nm) et de Co<sup>2+</sup> (0,58 nm). [19]

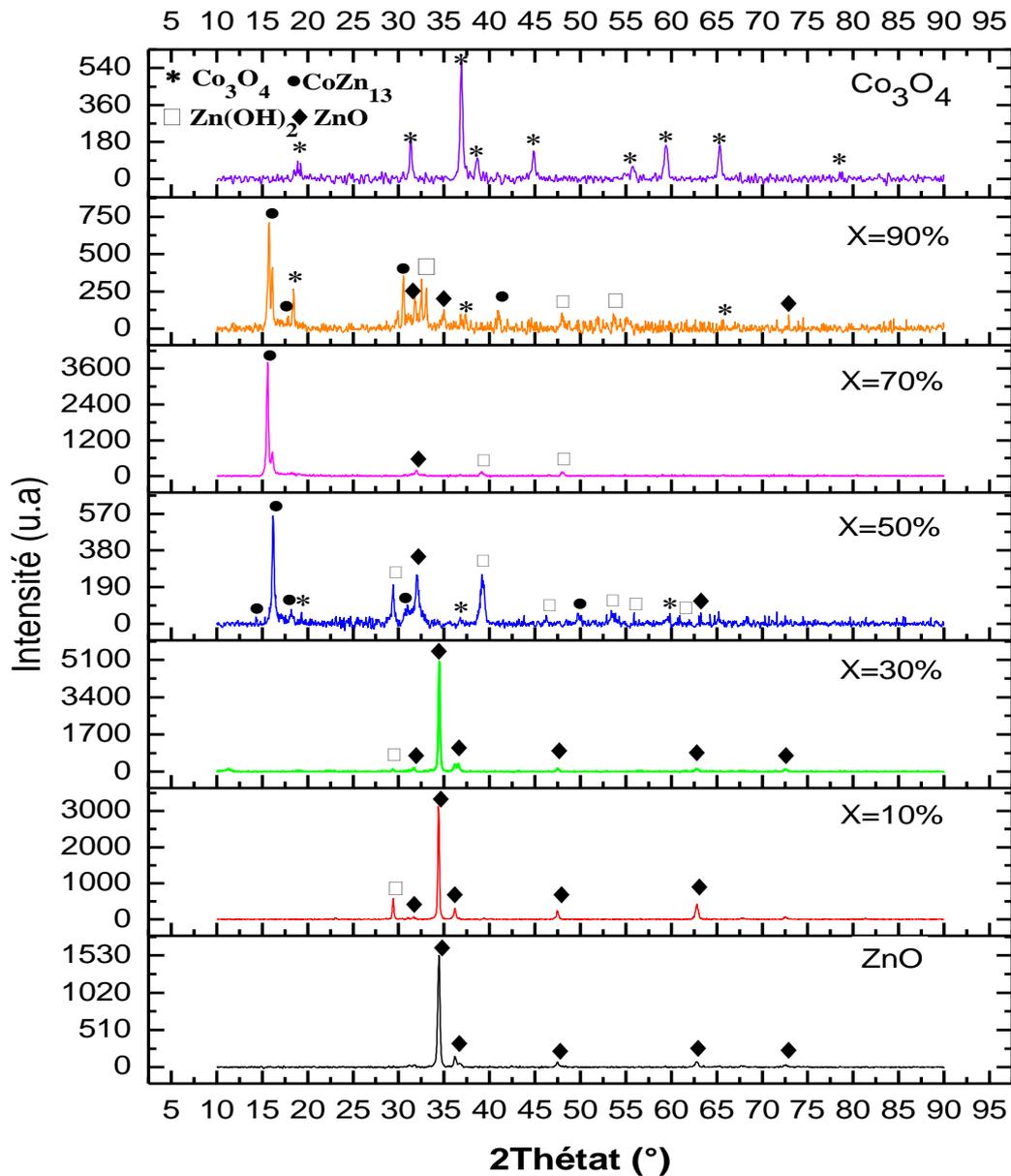


Figure V.II.2: Diagrammes de DRX des couches minces de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pour différentes concentrations de X.

De plus, les diagrammes de DRX de X=10 et 30% présentent un pic supplémentaire autour de  $2\theta=29^\circ$ , qui correspondent au plan cristallin (211) de la phase de l'hydroxyde de zinc (Zn(OH)<sub>2</sub>), indiqué sur la fiche "JCPDS N°:41-1359", montre que le précurseur n'est pas complètement décomposé au cours de la réaction.



Tandis que, aucun pic provenant d'autres phases telles que CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est détecté.

D'autre part, les couches minces contiennent une teneur X élevée de Co (50, 70, 90 %) suggèrent une nouvelle phase binaire entre l'oxyde de cobalt et l'oxyde de zinc. Le changement de phase est probablement due à l'augmentation de la solubilité du cobalt dans le réseau de ZnO [20]. Les diagrammes de DRX de ces couches révèlent des pics de diffraction autour de  $2\theta = 14^\circ, 16^\circ, 18^\circ, 30^\circ, 40^\circ$  et  $49^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans (-110), (200), (-201), (111), (-131) et (-531) de la structure monoclinique CoZn<sub>13</sub>. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction [200] d'après la carte JCPDS N° 29-0523. Ce qui correspond à la densité des atomes dans le plan (200); par conséquent, l'énergie de surface de ce plan était la plus faible. Le fait qu'à 70% du mélange les films sont plus texturés (l'augmentation de l'intensité d'orientation préférentielle [200] et la disparition des autres pics) et le pic préférentielle sera plus fine. Ainsi, le rapport (70%) représente le cas d'un meilleur mélange des matériaux en raison du remplacement de l'ion zinc (Zn<sup>+2</sup>) par des ions cobalt (Co<sup>+2</sup>) dans le réseau cristallin. Cela signifie l'amélioration de la cristallinité.

La présence de la phase CoZn<sub>13</sub> est également justifiée par le fait que les couches contiennent une teneur élevée en Co [21]. Lorsque la composition de Co dans la solution dépasse 30%, les ions Co<sup>+2</sup> commencent à pénétrer dans le réseau, à la fois de manière matricielle et interstitielle, ce qui conduit à la formation d'une phase de CoZn<sub>13</sub>. F. Nasri et al. [22] ont synthétisé des films minces d'alliage de Zn-Co par électrodéposition. Les films montrent une présence de la phase CoZn<sub>13</sub> à des valeurs élevées de Co. T. El Behraoui et al. [23] ont étudié les propriétés structurales, magnétiques et les propriétés de transport des couches minces de (Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>/Cu)<sub>n</sub> préparés par la procédure d'électrodéposition. Ces films suggèrent une présence d'un grand nombre de pics qui correspondent à la phase monoclinique CoZn<sub>13</sub>.

En plus dans les mêmes spectres (X=30, 50, 70%), des pics de diffraction avec différentes intensités correspondent aux autres phases tel que: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub> ont été observés en plus de ceux des monoclinique (CoZn<sub>13</sub>). La coexistence des deux phases Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et ZnO confirme la formation d'un mélange entre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de type p et ZnO de type n dans des proportions définies.

Concernant la couche de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur (X=100%), on peut identifier 9 pics de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> d'après la carte JCPDS N°42-1467. Il s'agit des pics ( [111], [220], [311], [222], [400], [422], [511],[440] et [622] ) qui confirment la formation de la phase cubique spinelle de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur et cela convient avec H. Behzad et al. [24].

Les valeurs du coefficient de texture TC (hkl) sont calculées, selon l'équation (I.4), à partir des intensités des pics présents dans les diagrammes de DRX et présentées dans le Tableau V.II.1, ces valeurs indiquent que tous les dépôts sont polycristallins et sont orientés préférentiellement selon la valeur du rapport X de Co. Pour la phase de ZnO, la valeur maximale de TC est obtenue pour le pic [002], lorsque X = 0%, X = 10% et X = 30%. Pour la phase de CoZn<sub>13</sub>, la valeur maximale de TC est obtenue pour le pic [200] lorsque X = 50%, X=70% et X=90%. Pour la phase de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la valeur maximale de TC est obtenue pour le pic [311], lorsque X = 100%.

**Tableau V.II.1:** Les valeurs de TC(hkl) d'orientations préférentielles pour chaque échantillons

	Phase	Plan diffractant (hkl)	2θ(°)	I	Orientation dominante	TC de Orientation dominante
0%	ZnO	(002)	34.44	1524	[002]	4.04
		(101)	36.27	131		
		(102)	47.58	100		
		(103)	62.87	66		
		(004)	72.52	64		
10%	Zn(OH) <sub>2</sub>	(211)	29.49	489	[002]	4.02
	ZnO	(100)	31.66	160		
		(002)	34.54	3104		
		(101)	36.10	292		
		(102)	47.47	160		
	(103)	62.89	420			
30%	Zn(OH) <sub>2</sub>	(211)	29.25	186	[002]	5.75
	ZnO	(100)	31.66	220		
		(002)	34.42	5003		
		(101)	36.36	281		
		(102)	47.57	168		
		(103)	62.84	115		
	(004)	72.34	112			
50%	CoZn <sub>13</sub>	(-110)	14.32	28	[200]	4.76
		(200)	16.44	538		
		(-201)	18.05	66		
		(111)	30.74	53		
		(-531)	49.59	192		
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(111)	19.12	98		
		(311)	36.84	248		
		(511)	59.65	28		

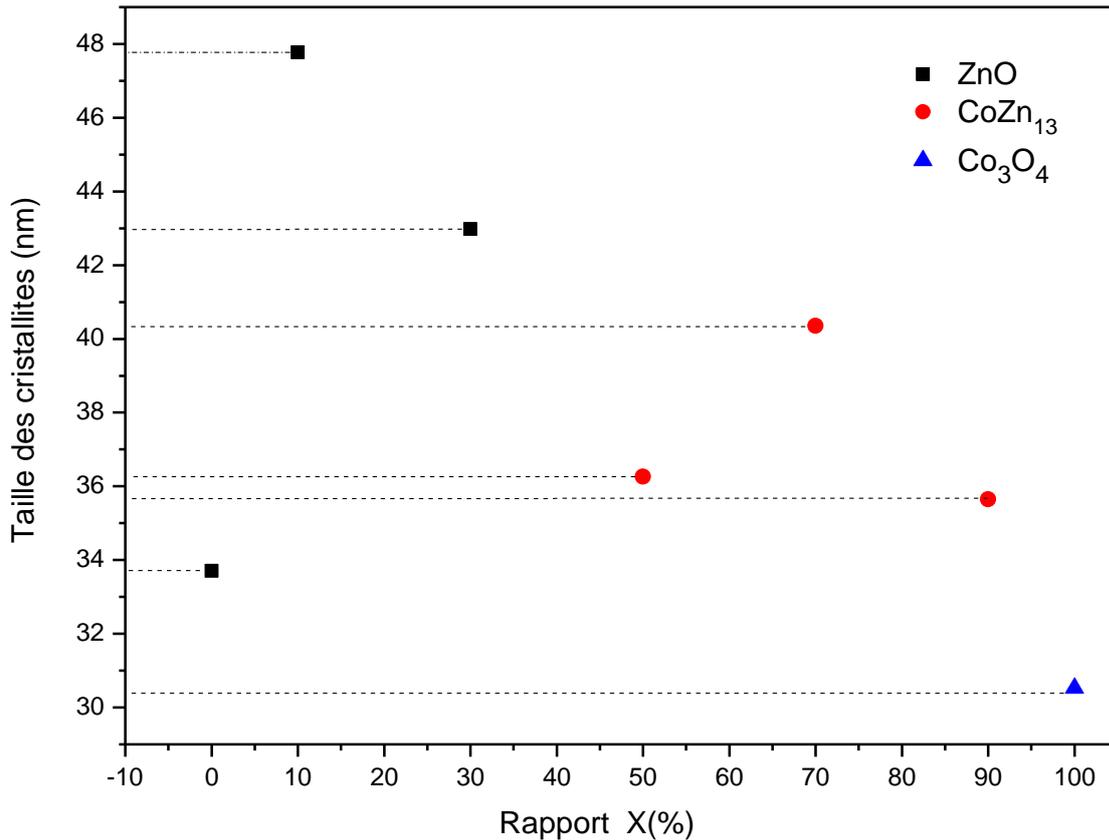
	ZnO	(100)	31.91	236		
		(103)	62.89	53		
	Zn(OH) <sub>2</sub>	(211)	29.41	47		
		(301)	39.47	66		
		(2 1 13)	46.7	47		
		(3 0 13)	53.57	40		
		(411)	55.89	28		
		(422)	60.98	40		
70%	CoZn <sub>13</sub>	(200)	15.93	3836	[200]	3.56
	ZnO	(100)	31.86	190		
		(301)	39.17	117		
		Zn(OH) <sub>2</sub>	(321)	48.059		
90%	CoZn <sub>13</sub>	(200)	15.77	699	[200]	3.55
		(-201)	17.87	79		
		(111)	30.48	251		
		(-131)	40.90	373		
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(111)	18.53	202		
		(311)	36.97	300		
		(440)	65.68	120		
	ZnO	(100)	31.81	90		
		(002)	34.98	113		
		(004)	72.70	88		
	Zn(OH) <sub>2</sub>	(215)	32.65	104		
		(30 13)	53.72	64		
(321)		48.059	72			
100%	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(111)	19.022	80	[311]	3.41
		(220)	31.30	181		
		(311)	36.95	555		
		(222)	38.61	98		
		(400)	44.91	122		
		(422)	55.87	57		
		(511)	59.39	163		
		(440)	65.37	175		
		(622)	78.65	33		

### V.II.2.2.Taille des cristallites, déformation et dislocation

Pour vérifier l'évolution de la qualité cristalline des couches minces de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> avec le rapport X de Co, nous avons utilisé la taille de cristallite qui a été déterminée à partir des spectres DRX.

La taille des cristallites pour les différentes phases est estimée à l'aide de la formule de Debye-Scherrer (équation I.5). Les valeurs calculées sont reportées dans le Tableau V.II.2. La figure (V.II.3) montre la variation de la taille des cristallites  $D_{hkl}$  en fonction du rapport X. La valeur de  $D_{hkl}$  varie entre 30.52 et 47.76 nm lorsque la fraction nominale X de Co varie entre 0 et 100%. La

phase de ZnO dans l'échantillon X=0% a la plus faible taille de cristallite de 33.70 nm et ayant la taille de cristallite la plus grande de 47.76 pour l'échantillon X=10%, ensuite elle diminue à 42.97nm pour l'échantillon de X=30%.Cependant, la taille de cristallites augmente de nouveau pour la phase de CoZn<sub>13</sub>, elle augmente de 36.25 nm lorsqu'on utilise un rapport de 50% de Co à 40.34 nm dans le cas d'un rapport de 70% de Co. Ensuite elle diminue encore une fois pour atteindre sa valeur minimale de 30.52 nm pour une phase pure de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (X=100%).



**Figure V.II.3 :** Variations de la taille des cristallites avec le rapport X de Co pour des couches minces de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

On peut noter que la taille des cristallites pour les films purs de ZnO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (X=0 et X=100%) sont petit plus que les couches d'alliage de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ceci est dû au type de germination.

- Soit les germes prennent naissance en un point quelconque de la phase homogène: on parle de germination homogène. (Les couches pures de ZnO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)
- Soit au contraire, leur formation survient à l'interface d'un système biphasique présent dans le milieu réactionnel (impuretés, particules, etc) : on parle de germination hétérogène. (les couches d'alliage ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

La germination hétérogène apparaît plus fréquemment que la germination homogène. Dans ce cas, les embryons prennent naissance sur des sites privilégiés (défauts superficiels de nature chimique ou cristallographique) existant sur des phases ou des impuretés solides présentes dans le milieu réactionnel. Ce type de germination nécessite des énergies d'activation moins importantes que dans la germination homogène. Elle s'observe donc pour des degrés de sursaturation de la solution bien inférieurs à ceux requis pour une germination homogène.[18]

On peut voir aussi que la taille des cristallites des films pur de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> inférieure que la taille de cristallites des films pur de ZnO. Ceci à cause de la différence d'enthalpie de formation entre ZnO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Voir la partie V.II.1)

Formellement, on peut attribuer l'effet de taille sur le potentiel chimique d'une molécule du germe à la nécessité de former et de développer une surface germe-milieu, dont l'énergie libre apporte une contribution positive à la variation de l'enthalpie libre du système. Pour une température T donnée, l'enthalpie libre  $\Delta G$  du cristal est minimale pour une concentration  $c_0$  de défauts ponctuels. Donc, un cristal représente un état d'énergie minimal. Créer un défaut, c'est aller vers une configuration différente donc avec une énergie plus grande ; il faut donc dépenser une quantité d'énergie  $\Delta G_f$ .

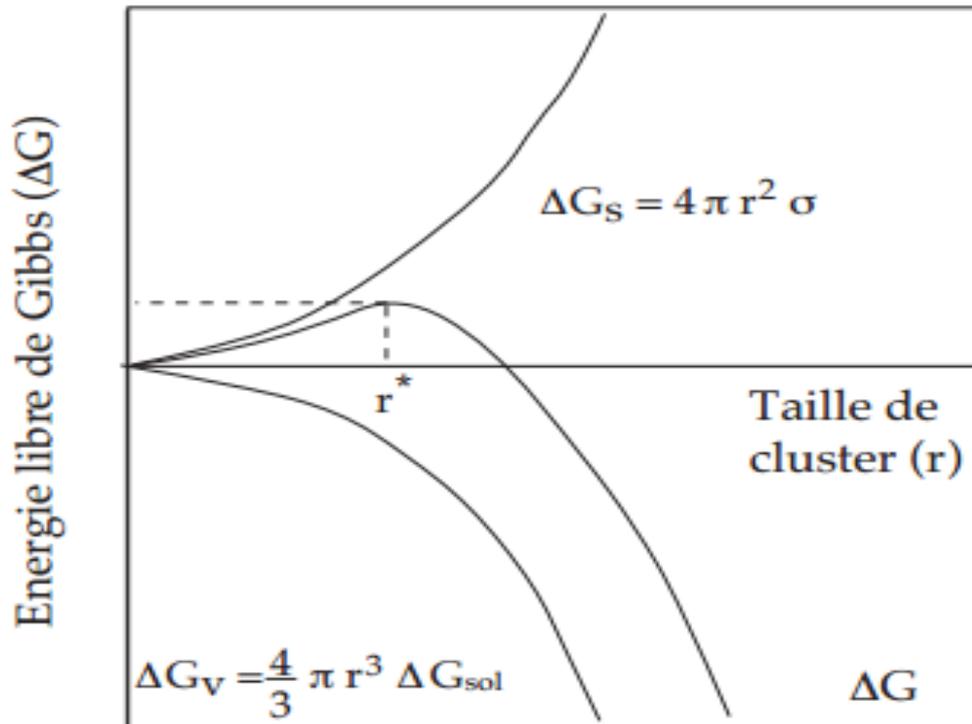


Figure V.II.4: Variation de l'enthalpie libre  $\Delta G$  accompagnant la formation d'un germe

La réduction de la taille des cristallites de 47.76 nm à 42.97 nm avec l'augmentation du taux de Co dans la solution peut s'expliquer par la croissance cristalline, cette dernière est obtenue par la nucléation hétérogène et le processus de coalescence ultérieur. Avec un rapport élevé, le processus de nucléation est plus rapide en raison de la disponibilité des atomes de Co et de Zn, ce qui entraîne une augmentation de la concentration des centres de nucléation[25]. Cette augmentation est en accord avec le fait que le rayon de l'ion Co<sup>2+</sup> ( $r_{\text{Co}^{2+}} = 0,58\text{Å}$ ) est légèrement inférieur à celui du cation Zn<sup>2+</sup> ( $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,60\text{Å}$ )[26] et l'enthalpie de formation de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $\Delta H_f^\circ = -918.8 \text{ kJ/mol}$ ) étant inférieure à celle de ZnO ( $\Delta H_f^\circ = -350.5 \text{ kJ/mol}$ ), donc la formation de ZnO est moins favorable que la formation de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Par conséquent, le grand nombre des centres de nucléation peut entraver la coalescence ou le processus d'agglomération, conduisant à des grains plus petits et à une petite taille de cristallite. D'autre part, l'augmentation de la taille des cristallites est due à l'augmentation de la sursaturation.

On peut noter que l'enthalpie libre du système  $\Delta G$  et la taille des cristallites  $D_{\text{hkl}}$  sont inversement proportionnels à la sursaturation. De ce fait, plus la sursaturation sera importante plus  $\Delta G$  et  $D_{\text{hkl}}$  seront faibles et donc plus le nombre de cristallites formés sera grand et leur taille petite (Figure V.II.4).

**Tableau V.II.2:** Variation des paramètres de la structure des films minces ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

	Phase	Plan diffractant	$2\theta(^{\circ})$	$\beta(^{\circ}) (\times 10^{-3})$	$D_{\text{hkl}}(\text{nm})$
X=0%	ZnO	(002)	34.44	4.31	33,70
X=10%	ZnO	(002)	34.54	3.04	47,76
X=30%	ZnO	(002)	34.42	3.38	42,97
X=50%	CoZn <sub>13</sub>	(200)	16.44	3.87	36,25
X=70%	CoZn <sub>13</sub>	(200)	15.93	3.47	40,34
X=90%	CoZn <sub>13</sub>	(200)	15.77	3.93	35,64
X=100%	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(311)	36.95	4.79	30,52

Afin de mieux évaluer l'état de la qualité de nos films, nous avons également effectué une étude sur la déformation et la densité de dislocation de couche.

Les dislocations jouent un rôle essentiel dans tout phénomène relatif à la déformation des structures cristallines, où il contribue à la destruction des cristallites. Tandis que, la déformation est l'un des facteurs les plus importants qui affectent négativement les propriétés structurales, telle que

la taille des cristallites, qui résulte du décalage géométrique aux frontières inters phase entre substrat et film.[27]

La figure (V.II.5) montre l'évolution de la déformation et la dislocation des couches minces de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, en fonction du teneur de Co. Par comparaison avec la figure (V.II.3), on remarque que la dislocation et la déformation ont une variation inverse à celle de la taille des cristallites. Nous expliquons cette relation inverse par la présence des joints de grains. Les joints de grains sont de zones de discontinuité et renferment une très grande densité de défauts cristallins et d'impuretés. Si la taille des cristallites augmente le nombre du joint des grains diminue, donc la déformation et la dislocation diminuent fortement et mieux la structure de couche est cristallisée.

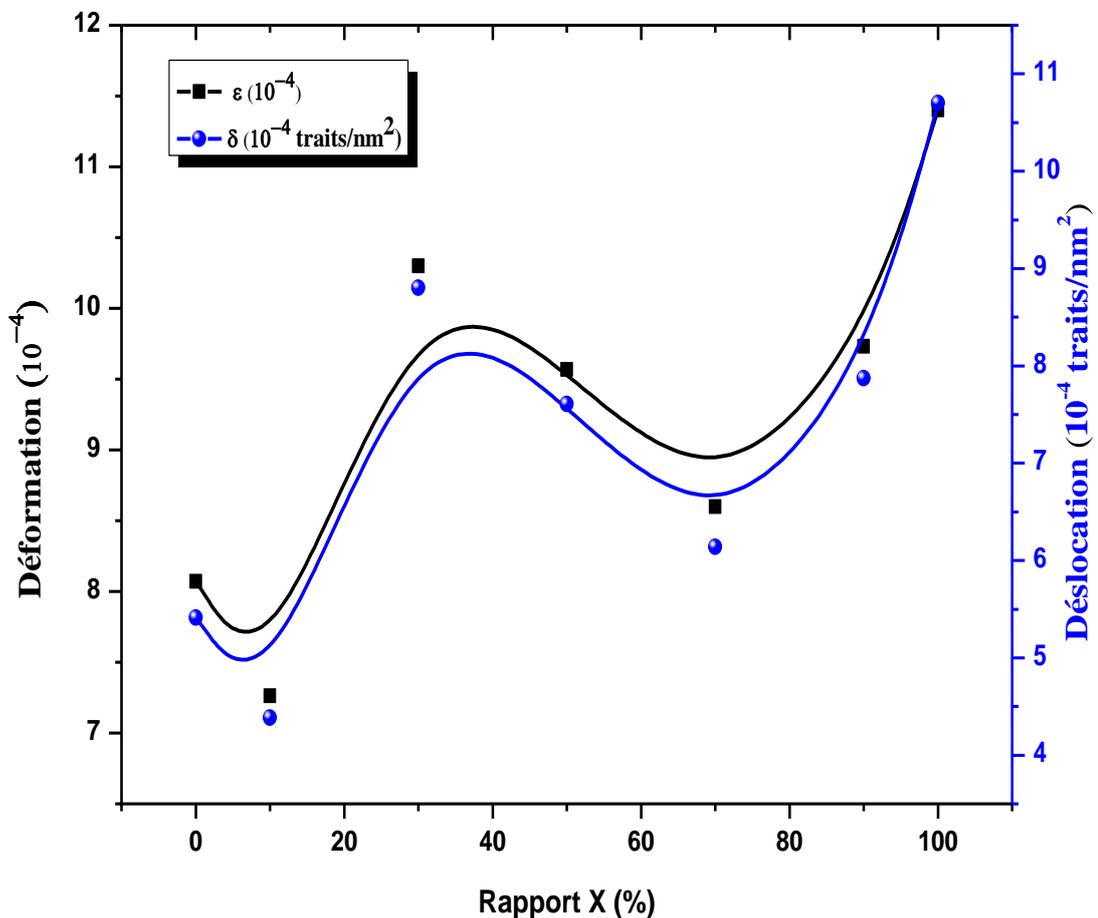
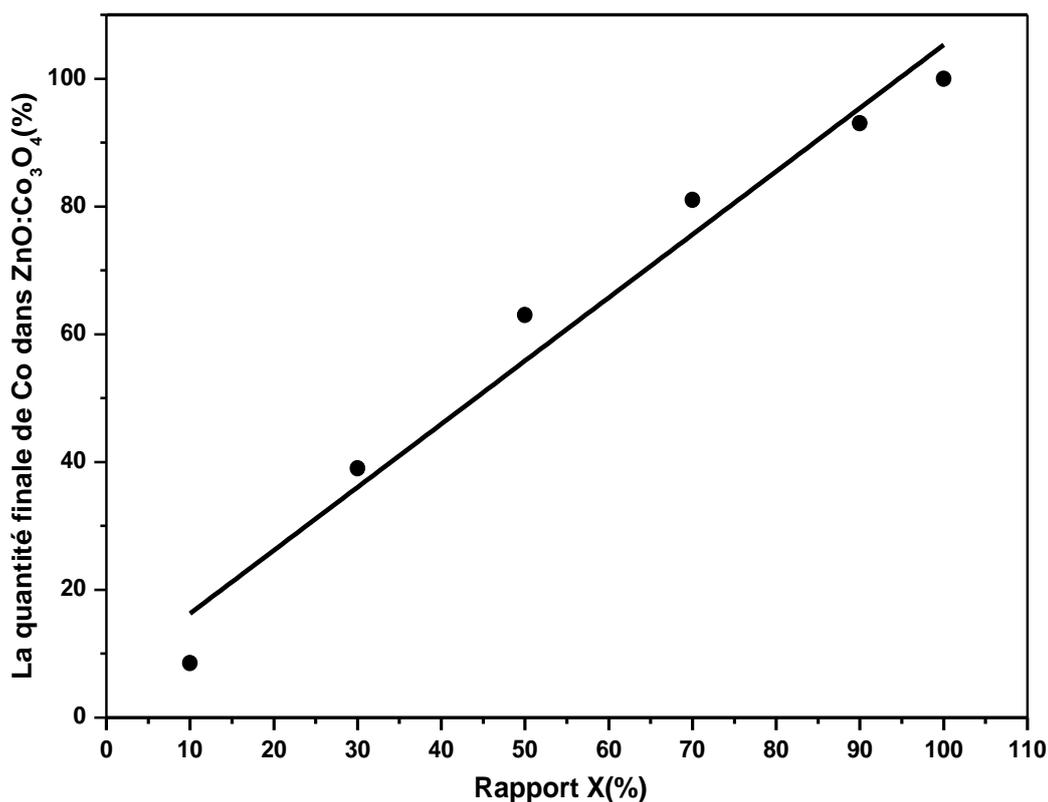


Figure V.II.5: Variation de la déformation et dislocation en fonction du teneur X de cobalt

### V.II.3. Propriétés morphologiques

La morphologie de surface, l'homogénéité, et la composition chimique des couches déposées a été vérifiée à l'aide de la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X.

L'analyse élémentaire des couches minces de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a été réalisée par l'analyse par rayons X à dispersion d'énergie EDS. Le rapport final cobalt/zinc dans les films de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a été calculé à partir de l'aire des lignes spectrales K pour le Co et le Zn. La quantité finale de cobalt réellement incorporée dans les couches de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> élaborées est tracée dans la figure (V.II.6). Il peut être observé que dans la gamme étudiée, la quantité finale de Co dans les films minces de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dépend linéairement de la concentration initiale X de cobalt qui définie par  $X\% = \frac{Co}{Co+Zn}$  de cobalt.



*Figure V.II.6: Quantité finale de cobalt dans les films de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du rapport initial X de cobalt .*

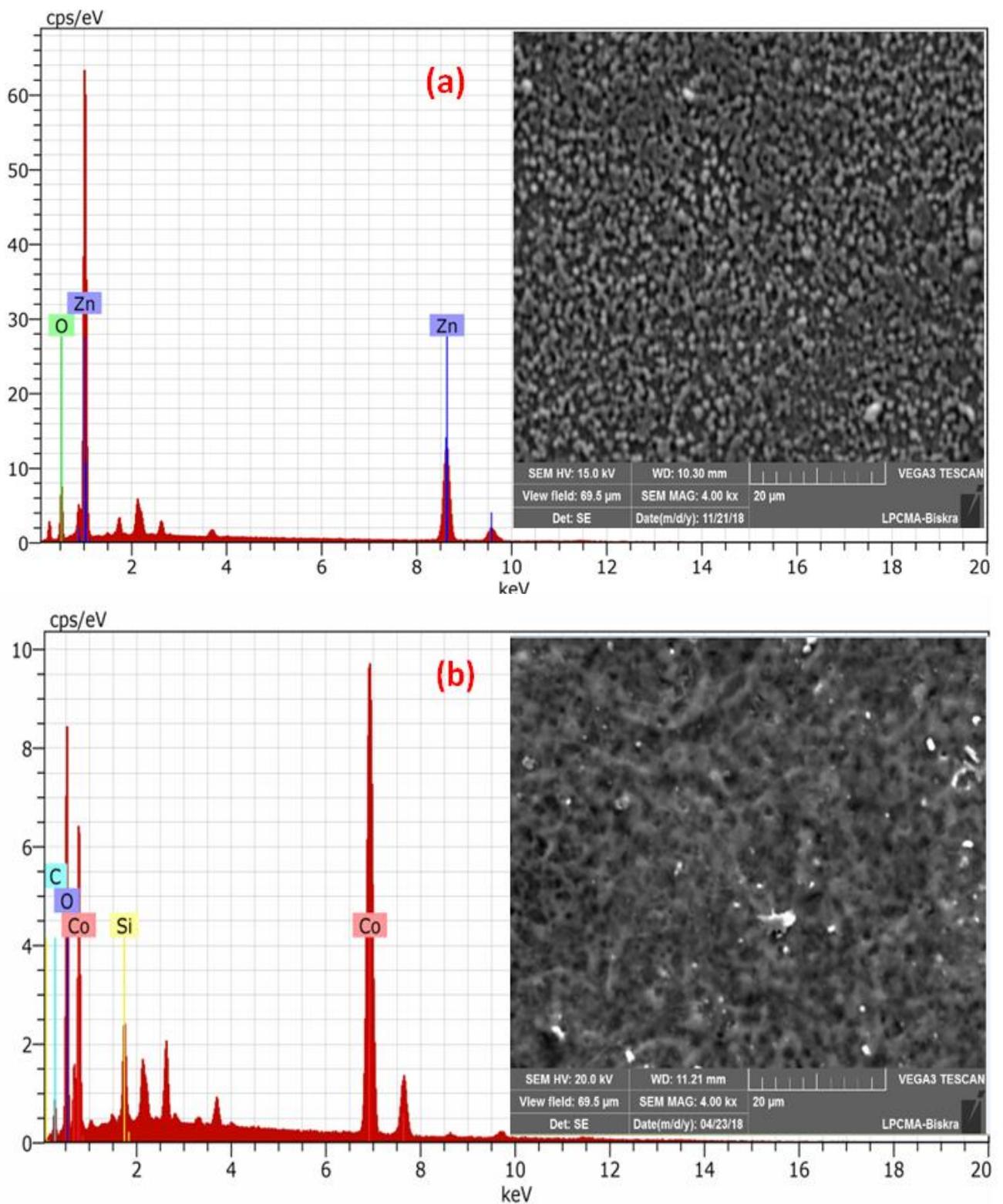
Les spectres EDS et les images MEB (insert) des couches minces, déposées sur des substrats en verre par la technique de spray pneumatique, ont été obtenues pour ZnO pur ( $X = 0\%$ ) et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur ( $X=100\%$ ) avec un agrandissement ( $\times 4k$ ) et sont représentées sur la figure (V.II.7a) et (V.II.7.b) respectivement.

Les résultats EDS(Figure V.II.7.a) confirment la présence de Zn et O dans la couche pure de ZnO la quantité de zinc présente est beaucoup plus grande que la quantité d'oxygène. La présence d'une faible quantité de certaines impuretés telles que C et Si qui pourraient provenir des substrats de verre.

La surface de dépôt est dense et présente une rugosité et une distribution uniforme de grains de taille nanométrique est observable. Dans certaines régions, quelques grains sont agglomérés. La figure montre aussi une bonne adhérence de ce dépôt sur le substrat et une absence des fissures.

La figure (V.II.7.b) représente le spectre d'EDS et l'image MEB (insert) de couche mince de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur. Il est clair qu'il n'y a que les pics caractéristiques des éléments fondamentaux Co et O. Une petite quantité de C et Si a également été observée dans le spectre. En raison de la température élevée de substrat, la diffusion de ces espèces à partir du substrat de verre dans la couche est possible.

L'observation au MEB montre que le dépôt est uniforme et une bonne adhérence sur le substrat. Les couches présentent une morphologie de surface relativement dense sans trous d'épingle ni fissures. On observe aussi les zones grises et blanches dans quelque région.



**Figure V.II.7 :** Images MEB des couches minces de (a) ZnO et (b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (X = 0 et 100% respectivement) déposée par la technique de spray pneumatique à 400 °C avec agrandissement (x 4k).

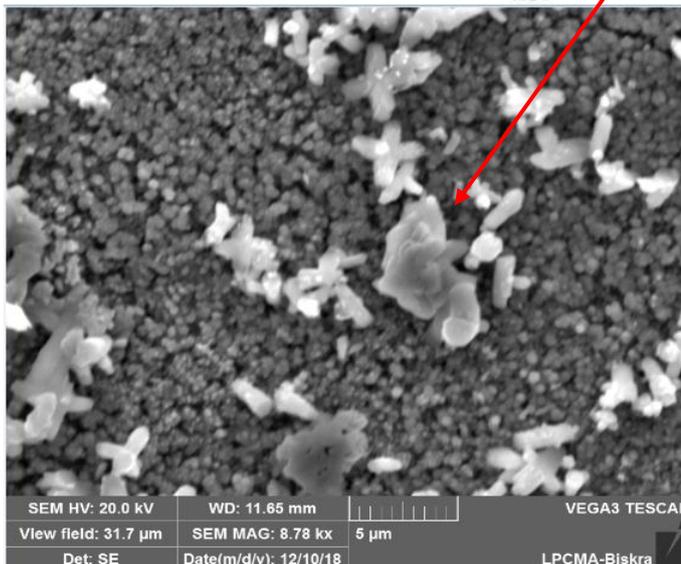
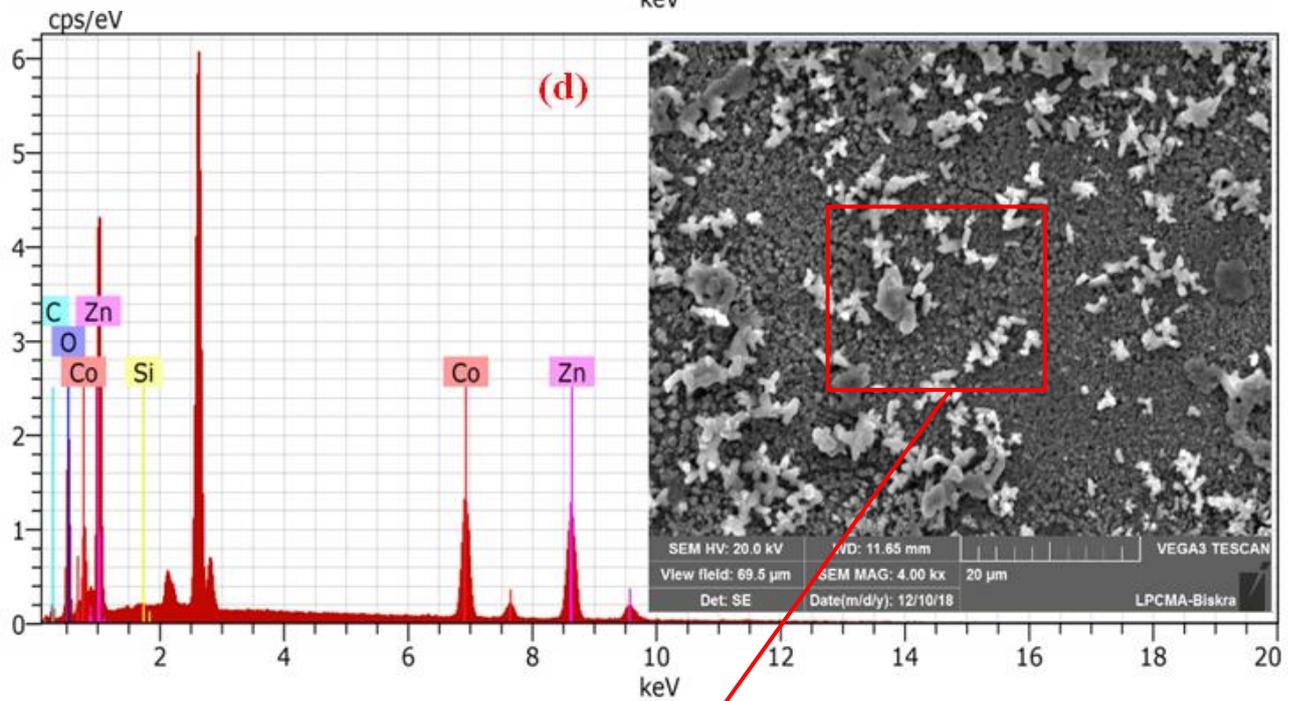
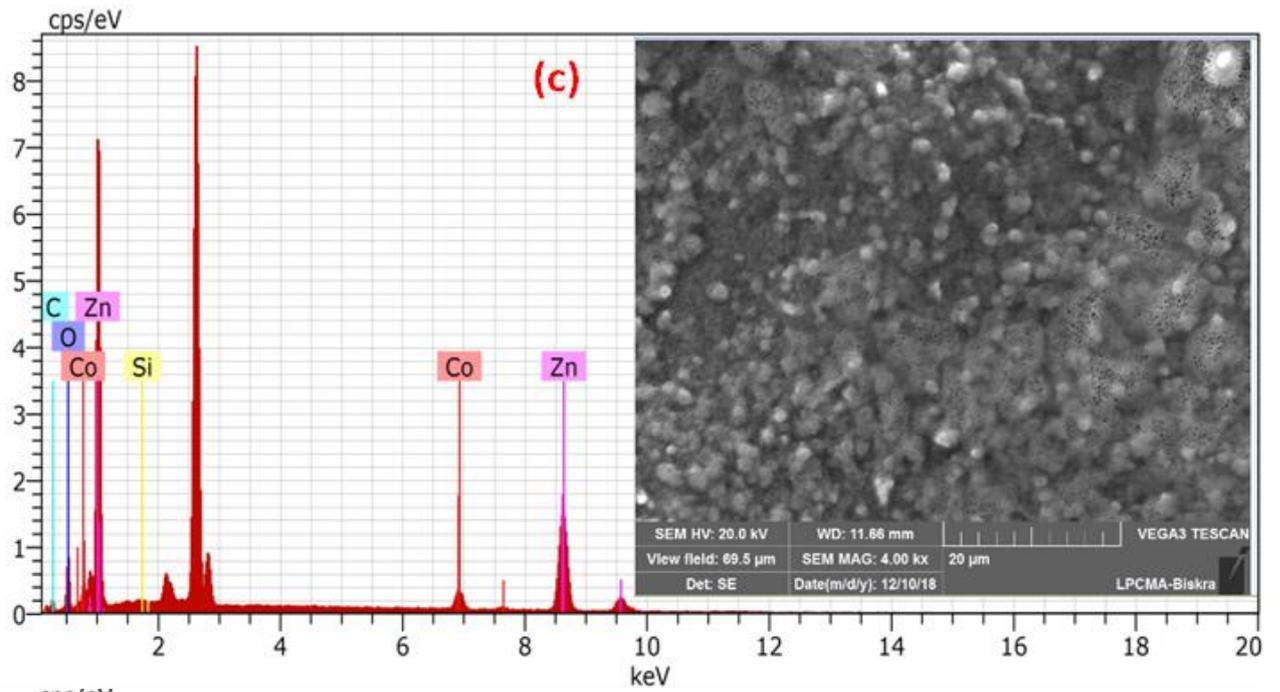
L'analyse de composition des couches minces composites de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> développés à 400C° avec différentes rapport X = 10, 30 ,50 ,70 et 90 % , a été réalisée à l'aide d'une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Les spectres EDS des films ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont représentés sur la figure V.II.8(c,d,e,f et g). Ils révèlent la présence de Co, Zn, O. Aussi à coté de ces trois éléments en remarque la présence d'autre élément comme le (Si et C), ces derniers correspond à des éléments de substrat de verre et à l'air.

Ainsi, la figure V.II.8 (c, d, e, f et g) montrent la morphologie de la surface et les différentes images de grossissement des couches minces de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> développés à 400C° avec différentes compositions X = 10, 30 ,50 ,70 et 90 % . La micrographie montre que le changement de morphologie dépend fortement à la composition X en Co dans les couches minces.

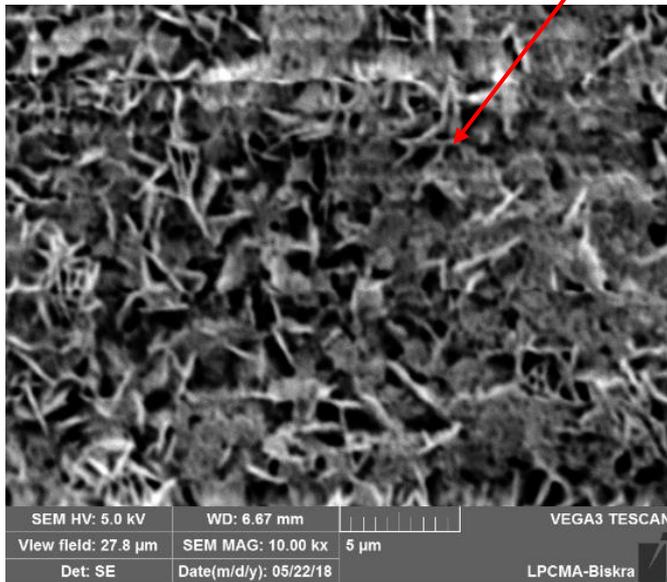
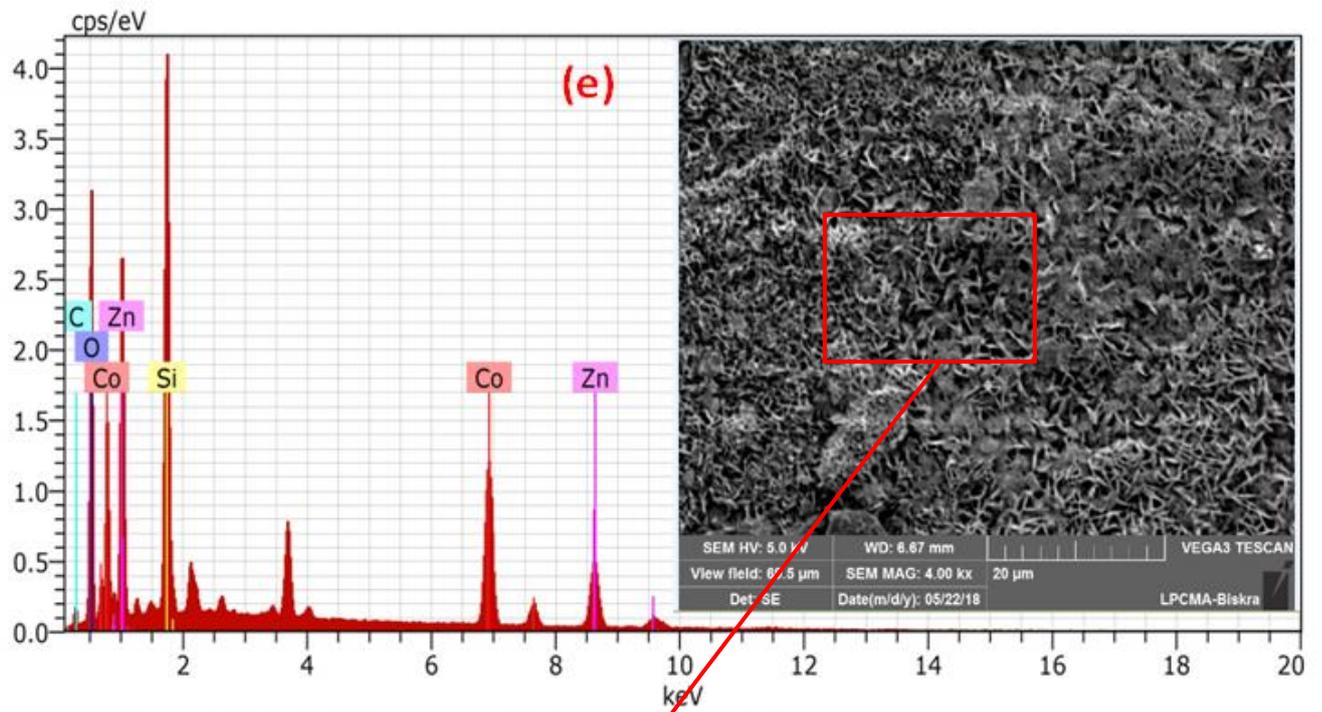
Comme indiqué sur la figure V.II.8 (c et d), les films contenant moins de cobalt est assemblé par les nanoparticules sphériques qui sont réparties uniformément et de manière monodispersée dans le film sans craquements ni trous d'épingle et puits. En plus, la figure V.II.8 (d) montre aussi l'apparition des zones grises, à différents endroits, peut-être est-ce à cause de formation des nouvelles agglomérations. Cela apparaît plus clairement dans l'image agrandie.

Pour la figure V.II.8 (e et f), les micrographies montrent que la morphologie de la surface change avec l'augmentation de la concentration de cobalt. La surface d'échantillon de X= 50% et 70% (comportement plus élevée de cobalt) présentes une agglomération des grains plus petits et des joints de grains bien définis se retrouvent dans les images MEB à haute résolution. Cependant, l'image MEB de l'échantillon X=90% (figure V.II.8.g) montrent une morphologie granulaire, rugueuse, couvrante et uniforme.

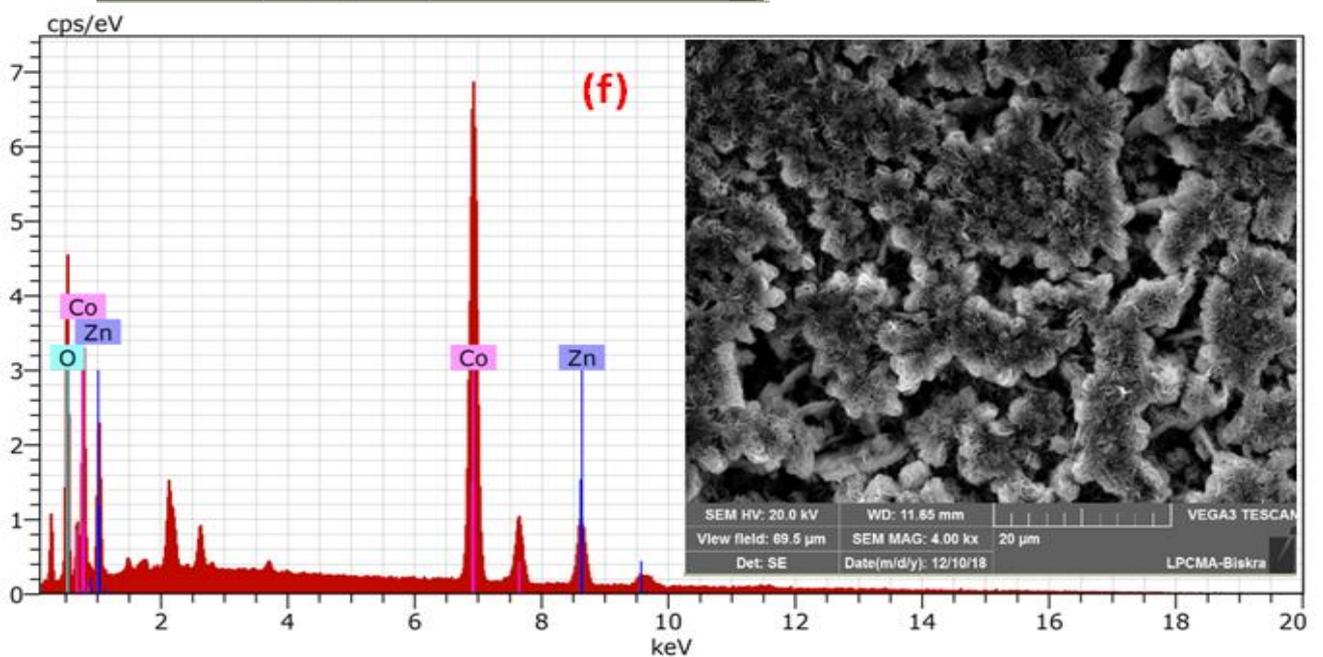
On conclure que l'incorporation de Cobalt dans les couches minces d'alliage binaire de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> synthétisé par spray pneumatique, modifié la morphologie de surface de la surface granulaire à une structure de réseau ridé.

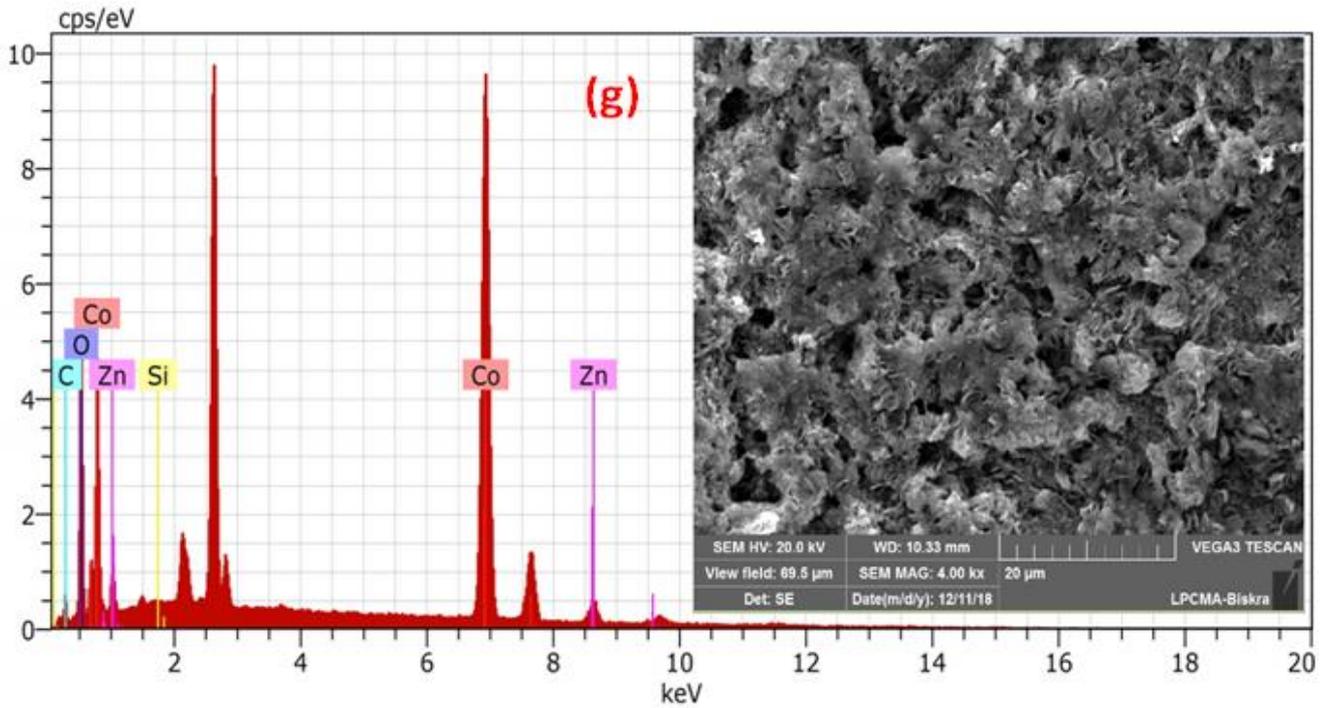


**Agrandissement (x 8k)  
d'échantillon de X=30%**



Agrandissement (x 10k)  
d'échantillon de X=50%





**Figure V.II.8 :** Images MEB des couches minces de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> déposées par la technique de spray pneumatique à 400 °C avec différents agrandissements { (c) : X =10% (x 4k), (d) : X = 30% (x 4k, x 8k), (e) :X = 50% (x 4k , x 10k), (f) : X =70% (x 4k), (g) : X = 90% (x 4k)}

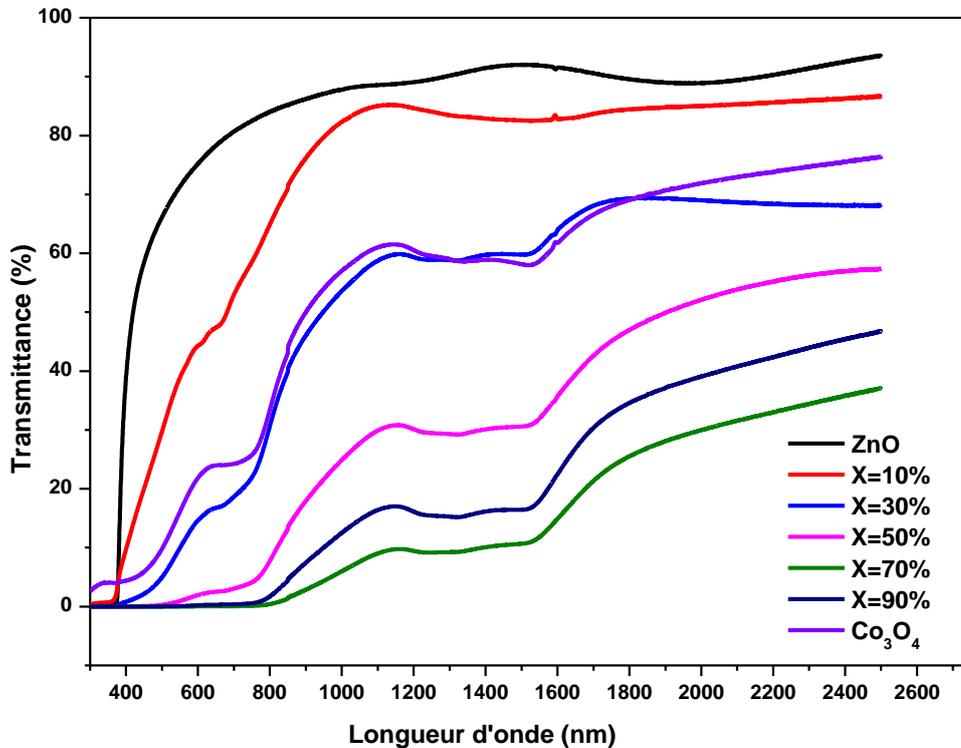
#### V.II.4. Propriétés optiques

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'intervalle UV-Visible-NIR (300 à 2500nm) et son exploitation pour le calcul du gap optique et du désordre comme il a été détaillé dans le chapitre (I).

##### V.II.4.1. Transmittance

Les spectres de transmittance optique des échantillons de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> déposés à 400°C par la méthode de spray pneumatique, avec divers rapports  $X\% = \frac{Co}{Co+Zn}$ , sont montrés à la figure (V.II.9). On peut observer qu'avec l'augmentation de la quantité de Co, la transmittance diminue de façon remarquable, cette diminution est causée par une augmentation de l'absorption des couches minces avec une augmentation de la teneur en Co. La transmittance optique dans le domaine visible et proche infra rouge dépasse 85% pour le film pur de ZnO. Cependant, le film pur de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et les films composites contenant les proportions 10 % et 30% de Co montrent une diminution (de 80% et 60%, respectivement) de la transmittance. Par ailleurs, les films contenant plus de Co présentent des petites valeurs de transmittance (10% et 30%, respectivement). Le bord de bande pour l'échantillon de ZnO pur est apparu à 400 nm, tandis que les bords d'absorption des

couchescomposites se déplacent vers les plus grandes longueurs d'onde (décalage vers le rouge) avec l'incorporation de Co dans ZnO.Ce comportement peut être attribué aux interactions d'échange s-p- d entre les électrons de la bandeet les électrons d localisés des ions Co<sup>2+</sup> se substituant aux ions Zn [26].



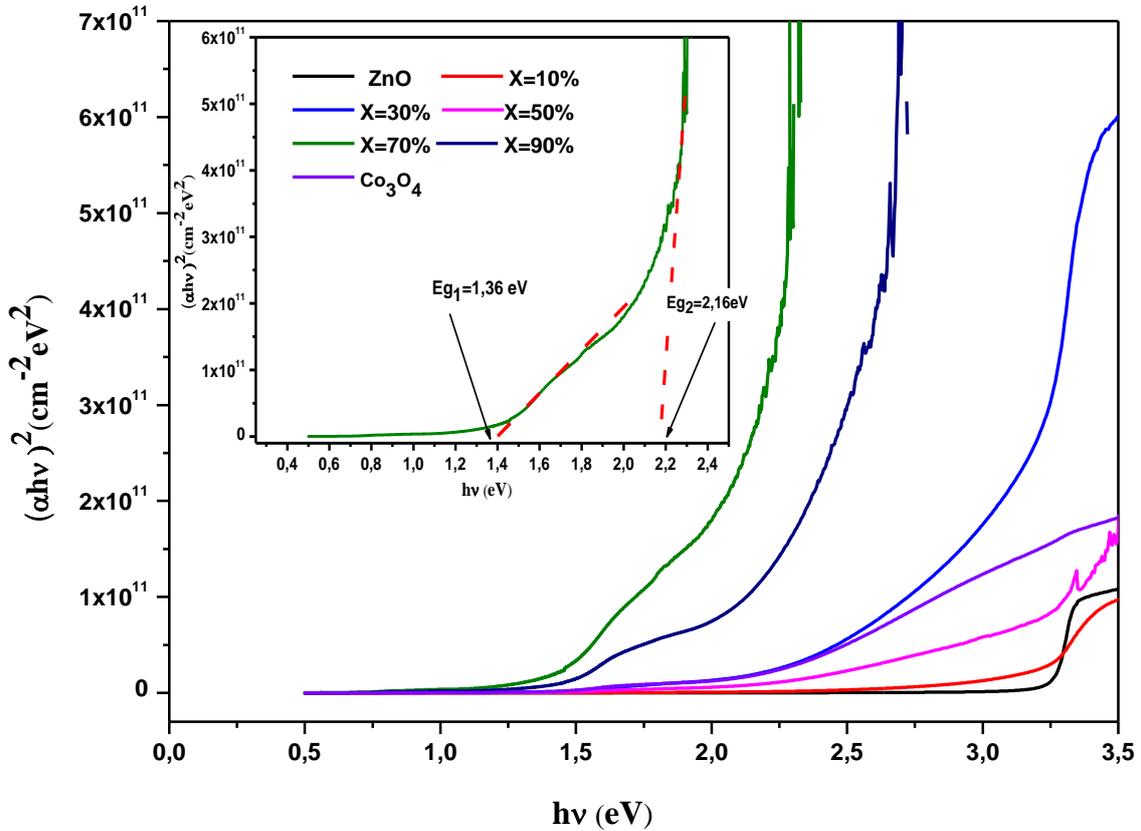
**Figure V.II.9 :** Variation de la transmittance optique des couches minces de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de X déposées à 400 °C et 0.1mol/l.

Plusieurs propriétés optiques des matériaux peuvent être trouvées à partir du spectre de transmittance optique comme, l'épaisseur (d), l'indice de réfraction (n), le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), le gap optique ( $E_g$ ), l'énergie d'Urbach ( $E_{Urb}$ ), etc.

#### V.II.4.2. Etude de la variation du gap optique

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit le gap optique  $E_g$  des couches minces de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>déposées sur des substrats en verre à 400 °C et 0.1mol/l pour différentes valeurs de la fraction nominale X de Co (X = 0, 10, 30 ,50, 70, 90 et 100%)suivant les méthodes détaillées dans le chapitre I. Les calculs du coefficient d'absorption ont été faits dans la zone d'absorption ( $350 \leq \lambda \leq 800$  nm). En utilisant la valeur de  $\alpha(\lambda)$  calculée dans cette zone, la valeur du

gap optique  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  correspond aux transitions directes à été déduite a partir de la courbe de la variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$  (Figure V.II.10) .



**Figure V.II.10** : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $(hv)$  pour la couche mince de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Les énergies de la bande interdite optique ( $E_{g1}$ ,  $E_{g2}$ , et  $E_{g(eff)}$ ) des échantillons de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> formés à différentes valeurs de X sont résumées dans le tableau (V.II.3). La valeur trouvée pour ZnO pur ( $x = 0$ ) est 3.25 eV. Cependant, pour la couche mince de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur, deux portions de droite sont observées, indiquant l'existence de deux valeurs de bande interdite, en accord avec la littérature [14]. Les bandes interdites de couche mince de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur sont de 1,86 eV pour la région du côté de basse énergie et de 2,74 eV pour la région du côté de haute énergie, ce qui correspond à la structure de la bande de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. L'énergie de 2,74 eV est affectée à la transition de transfert de charge entre les états p de O<sup>2-</sup> et les états d de Co<sup>2+</sup>. [19]

Les mêmes deux parties droites sont également observées pour les films minces de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pour X = 10, 30, 50, 70, 90 et 100%, ce qui suggère que les transitions dans les films minces de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont également directes. Le décalage de la valeur de la bande interdite vers le rouge affirme que la bande interdite des films minces ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> diminue avec le contenu en

Co. Notre résultat est en parfait accord avec les travaux de Azhar.IHassan et al.[26].L'ajout de cobalt produira des défauts à l'intérieur de la structure de l'oxyde de zinc. Ces défauts créeront des états localisés et, par conséquent, diminueront la valeur de l'écart d'énergie. Les films avec un rapport de Co montrent deux pics d'absorption (Figure V.II.10) qui se fixent avec une transition électronique d-d de Co<sup>2+</sup> dans la structure cristalline. Cela suppose que Co<sup>2+</sup> remplace Zn<sup>2+</sup> dans le réseau par substitution en raison de la faible différence entre leurs rayons ioniques.

**Tableau V.II.3:** Les valeurs de l'énergie de la bande interdite optique des films de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> déposés à différentes valeurs de X.

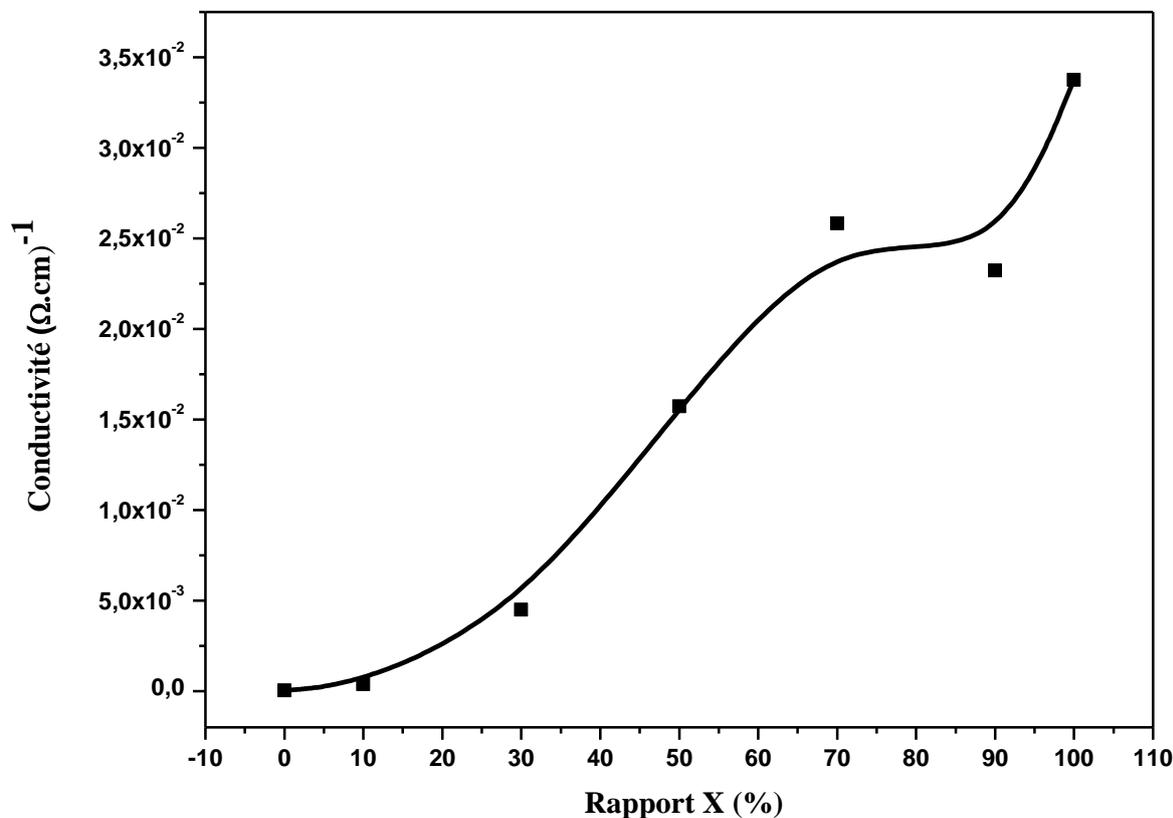
<b>X(%)</b>	<b>0</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>50</b>	<b>70</b>	<b>90</b>	<b>100</b>
<b>Eg<sub>1</sub>(eV)</b>	/	/	2.31	1.60	1.36	1.26	1.86
<b>Eg<sub>2</sub>(eV)</b>	3.25	3.12	3.08	3.06	2.16	2.15	2.74

### V.II.5.Propriétés électriques

La conductivité électrique des couches minces de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a été mesurée par la méthode de quatre pointes. La figure (V.II.11) montre l'évolution de la conductivité des couches minces de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> déposées sur des substrat en verre par la méthode de spray pneumatique avec différents rapport nominal X.

Comme on peut le voir, la conductivité électrique des couches mince de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> augmente avec l'augmentation du rapport nominal X de Co dans le réseau de ZnO, elle augmente de  $3,91 \cdot 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  pour ZnO pur à  $3.37 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  pour Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pur. Cela peut être attribué à l'amélioration de la connexion des grains due à leur agrégation par addition de Co à la structure. Ce comportement est en accord avec les résultats de MEB et EDS. La microstructure des couches joue un rôle important sur les propriétés électriques d'un oxyde semiconducteur puisque la hauteur des barrières de potentiel qui existent entre les grains dépend essentiellement de la morphologie du matériau de départ utilisée et des conditions de synthèse. Le transport dans les couches minces de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dépend de la présence de défaut essentiellement les lacunes d'oxygène et le Zn en interstitiels ces deux défauts d'une part et la teneur du cobalt sont responsables de l'augmentation des porteurs libres et par conséquent celle de la conductivité. Une autre raison pour la conductivité importantes des couches minces composites de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pourrait être attribuée à le type p de matériau semiconducteur de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui a une conductivité plus forte [14] et le type n de matériau

semiconducteur de ZnO qui a une conductivité plus faible par rapport Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[28], et par conséquent la différence de mobilité des trous et des électrons.



*Figure V.II.11: La variation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du rapport nominal X de Co.*

### Conclusion

Dans ce chapitre on d'étudier l'influence du l'ajout de Co sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de l'oxyde de Zinc. À cette fin, des solutions de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et ZnO pures et de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> avec différents rapports par  $X\% = \frac{Co}{Co+Zn}$  ont été préparées sur des substrats en verre, en utilisant la méthode spray pneumatique. La caractérisation structurale par DRX montre que toutes les couches sont polycristallin .La bonne solubilité de l'ion de Co<sup>+2</sup> dans le réseau hexagonale wurtzite de ZnO ont été confirmés par la structure monophasée du film, même dans des échantillons à forte concentration de Co. Bien que le dopage au Co n'ait pas entraîné de modification significative de la structure cristalline du ZnO. Les propriétés morphologiques montrent que l'incorporation de Cobalt dans les couches minces d'alliage binaire de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> synthétisé par spray pneumatique, modifié la morphologie de la surface granulaire à une structure de réseau ridé. La transmittance des films de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> diminue de façon remarquable, cette

diminution est causée par une augmentation de l'absorption des couches minces avec une augmentation de la teneur en Co. La caractérisation électrique des couches minces de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> montre que la conductivité électrique augmente de  $3,91 \cdot 10^{-5}$  à  $3,37 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  avec le rapport X.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQU

- [1] S. Al-Khawaja, B. Abdallah, S. Abou Shaker and M. Kakhia , Composite Interfaces, 2015, Vol.22,3,221-231.
- [2] Saâd Rahmane, Mohamed Salah Aïda, Abdelouahad Chala, Hachemi Ben Temam, Abdou Djouadi, Plasma Process. Polym. 2007, 4, S356–S358.
- [3] Davide Barreca, Angelo P. Ferrucci, Alberto Gasparotto, Chiara Maccato, Cinzia Maragno, and Eugenio Tondello , Chemical. Vapor. Deposition 2007, 13, 618–625 .
- [4] Toshihiko Osak , J Mater Sci ,2017, DOI 10.1007/s10853-017-1792-0.
- [5] A. El Manouni<sup>1, 2</sup>, R. Casasus<sup>1</sup>, M. Mollar<sup>1</sup> et B. Marí, Afrique Science 05(3) (2009) 48-64.
- [6] S. Gautam , P. Thakur , P. Bazylewski , R. Bauer , A.P. Singh , J.Y. Kim , M. Subramanian , R. Jayavel , K. Asokan , K.H. Chae , G.S. Chang , Materials Chemistry and Physics 140 (2013) ,130-134.
- [7] Ariadne Cristina Catto, Luís Fernando da Silva, Maria Ines Basso Bernardi, Sandrine Bernardini, Khalifa Aguir, Elson Longo, and Valmor Roberto Mastelaro , ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016.
- [8] Yasemin Caglar , Journal of Alloys and Compounds 560 (2013) 181–188.
- [9] Adel Taabouche, Abderrahmane Bouabellou, Fouad Kermiche, Faouzi Hanini, Yacine Bouachiba, Azzedine Grid, Tahar Kerdja, Materials Science in Semiconductor Processing, 28 (2014) 54.
- [10] M. Basit, 2N.A. Shah, 1S.M. Ali and 3A. Zia, World Applied Sciences Journal 32 (8): 1664-1670, 2014.
- [11] John B. Gruber, Thomas A. Reynolds, Theodore Alekel, Dhiraj K. Sardar, Bahram Zandi, Douglas A. Keszler, Physical Review B(2001), Volume 64, 045111.
- [12] Abdullah Yildiz and Felicia Iacomi, Journal of the Physical Society of Japan 81 (2012) 054602.
- [13] Mahroug Abdelhafid , Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine, 2015.
- [14] Nabila Kouidri , Saâd Rahmane, Abdelkrim Allag, Journal of Materials Science: Materials in Electronics2018 , <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0384-3>.
- [15] Taabouche Adel , Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique ,Thèse de Doctorat ,Université Frères Mentouri Constantine,2015

- [16] Boyan Mutaftschiev ,Technique de l'ingenieur,1991.
- [17] Paul L.Brown ,Christian Ekberg ,Hydrolysis of Metal Ions ,2016.
- [18] Guillaume Salek ; Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) et  $Cu_2O$  ; Thèse de Doctorat ; L'Université de Toulouse ;2013
- [19] Tarek Chtouki 1, A. Louardi1, B. Elidrissi1 and H. Erguig, Journal of Materials Science and Engineering A 3 (11) (2013), 743-750 .
- [20] Sumanth Joishy,and Rajendra B V, Solid State Physics Symposium 2017.
- [21] B. Szczygieł, A. Laszczyńska , W. Tylus, Surface & Coatings Technology 204 (2010) 1438–1444.
- [22] F. Nasri, M. Zouari, M. Kharrat, M. Dammak, F. Vacandio & M. Eyraud, The International Journal of Surface Engineering and Coatings, 2018, VOL. 96, NO. 4, 220–227.
- [23] T. El Bahraouia, H. Errahmania, A. Berradaa,\* , A. Diniab, G. Schmerberb, F. Cherkaoui El Mourslic, F. Hajjic, H. Lassri, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272–276 (2004) e955–e957 .
- [24] H. Behzad, F. E. Ghodsi, J Mater Sci: Mater Electron, 2016.
- [25] M. Hjiri, S. Alshammari, H .Besbes,O. M. Lemine, A. H. Hammad and MS Aida, Mater. Res. Express 6 (2019) 086107.
- [26] Azhar I. Hassan , and Intethar A. Hasson , International Journal of Nanoelectronics and Materials Volume 11 (Special Issue) Dec 2018 [47-54].
- [27] Allag Abdlekrim , Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain  $SnO_2$  par spray, Université de Biskra , 2018.
- [28] F.Ynineb , A.Hafdallah , M.S.Aida , N.Attaf , J.Bougdira , H.Rinnert , S. Rahmane , Materials Science in Semiconductor Processing16(2013)2021–2027 .

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Notre étude a porté sur la déposition et la caractérisation des couches minces d'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) et des couches à base de la composition de deux oxydes purs  $\text{ZnO}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  élaborées par le technique spray pneumatique.

Dans la première partie du travail nous avons contribué à la mise au point d'un système de dépôt des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par la méthode de spray pneumatique. Le principe de dépôt par cette dernière repose sur le transport de la solution de départ à l'aide d'un compresseur sur une surface chauffée avec une température régulée. Pour ce faire nous avons élaboré une série de dépôt des films avec différents paramètres: la concentration du précurseur (de 0.05 à 0.2 mol/l), le temps de dépôt (de 1 à 7 avec un pas de 2 min), la température du substrat (de 250 à 450°C), dans le but d'étudier leur effet sur la cinétique de croissance, les propriétés optiques, structurales et électriques. A partir des résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes, on peut conclure que :

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons élaborés montre que nos films sont polycristallins avec une structure de type spinelle du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Dans l'ensemble des films, on observe plusieurs directions de croissance. Les pic les plus intense sont cèle relatif à l'orientation (311) et (111), qui sont situés autour de l'angle 19° et 37° respectivement. Nous remarquons une évolution des intensités des différents pics de diffraction en fonction des paramètres de dépôts.

La taille des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye- Scherrer. Elle varie de 52 à 24 nm pour les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés à différentes température, de 19 à 26 nm pour les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés à différentes molarités et de 22 à 36 nm pour les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés à différents temps de dépôts. L'étude morphologiques a révélé que la morphologie de la surface des films était presque homogène et bien couverte sans trous ni fissure. La caractérisation optique sur une gamme de 300 à 2500 nm suggère que les films soient généralement absorbants dans le domaine UV-Visible et NIR, un déplacement vers le bleu (Bleu shift) est remarquable à la limite d'absorption de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec l'augmentation de la température de substrat et vers le rouge (Red shift) pour l'augmentation du temps de dépôts et la molarité. En outre, les spectres de transmittance montrent qu'il y a deux fronts d'absorption fondamentaux dans la région visible. Cela indique qu'il ya deux gaps et les transitions de bande interdite d'absorption dans les couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont directes, ce qui est dû à la possibilité de dégénérescence de la bande de valence. Les caractéristiques électriques des couches minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  montrent que la

conductivité augmente dans la gamme de  $10^{-4}$  à  $10^{-1}(\Omega.cm)^{-1}$  pour les différents paramètres étudiés (T, M et t).

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons élaboré des dépôts des films minces de ZnO dopés Co (ZnO :Co) et des films de mélange binaire de ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> avec différents rapports nominal X ( $X = \frac{Co}{Co+Zn}$ ). Nous avons étudié l'influence du teneur de cobalt sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces obtenues.

L'analyse par DRX indique que les films minces de ZnO non dopés et dopés Co (X= 0, 2, 4 et 6 %) ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. La caractérisation optique montre que nos couches ont une transmittance de l'ordre de 62 à 90 %. A partir de mesures de transmission nous avons déduit le gap optique de films, les valeurs obtenues varient de 3.18 à 3.25 eV. Les mesures électriques nous ont permis de déterminer la conductivité des films Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et l'effet des conditions d'élaborations, nous avons trouvé des valeurs de conductivité de  $1.12*10^{-3}$  à  $1.86*10^{-5} (\Omega.cm)^{-1}$ .

Les films de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtenus sont polycristallins et montrent la présence d'une seule phase de ZnO ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lorsque X = 0 ou 100%, respectivement. Pour des compositions intermédiaires (X = 10 et 30 %), les films ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> montrent que la phase prédominante est la phase de ZnO. Lorsque X augmente dans ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (X=50 ,70 et 90 %), les films présentes une nouvelle phase monoclinique de CoZn<sub>13</sub>. Les propriétés morphologiques montrent que l'incorporation de Cobalt dans les couches minces d'alliage binaire de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> synthétisé par spray pneumatique, modifié la morphologie de la surface granulaire à une structure de réseau ridé. La transmittance des films de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> diminue de façon remarquable, cette diminution est causée par une augmentation de l'absorption des couches minces avec une augmentation de la teneur en Co. La caractérisation électrique des couches minces de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> montre que la conductivité électrique augmente de  $3,91*10^{-5}$  à  $3.37*10^{-2} (\Omega.cm)^{-1}$  avec le rapport X.

Enfin, **les différentes perspectives** que l'on peut envisager pour la suite de ce travail sont:

► Quelques mesures supplémentaires pourraient encore être effectuées sur les couches de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> déposées lors de ce travail de thèse :

- Les mesures de la résistivité par l'effet Hall, cette technique mesure également la résistivité mais permet principalement de déterminer la densité et la mobilité des porteurs dans les films.

Il devient alors possible de lier les propriétés structurales et électriques.

- La détermination de la concentration d'atomes de cobalt dans les couches de ZnO :Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> par d'autres techniques que l'EDX, entre autres, des mesures RBS ou SIMS pour mieux voir l'effet du taux de cobalt.
- ▶ Et enfin passé à l'action et intégré les couches de ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> optimisées dans l'une des multiples applications.

# **Annexe**

# La phase de CoZn<sub>13</sub>

## Name and formula

Reference code: 00-029-0523  
PDF index name: Cobalt Zinc  
Empirical formula: CoZn<sub>13</sub>  
Chemical formula: CoZn<sub>13</sub>

## Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic  
Space group: C2/m  
Space group number: 12

a (?): 13,3060  
b (?): 7,5350  
c (?): 4,9920  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 126,8000  
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7,53  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 400,77  
Z: 2,00

RIR: -

## Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Alloy, metal or intermetallic  
Quality: Calculated (C)

## Comments

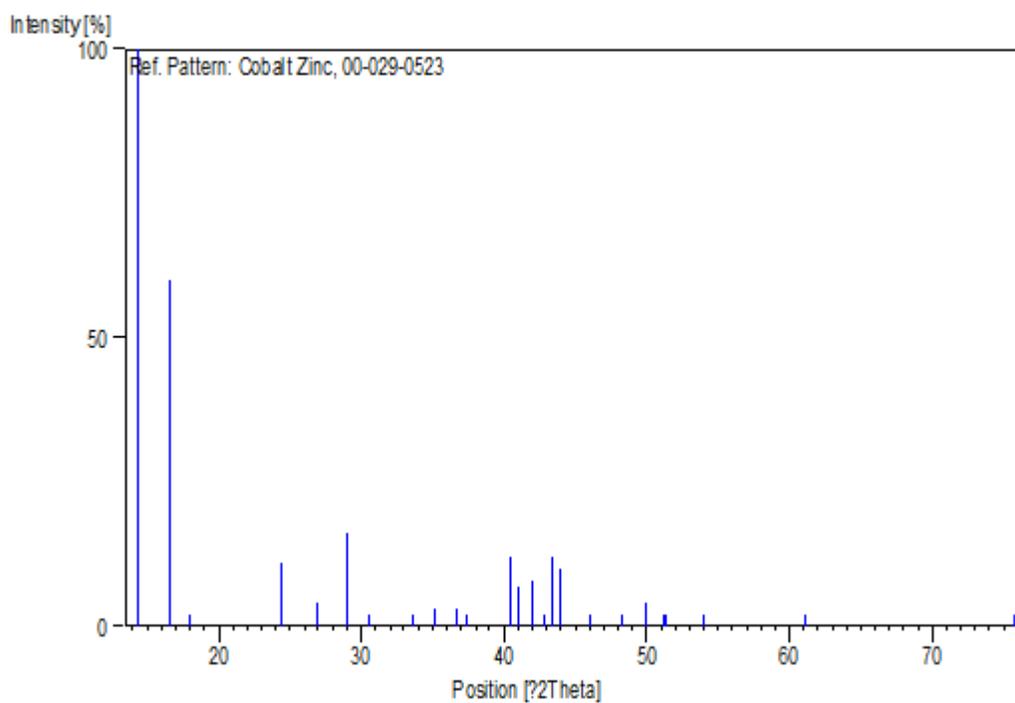
## References

Primary reference: Smith, D. et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, .  
*ICDD Grant-in-Aid*(1976) ,  
Unit cell: Brown, P, *Acta Crystallogr*(1962) ,608 ,15 ,.

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I	[%]
100,0	14,386	6,15200	0	1	1-	1	
60,0	16,629	5,32700	0	0	2	2	
2,0	18,071	4,90500	1	0	2-	3	
11,0	24,374	3,64900	1	1	3-	4	
4,0	26,873	3,31500	1	0	4-	5	
16,0	29,005	3,07600	0	2	2-	6	
2,0	30,570	2,92200	1	1	1	7	
2,0	33,614	2,66400	0	0	4	8	
3,0	35,193	2,54800	1	0	2	9	
3,0	36,604	2,45300	2	0	4-	10	
3,0	36,728	2,44500	0	3	1	11	
2,0	37,377	2,40400	2	0	2-	12	
12,0	40,491	2,22600	1	3	1-	13	
7,0	41,011	2,19900	2	1	5-	14	
8,0	41,948	2,15200	1	3	3-	15	
2,0	42,824	2,11000	1	2	2	16	
12,0	43,341	2,08600	2	0	6-	17	
10,0	44,029	2,05500	2	2	4-	18	
2,0	46,070	1,96860	1	3	1	19	
2,0	48,275	1,88370	0	4	0	20	
4,0	49,970	1,82370	1	3	5-	21	
2,0	51,226	1,78190	1	1	7-	22	
2,0	51,322	1,77880	1	0	4	23	
2,0	54,036	1,69570	2	3	5-	24	
2,0	61,139	1,51460	1	4	2	25	
2,0	75,671	1,25580	0	6	0	26	

## Stick Pattern



# La phase de Zn ( OH )<sub>2</sub>

## Name and formula

Reference code:	00-041-1359
Mineral name:	Ashoverite
PDF index name:	Zinc Hydroxide
Empirical formula:	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zn
Chemical formula:	Zn ( OH ) <sub>2</sub>

## Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (?):	6,8250
b (?):	6,8250
c (?):	33,3600
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	3,44
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	3,30
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	1553,93
Z:	32,00

RIR: -

## Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral
Quality:	Blank (B(

## Comments

Color:	Colorless, white
Sample source:	Specimen from Milltown, Ashover, Derbyshire, England, UK (British Museum 1982,5 .(
Analysis:	Microprobe analysis (wt.%): ZnO 84.46, PbO 2.06, CdO 0.71, Ca 0.15, H <sub>2</sub> O 14.9 (CHN elemental analyser): Zn <sub>1.182</sub> Pb <sub>0.011</sub> Cd <sub>0.006</sub> Ca ( 0.003O ) 0.404OH · 1.596(
Optical data:	B=1.629(2), Q=1.639(2), Sign +=
Unit cell:	Some indices not affected by space group have been omitted because they did not appear on single-crystal photographs (Weissenberg and Precession). Other possible space groups `I41md` or `I-42d` .`

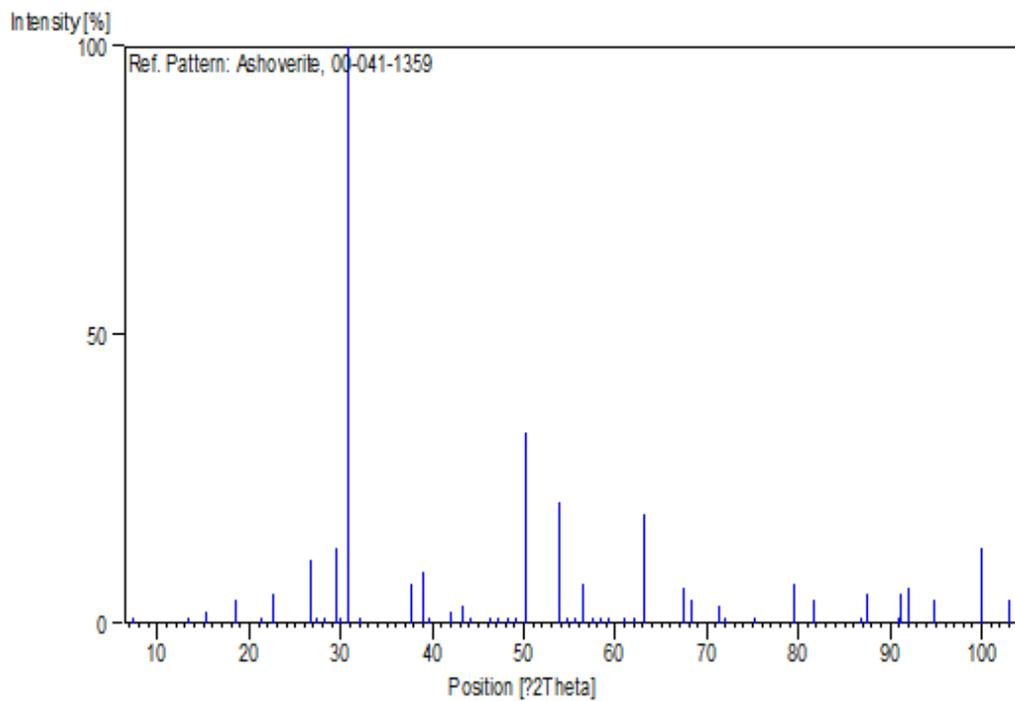
## References

Primary reference: Clark, A., Fejer, E., Cresey, G .,Tandy, P .,*Mineral. Mag*1) ,699 ,52 ,

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]			I [%]
1,0		7,234		12,21000				1
1,0		13,405		6,60000	1	0	1	2
2,0		15,299		5,78700	3	0	1	3
4,0		18,579		4,77200	5	0	1	4
1,0		21,259		4,17600	8	0	0	5
5,0		22,712		3,91200	7	0	1	6
11,0		26,733		3,33200	2	0	2	7
1,0		27,421		3,25000	9	0	1	8
1,0		28,273		3,15400	4	0	2	9
13,0		29,445		3,03100	1	1	2	10
1,0		29,858		2,99000				11
100,0		30,786		2,90200	6	0	2	12
1,0		32,208		2,77700	5	1	2	13
7,0		37,768		2,38000	10	0	2	14
9,0		38,871		2,31500	4	2	2	15
1,0		39,655		2,27100	1	0	3	16
2,0		41,989		2,15000	5	0	3	17
3,0		43,341		2,08600	8	2	2	18
1,0		44,233		2,04600	7	0	3	19
1,0		46,309		1,95900	13	1	2	20
1,0		47,098		1,92800	9	0	3	21
1,0		48,213		1,88600	1	2	3	22
1,0		49,099		1,85400	3	2	3	23
33,0		50,108		1,81900	5	2	3	24
21,0		53,819		1,70200	13	0	3	25
1,0		54,794		1,67400	4	0	4	26
1,0		55,587		1,65200	1	1	4	27
7,0		56,366		1,63100	6	0	4	28
1,0		57,519		1,60100	2	3	3	29
1,0		58,438		1,57800	8	0	4	30
1,0		59,346		1,55600	7	1	4	31
1,0		60,987		1,51800	2	2	4	32
1,0		62,121		1,49300	20	0	2	33
19,0		63,204		1,47000	6	2	4	34
6,0		67,473		1,38700	10	4	2	35
4,0		68,255		1,37300	20	2	2	36
3,0		71,340		1,32100	16	0	4	37
1,0		72,058		1,30960	23	2	1	38
1,0		75,192		1,26260	17	1	4	39
7,0		79,472		1,20500	0	4	4	40
4,0		81,598		1,17890	18	4	2	41
1,0		86,917		1,11990	17	3	4	42
5,0		87,474		1,11420	6	0	6	43
1,0		91,020		1,07980	12	5	3	44
5,0		91,248		1,07770	24	0	4	45
6,0		92,027		1,07060	4	6	2	46
4,0		94,879		1,04580	16	4	4	47
13,0		99,899		1,00630	12	6	2	48
4,0		102,996		0,98430	13	4	5	49

## Stick Pattern



# La phase de ZnO

## **Name and formula**

Reference code:	00-036-1451
Mineral name:	Zincite, syn
Compound name:	Zinc Oxide
Common name:	zinc white
PDF index name:	Zinc Oxide
Empirical formula:	OZn
Chemical formula:	ZnO

## **Crystallographic parameters**

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63mc
Space group number:	186
a (Å):	3,2498
b (Å):	3,2498
c (Å):	5,2066
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	47,62
Z:	2,00
RIR:	-

## **Subfiles and quality**

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Common Phase Corrosion Educational pattern Forensic Inorganic Mineral NBS pattern Pharmaceutical Pigment/Dye Star (S)
Quality:	

## Comments

Color: Colorless  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
Sample Source or Locality: The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA  
Powder Data: References to other early patterns may be found in reference (5)  
Optical Data: B=2.013, Q=2.029, Sign=+  
Color: Colorless. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4)  
Temperature of Data Collection: The approximate temperature of data collection was 26 C  
Additional Patterns: To replace 00-005-0664 (5)  
Additional Patterns: See ICSD 31052 (PDF 01-075-1526).

## References

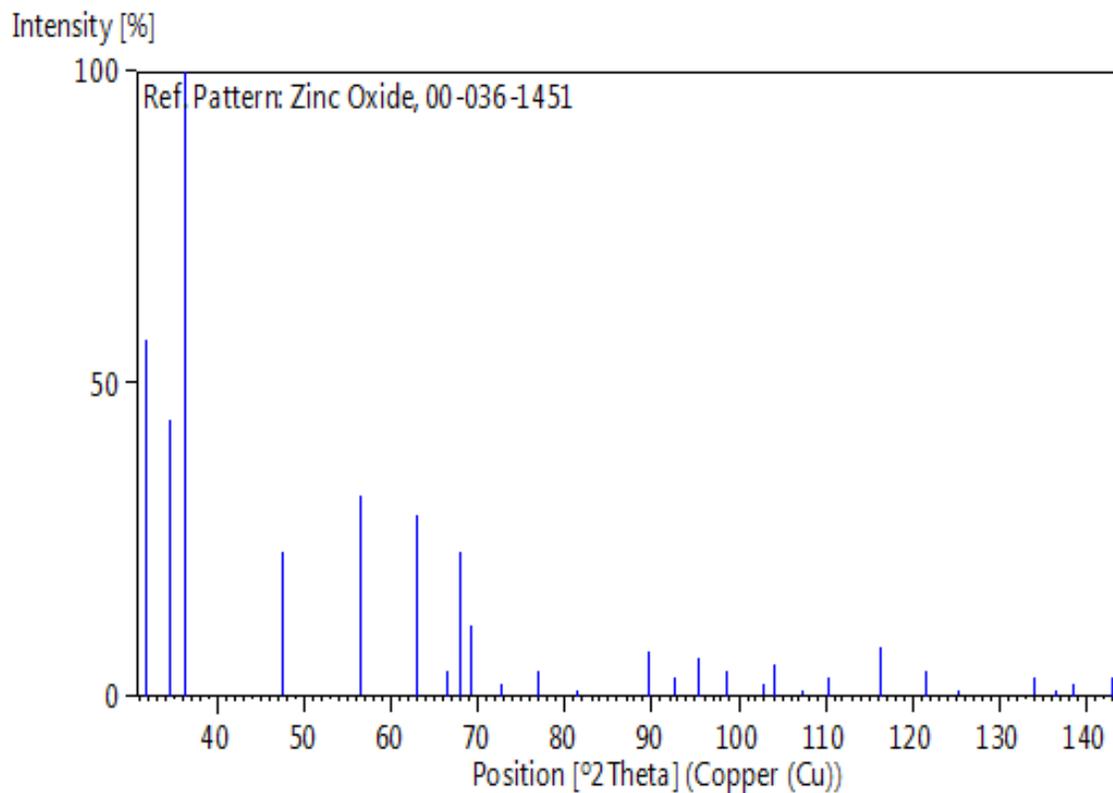
Primary reference: McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L., Hubbard, C., *Powder Diffraction*, **1**, 76, (1986)  
Structure: 2. Abrahams, S., Bernstein, J., *Acta Crystallogr., Sec. B*, **25**, 1233, (1969)  
Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, **I**, 504  
Other: 5. Swanson, H., Fuyat, R., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, **2**, 25, (1953)

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	2,81430	31,770	57,0
2	0	0	2	2,60332	34,422	44,0
3	1	0	1	2,47592	36,253	100,0
4	1	0	2	1,91114	47,539	23,0
5	1	1	0	1,62472	56,603	32,0
6	1	0	3	1,47712	62,864	29,0
7	2	0	0	1,40715	66,380	4,0
8	1	1	2	1,37818	67,963	23,0
9	2	0	1	1,35825	69,100	11,0
10	0	0	4	1,30174	72,562	2,0
11	2	0	2	1,23801	76,955	4,0
12	1	0	4	1,18162	81,370	1,0
13	2	0	3	1,09312	89,607	7,0
14	2	1	0	1,06384	92,784	3,0
15	2	1	1	1,04226	95,304	6,0
16	1	1	4	1,01595	98,613	4,0
17	2	1	2	0,98464	102,946	2,0
18	1	0	5	0,97663	104,134	5,0
19	2	0	4	0,95561	107,430	1,0
20	3	0	0	0,93812	110,392	3,0
21	2	1	3	0,90694	116,279	8,0
22	3	0	2	0,88256	121,572	4,0

23	0	0	6	0,86768	125,188	1,0
24	2	0	5	0,83703	133,932	3,0
25	1	0	6	0,82928	136,521	1,0
26	2	1	4	0,82370	138,513	2,0
27	2	2	0	0,81247	142,918	3,0

### **Stick Pattern**



# La phase de $\text{Co}_3\text{O}_4$

## **Name and formula**

Reference code: 00-042-1467  
Compound name: Cobalt Oxide  
PDF index name: Cobalt Oxide  
Empirical formula:  $\text{Co}_3\text{O}_4$   
Chemical formula:  $\text{Co}_3\text{O}_4$

## **Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
Space group: Fd-3m  
Space group number: 227  
a (Å): 8,0837  
b (Å): 8,0837  
c (Å): 8,0837  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000  
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 6,05  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 528,24  
Z: 8,00  
RIR: 3,10

## **Subfiles and quality**

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
Common Phase  
Corrosion  
Inorganic  
Quality: Star (S)

## **Comments**

Color: Black  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
Color: Black  
Sample Source or Locality: Sample obtained from Fischer Scientific. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen

Additional Patterns:

mounts=4.0%. Validated by calculated pattern  
To replace 00-009-0418.

## References

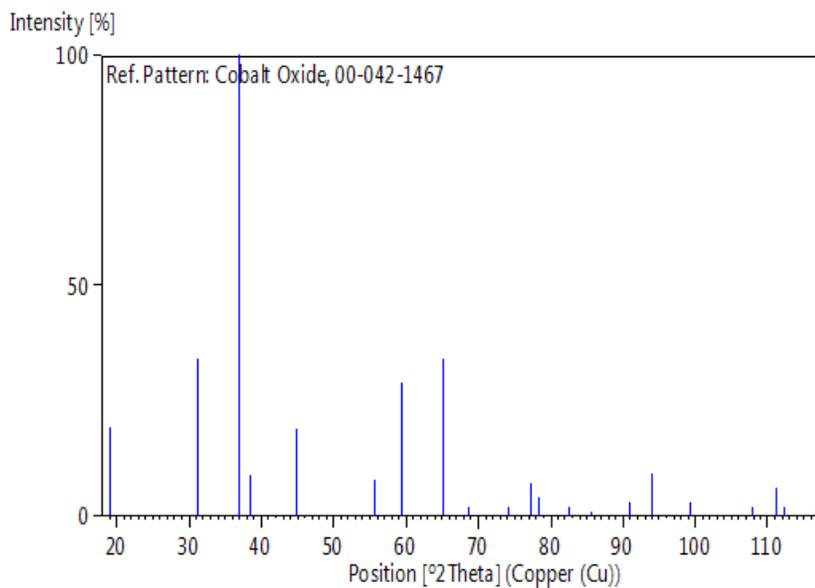
Primary reference:

Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1990)

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,66700	19,001	19,0
2	2	2	0	2,85800	31,272	34,0
3	3	1	1	2,43700	36,853	100,0
4	2	2	2	2,33400	38,542	9,0
5	4	0	0	2,02100	44,810	19,0
6	4	2	2	1,65010	55,656	8,0
7	5	1	1	1,55570	59,359	29,0
8	4	4	0	1,42900	65,238	34,0
9	5	3	1	1,36640	68,630	2,0
10	6	2	0	1,27820	74,119	2,0
11	5	3	3	1,23280	77,341	7,0
12	6	2	2	1,21870	78,406	4,0
13	4	4	4	1,16680	82,627	2,0
14	7	1	1	1,13200	85,762	1,0
15	6	4	2	1,08020	90,977	3,0
16	7	3	1	1,05240	94,100	9,0
17	8	0	0	1,01050	99,334	3,0
18	6	6	0	0,95270	107,908	2,0
19	7	5	1	0,93340	111,230	6,0
20	6	6	2	0,92730	112,340	2,0
21	8	4	0	0,90380	116,923	2,0

## Stick Pattern



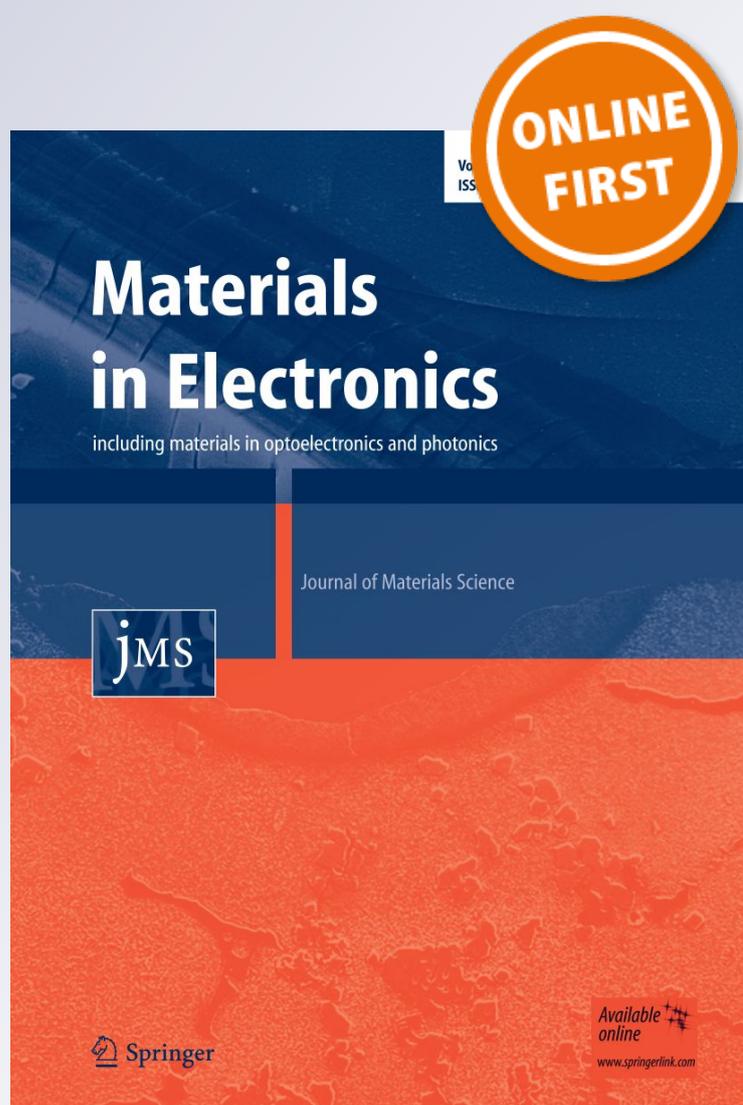
# *Substrate temperature-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films*

**Nabila Kouidri, Saâd Rahmane & Abdelkrim Allag**

**Journal of Materials Science:  
Materials in Electronics**

ISSN 0957-4522

J Mater Sci: Mater Electron  
DOI 10.1007/s10854-018-0384-3



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**



# Substrate temperature-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films

Nabila Kouidri<sup>1</sup> · Saâd Rahmane<sup>1</sup> · Abdelkrim Allag<sup>1</sup>

Received: 6 September 2018 / Accepted: 14 November 2018  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

## Abstract

Cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) thin films were deposited onto amorphous glass substrates using a home-made pneumatic spray pyrolysis system (SPT) from aqueous solution of cobalt chloride salt ( $\text{CoCl}_2$ ) as a source of cobalt. The films were deposited at different substrate temperatures ranging from 250 to 450 °C in steps of 50 °C. The effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties was studied. The characterization of samples was carried out by X-ray diffraction (XRD), UV–Vis spectroscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy and four probe points measurements. The XRD study showed that all the films were polycrystalline consisting of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel cubic phase. The preferred orientation of the crystallites changed from (311) to (111) when the substrate temperature increases. The average calculated grain size was about 40.38 nm. Morphological studies exposed that the films surface morphology is almost homogeneous and well-covered. Peaks associated with Co and O elements are present in EDS analysis which confirm the composition of the films. The optical transmittance and the band gaps energy increase with the increase of substrate temperature. The measured electrical conductivity at room temperature was found in the order of  $10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ .

## 1 Introduction

In recent years, conductive metal oxides (OMC) have attracted a lot of research. The development of these materials is related to their interesting physical properties, which combine electrical conduction and optical absorbance in the spectral range of UV–Vis. Among the OMCs is cobalt oxide, which is a p-type semiconductor [1], it is black in color and has a high absorption in the visible region of the solar spectrum, for this it is considered the most important oxide for various scientific technologies such as energy storage [2]. In addition, the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films have in recent years a considerable importance for various applications like: solar selective absorbers, anodic electrochromic materials in smart window devices, negative electrodes in lithium-ion batteries [3, 4] rechargeable batteries, sensing, protective layers or pigment for glasses, ceramics etc. [5], effective catalyst in environmental purification and chemical engineering [6]. Generally, cobalt oxide exists in three different

crystalline forms; namely CoO,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [7]. At room temperature, the most stable form of cobalt oxide is  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [8], it has a normal spinel structure of  $\text{AB}_2\text{O}_4$  type; where  $\text{Co}^{2+}$  ions occupy the tetrahedral 8a sites and  $\text{Co}^{3+}$  occupy the octahedral 16d sites [9]. Thin films of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  have been prepared on a variety of substrates by different methods such as RF sputtering [10], pulsed laser deposition [11], sol–gel process [12], spray pyrolysis [13] and chemical vapor deposition [14].

Among the variety of methods that have been proposed for depositing films of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , spray pyrolysis has been found to be attractive from the point of view of its simplicity and low cost [15]. The properties of spray deposited cobalt oxide thin films are dependent on the processing conditions, solvents and the nature of used precursors.

The aim of this research was to establish a relationship between substrate temperature and film properties. Cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) films were prepared by a spraying method at different substrate temperatures ranging from 250 to 450 °C. The structural, optical and electrical properties of the films were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), UV–Vis spectroscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM) and four probe point conductivity method respectively.

✉ Saâd Rahmane  
rahmanesa@yahoo.fr; s.rahmane@univ-biskra.dz

<sup>1</sup> Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications, Université de Biskra, BP 145 RP, 07000 Biskra, Algeria

## 2 Experimental details

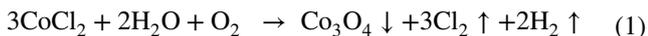
The cobalt oxide films were prepared using a home-made spray pyrolysis experimental setup [16]. In this deposition technique, liquid precursors were sprayed by atomization processes and condensed by thermal decomposition on substrates maintained at elevated temperatures. Cobalt chloride ( $\text{CoCl}_2$ ) was used as a precursor for cobalt. This cobalt precursor dissolved in distilled water, with adding a few drops of hydrochloric acid (HCl), to obtain a concentration of 0.1 mol/l, stirred thoroughly using a magnetic stirrer for 20 min to obtain homogeneous solutions. The procedure of cleaning glass substrates (TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub>) is very important to get well adherent, smooth films. The glass substrates were cleaned in ethanol, acetone for 10 min respectively and rinsed by distilled water. The normalized distance of 30 cm between the spray nozzle and the substrates was maintained. The spray solution quantity of 50 ml was kept fixed during the growth. The spray rate of 10 (ml/min) was maintained by using filtered compressed air as a gas carrier. The deposition time was fixed to 3 min for each film. The substrate (working) temperature was varied from 250 to 450 °C and controlled by an electronic temperature controller connected to the heater.

The samples structural and crystalline properties were analyzed by XRD measurements using BRUKER D8 ADVANCE with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$ ). The data has been taken in  $2\theta$  ranging from 10° to 80°. EDS, associated with TESCAN VEGA3 SEM was used to determine the films chemical composition. The morphology of the samples was studied by SEM. The optical transmission of the thin films was recorded at room temperature by a JASCO V-770 spectrophotometer in the wavelength range 300–2000 nm, whereas the electrical conductivity of the films was measured at room temperature by a KEITHLEY 2400 SourceMeter four-point probe technique.

## 3 Results and discussions

### 3.1 Growth mechanism and film formation of $\text{Co}_3\text{O}_4$

Liquid precursors are sprayed on substrates maintained at elevated temperatures. The sprayed micro-droplets reaching the hot substrate surface undergo pyrolytic decomposition and form a single crystallite or a cluster of crystallites of the sprayed materials. The relevant chemical reactions are [17]:



$\text{Co}_3\text{O}_4$  films deposited at various substrate temperatures on glass substrate were blackish in color, physically stable, uniform and had a good adherence (hardly peeled with

scotch tape test). The film thickness ( $d$ ) of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin film is measured by the weight difference method using the relation [18]:

$$d = \frac{m}{(A \times \rho)} \quad (2)$$

where  $A$ ,  $m$  and  $\rho$ , are the surface area, the mass and the density of the film material respectively.

The thickness of the film was found to be from 229 to 1080 nm for films deposited at different temperatures as listed in Table 2.

The growth velocity ( $G_v$ ) of thin films was calculated by the following formula:

$$G_v = d/t \quad (3)$$

where  $d$ : thickness of the film and  $t$ : time deposition.

The variation of the growth velocity with substrate temperature is shown in Fig. 1. It is clear that the growth velocity decreases with increasing the substrate temperature. This can be explained by a decrease in the mass transported to the heated substrate at elevated temperatures. This decrease of  $G_v$  is caused by the increase of the ascending convective flow of the hot air which deflects the fine droplets of their trajectory towards the substrate and also increases their rate of re-evaporation from which this fall of the growth velocity.

### 3.2 Morphology and structural properties

To confirm the composition of the films, EDS analysis was employed. Figure 2 shows an EDS spectrum with SEM image (inset) of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin film deposited at different substrate temperatures. As can be seen, peaks associated with Co and O elements are present. The density of oxygen increases and the density of cobalt decreases in thin films

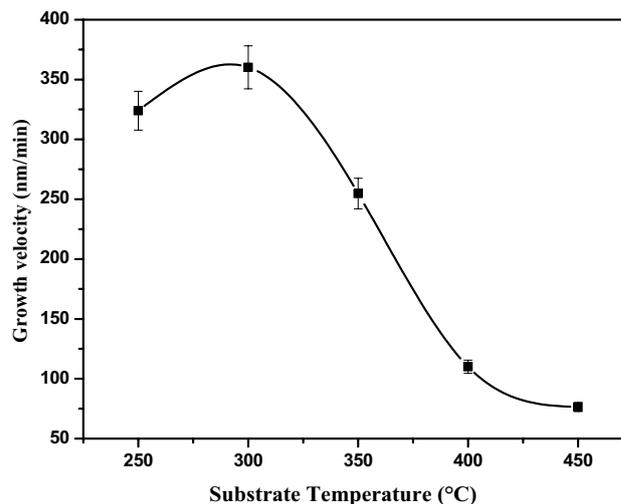
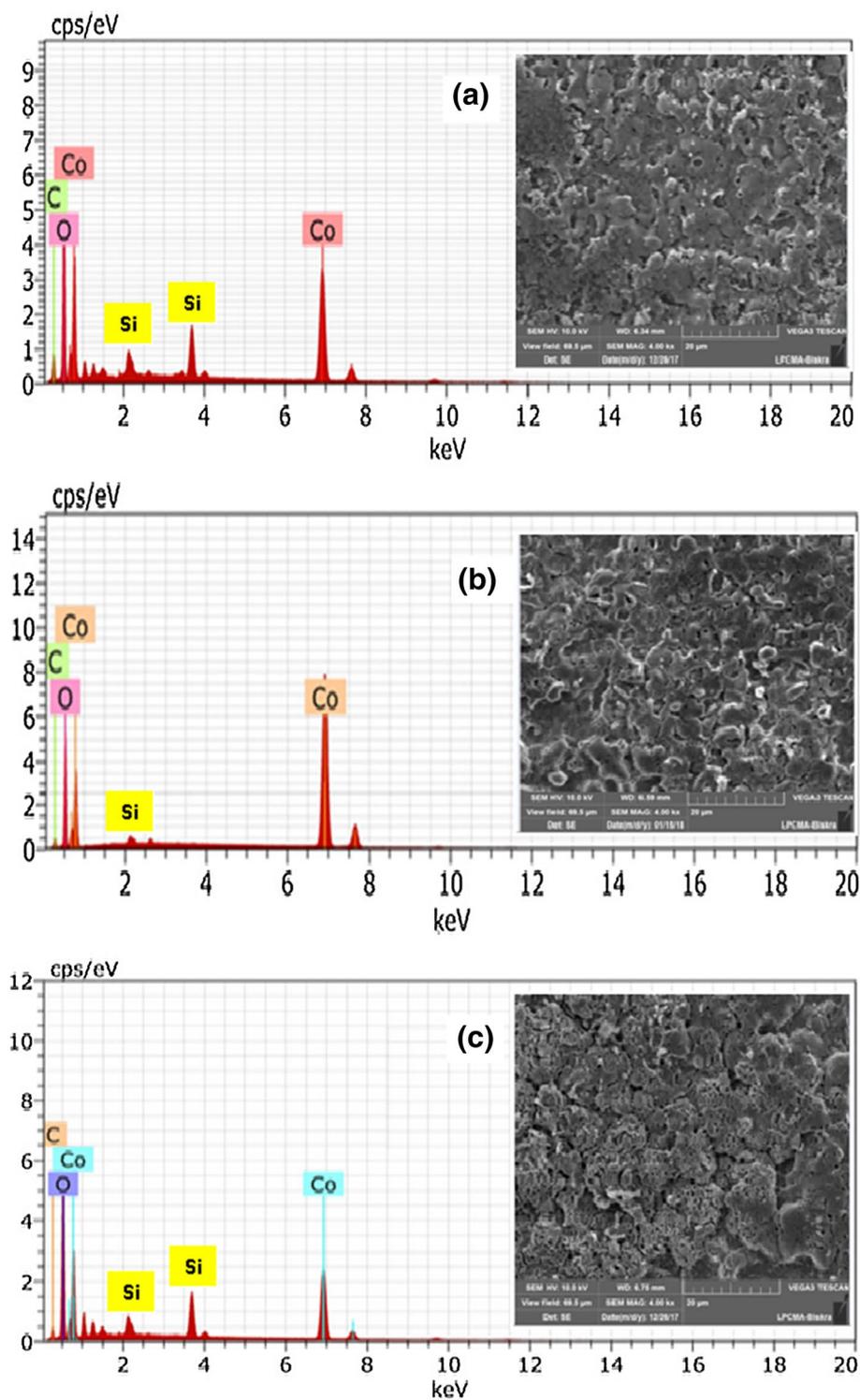


Fig. 1 Plot of growth velocity versus substrate temperatures

**Fig. 2** EDS spectrum with SEM image (inset) of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films deposited at **a** 300 °C, **b** 350 °C and **c** 400 °C



with substrate temperature (Fig. 3) which indicates the oxygen adequate nature of the films. The films surface morphology is almost homogeneous and well-covered without any pinholes and cracks. From SEM image, overgrowth of clusters is clearly seen. Initially grown nanograins may have increased their size by further deposition and come closer

to each other. Such surface morphology may offer expanded surface area, beneficial for supercapacitor and gas sensing applications [17].

In order to study the structural properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with substrate temperature, XRD analysis was used and the resulted diffractograms are presented in Fig. 4. It is clear

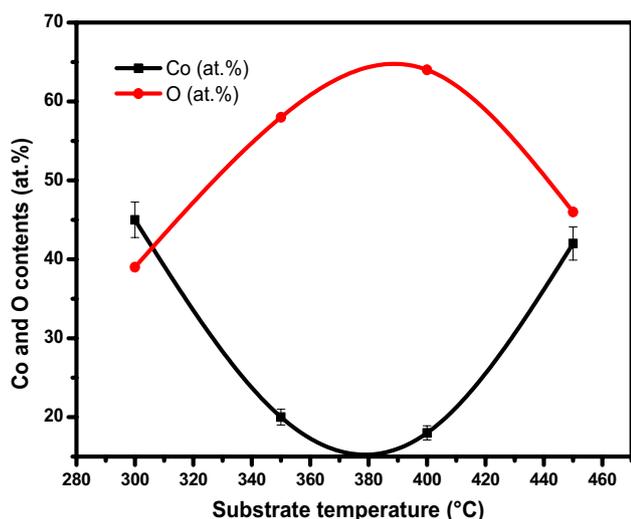
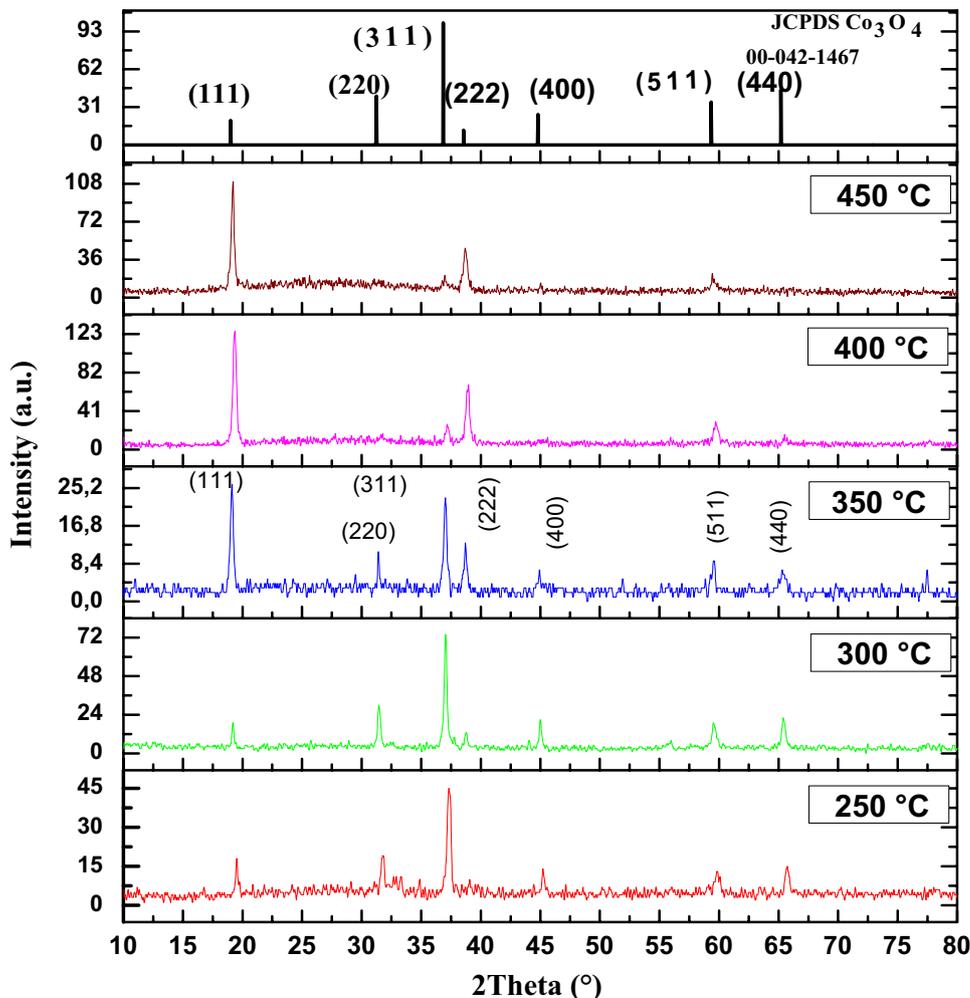


Fig. 3 Co and O contents (at.%) in the sample for different substrate temperatures

that all the films show many diffraction peaks at  $2\theta = 19.15^\circ$ ,  $31.39^\circ$ ,  $37.01^\circ$ ,  $38.70^\circ$ ,  $44.97^\circ$ ,  $59.52^\circ$  and  $65.38^\circ$  correspond to (111), (220), (311), (222), (400), (511) and (440) respectively, which indicate that the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films are polycrystalline in nature crystallized in the cubic spinel structure (JCPDS card No. 00-042-1467) which belongs to the space group  $Fd3m$ . No other additional peak corresponding to other phases of cobalt oxide such as  $\text{Co}_2\text{O}_3$  or  $\text{CoO}$  is seen to have emerged; revealing that  $\text{Co}_3\text{O}_4$  is more stable.

Moreover, in the lower substrate temperature we have found (311) as a preferred orientation and (111) as a preferred orientation in higher substrate temperature (higher than  $350^\circ\text{C}$ ), Louardi et al. [19], Manogowri et al. [20] and Manickam et al. [21] have obtained the same result for the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films prepared by using spray pyrolysis technique. This behavior can be attributed to the density of atoms in (311) plane; consequently, the surface energy of this plane was the lowest. When the substrate temperature increases the grains of the thin films will then have a very strong tendency to orient themselves coherently with each other during the preparation of the sample towards the plane (111).

Fig. 4 XRD patterns of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films as function of substrate temperatures



The reflection intensity for each peak contains information about the preferential or random growth of polycrystalline thin films, which is investigated by calculating the texture coefficient TC(hkl) for the plane from the following equation [22]:

$$TC = \frac{I_{hkl}}{\frac{1}{N} \sum I_{hkl}} \quad (4)$$

where I(hkl) is the measured intensity of X-ray reflection, and N is the number of reflections observed in the XRD patterns.

The calculated TC values are presented in Fig. 5, where the variations of the texture coefficients with substrate temperatures for each peak are depicted. A sample with randomly oriented crystallite presents TC(hkl)=1. The larger this value, the larger abundance of crystallites oriented at the (hkl) direction. Figure 5 shows that TC values of (311) peak continuously decrease and (111) increase with the increase of substrate temperature the same variation was found by Manickam et al. [21]. This phenomenon can be attributed to the increase in the density of oxygen and decrease in the

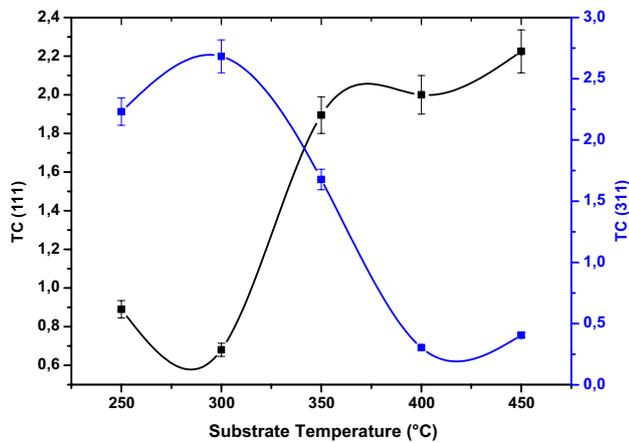


Fig. 5 Variation of TC values of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films upon substrate temperatures

Table 1 Some structural and morphological values of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films

Substrate temperature (°C)	2θ (°)		d <sub>hkl</sub> (Å)		Lattice constants (Å)		Strain × 10 <sup>-3</sup>		Grain size (nm)		Dislocation density (10 <sup>14</sup> lines/m <sup>2</sup> )	
	(311)	(111)	(311)	(111)	(311)	(111)	(311)	(111)	(311)	(111)	(311)	(111)
250	37.338	19.510	2.409	4.551	7.990	7.882	1.593	0.667	21.771	52.038	21.099	3.693
300	37.050	19.192	2.427	4.627	8.048	8.015	0.978	0.766	35.455	45.311	7.955	4.871
350	37.028	19.103	2.428	4.647	8.053	8.048	0.990	1.217	35.057	28.515	8.137	12.298
400	38.906	19.341	2.315	4.591	7.678	7.953	1.462	1.389	23.729	24.977	17.759	16.029
450	38.713	19.182	2.326	4.627	7.715	8.015	1.361	1.108	25.494	31.312	15.386	10.199

density of cobalt in the thin film. This result agrees well with EDS data shown in Figs. 2 and 3.

The interplanar distance, as determined by the position of the Bragg peaks, is a discontinuous function of the Miller indices (h k l), which identify the crystallographic planes. This distance is related to the unit cell dimensions. From the peak positions of XRD patterns, we determine lattice constant ‘a’ of the unit cell according to the relation of the cubic system.

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (5)$$

where h, k, l are Miller indices and ‘d’ is the interplanar spacing. The values of the unit cell parameters and ‘d’ for different substrate temperatures are presented in Table 1. The calculated ‘a’ and ‘d’ values are different than those given in JCPDS card No.: 00-042-1467 (d<sub>o(311)</sub>=2.437; d<sub>o(111)</sub>=4.667 and a<sub>o</sub>=8.0837 Å) This variation in the value of d and lattice parameter gives rise to the shift of the position of the peaks, which is probably caused by the manifestation of the stress during the growth of our film.

The average grains size D of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is calculated by using Scherrer’s formula [23].

$$D = \frac{0.9}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

where θ is the Bragg’s angle, β is the full width at half maximum (FWHM) of the peak in radians and λ is the X-ray wavelength (1.541838 Å). The calculated values of D are given in Table 1; we note that the grains size for (111) peak decreases from 52.038 nm to 24.977 nm with the increase of the substrate temperature from 250 to 400 °C and thereafter increase to 31.312 nm at 450 °C. The obtained values of grains size are in good agreement with values reported in the literature [7, 19]. This is may be due to the decrease in growth velocity and droplet size in electrostatic spray [18].

The misfit micro-strain is one of the most important factors adversely affecting the structural properties which is resulted from geometric mismatch at interphase boundaries between crystalline lattices of films and substrate. The strain

( $\epsilon$ ) values of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  film for (311) and (111) plane were calculated by using the following formula [22]:

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (7)$$

where  $\theta$  is the Bragg's angle and  $\beta$  is the full-width at half-maximum of the preferential peak. In general, an increase in substrate temperature causes a higher thermal stirring of the atoms and an increase in the value of the diffusion coefficients of these atoms, fundamental phenomena which cause an increase in the rate of deformation of the material.

The dislocation density can be defined as the length of the dislocation lines per unit volume of crystal, which is calculated from the Williamson and Smallman's relation [24]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (8)$$

The dependence of the grain size, strain and dislocation density of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films on substrate temperature is presented in Table 1. We observe that there is an accordance in the variation of strain and dislocation density and having an inverse relationship with crystal size. The reason for this is the dislocation density which contributes to the shattered grain, on the other hand the grain boundaries are zones of discontinuity and contain a very high density of crystalline defects and impurities. If the size of the crystallites decreases the number of grain boundaries increases, so the defects increase sharply.

### 3.3 Optical properties

The optical transmittance spectra of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films deposited at different substrate temperatures were recorded as a function of the wavelength in visible and NIR regions (300–2000 nm) and are shown in Fig. 6.

The transmittance for all thin films improves as the substrate temperatures increases. The spectrum shows high transmittance in the infrared region and low transmittance in the visible region, it is easily evident from its dark black color. Also, ones can observe in this figure that there are two fundamental absorption edges in the visible region. This indicates that the absorption band gap transitions in the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films are direct, which are due to the possibility of valence band degeneracy [25]. The absorption band around 500 and 750 nm are attributed to interatomic charge transfer (anion–cation)  $\text{O}^{2-}$  ( $2p^6$ ) orbitals to the  $\text{Co}^{3+}$  ( $3d^6$ ) orbitals and to the  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) orbitals respectively [20, 26].

The recorded data was further used to estimate the band gap energy of the cobalt oxide films using the following classical relation for optical absorption in semiconductors [27]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (9)$$

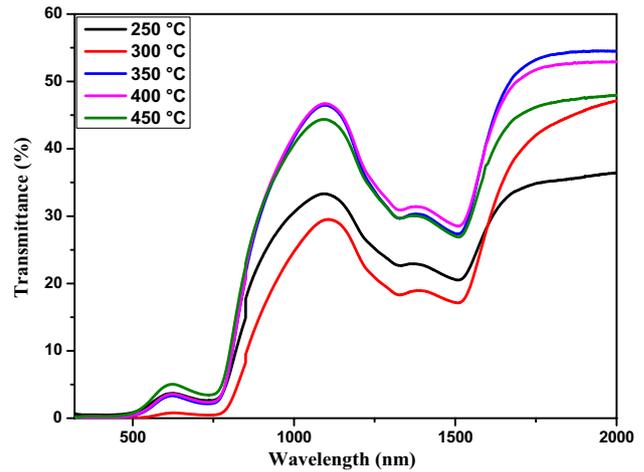


Fig. 6 Optical transmittance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films as a function of substrate temperatures

where  $A$  is a constant,  $E_g$  the semiconductor band gap and 'n' is a number equal to 0.5 for the direct gap and 2 for indirect gap compounds. The band gap energies are then obtained by extrapolating the linear portion of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $(h\nu)$  plots to the energy axis at  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ . In our case, the optical absorption of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films in the wavelength range 300–2500 nm has been investigated. Urbach's energy is related to the slope of the tails of localized states that extend into the gap and can be calculated using the following equation [27]:

$$\alpha = \alpha_0 \times \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (10)$$

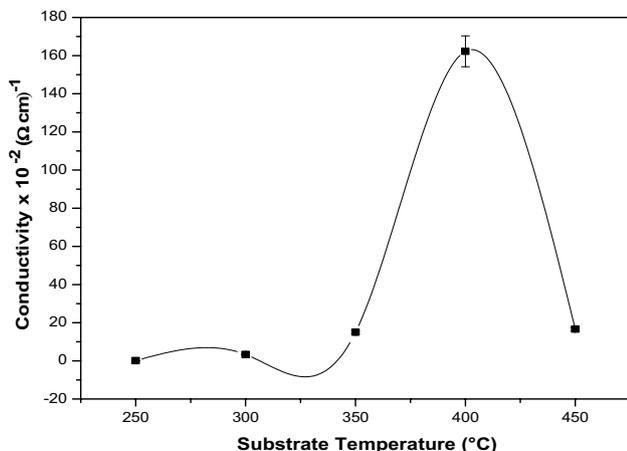
where  $\alpha_0$  is the pre-exponential factor,  $(h\nu)$  the photon energy and  $E_U$  is the band tail width or disorder energy commonly called Urbach tail.

As we seen in Table 2 the values of  $E_{g1}$  and  $E_{g2}$  change from 1.444 to 1.495 eV and from 1.969 to 2.093 eV respectively, and these values agree with the literature [7, 26, 28]. The band gaps energy increases as the substrate temperature increases. As the oxygen content increases (Fig. 4), holes populate states within the valence band which pushes the Fermi level to lower energy consequently the measured band gap determined from the onset of interband absorption moves to higher energy (i.e. suffers "a blue shift").

As shown in Table 2, Urbach energy values change inversely with optical band gap. These results support our interpretation of the increase of band gap with substrate temperature as mentioned before, since the decrease of  $E_U$  with temperature is an indication of the smaller density of localized states, also this means that as the substrate temperature increases the influence of tailing on the band gap energy becomes less [29].

**Table 2** The optical and electrical parameters values of the deposited  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films

Substrate temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Thickness (nm)	$G_v$ (nm/min)	$E_{g1}$ (eV)	$E_{g2}$ (eV)	$E_{u1}$ (eV)	$E_{u2}$ (eV)	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega\text{ cm}$ ) $^{-1}$
250	971.775	323.925	1.444	1.969	0.108	0.268	$154.088 \times 10^5$	$6.684 \times 10^{-4}$
300	1080.501	360.167	1.471	2.076	0.110	0.168	$280.805 \times 10^3$	$3.298 \times 10^{-2}$
350	764.203	254.734	1.492	2.085	0.106	0.167	$263.646 \times 10^3$	$1.499 \times 10^{-1}$
400	330.069	110.023	1.486	2.093	0.103	0.164	$873.112 \times 10^2$	1.623
450	229.14	76.38	1.495	2.089	0.098	0.169	$186.636 \times 10^2$	$1.66 \times 10^{-1}$

**Fig. 7** Dependence of electrical conductivity in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films on substrate temperature

### 3.4 Electrical properties

From the four-probe electrical measurements technique, the electrical conductivity and the resistivity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  film are deduced. In order to calculate the values of electrical conductivity, we use the following relation [16]:

$$\sigma = 1/(R_{sh} \times d) \quad (11)$$

where  $d$ : is film thickness and  $R_{sh}$ : is sheet resistance.

The values of electrical conductivity ( $\sigma$ ) and sheet resistance ( $R_{sh}$ ) of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films are listed in Table 2. In Fig. 7 we presented the variation of electrical conductivity as a function of the substrate temperature. It is noted that  $\sigma$  increases with increasing substrate temperature (from  $6.684 \times 10^{-4}$  to 1.623) up to 400  $^{\circ}\text{C}$  where it decreases. A similar behavior with the change in the electrical conductivity has been reported by Gencyilmaz et al. and Patil et al. [28, 30]. A room temperature electrical conductivity of cobalt oxide was of the order of  $10^{-1}$  ( $\Omega\text{ cm}$ ) $^{-1}$ , which is high enough to be a good supercapacitor electrode material.

This is due to the fact that stoichiometric  $\text{Co}_3\text{O}_4$  is an insulator and its electrical properties depend on the amount of adsorbed oxygen at the surface; where under

ambient conditions,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films adsorb oxygen from air (Fig. 3) and create surface states, these surface states allow the electron to be excited from the valence band, and as a result, more holes are induced (in addition to the holes induced by the non-stoichiometry of oxygen lattice) in p-type  $\text{Co}_3\text{O}_4$  grains. On the other hand, the reduction of the size of the grains gives rise to the appearance of the discrete energy levels. These levels manifest in the gap as electronic defects, which probably behave like donors inducing the increase in conductivity.

## 4 Summarized and conclusion

Good quality cobalt oxide thin films have been prepared successfully on glass substrate by homemade spray pyrolysis technique in the temperature range 250–450  $^{\circ}\text{C}$ . The morphological, structural, optical and electrical properties of these films were studied in detail. Morphological studies exposed that the films surface morphology is almost homogeneous and well-covered without any pinholes and cracks. XRD characterization indicates that the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films are polycrystalline in nature crystallized in the cubic spinel structure and we found that the preferred orientation changes gradually from (311) to (111) when the substrate temperature increases. The transmittance for our prepared thin films improves as the substrate temperatures increases. The optical studies showed two direct band gaps  $E_{g1}$  and  $E_{g2}$  varied between 1.444–1.495 eV and from 1.969 to 2.093 eV resulting from the electronic transition  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  and  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  respectively. The electrical conductivity increases from  $6.684 \times 10^{-4}$  to 1.623 ( $\Omega\text{ cm}$ ) $^{-1}$  for  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films. Finally, the present work clearly indicated that the substrate temperature is an important parameter and affects significantly the physical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films. These properties demonstrate that the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films, which are deposited especially at 350–400  $^{\circ}\text{C}$ , are a promising material as an absorber layer in photovoltaics and gas sensing applications.

## References

1. M. Rahimi-Nasrabadi, H.R. Naderi, M.S. Karimi, F. Ahmadi, S.M. Pourmortazavi, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **28**, 1877 (2017)
2. M. Aghazadeh, R. Ahmadi, D. Gharailou, M.R. Ganjali, P. Norouzi, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **27**(8), 8623 (2016)
3. A. Louardi, T. Chtouki, A. Rmili, B. Elidrissi, H. Erguig, *Int. J. Appl. Eng. Res.* **11**(2), 1432–1435 (2016)
4. H. Che, A. Liu, J. Hou, J. Mu, Y. Bai, S. Zhao, X. Zhang, H. He, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **25**, 3209–3218 (2014)
5. P.N. Shelke, Y.B. Kholam, K.R. Patil, S.D. Gunjal, S.R. Jadhkar, M.G. Takwale, K.C. Mohite, *J. Nano-Electron. Phys.* **3**(1), 486–498 (2011)
6. L. Pan, Z. Zhang, *Mater. Electron.* **21**, 1262–1269 (2010)
7. A.N.C. Agbogu, A.B.C. Ekwealor, F.I. Ezema, *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* **9**(3), 1289–1296 (2014)
8. H.H. Daroysh, AL-Muthanna *J. Pure Sci. (MJPS)* **3**(2), 285–294 (2016)
9. V. Patil, P. Joshi, M. Chougule, S. Sen, *Nanosci. Lett.* **2**, 1–7 (2012)
10. C.L. Liao, Y.H. Lee, S.T. Chang, K.Z. Fuang, *J. Power Sources* **158**, 1379 (2006)
11. S.Z. Abbas, A.A. Aboud, M. Irfan, S. Alam, *Mater. Sci. Eng.* **60**, 012058 (2014)
12. L. Armelao, D. Barreca, S. Gross, A. Martucci, M. Tieto, E. Tondello, *J. Non-Cryst. Solids* **293–295**, 477–482 (2001)
13. R.C. Ambare, S.R. Bharadwaj, B.J. Lokhande, *Int. J. Sci. Nat.* **5**(4), 663–668 (2014)
14. D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabrizio, C. Piccirillo, L. Armelao, E. Tondello, *Chem. Mater.* **13**, 588–593 (2001)
15. T.AH. Abbas, L.H. Slewa, H.A. Khizir et al., *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **28**, 1951 (2017)
16. A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, N. Abdelmalek, G. Brahim, *Optik* **127**, 2653–2658 (2016)
17. V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 7487–7492 (2006)
18. A. Abdelkrim, S. Rahmane, K. Nabila, A. Hafida, O. Abdelouahab, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **28**, 4772–4779 (2017)
19. A. Louardi, A. Rmili, F. Ouachtari, A. Bouaoud, B. Elidrissi, H. Erguig, *J. Alloys Compd.* **509**, 9183–9189 (2011)
20. R. Manogowri, R. Mary Mathelane, S. Valanarasu, I. Kulandaisamy, A. Benazir Fathima, A. Kathalingam, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **27**(4), 3860–3866 (2016)
21. M. Manickam, V. Ponnuswamy, C. Sankar, R. Mariappan, R. Suresh, *Silicon* **8**(3), 351–360 (2016)
22. A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, A. Hafida, K. Nabila, *Chin. Phys. B* **25**(4), 046801 (2016)
23. A.B.C. Ekwealor, S.U. Offiah, S.C. Ezugwuand, F.I. Ezema, *Indian J. Mater. Sci.* **2014**, 367950 (2014)
24. G.B. Williamson, R.C. Smallman, *Philos. Mag.* **1**, 34–46 (1956)
25. J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1971)
26. A. Lakehal, B. Bedhiaf, A. Bouaza, H. Benhebal, A. Ammaric, C. Dalache, *Mater. Res.* **21**(3), e20170545 (2018)
27. S. Rahmane, M.A. Djouadi, M.S. Aida, N. Barreau, *Thin Solid Films* **562**, 70–74 (2014)
28. O. Gencyilmaz, T. Taskopru, F. Atay, I. Akyuz, *Appl. Phys. A* **121**(1), 245–254 (2015)
29. S.J. Ikhmayies, R.N. Ahmad-Bitar, *J. Mater. Res. Technol.* **2**(3), 221–227 (2013)
30. P.S. Patil, L.D. Kadam, C.D. Lokhande, *Thin Solid Films* **272**, 29–32 (1996)

## Résumé

Notre étude a porté sur la déposition et la caractérisation des couches minces à base de zinc et cobalt par la technique spray pneumatique en vue d'obtention des matériaux de bonnes propriétés optoélectriques requise pour leur utilisation dans le domaine photovoltaïque.

Dans la première partie de notre travail, nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de cobalt pour étudier l'effet de la température du substrat, la molarité et le temps de dépôts sur les propriétés de ce matériau. La deuxième partie est consacré à l'étude des films de ZnO dopé Co et ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Pour ceci nous avons analysées nos couches par diverses techniques: DRX, MEB, EDS, UV-VIS-NIR et quatre pointes. Les principaux résultats obtenus de ce travail sont :

L'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, stable à température ambiante, cristallise dans la structure spinelle cubique. C'est un semiconducteur de type P, il possède deux bandes interdites directes Eg<sub>1</sub> et Eg<sub>2</sub> varies de 1.29 à 1.49 eV et de 1.45 à 2.21 eV respectivement. La conductivité électrique de ce matériau varie dans l'intervalle de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-1</sup> (Ω.cm)<sup>-1</sup>. Concernons les films ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la couche d'une teneur X=70% présente une forte absorbance dans le visible avec une conductivité de 2.51\*10<sup>-2</sup> (Ω.cm)<sup>-1</sup>, ces propriétés permet à l'utiliser dans des dispositifs technologiques comme les cellules solaires.

**Mots-clés :** Couches minces, spray pneumatique, domaine photovoltaïque, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> , ZnO.

## Abstract

Our study focused on the deposition and characterization of thin films based on zinc and cobalt by pneumatic spray technique in order to obtain materials of good optoelectric properties required for their use in the photovoltaic field.

In the first part of our work, we have developed thin films of cobalt oxide to study the effect of substrate temperature, molarity and deposition time on the properties of this material. The second part concerns the study of ZnO films doped Co and ZnO: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. For this we analyzed our films by various techniques: DRX, SEM, EDS, UV-VIS-NIR and four probes technique. The main results of this work are:

Cobalt oxide Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, stable at room temperature, crystallizes in the cubic spinel structure. It is a P-type semiconductor, it has two direct forbidden bands Eg<sub>1</sub> and Eg<sub>2</sub> ranging from 1.29 to 1.49 eV and from 1.45 to 2.21 eV respectively. The electrical conductivity of this material varies in the range of 10<sup>-4</sup> to 10<sup>-1</sup> (Ω.cm)<sup>-1</sup>. Concerning ZnO: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films, the film with tenor X = 70% has a high absorbance and a better conductivity of 2.51 \* 10<sup>-2</sup> (Ω.cm)<sup>-1</sup>, their performance allowed to be used in technological devices such as solar cells.

**Keywords:** Thin films, pneumatic spray, photovoltaic domain, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> , ZnO.

## ملخص

تتمحور دراستنا حول ترسيب وتنشخيص الطبقات الرقيقة التي تعتمد على الزنك والكوبالت بواسطة تقنية الرش البيروليزي من أجل الحصول على طبقات ذات خصائص كهروضوئية جيدة لاستخدامها في المجال الكهروضوئي.

في الجزء الأول من عملنا، قمنا بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد الكوبالت وذلك بدراسة تأثير درجة حرارة المسند، تركيز المحلول وزمن الترسيب على خصائص هذه الطبقات. الجزء الثاني مخصص لدراسة شرائح أكسيد الزنك المطعمة بالكوبالت Co:ZnO و شرائح ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. لهذا قمنا بتشخيص طبقاتنا بواسطة تقنيات مختلفة: انعراج الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح، التحليل الكيميائي، المطيافية فوق البنفسجية والمرئية وتقنية أربع نقاط. واهم النتائج المتحصل عليها:

أكسيد الكوبالت مستقر في درجة حرارة الغرفة، يتبلور في بنية السبينال المكعب، وهو نصف ناقل من نوع p له نطاق ممنوع ذو عرضين Eg<sub>1</sub> و Eg<sub>2</sub> تتراوح قيمتهما بين 1.29 إلى 1.49 فولت ومن 1.45 إلى 2.21 فولت على التوالي. فيما يتعلق بشرائح ZnO:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، تتمتع العينة ذات نسبة الكوبالت 70% بامتصاص عالي في المجال المرئي مع ناقلية كهربائية تقدر ب 2.58 (cm.Ω)<sup>-1</sup>، وهذه الخصائص تسمح باستخدامها في الأجهزة التكنولوجية مثل الخلايا الشمسية.

**الكلمات المفتاحية :** الشرائح الرقيقة، تقنية الرش البيروليزي، المجال الكهروضوئي، ZnO، Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.