



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Faculté de génie électrique
Département d'électronique
Université de Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès

Thèse en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat en science**
Option: Caractérisation des matériaux et dispositifs électroniques
Présentée et soutenue par: **BOUREGUIG Kada Mohammed Elamine**

Etude du Comportement Optique et Electrique de Composites Semi-conducteurs obtenus sous Forme de Couches Minces par la Technique de Spray Pyrolysis

Directeur de thèse: **TABET-DERRAZ Hind**

Soutenue le 08/12/2021 devant le jury composé de

Président: **Mr: MEHNANE Nouredine**, Professeur à l'université Djillali LIABES de Sidi Bel-Abbès.

Encadreur: **Mme: TABET-DERRAZ Hind**, Professeur à l'université Djillali LIABES de Sidi Bel-Abbès.

Examineur: **Mr: BENTOUAF Ali**, Professeur à l'université de Saïda.

Examineur: **Mr: ARBOUCHE Omar**, Professeur à l'université de Saïda.

Examineur: **Mr: SAHNOUNE Mohamed**, Professeur à l'université Mostapha STAMBOULI de Mascara.

Examineur: **Mme: OUKLI MIMOUNA**, MCA à l'université Djillali LIABES de Sidi Bel-Abbès.

Année universitaire 2020/2021



Dédicace

A mes chers parents

A ma chère épouse et à mes fils

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

A tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce
jour

A tous mes amis

Remerciements

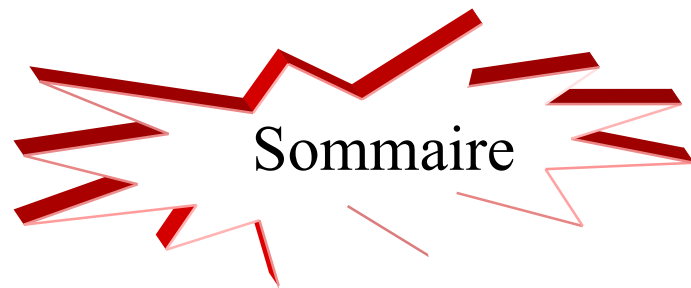
Mes remerciements vont tout premièrement à notre Dieu '**ALLAH**' le tout puissant pour la volonté, la santé et patience qu'il m'a donné pour terminer ce travail de thèse de doctorat.

J'exprime toute ma gratitude à Madame: Tabet-Derraz Hind, professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès. Ses compétences, ses grandes qualités scientifiques et humaines, sa disponibilité et son grand sens pédagogique m'ont largement aidé à réaliser ce travail de thèse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur: Mehnane Noureddine, professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur: Sahnoun Mohamed, professeur à l'université Mostapha Stambouli de Mascara, à Monsieur: Bentauaf Ali, professeur à l'université de Saida, à Monsieur: Arbouche Omar, professeur à l'université de Saida et à Madame: Oukli Mimouna, maitre de conference (A) à l'université de Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès d'avoir acceptés de prendre de leurs temps et de juger mon travail de thèse.

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



Sommaire

Introduction générale.....	1
Bibliographie.....	4

Chapitre I: Généralités sur ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄

I.1 Introduction.....	6
I.2 Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)	7
I.2.1 Le choix du ZnO	7
I.2.2 Propriétés cristallographiques du ZnO	8
I.2.3 Propriétés morphologiques du ZnO	9
I.2.4 Propriétés électroniques du ZnO	10
I.2.5 Propriétés optiques du ZnO	12
I.2.6 Propriétés électriques du ZnO.....	13
I.3 Généralités sur le tricobalt tetraoxide (Co ₃ O ₄)	15
I.3.1 Le choix du Co ₃ O ₄	15
I.3.2 Propriétés cristallographiques du Co ₃ O ₄	16
I.3.3 Propriétés morphologiques du Co ₃ O ₄	18
I.3.4 Propriétés électroniques du Co ₃ O ₄	19
I.3.5 Propriétés optiques du Co ₃ O ₄	19
I.3.6 Propriétés électriques du Co ₃ O ₄	20
I.4 Généralités sur le composite ZnO/Co ₃ O ₄	20
I.4.1 Le choix du ZnO/Co ₃ O ₄	20
I.4.2 Propriétés cristallographiques du ZnO/Co ₃ O ₄	22
I.4.3 Propriétés morphologiques du ZnO/Co ₃ O ₄	24
I.4.4 Propriétés optiques du ZnO/Co ₃ O ₄	26
I.4.5 Propriétés électriques du ZnO/Co ₃ O ₄	29
I.5 Conclusion	30
Bibliographie.....	31

Chapitre II: Généralités sur les théories des milieux effectifs

II.1 Introduction	39
II.2 Conception de milieu effectif combinée à l'approximation quasi-stationnaire.....	41
II.3 Théories de Clausius Mossotti et de Lorentz	42
II.4 Théorie de Maxwell-Garnett	44

II.5 La théorie de Bruggeman (<i>la théorie auto-cohérente</i>)	46
II.5.1 Résultat sur le comportement en visible et infrarouge dans le cas de la théorie de Bruggeman	47
II.6 La théorie de Lichtnecker	47
II.7 La théorie de Polder et Van Santen	48
II.8 La théorie de Looyenga	48
II.9 La théorie de Lord Rayleigh.....	48
II.10 Prise en compte des particules non sphériques	49
II.11 Conclusion.....	51
Bibliographie.....	52

Chapitre III: Elaboration et caractérisation morphologique de ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄

III.1 Introduction	54
III.2 Le choix et description de la technique d'élaboration: spray pyrolysis.....	55
III.3 Principe général du procédé spray pyrolysis.....	56
III.4 Détermination des substrats choisis.....	57
III.5 Conditions expérimentales de préparation des couches minces.....	58
III.6 Préparation des couches minces de ZnO	59
III.6.1 Définition de nitrate de zinc hexahydraté intervenant dans la préparation de la solution	60
III.7 Préparation des couches minces de Co ₃ O ₄	60
III.7.1 Définition de nitrate de cobalt hexahydraté intervenant dans la préparation de la solution.....	60
III.8 Préparation des composites en couches minces de ZnO _(x) /Co ₃ O _{4(1-x)} à différentes concentrations molaires ($x = 0.70 \text{ mol/l}$, 0.50 mol/l et 0.30 mol/l).....	61
III.9 Caractérisation morphologique	62
III.9.1 Appareillage utilisé (<i>microscopie électronique à balayage: MEB</i>)	62
III.9.2 Caractérisation morphologique des matériaux purs: ZnO et Co ₃ O ₄	63
III.9.3 Caractérisation morphologique des matériaux composites ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)} et ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)}	64
III.10 Conclusion.....	65
Bibliographie.....	66

Chapitre IV: Caractérisation structurale de ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄

IV.1 Introduction.....	68
IV.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	68
IV.3 Détermination des paramètres de maille	70
IV.4 Détermination de la taille des cristallites.....	70
IV.5 Détermination de la surface spécifique	71
IV.6 Détermination de la densité de dislocation	72
IV.7 Détermination de la déformation	72
IV.8 Caractérisation structurale	73
IV.8.1 Appareillage utilisé (<i>diffractomètre des rayons X: DRX</i>).....	73
IV.8.2 Caractérisation structurale des matériaux purs: ZnO et Co ₃ O ₄	73
IV.8.2a Détermination des paramètres de maille et taille des cristallites des matériaux purs: ZnO et Co ₃ O ₄	75
IV.8.2b Détermination de la surface spécifique, la densité de dislocation et la déformation des matériaux purs: ZnO et Co ₃ O ₄	76
IV.8.3 Caractérisation structurale des matériaux composites ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} , ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)} et ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)}	76
IV.8.3a Détermination des paramètres de maille et taille des cristallites des matériaux composites ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} , ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)} et ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)}	79
IV.8.3b Détermination de la surface spécifique, la densité de dislocation et la déformation des matériaux composites ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} , ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)} et ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)}	81
IV.9 Conclusion	82
Bibliographie.....	84

Chapitre V: Caractérisation optique de ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄

V.1 Introduction	87
V.2 Caractérisation optique	88
V.2.1 Appareillage utilisé (<i>la spectroscopie UV-visible</i>).....	88
V.2.2 Caractérisation optique des matériaux purs: ZnO et Co ₃ O ₄	89
V.2.2a La transmittance (<i>T</i>), l'absorbance (<i>A</i>) et réflectance (<i>R</i>) optique des matériaux purs: ZnO et Co ₃ O ₄	89

V.2.2b Le coefficient d'absorption (α) et gap optique $[(ah\nu)^2]$ des matériaux purs: ZnO et Co ₃ O ₄	92
V.2.2c Le coefficient d'extinction (k), l'indice de réfraction (n), la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique (ϵ_r et ϵ_i) de ZnO et Co ₃ O ₄	94
V.2.3 Caractérisation optique des matériaux composites: ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} , ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)} et ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)}	97
V.2.3a La transmittance (T), l'absorbance (A) et réflectance (R) optique des matériaux composites: ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} , ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)} et ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)}	97
V.2.3b Le coefficient d'absorption (α) et gap optique $[(ah\nu)^2]$ des matériaux composites: ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} , ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)} et ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)}	98
V.2.3c Le coefficient d'extinction (k) et l'indice de réfraction (n) des composites: ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} , ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)} et ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)}	101
V.2.3.e Comparaison de (ϵ_r et ϵ_i) estimées par l'application de la méthode de Bruggeman avec celles mesurées de matériau composite: ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)}	103
V.3 Conclusion	104
Bibliographie.....	106

Chapitre VI: Caractérisation électrique de ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄

VI.1 Introduction	110
VI.2 Caractérisation électrique	111
VI.2.1 Appareillage utilisé (<i>dispositif des quatre pointes</i>).....	111
VI.2.2 Résistance (R), résistivité (ρ), conductance (G) et conductivité (σ) électriques des matériaux purs: ZnO et Co ₃ O ₄	112
VI.2.3 Résistance (R), résistivité (ρ), conductance (G) et conductivité (σ) électriques de: ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} , ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)} et ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)}	114
VI.3 Conclusion	117
Bibliographie.....	119

Conclusion générale	121
----------------------------------	-----

Bibliographie	127
----------------------------	-----

Publications et communications internationales	129
---	-----

Resumé	140
---------------------	-----

A decorative graphic consisting of several thick, dark red lines that form a jagged, irregular shape, resembling a stylized starburst or a jagged horizontal line. The lines are of varying lengths and angles, creating a dynamic and eye-catching effect.

Liste des figures

Chapitre I: Généralités sur ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄

Figure I.1 (a) Un cristal ZnO orange de la mine sterling, Ogdensburg, USA, (b) Un cristal d'oxyde de zinc synthétique.....	7
Figure I.2 Représentation des structures de ZnO: (a) rocksalt, (b) zinc blende, (c) wurtzite et (d) cristaux de ZnO de type Wurtzite.....	8
Figure I.3 Images MEB des couches minces de ZnO pur recuits à différentes températures (a: 450°C et c: 850°C) sachant que la longueur de la tâche représente 500 nm.	10
Figure I.4 Structure de bande du ZnO (a) en tenant compte du champ cristallin et (b) du couplage spin-orbite	11
Figure I.5 Le spectre d'absorption de film ZnO pur à la température ambiante	12
Figure I.6 Résistivité électrique des films de ZnO en fonction de la concentration du dopant (Al).	14
Figure I.7 Un cristal de Co ₃ O ₄ , Bou-Azzer (Maroc).....	15
Figure I.8 Représentation de la structure cristalline spinelle cubique du composé Co ₃ O ₄ (les atomes d'oxygène en rouge, Les cations divalents en vert et les cations trivalents en bleu).....	16
Figure I.9 Spectres de diffraction des rayons X de Co ₃ O ₄ obtenus par les auteurs: (a) V.R. Shinde et al, (b) Naoufal Bahlawane et al, (c) Vikas Patil et al et (d) K.G. Chandrappa et T.V. Venkatesha	17
Figure I.10 Images microscopiques (MEB) du matériau Co ₃ O ₄ obtenues par les auteurs: (a) Vikas Patil et al, K.G. Chandrappa et T.V. Venkatesha, K. Venkateswara Rao et C.S. Sunandana et Hyo Sang Jeon et al.....	18
Figure I.11 Structure de bande du Co ₃ O ₄ (d'après Jia Chen et al).....	19
Figure I.12 Diagramme de bande d'énergie de ZnO et ZnO/Co ₃ O ₄ pendant leur exposition a l'air.....	22
Figure I.13 Spectres de diffraction des rayons X du ZnO/Co ₃ O ₄ obtenus par les auteurs: (a) Nan Han et al, (b) Gasmi Mohamed Reda et al, (c) Duquan Zhu et al et (d) Peng C et al.....	23
Figure I.14 Images microscopiques de composite ZnO/Co ₃ O ₄ obtenues à partir (a), (b) SEM, (c, d) TEM, (e) HRTEM et (f) FESEM	25

Figure I.15 La variation de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde (nm) de composite ZnO/Co₃O₄ déposés à: (a) 350°C et (b) 500°C.....26

Figure I.16 La variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) (eV) de composite ZnO/Co₃O₄ déposés à: (a) 350°C et (b) 500°C.....26

Figure I.17 La variation de: (a) la réflectivité en fonction de la longueur d'onde (nm), (b) $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) (eV) de composite ZnO/Co₃O₄.27

Figure I.18 La variation de: (a) la transmittance, (b) la réflectance en fonction de la longueur d'onde (nm) de composite ZnO/Co₃O₄.....27

Figure I.19 La variation de: (a) l'absorption en fonction de la longueur d'onde (nm), (b) $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) (eV) de composite ZnO/Co₃O₄28

Figure I.20 La variation de la conductivité électrique de composite ZnO/Co₃O₄ de en fonction du rapport nominal (x)29

Chapitre II: Généralités sur les théories des milieux effectifs

Figure II.1 Coupe de Lycurgus éclairée (a) de l'extérieur et (b) de l'intérieur (*photos mises gracieusement à disposition par le British Museum*)39

Figure II.2 Homogénéisation du milieu hétérogène.....41

Figure II.3 La sphère de Lorentz, l'espace extérieur à la sphère est assimilé à un continuum43

Figure II.4 Homogénéisation dans la théorie de Maxwell-Garnett.....44

Figure II.5 Homogénéisations dans la théorie de Bruggeman.....46

Figure II.6 Solutions analytiques du coefficient de dépolarisation (N_z) dans le cas d'ellipsoïdes allongés ou aplatis50

Figure II.7 La variation du coefficient de dépolarisation (N_z) en fonction du rapport (a/c) des ellipsoïdes de révolution.....50

Chapitre III: Elaboration et caractérisation morphologique de ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄

Figure III.1 Différentes techniques de dépôt des couches minces54

Figure III.2 Schémas du dispositif spray pyrolysis monté au niveau de LECM56

Figure III.3 Processus de décomposition de la solution précurseur par l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz57

Figure III.4 Processus de préparation de composite ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}.....61

Figure III.5 Schéma d'un microscope électronique à balayage	62
Figure III.6 Images MEB des couches minces de ZnO.....	63
Figure III.7 Images MEB des couches minces de Co ₃ O ₄	63
Figure III.8 Images MEB des couches minces des composites: (a) ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} , (b) ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)} et (c) ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)}	64

Chapitre IV: Caractérisation structurale de ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄

Figure IV.1 Schéma de diffraction de Bragg	69
Figure IV.2 Schéma du montage de l'installation diffractométrique.....	70
Figure IV.3 Illustration par la définition de β à partir de la courbe de diffraction	71
Figure IV.4 Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces: (a) ZnO et (b) Co ₃ O ₄	74
Figure IV.5 Diagramme de diffraction des rayons X de couches mince de composite ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)}	77
Figure IV.6 Diagramme de diffraction des rayons X de couches mince de composite ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)}	77
Figure IV.7 Diagramme de diffraction des rayons X de couches mince de composite ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)}	78
Figure IV.8 L'évolution de: (a) paramètres de maille (<i>a</i> , <i>b</i> et <i>c</i>), (b) tailles des cristallites (<i>D</i>) de ZnO _(x) /Co ₃ O _{4(1-x)} en fonction de la concentration (<i>x</i>).....	80
Figure IV.9 L'évolution de: (a) surface spécifique (<i>S_s</i>), (b) densité de dislocation (δ) et (c) déformation (ϵ) de ZnO _(x) /Co ₃ O _{4(1-x)} en fonction de la concentration (<i>x</i>)	82

Chapitre V: Caractérisation optique de ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄

Figure V.1 Spectre électromagnétique.	88
Figure V.2 Schéma d'une spectrophotométrie UV-visible à double faisceau.....	89
Figure V.3 Variation de: (a) la transmittance, (b) l'absorbance, (c) la reflectance en fonction de la longueur d'onde (λ) couches minces ZnO et Co ₃ O ₄	90
Figure V.4 Variation de: (a) le coefficient d'absorption, (b) le gap optique en fonction de l'énergie (<i>hν</i>) des couches minces ZnO et Co ₃ O ₄	93
Figure V.5 Variation de: (a) le coefficient d'extinction, (b) l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (λ) des couches minces ZnO et Co ₃ O ₄	96

Figure V.6 Variation de: (a) la partie réelle, (b) la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde (λ) de ZnO et Co₃O₄... 96

Figure V.7 Variation de: (a) la transmittance, (b) l'absorbance et (c) la réflectance en fonction de la longueur d'onde (λ) des matériaux composites: ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}..... 98

Figure V.8 Variation de: (a) le coefficient d'absorption des matériaux composites: ZnO_(0.7) / Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5) /Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3) /Co₃O_{4(0.7)}, (b) le gap optique de ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, (c) le gap optique de ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et (d) le gap optique de ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} en fonction de l'énergie ($h\nu$)..... 99

Figure V.9 Variation de: (a) le coefficient d'extinction et (b) l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (λ) des matériaux composites: ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}..... 101

Figure V.10 Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde (λ) des matériaux composites: (a) ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} et (b) ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} 102

Figure V.11 Comparaison de: (a) la partie réelle et (b) la partie imaginaire estimées par l'application de la méthode de Bruggeman avec celles mesurées de matériau composite: ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)}..... 103

Chapitre VI: Caractérisation électrique de ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄

Figure VI.1 Schéma d'un dispositif de quatre pointes 112

Figure VI.2 Variation de: (a) la résistance, résistivité, (b) la conductance, conductivité de ZnO en fonction de la température du substrat (°C)..... 113

Figure VI.3 Variation de: (a) la résistance, résistivité, (b) la conductance, conductivité Co₃O₄ en fonction de la température du substrat (°C)..... 114

Figure VI.4 Variation de: (a) la résistance, résistivité, (b) la conductance, conductivité de composite ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} en fonction de la température du substrat (°C)..... 116

Figure VI.5 Variation de: (a) la résistance, résistivité, (b) la conductance, conductivité de composite ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} en fonction de la température du substrat (°C)..... 116

Figure VI.6 Variation de: (a) la résistance, résistivité, (b) la conductance, conductivité de composite ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} en fonction de la température du substrat (°C)..... 116

A decorative graphic consisting of several thick, dark red lines that form a jagged, irregular shape, resembling a stylized burst or a jagged underline. The lines are arranged in a way that they seem to radiate from the center, with some lines extending further than others, creating a sense of movement and energy.

Liste des tableaux

Chapitre I: Généralités sur ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄

Tableau I.1 Caractéristiques cristallographiques expérimentales de ZnO	9
Tableau I.2 Récapitulatif des propriétés optiques de l'oxyde de Zinc	13
Tableau I.3 Résistivités électriques de ZnO élaborés par différentes méthodes de dépôt	15
Tableau I.4 Propriétés cristallographiques du composé Co ₃ O ₄ obtenues par différents auteurs.....	17
Tableau I.5 Publications du matériau composite a jonction p-n ZnO/Co ₃ O ₄	21
Tableau I.6 Valeurs de la taille des grains et surface spécifique du ZnO/Co ₃ O ₄ déduites de la bibliographie	24

Chapitre IV: Caractérisation structurale de ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄

Tableau IV.1 Comparaison des distances inter réticulaires (d_{hkl}) des couches déposées ZnO et Co ₃ O ₄ avec les fiches ASTM N°: 36-1451 et 78-1104, respectivement.....	74
Tableau IV.2 Comparaison des paramètres de maille et taille des cristallites des couches déposées ZnO et Co ₃ O ₄ avec ceux rencontrés dans la littérature	75
Tableau IV.3 Comparaison des paramètres de surface spécifique, densité de dislocation et déformation de la couche déposée ZnO avec ceux rencontrés dans la littérature.....	76
Tableau IV.4 Comparaison des paramètres de surface spécifique, densité de dislocation et déformation de la couche déposée Co ₃ O ₄ avec ceux rencontrés dans la littérature.....	76
Tableau IV.5 Distances inter-réticulaires (d_{hkl}) de composite ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} déterminées a la base des fiches ASTM N°: 36-1451 et 78-1104	79
Tableau IV.6 Distances inter-réticulaires (d_{hkl}) de composite ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)} déterminées a la base des fiches ASTM N°: 36-1451 et 78-1104	79
Tableau IV.7 Distances inter réticulaires (d_{hkl}) de composite ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)} déterminées a la base des fiches ASTM N°: 36-1451 et 78-1104	79
Tableau IV.8 Paramètres de maille et taille des cristallites des composites ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} , ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)} et ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)}	80
Tableau IV.9 La surface spécifique, la densité de dislocation et la déformation des composites ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} , ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)} et ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)}	82

Chapitre V: Caractérisation optique de ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄

Tableau V.1 Comparaison de gap optique de la couche déposée Co₃O₄ avec ceux rencontrés dans la littérature94

Tableau V.2 Les valeurs de l'énergie de la bande interdite optique des couches minces de ZnO_(x)Co₃O_{4(1-x)} déposés à différentes valeurs de x (x = 70, 50 et 30%)99

Chapitre VI: Caractérisation électrique de ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄

Tableau VI.1 La valeur de la résistance, résistivité, conductance et conductivité de ZnO à différentes températures du substrat (°C)..... 113

Tableau VI.2 La valeur de la résistance, résistivité, conductance et conductivité de Co₃O₄ à différentes températures du substrat (°C)..... 113

Tableau VI.3 Les valeurs de la résistance, résistivité, conductance et conductivité de composite ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} a différentes températures du substrat (°C) 115

Tableau VI.4 Les valeurs de la résistance, résistivité, conductance et conductivité de composite ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} a différentes températures du substrat (°C) 115

Tableau VI.5 Les valeurs de la résistance, résistivité, conductance et conductivité de composite ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} a différentes températures du substrat (°C) 115



Introduction générale

Les matériaux semi-conducteurs représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. A l'échelle mondiale, les matériaux semi-conducteurs suscitent de plus en plus d'intérêt tant au niveau fondamental qu'au niveau des applications. L'utilisation des matériaux semi-conducteurs en couches minces, en particulier, de composite, dans le cadre plus spécifique de l'électronique constitue un des enjeux actuels majeurs. Notamment, leur domaine d'application devrait permettre d'améliorer l'extension et développement technologiques comme par exemple ^[1-3]: capteurs de gaz, cellules photovoltaïques, diodes électroluminescentes (*LED*), permettant ainsi d'augmenter l'efficacité de leur profit technologique. Le développement de ce type de technologie constitue donc un enjeu majeur des disciplines aussi variées que l'optoélectronique, le stockage d'information, la télécommunication, la science des matériaux ^[4-6]. Beaucoup de travaux restent cependant nécessaires pour atteindre ce noble objectif. En outre, la nécessité d'assurer une qualité suffisante de ces matériaux composites a suscité la maîtrise des techniques mises en œuvre pour leurs réalisations contre la naissance des défauts et impuretés. Pareillement, il y'a plusieurs études qui ont été rapportées dans la littérature concernant l'effet du mauvais usage des techniques d'élaboration sur les propriétés des matériaux composites, cela provoque de leurs défaillances et qui peuvent être inutiles pour leurs applications technologiques ^[7, 8]. Il existe de nos jours un nombre impressionnant de variétés de méthodes d'élaboration des matériaux composites allant de la plus simple et la plus économique à la plus sophistiquée mais la plus chère. Certes, il est inutile de faire appel à des moyens importants, si toute fois une méthode économique et simple permet d'aboutir aux mêmes résultats. Chaque matériau composite semi-conducteur peut être utilisé dans une application plutôt qu'une autre. Pour cette raison, son choix est donc essentiellement dicté par la réalisation de ses constituants purs à la quelle il est destiné ^[9]. Le composite ZnO/Co₃O₄, mélange entre l'oxyde de zinc (*ZnO*) et l'oxyde de cobalt (*Co₃O₄*), est parmi les matériaux semiconducteurs qui font l'objet d'une attention particulière par beaucoup de chercheurs en raison de leurs vifs regains d'intérêts dans cette dernière décennie ^[10-13]. Il attire aussi notre attention. A cet effet, pour élaborer ces semi-conducteurs, nous avons choisi de commencer par les matériaux binaires purs et l'étude de leurs propriétés telles que: propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques pour connaitre les raisons sur lesquelles ils ont pris une grande importance dans notre

quotidien. D'autre part, les matériaux nanocomposites sont positionnés en sérieux concurrents des matériaux composites classiques. Leur évolution a été amorcée au début des années 1990. Cette nouvelle génération de matériaux présente des avantages considérables comparés aux composites classiques [14, 15]. Ces avantages résultent de l'action des renforts nanométriques interagissant de façon optimale avec les matrices et par conséquent l'amélioration de certaines propriétés, telles que les propriétés optiques (*transparence, absorbance...*) et électriques (*conductivité, résistivité...*) [16, 17]. Dans ce manuscrit, il s'agit de suivre l'évolution des propriétés de composite (ZnO/Co_3O_4) obtenu à partir de mélange de constituant semi-conducteurs à propriétés et usage différent (ZnO et Co_3O_4). Par ailleurs, l'utilisation de la méthode d'approximation des milieux effectifs (*méthode de Bruggeman*), nous permet d'avoir l'estimation de l'évolution des propriétés, notamment optiques de milieu effectif en fonction des propriétés optiques locales de chaque constituant semi-conducteur avant de déposer le matériau composite en couches minces. Cette méthode est destinée pour calculer la permittivité complexe du matériau composite à partir des propriétés connues de ces constituants tirées de l'expérimentation ou de la littérature ainsi que le rapport du volume des inclusions sur le volume total [18-20].

Notre manuscrit s'articule en deux parties. La première partie est consacrée à une étude bibliographique fractionnée en deux chapitres. Le premier chapitre se rapportant aux matériaux S.C : ZnO , Co_3O_4 et composites $ZnO_{(0.7)}/Co_3O_{4(0.3)}$, $ZnO_{(0.5)}/Co_3O_{4(0.5)}$ et $ZnO_{(0.3)}/Co_3O_{4(0.7)}$, la description de leurs propriétés et de leurs domaines d'application. Le deuxième chapitre est réservé à la description succincte des méthodes de calculs dans les milieux effectifs et particulièrement la méthode de Bruggeman pour prévoir l'évolution des paramètres optiques, seulement, de composite $ZnO_{(0.5)}/Co_3O_{4(0.5)}$ résultant de mélange de matériaux purs: ZnO et Co_3O_4 . Du troisième jusqu'au sixième chapitre, Nous entamons la partie expérimentale (*2^{ème} partie*) qui présente le cœur de cette thèse. Elle expose les conditions et les techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail ainsi que les résultats obtenus et leurs interprétations comme suit:

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration de nos composés par la technique de spray pyrolysis ainsi que leur caractérisation morphologique.

Le quatrième chapitre est réservé à la caractérisation structurale de nos matériaux fabriqués.

Le cinquième chapitre prend en charge la caractérisation optique de ces composés, l'utilisation de la méthode de Bruggeman pour la prédiction des paramètres optiques de matériau composite $ZnO_{(0.5)}/Co_3O_{4(0.5)}$, ensuite la comparaison des résultats estimés avec ceux obtenus expérimentalement.

Le sixième chapitre est réservé à la caractérisation électrique de nos matériaux fabriqués.

Enfin, la conclusion générale qui présente les principales contributions de ce travail. Ce travail a fait l'objet de deux publications à une revues internationales, de cinq communications à des conférences internationales et d'une communication à une journée doctorale à la faculté de génie électrique de l'université de Sidi Bel-Abbès, listées a la fin de ce mémoire de thèse.

Bibliographie

- [1] X. Yang, S. Zhang, L. Zhao, P. Sun, T. Wang, F. Liu, X. Yan, Y. Gao, X. Liang, S. Zhang, *Sens. Actuators B Chem*, 281 (2019) 415-423.
- [2] Erbo. Cheng, Shoushuang. Huang, Dayong. Chen, Ruting. Huang, Qing Wang, Zhangjun. Hu, Yong. Jiang, Zhen. Li, Bing. Zhao, Zhiwen. Chen, *Acta Cryst*, C75 (2019).
- [3] M.S. Choi, J.H. Bang, A. Mirzaei, W. Oum, H.G. Na, C. Jin, S.S. Kim, H.W. Kim, *J. Alloy. Comp*, 786 (2019) 27-39.
- [4] X. G. Peng, M. Xiao, *Nano. Lett*, 3 (2003) 819-822.
- [5] S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, *Nature*, 420 (2002) 800-803.
- [6] H. J. Eisler, V. C. Sundar, M.G. Bawendi, M. Walsh, H. I. Smith, V. Klimov, *Appl. Phys. Lett*, 80 (2002) 4614-4616.
- [7] N. V. Kaneva, G. G. Yordanov, C. D. Dushkin, *React. Catal. Lett*, 298 (2009) 259-263.
- [8] A. Prakash, H. Zhu, C. J. Jones, D. N. Benoit, A. Z. Ellsworth, E. L. Bryant, V. L. Colvin, *ACS Nano*, 3 (2009) 2139-2146.
- [9] Anass Dazzazi, synthèse et caractérisation de nanoparticules d'oxydes métalliques par voie organométallique, *thèse de doctorat*, université de Toulouse, 2013.
- [10] Doyoung Kim, Ilgu Yun and Hyungjun Kim, *Current Applied Physics*, 10 (2010) 459-462.
- [11] Adly A. Hanna, Sahar M.A. Moussa, Marwa A. Sherief and Gehan M. Elkomy, *Journal of American Science*, 6 (2010) 10.
- [12] Vikas Patil, Pradeep Joshi, Manik Chougule and Shashwati Sen, *Soft Nanoscience Letters*, 2 (2012) 1-7.
- [13] K.G. Chandrappa and T.V. Venkatecha, *Journal of Alloys and Compounds*, 542 (2012) 68-77.
- [14] J. J. Langer, B. Miladowski, S. Golczak, K. Langer, P. Stefaniak, A. Adamczak, M. Andrzejewska, L. Sojka and M. Kalisz, *J. Mater. Chem*, 20 (2010) 3859-3862.
- [15] A. Mostafaei, F. Nasirpouri, *Progress in Organic Coatings*, 77 (2014) 146-159.
- [16] M. A. Tasdelen, J. Kreutzer, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys*, 211 (2010) 279-285.

- [17] A. Illaik, synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires, *thèse de doctorat*, université de Blaise Pascal (2012).
- [18] X. Yang, S. Zhang, L. Zhao, P. Sun, T. Wang, F. Liu, X. Yan, Y. Gao, X. Liang, S. Zhang, *Sens. Actuators B Chem*, 281 (2019) 415-423.
- [19] Ahmed E. Shalan, Ayat N. El-Shazly, Mohamed M. Rashad, Nageh K. Allam, *Nanoscale Adv*, 1 (2019) 2654-2662.
- [20] M. A. Benali, H. Tabet Derraz, I. Ameri, K. M. E. Boureguig, A. Neffah, R. Miloua, I. E. Yahiaoui, M. Ameri and Y. Al-Douri, *Materials Chemistry and Physics*, 240 (2020) 122254.

A red jagged starburst graphic with multiple sharp points radiating from the center, framing the text.

Chapitre I

I.1 Introduction

L'investigation des matériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces est le sujet d'un nombre croissant d'investigations depuis la seconde moitié du 20^{ème} siècle, en raison des avancées technologiques qui ont été développées pour leurs élaborations et caractérisations. Ces méthodes technologiques sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la réalisation et la compréhension théorique des propriétés des matériaux. Le choix et la vérification de la technique de dépôt sont essentiellement conditionnés par des facteurs recherchés et l'usage des films minces réalisés. Parmi ces facteurs, il y a : la nature du matériau à déposer, la vitesse de dépôt, l'épaisseur de la couche souhaitée, les contraintes imposées par le substrat, la stœchiométrie désirée, l'adhérence du dépôt sur le substrat, la reproductibilité et le coût de réalisation [1-3]. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont parmi ces matériaux qui ont été largement étudiés ces dernières décennies pour diverses applications telles que les applications biologiques [4-6], les capteurs de gaz et d'humidité [7], les diodes électroluminescentes (LED) [8] et les cellules solaires (photovoltaïques) [9, 10]. Cependant, les oxydes de métaux de transition (OMT) sont parmi les différentes familles de matériaux absorbants de lumière, cristallisant dans la structure de type spinelle, ont toujours été l'objet d'une grande attention du fait principalement de leurs propriétés optiques, électroniques, électrique et magnétique très intéressantes liées à la multi-valence du cation métallique de constituant [11]. C'est pour cela, le facteur principal pour la bonne utilisation de ces matériaux dans les quels ils sont destinés est inclus, tout d'abord, à l'étude de leurs propriétés. Certains des oxydes (OMT) ont été étudiés pour diverses applications (*conversion photo-thermique, pigments pour peintures utilisées dans l'aéronautique et l'espace, la thermolyse, les résistances thermiques, les verres-céramiques, les capacités à fortes charges, la catalyse...*) [11]. Dans ces familles de matériaux, on trouve l'oxyde de zinc (ZnO) comme TCO [10] et le tricobalt tétraoxyde (Co₃O₄) comme OMT [11]. Chacun de ces matériaux peut être utilisé dans une application plutôt qu'une autre. Cela dépend des atouts qu'il offre [12]. Pour atteindre et contribuer toutes performances de ces deux matériaux, le matériau composite (ZnO/Co₃O₄) a été produit pour apporter la solution. Il attire l'attention des chercheurs grâce à ses propriétés qualifiées uniques et ses nombreuses applications [13-16]. L'objectif de ce chapitre est de présenter une généralité bibliographique sur ces matériaux par une description de leurs différentes

propriétés, étant donné leurs choix et importantes applications dans le domaine industriel.

I.2 Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)

I.2.1 Le choix du ZnO

Dans le domaine des applications électriques, le ZnO est mieux connu pour ses propriétés piézoélectriques ^[17]. En effet, il présente l'un des coefficients de couplage électromécanique le plus grand de tous les composés non ferroélectriques, d'où son usage très répandu, sous forme de couches minces comme transducteur pour dispositif à ondes acoustiques de surface (*SAW*) ^[18]. Ses propriétés en tant que semi-conducteur transparent n'ont été exploitées que récemment. Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable ce qui réduit le coût de production. Généralement, Il se présente à l'état solide ou sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle comme le montre la figure (I.1) ^[19].

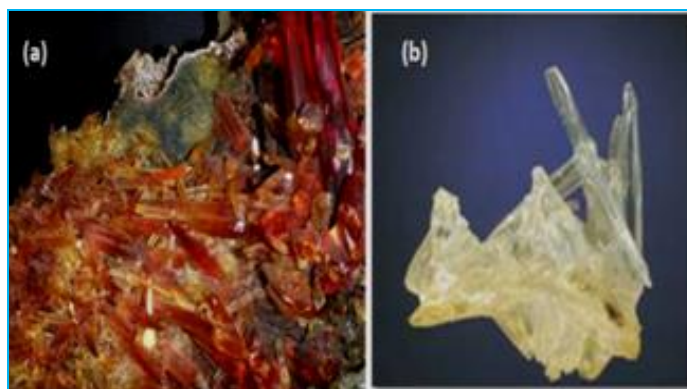


Figure I.1 (a) Un cristal ZnO orange de la mine sterling, Ogdensburg, USA. (b) Un cristal d'oxyde de zinc synthétique ^[19].

La poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux. L'intérêt général de l'oxyde de zinc peut être démontré aussi par le nombre de publications disponibles dans tous les journaux et revues scientifiques ^[20, 21]. Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc interstitiel ^[22]. Le ZnO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur un substrat de verre dans divers dispositifs de l'optoélectronique comme électrode transparente mais également comme couche anti-réflexion, plaque

chauffante transparente, protection contre les champs électromagnétiques, fenêtres électrochromique [23, 24]. L'atout fondamental de ZnO tient en sa très grande énergie de liaison excitonique (60 meV) et son efficacité lumineuse élevée. Du point de vue commercial, il est moins cher et il peut être préparé à une plus basse température qu'autres matériaux (ZnS, GaN,...) [25-29].

I.2.2 Propriétés cristallographiques du ZnO

L'oxyde de zinc est l'un des matériaux de la famille des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI du tableau périodique qui a été étudié d'une façon intensive pendant de nombreuses années [30]. Le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration [31], sous trois types de structures cristallographiques différents qui sont: la structure Rocksalt ou du type NaCl (*phase B1*) qui est métastable et rarement observée car elle apparaît sous des pressions très élevées (*figure I.2 a*) [32-34].

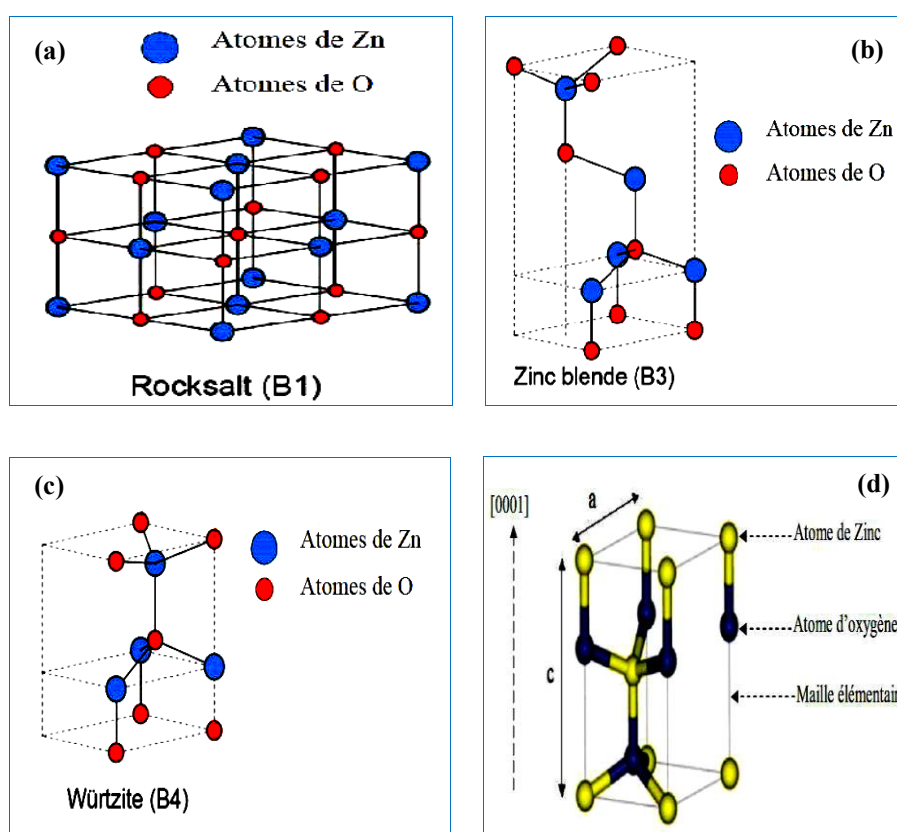


Figure I.2 Représentation des structures de ZnO: (a) rocksalt [34], (b) zinc blende [35], (c) wurtzite [40] et (d) cristaux de ZnO de type Wurtzite [44].

La structure zinc Blende (*phase B3*) qui est métastable et observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique (*figure I.2 b*) [35]. La structure Würtzite (*phase B4*) qui est la plus stable dans des conditions thermodynamiques normales et cristallise dans le groupe d'espace P6₃mc à symétrie hexagonale (*figure I.2 c*) [36-42]. La structure Würtzite de ZnO peut être décrite comme un certain nombre de plans alternés composés des atomes O et Zn coordonnés de manière tétraédrique et empilés alternativement le long de l'axe c, comme le montre la figure (*I.2 d*) [43, 44]. En fait, l'atome de Zn n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c [45]. Les molécules de l'oxyde de zinc maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à la polarité des liaisons Zn-O [46, 47]. La masse volumique et les paramètres de maille de ZnO sont rapportés dans le tableau (*I.1*). On note que dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement au composant ZnO de structure Würtzite.

Tableau I.1 Caractéristiques cristallographiques expérimentales de ZnO [48].

a(Å)	c(Å)	c/a(Å)	ρ (g/cm ³)
3.249	5.206	1.602	5.675

I.2.3 Propriétés morphologiques du ZnO

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telle que la morphologie, la rugosité et la taille des grains [49]. Le contrôle de la forme des nanoparticules est d'une importance capitale pour des applications en nanotechnologie [50]. La morphologie des couches minces de ZnO dépend des conditions d'élaboration. Quidi Lieu a remarqué que la rugosité des couches de ZnO préparées par la technique sputtering dépend de la pression et de la température du substrat [51]. Les techniques de caractérisation les plus utilisées par les chercheurs [52-55] pour identifier les formes des cristallites sont la microscopie électronique à balayage (*MEB, SEM: Scanning Electron Microscopy, en anglais*) et la microscopie à force atomique (*MFA, AFM: Atomique Force Microscopy, en anglais*). La figure (*I.3*) présente des images microscopiques obtenues par les auteurs Shou-Yi Kuo et al [56].

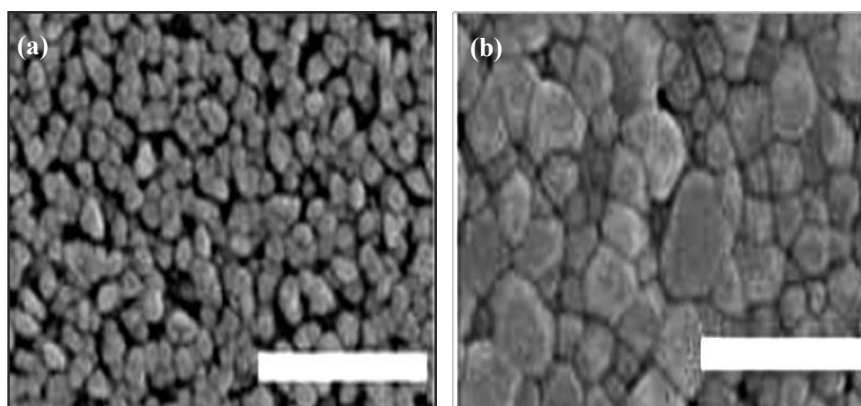


Figure I.3 Images MEB des couches minces de ZnO pur recuits à différentes températures (a): 450°C et (b): 850°C sachant que la longueur de la tâche représente 500 nm ^[56].

D'après cette figure, les auteurs ont observé que la couche ZnO a une morphologie granulaire dont les grains sont très petits et nanométriques. En plus, avec l'augmentation de la température de recuit, la taille des grains subit une transformation remarquable. A la température de recuit 350°C, le film contient des grains homogènes et la taille des grains est de 25 nm. Avec l'augmentation de la température (850°C), les grains deviennent larges (50 nm) et la structure devient plus dense.

I.2.4 Propriétés électroniques du ZnO

L'oxyde de zinc de structure würtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact constitués respectivement de Zn²⁺ et d'O²⁻ décalés. Chaque cation (Zn²⁺) est en configuration tétraédrique, entouré par quatre anions (O²⁻) et vice versa. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente sp³. On rappelle que les structures électroniques de bande du zinc et de l'oxygène et sont :



Où les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. L'allure de la structure de bande de ZnO, ainsi que la séparation de ces deux bandes, est illustrée par la figure (I.4).

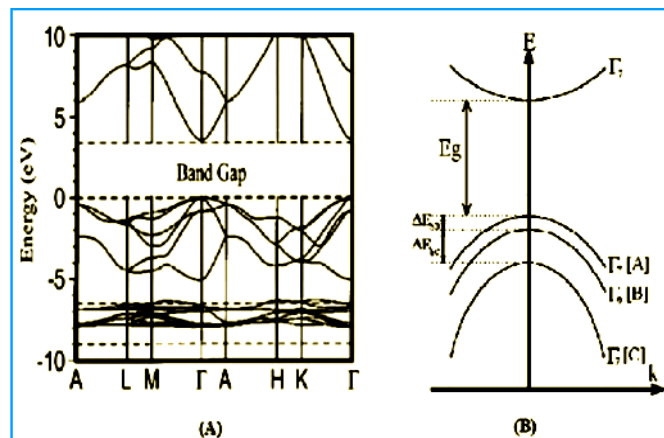


Figure I.4 Structure de bande du ZnO (a) en tenant compte du champ cristallin et (b) du couplage spin-orbite [58].

Les courbes de cette figure permettent de montrer dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin au point Γ ($k=0$) que le matériau de ZnO est un semi-conducteur à gap direct, caractéristique de l'existence d'une énergie minimale dans la bande de conduction et une énergie maximale dans la bande de valence. La valeur de cette bande interdite est d'environ 3.37 eV à 300 K [57, 58], correspondant à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet de longueur d'onde 380 nm environ. Cette bande interdite, qui correspond à l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un électron pour le faire passer de la bande de valence à la bande de conduction, est déterminante pour les propriétés optiques et électroniques de ZnO. La figure (I.4 B) montre que la bande de valence peut être divisée en trois sous bandes par l'interaction spin-orbite, dominée par les trois transitions possibles de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Un deuxième effet qui résulte de la décomposition de la bande de valence est la création de trois types d'excitons (*paires électron-trou lié*). En suivant les règles de sélections, les différents excitons qui peuvent exister sont:

- Exciton résultant de l'interaction coulombienne d'un trou dans la sous bande Γ_9 (BV) et un électron de la bande Γ_7 (BC).
- Exciton résultant de l'interaction coulombienne d'un trou dans la sous bande Γ_7 (BV) et un électron de la bande Γ_7 (BC).
- Exciton qui résulte de l'interaction coulombienne qui s'établit entre un trou de la sous bande de valence Γ_7 (BV) et un électron de la bande Γ_7 (BC).

Les écarts énergétiques ΔE_{AB} et ΔE_{BC} sont déterminés par les deux équations suivantes de J. Hopfeld [59]:

$$\Delta E_{AB} = \frac{\delta + \Delta}{2} - \sqrt{\left(\left(\frac{\delta + \Delta}{2}\right)^2 - \frac{2}{3}\delta \Delta\right)} \quad (I.1)$$

$$\Delta E_{BC} = 2 \sqrt{\left(\left(\frac{\delta + \Delta}{2}\right)^2 - \frac{2}{3}\delta \Delta\right)} \quad (I.2)$$

Où δ et Δ représentent, respectivement, la contribution de l'interaction spin-orbite et sont constants. Les écarts énergétiques sont les suivants: $\Delta E_{AB} = 9,5 \text{ meV}$ et $\Delta E_{BC} = 39,7 \text{ meV}$ [60].

I.2.5 Propriétés optiques du ZnO

Les transitions optiques d'un matériau S.C sont étudiées par une série des techniques expérimentales, telles que la photoluminescence et la spectroscopie optique [56]. Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct considéré comme étant un matériau conducteur transparent. Du fait de sa grande énergie de gap ($E_g \sim 3.3 \text{ eV}$), le ZnO possède une transparence optique dans le domaine visible et dans le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 90% [57]. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet. La figure (I.5), obtenue par Shou-Yi Kuo et al, montre la forme du spectre d'absorption de films ZnO qui présente une montée abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de 385 nm ($E_g = 3.3 \text{ eV}$) [56]. En pratique, différentes émissions (*bandes de luminescence*) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement [56].

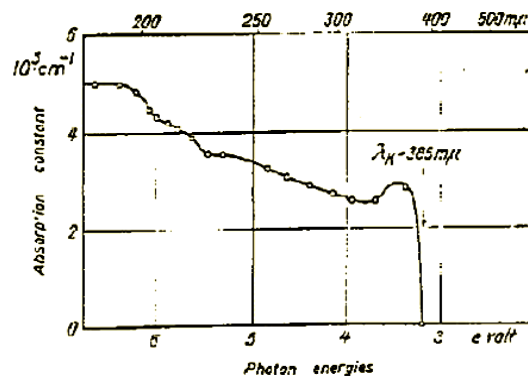


Figure I.5 Le spectre d'absorption de film ZnO pur à la température ambiante [56].

Ces bandes luminescences visibles sont dues aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds entre la bande de conduction et la bande de valence, tels que les

interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène ^[56]. Il a été rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau ^[61]. Le tableau (I.2) résume les propriétés optiques de l'oxyde de Zinc.

Tableau I.2 Récapitulatif des propriétés optiques de l'oxyde de Zinc ^[61]

Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	~ 90%
Indice de réfraction à 560 nm	[1.8, 1.9]
Indice de réfraction à 600 nm	[2.013, 2.029]

I.2.6 Propriétés électriques du ZnO

Les travaux d'investigation sur les mesures électriques de matériaux semi-conducteurs se font généralement sous un champ électrique suffisamment faible à fin de ne pas affecter la distribution énergétique des électrons, qui est dominée par l'agitation thermique. D'où l'application d'un champ électrique suffisamment faible permettant d'une part de conserver l'indépendance de la mobilité des électrons vis-à-vis de ce champ et d'autre part de satisfaire la loi d'Ohm ^[62]. Les techniques de mesure électriques permettent d'estimer la concentration des porteurs libres (*électrons ou trous*), leur type (*n ou p*), la résistivité et la mobilité de ces porteurs ^[62]. Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (*atome de Zn en position interstitielle Zn et O lacune d'oxygène*). Cependant, la deuxième imperfection est intentionnelle (*dopage*) ^[63]. Les cations interstitiels sont formés par l'incorporation d'atomes de zinc dans un site interstitiel. Chaque atome de zinc interstitiel met en jeu deux électrons disponibles pour la conduction. Les lacunes d'oxygène sont les sites vacants dans le sous-réseau d'oxygène. Une lacune d'oxygène laisse autour de l'atome métallique (Zn) deux électrons facilement excitables pour la conduction. La réduction chimique est un moyen d'augmenter la conduction du matériau, en augmentant le nombre de lacunes d'oxygène. Cette réduction se produit lors de la fabrication de la couche ^[63].

L'introduction d'impuretés dans l'oxyde de zinc provoque des modifications de la conductivité. Mise à part les défauts natifs (*lacunes d'oxygène ou lacunes de zinc*), d'autres défauts ponctuels peuvent être créés par la présence d'atomes étrangers. Le dopage, le plus souvent admis, est la substitution des ions métalliques par des cations de valence plus élevés. Ce principe de substitution impose à ce que le rayon ionique du dopant soit de la même taille ou plus petit que l'ion qu'il substitue [63]. D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n. Il est possible de modifier sa résistivité électrique par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés se comportent comme des donneurs d'électrons, et ils conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [63]. Par exemple, dans le cas du dopage à l'yttrium (Y), la résistivité est inférieure à celle du ZnO non dopé, ceci est dû à la contribution des ions Y³⁺ se substituent aux ions Zn²⁺. Dans le cas d'un dopage à l'aluminium (Al), la résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant et atteint sa valeur minimale à 2% de Al, ensuite, elle augmente à nouveau comme le montre la figure (I.6) [61].

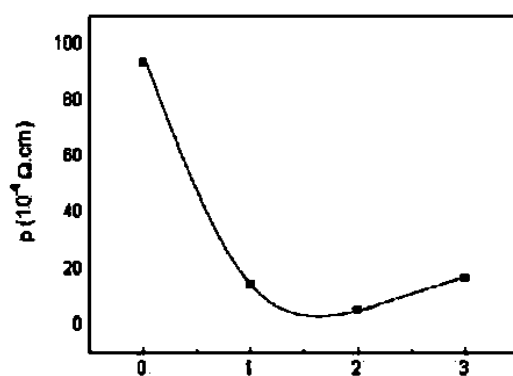


Figure I.6 Résistivité électrique des films de ZnO en fonction de la concentration du dopant (Al) [61].

Cette diminution a été expliquée par l'augmentation du nombre de porteurs de charge provenant des ions Al³⁺ incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations Zn²⁺ [64]. Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc pur en couche mince se situent dans une gamme de 10⁻⁴-10⁹ $\Omega \cdot \text{cm}$ [65-67]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques, et en particulier des traitements thermiques. Le tableau (I.3), présente les différentes résistivités électriques des couches minces de ZnO réalisées par différentes méthodes de dépôt.

Tableau I.3 Résistivités électriques de ZnO élaborés par différentes méthodes de dépôt [68-75].

Méthodes	Températures de dépôt (°C)	Type	ρ (Ω .cm)
Spray pyrolysis [68, 71]	450 [68]	n	6.10^4
	350 [69]	n	$2.7.10^3$
	500 [70]	n	$1.62.10^{-1}$
	45 [71]	n	$2.70.10^{-2}$
CVD [72, 73]	320 [72]	n	$1.25.10^{-1}$
	500 [73]	n	$3.07.10^{-3}$
Sputtering [74]	150 [74]	n	10^3
Sol-gel [75]	500 [75]	n	$8.40.10^4$

I.3 Généralités sur le tricobalt tetraoxide (Co₃O₄)

I.3.1 Le choix du Co₃O₄

Le tricobalt tetraoxide (Co₃O₄) est un matériau semi conducteur de type p à deux gaps directs: 1.48 et 2.19 eV [76] et à structure spinelle cubique de type AB₂O₄ [77], dans laquelle, les ions Co²⁺ occupent les sites tétraédriques 8a et les ions Co³⁺ occupent les sites octaédriques 16d [78]. La figure (I.7) montre que ce matériau se présente, généralement, à l'état solide ou sous l'aspect d'une poudre de couleur grisâtre brillant [79].

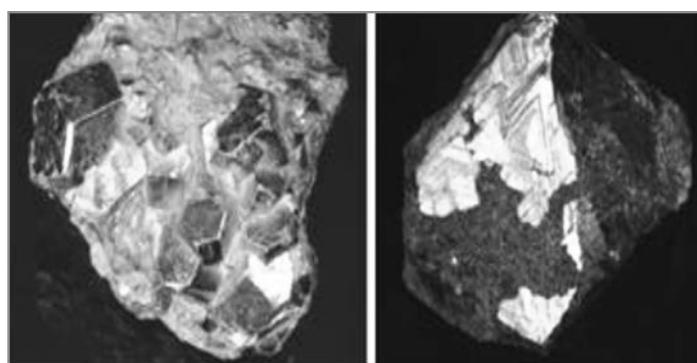


Figure I.7 Un cristal de Co₃O₄, Bou-Azzer (Maroc) [78].

Il est l'un des matériaux les plus importants dans la recherche de l'application optoélectronique [80]. Ces dernières années, Il a attiré l'attention des chercheurs du fait de ses applications prometteuses en fabriquant les batteries au lithium [81] et les condensateurs électrochimique [82,83]. Le Co₃O₄ est également employé en tant

qu'absorbeur de l'énergie solaire, catalyseur des carburants bruts, colorant pour les verres et les céramiques ^[84], détecteur du gaz et d'humidité ^[85]. Plusieurs techniques de dépôts ont été utilisées pour préparer les couches minces de Co₃O₄ comme par exemple: spray pyrolysis ^[86, 87], sol gel ^[88], évaporation par faisceau d'électron ^[84], impulsion laser ^[89] et CVD ^[90].

I.3.2 Propriétés cristallographiques du Co₃O₄

Toutes les études cristallographiques connues montrent que le Co₃O₄ cristallise dans la configuration spinelle cubique comme la présente la figure (I.8) ^[91].

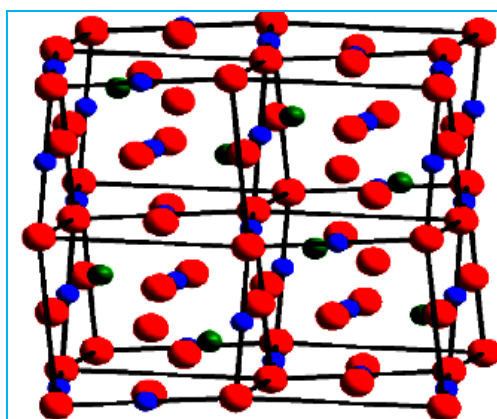


Figure I.8 Représentation de la structure cristalline spinelle cubique du composé Co₃O₄ (les atomes d'oxygène en rouge, Les cations divalents en vert et les cations trivalents en bleu) ^[91].

La structure cristalline spinelle représente la famille de composés de formule générale AB₂O₄, A étant un cation divalent et B un cation trivalent. La phase Co₃O₄ a été amplement étudiée dans divers champs d'applications, en particulier pour ses propriétés optiques, magnétiques et de détection des gaz ^[91]. La phase Co₃O₄ idéale cristallise dans une structure de type spinelle Co²⁺Co³⁺₂O₄. Elle peut être décrite dans le groupe d'espace Fd-3m où les atomes d'oxygène occupent le site 32e, les ions Co²⁺ occupent les sites tétraédriques 8a et les ions Co³⁺ occupent les sites octaédriques 16d, c'est-à-dire qu'il y a 32 O⁻² (site 32e), 8 Co⁺² (site 8a) et 16 Co⁺³ (site 16d), ce qui donne une cellule de 56 atomes. Deux origines, en 16c et 8a, sont généralement utilisées pour décrire la position des atomes ^[92]. Dans le tableau (I.4), on peut citer quelques travaux réalisés sur les propriétés cristallographiques de ce matériau.

Tableau I.4 Propriétés cristallographiques du composé Co₃O₄ obtenues par différents auteurs [83, 90, 92,93].

Auteurs	Mode de synthèse et température	Configuration et paramètres de maille (a)	Taille des grains
Vikas Patil et al [92]	Sol-gel, 400°C	Spinelle cubique, 0.802 nm (figure I.9 c)	53 nm (méthode de Debye Scherrer)
V.R. Shinde et al [83]	Spray pyrolysis, 350°C	Spinelle cubique (figure I.9 a), le paramètre de maille n'est pas calculé	80 nm (MEB: la microscopie électronique à balayage / SEM: the scanning electron microscopy, en anglais)
Naoufal Bahlawane et al [90]	CVD (the chemical vapor deposition / le dépôt chimique en phase vapeur, en français), 350°C	Spinelle cubique (figure I.9 b), 0.809 nm	35 nm (méthode de Debye Scherrer)
K.G. Chandrappa et T.V. Venkatesha [93]	Combustion de la solution, 400°C	Spinelle cubique (figure I.9 d-e), 0.808 nm	45 nm (méthode de Debye Scherrer)

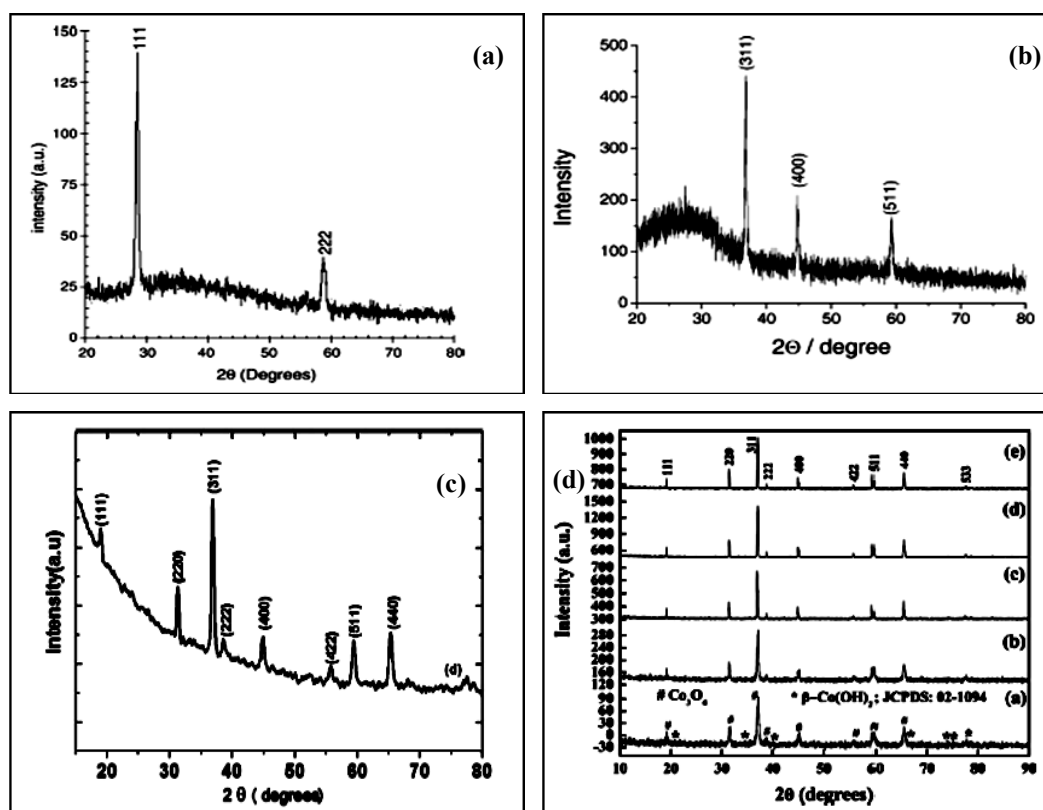


Figure I.9 Spectres de diffraction des rayons X de Co₃O₄ obtenus par les auteurs: (a) V.R. Shinde et al [83], (b) Naoufal Bahlawane et al [90], (c) Vikas Patil et al [92] et (d,e) K.G. Chandrappa et T.V. Venkatesha [93].

I.3.3 Propriétés morphologiques du Co₃O₄

Le contrôle de la morphologie de surface des films Co₃O₄ comportant leur forme et leur taille est présenté dans les figures (I.10 a, b, c et d). D'après ces images microscopiques (MEB), les auteurs ont montré que ce matériau a une morphologie dense et bien couverte, sans fissures contenant des cristallites homogènes de forme sphérique [92-95]. En outre, à partir des images MEB obtenues par les auteurs: V.R. Shinde et al [83], les observations qui ont été constatées sont comme suit:

- la croissance excessive des clusters avec la température du substrat.
- l'augmentation de l'épaisseur du film s'accompagne d'une forte transformation de la microstructure.
- l'augmentation du temps de dépôt conduit à une importante rugosité des films. Cette rugosité est probablement due à l'augmentation des nanoparticules en grappes plus grosses (*gros grains*) à la surface du film.
- Une telle morphologie de surface peut offrir une surface étendue, bénéfique pour les applications de super-condensateur et de détection de gaz [83].

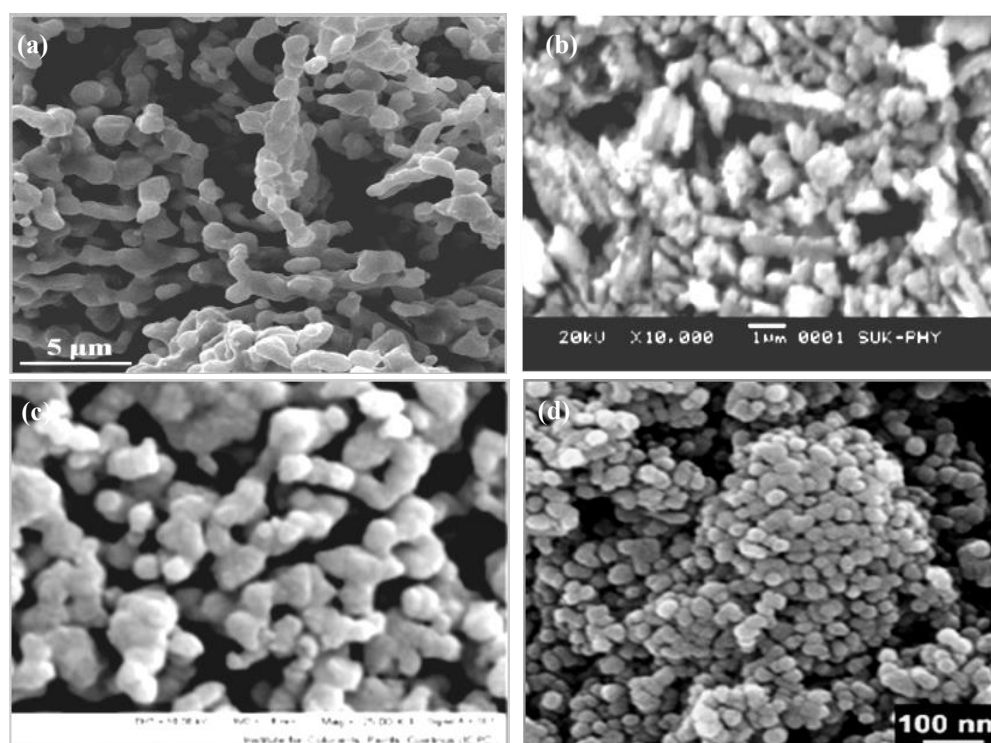


Figure I.10 Images microscopiques (MEB) du matériau Co₃O₄ obtenues par les auteurs: (a) Vikas Patil et al [92], (b) K.G. Chandrappa et T.V. Venkatesha [93], (c) K. Venkateswara Rao et C.S. Sunandana [94] et (d) Hyo Sang Jeon et al [95].

I.3.4 Propriétés électroniques du Co₃O₄

L'étude des auteurs X-L. Xu et al ^[96] effectuée par la TFD: Théorie fonctionnelle de la densité (*DFT: density functional theory, en anglais*) à l'approximation du gradient généralisée (*GGA*) montre que la structure de bande de matériau Co₃O₄ est caractérisée par trois gaps. Deux gaps directs aux points X et Γ qui sont de l'ordre de 1.75 eV et 2.06 eV respectivement. Le troisième gap est indirect qui se situe entre les points X et Γ , il est de l'ordre de 1.92 eV. Aussi, Jia Chen et al ^[97] ont déduit à partir de la figure (I.11) et suivant la même théorie, trois gaps de matériau Co₃O₄. Leurs valeurs calculées sont comme suit: $E_{g1} = 1.96$ eV, $E_{g2} = 3.25$ eV relatives aux points X et Γ , respectivement. $E_{g3} = 2.41$ eV qui se trouve entre les X et Γ .

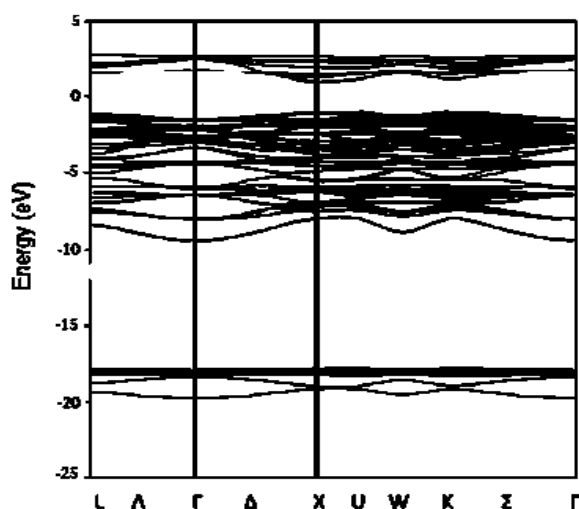


Figure I.11 Structure de bande du Co₃O₄ (d'après Jia Chen et al) ^[97].

I.3.5 Propriétés optiques du Co₃O₄

Le Co₃O₄ est un matériau absorbant dans l'UV-visible. Sa valeur de transmittance relevée dans cette plage ne présente pas un palier important, elle se situe aux alentours de 11% c'est à dire que ce matériau n'est pas assez transparent dans le visible ^[91]. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes valeurs de gap optique ont été observées. Deux gaps directs sont associés aux deux fronts d'absorption ont été observés par les auteurs: Naoufal Bahlawane et al ^[90], Jagiriti et al ^[99] et Saeed Farhadi et al ^[100] qui sont égales a (2.05 eV - 1.43 eV), (2.28 eV - 1.57 eV) et (3.45 eV - 2.20 eV), respectivement. Les valeurs inférieures sont attribuées à un transfert de charges interatomiques: anion-cation des orbitales O²⁻ (2p⁶) vers les

orbitales Co ($3d^7$) et aussi vers les orbitales Co³⁺ ($3d^6$). Les valeurs supérieures peuvent être expliquées par le transfert de charges intra-atomiques: cation-cation entre les orbitales d (t_{2g}) du cation Co²⁺ en site octaédrique et les orbitales d (t_{2g}) du cation Co²⁺ en site tétraédrique [100].

I.3.6 Propriétés électriques du Co₃O₄

Les propriétés de conduction électrique dans Co₃O₄, comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de hopping (*l'évolution du saut des porteurs libres de la bande de valance vers la bande de conduction en fonction de l'électro neutralité du composé semi-conducteur*) [101]. Pour ce matériau, des valeurs de conductivité plus faibles sont répertoriées dans la bibliographie. Citons à titre d'exemple, le travail de V.R. Shinde et al [83] qui ont obtenu une valeur de conductivité qui est égale à $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à la température ambiante. Ainsi que les auteurs: Sakamoto et al [102] ont relevé des valeurs de résistivité de l'ordre de $19 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. Cependant, la mesure de la conductivité électrique effectuée par Tareen et al [103] sur un monocristal de Co₃O₄ est de l'ordre de $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La diminution de la conductivité électrique peut s'expliquer par une sous stœchiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de Co³⁺ et Co²⁺ en site octaédrique pour retrouver l'électro neutralité du composé, une conduction par hopping est alors possible. Le Co₃O₄ est généralement un semi conducteur de type P à température ambiante. Suivant le mode d'élaboration, la conductivité électrique peut varier. Des valeurs de conductivité sur films minces jusqu'à quatre fois supérieures à celles observées sous forme de céramiques ont pu être observées [101].

I.4 Généralités sur le composite ZnO/Co₃O₄

I.4.1 Le choix du ZnO/Co₃O₄

Les matériaux composites à base du ZnO et Co₃O₄ sont une nouvelle classe de matériaux qui ont suscité beaucoup d'intérêt notamment dans les domaines suivants: la détection du gaz et d'humidité [104], l'optoélectronique (*piles solaires*) [105], dispositifs photo-catalytique [106] et le stockage d'énergie (*anode pour batterie d'ion-*

Lithium) ^[107]. Leurs performances et domaines d'application par rapport aux oxydes de semi-conducteurs purs sont principalement attribuées à l'accumulation du champ électrique inférieur à l'interface de la jonction p-n et la séparation améliorée des porteurs électron/trous ^[108].

Tableau I.5 Publications comportant le matériau composite a jonction p-n ZnO/Co₃O₄ ^[114-125].

Auteurs	Mode de synthèse	But de travail
Pedram Ghamgosar et al ^[114]	Technique hydrothermique	Etude des propriétés optiques et développement de la réponse de détection des rayons UV-Vis (<i>applications optoélectroniques</i>)
Ravi Kant Sharma et Ranjana Ghose ^[115]	Méthode de Précipitation homogène	Calculer la surface spécifique et étudier le comportement optique et ferromagnétique
Yuanjin Liu et al ^[116]	CVD: chemical vapor diposition (<i>DCV: dépôt chimique en phase vapeur, en français</i>)	Etude des propriétés optiques (<i>applications en détection de gaz: acétone</i>)
A. Esmail Zadeh Kandjani et al ^[117]	Sol-gel	Etude des propriétés: physiques structurales et optiques de film
Na et al ^[109]	CVD	Prouver que le film a une sensation élevée de l'acétone
Nan. Han et al ^[118]	Sol-gel	Montrer que la réponse de détection de gaz: acétone est élevée dans la lumière visible <i>indiquant la bonne sélectivité de l'acétone</i>)
Alturki and A.M ^[119]	Sol-gel	Etude, à la température ambiante les propriétés: structurales et optiques de film
Su. Dongping et al ^[120]	Sol-gel	Améliorer le cycle de stabilité de la super-capacité de film
Muzafar A. Kanjwal et al ^[121]	Sol-gel	Etude de propriétés: structurales, optiques et photocatalytique
Yanqiong Yang et al ^[110]	Technique hydrothermique	Développer le rendement de détection de gaz: acétone dans la lumière visible
Erbo Cheng et al ^[122]	Spray pyrolysis	Montrer que le film est un matériau d'anode pour les batteries en Lithium ionique
Gasmi Mohamed et al ^[123]	PVD: physical vapor diposition (<i>DPV: dépôt physique en phase vapeur, en français</i>)	Etudier les propriétés: optiques et mécaniques et montrer l'impacte de film dans le domaine photocatalytique

Cette région d'interface est une barrière qui a été formée par le transfert des électrons de ZnO vers le Co₃O₄ et le décalage des trous vers le sens opposé ^[109,110] (*voir la figure I.12*). Les différentes méthodes utilisées en général pour l'élaboration de ce type de composite en couches minces sont: la méthode de sol gel, le spray pyrolysis, l'épitéxie par jet moléculaire (*MBE*), l'ablation laser pulsée (*PLD*) et la pulvérisation

cathodique ^[111]. Les observations et les résultats obtenus par différents chercheurs variant parfois à cause de la présence des phases étrangères dues aux impuretés provenant du bâti de dépôt de couches minces ^[112,113]. Ces dernières années, le matériau composite ZnO/Co₃O₄ a jonction p-n fait l'objet d'un intérêt grandissant par différents chercheurs en raison de leurs applications potentielles dans les domaines cités auparavant comme le présente le tableau I.5, ci-dessus.

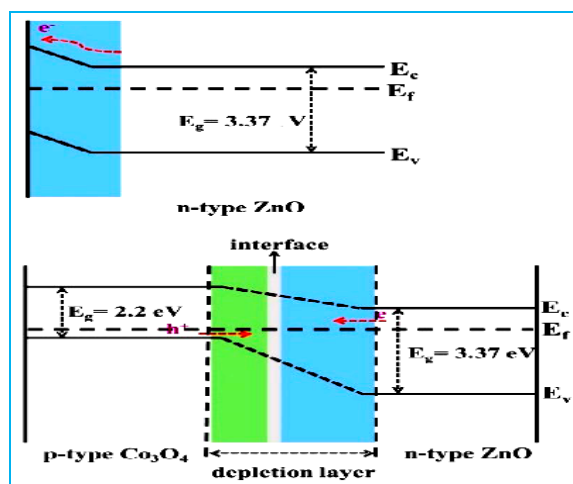


Figure I.12 Diagramme de bande d'énergie de ZnO et ZnO/Co₃O₄ pendant leur exposition à l'air ^[110].

I.4.2 Propriétés cristallographiques du ZnO/Co₃O₄

Les résultats d'analyse par DRX obtenus par différents auteurs cités ci-dessous de matériau composite ZnO/Co₃O₄ sont présentés sur les figures (I.13 a, b, c et d). D'après le contenu de ces figures, nous pouvons observer seulement les pics de matériaux purs: ZnO et Co₃O₄ et aucune apparence de nouveau pic n'a été observée. Cela confirme la formation de matériau composite. Nan Han et al (figure I.13a) ont observé que la diminution de l'intensité (I/I_0) de matériau ZnO peut également être liée à l'augmentation de la concentration de matériau Co₃O₄ dans le matériau composite ZnO/Co₃O₄ ^[118]. Aussi, selon le spectre de diffraction qui a été obtenue par les auteurs: Gasmi Mohamed Reda et al (figure I.13b) qui contient des pics importants et parfaitement pointus, ils ont affirmé que la couche mince de ZnO/Co₃O₄ est à haute qualité cristalline ^[123]. Tandis qu'ils n'ont pas détecté les pics de diffractions caractérisant le matériau Co₃O₄ à cause du faible contenu de ce dernier dans le matériau composite ^[124]. Autre diffractogramme de matériau composite ZnO/Co₃O₄

qui a été apporté par les auteurs Duquan Zhu et al (*figure I.13c*) montre que tous les pics de diffraction enregistrés sont attribués aux deux composés qui sont : le ZnO et le Co₃O₄ et aucune trace d'impuretés n'a été observée. En outre, ils ont observé que les pics de diffraction (101) et (311) caractérisant, respectivement, les matériaux : ZnO et Co₃O₄ chevauchent et il est difficile de les distinguer parce qu'ils sont très proches [125]. Sur le spectre de diffraction, propre au composite ZnO/Co₃O₄, Peng C et al (*figure I.13d*) ont mentionné que ce dernier contient les pics de deux types cristallographiques qui sont : le wurtzite et le spinelle cubique correspondants, respectivement, aux matériaux : ZnO et Co₃O₄. Ce résultat confirme, encore, la bonne formation de composite [126].

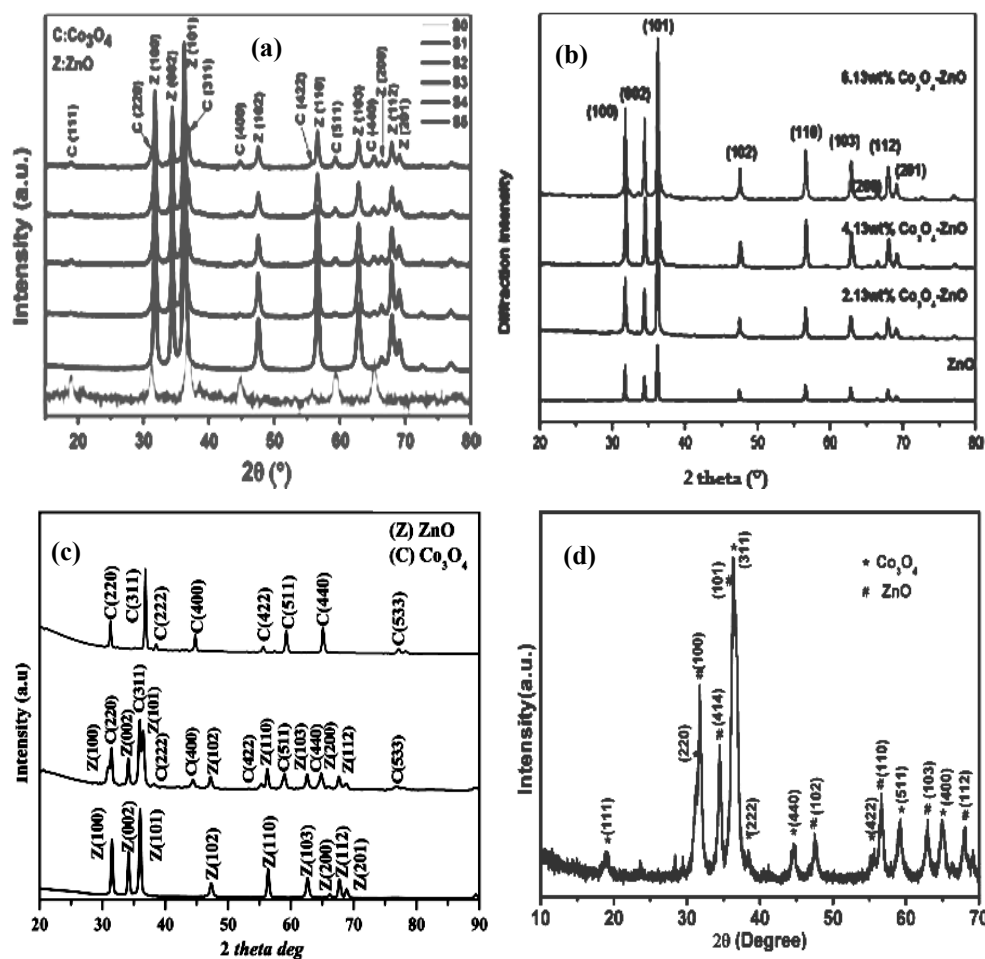


Figure I.13 Spectres de diffraction des rayons X du ZnO/Co₃O₄ obtenus par les auteurs : (a) Nan Han et al [118], (b) Gasm Mohamed Reda et al [123], (c) Duquan Zhu et al [125] et (d) Peng C et al [126].

Au sujet de la qualité cristalline, l'étude des auteurs : BM Ross et Lakhtakia a montré que la taille de cristallites de ce composite est plus grande que celles des matériaux

purs: ZnO et Co₃O₄. Ils ont expliqué cette observation par l'existence des particules de matrice ZnO autour des particules d'inclusion Co₃O₄ [127] et pareil pour Nabila Kouidri et al et Adel Taabouche et al qui ont observé la même chose [128, 129]. Cependant, ils ont interprété cette observation par le phénomène de germination hétérogène qui survient à l'interface d'un système biphasique présent dans le milieu réactionnel portant les impuretés et particules étrangères [128, 129]. Les variations de la taille des grains et de surface spécifique de ZnO/Co₃O₄ déposé à différentes méthodes et conditions de dépôt sont rapportées dans le tableau (I.6).

Tableau I.6 Valeurs de la taille des grains et surface spécifique du ZnO/Co₃O₄ déduites de la bibliographie [117, 110, 123, 125].

Auteurs	Taille des grains	Surface spécifique
A. Smaielzadeh et al [117]	50 nm (<i>méthode de Debye Scherrer</i>)	54.5 m ² /g (<i>méthode BET: Brunauer-Emmett-Teller</i>)
Yanqiong Yang et al [110]	30 nm (<i>FE-SEM: Field emission scanning electron microscopy / microscope électronique à balayage à effet du champ</i>)	21.150 m ² /g (<i>méthode BET</i>)
Gasmi Mohamed Reda et al [123]	60 nm (<i>FE-SEM</i>)	10.309 m ² /g (<i>méthode BET</i>)
Dequan Zhu et al [125]	17 nm (<i>FE-SEM</i>)	46.9 m ² /g (<i>méthode BET</i>)

I.4.3 Propriétés morphologiques du ZnO/Co₃O₄

L'étude de l'état de surface d'un échantillon est d'une importance capitale pour des applications en nanotechnologie [49, 50]. Plusieurs photos SEM ont été prises sur des couches minces de matériau composite ZnO/Co₃O₄ obtenues par différentes méthodes de synthèse afin d'observer la morphologie et d'imager la surface de ces dernières. Parmi eux, il y'a les photos en figures (I.14 a et b) qui présentent deux micrographes correspondants à deux échantillons de ZnO/Co₃O₄. Elles montrent une parfaite similitude de morphologie consistante en une structure a distribution dense, poreuse et rugueuse résultante de l'assemblage de granules [110, 118]. Les figures (I.14 c et d) présentent deux images par microscopie électronique à transmission qui ont été effectuées pour ce matériau composite cité en objet. Leurs auteurs ont observé que les parties foncées de l'image sont ressemblantes à la forme sphérique, elles sont liées au matériau Co₃O₄. Tandis que les parties pâles ont une forme irrégulière, elles sont liées

au matériau ZnO [110, 115]. D'après l'utilisation de la microscopie électronique à transmission de haute résolution par les auteurs Gasmi Mohamed Reda et al [123], ils ont révélé que le film était constitué de grandes et petites particules correspondantes aux ZnO et Co₃O₄ respectivement (voir la figure I.14e). La figure (I.14f) obtenue par les auteurs Dequan Zhu et al par le microscope électronique à balayage a effet du champ montre que le film préserve bien des cristallites uniformes de forme sphérique [125].

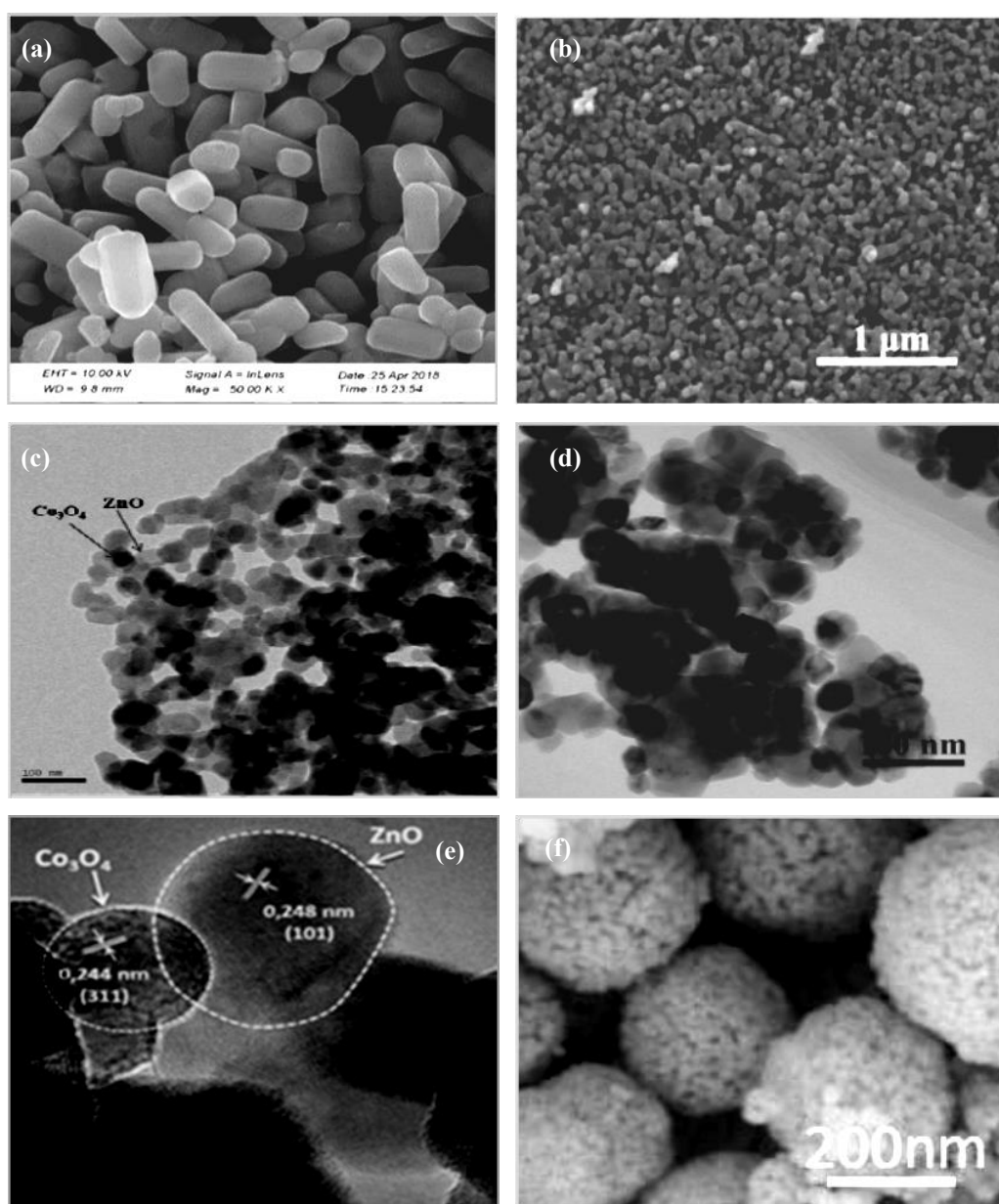


Figure I.14 Images microscopiques de composite ZnO/Co₃O₄ obtenues à partir: (a, b) SEM [110,118], (c, d) TEM [110,115], (e) HRTEM [123] et (f) FESEM [125].

I.4.4 Propriétés optiques du ZnO/Co₃O₄

Les propriétés optiques de composites ZnO/Co₃O₄ obtenus par les auteurs: Ravi Kant Sharma et Ranjana Ghose ^[115] ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type: Shimadzu UV-visible-2450, Japan à double faisceau dans la gamme UV-visible de 200 à 800 nm. Les figures (I.15 a et b) illustre la variation de la réflectivité (%) de ces films en fonction de la longueur d'onde (nm). Les spectres montrent deux (02) bandes à 363 et 374 nm pour ces échantillons qui ont été préparés aux températures 350°C et 500°C, respectivement. Aussi, Ces auteurs ont estimé, par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $(ahv)^2$ en fonction de (hv) , deux valeurs du gap qui sont de l'ordre de 3.41 eV et 3.31 eV correspondent aux mêmes températures, respectivement (figures I.16 a et b).

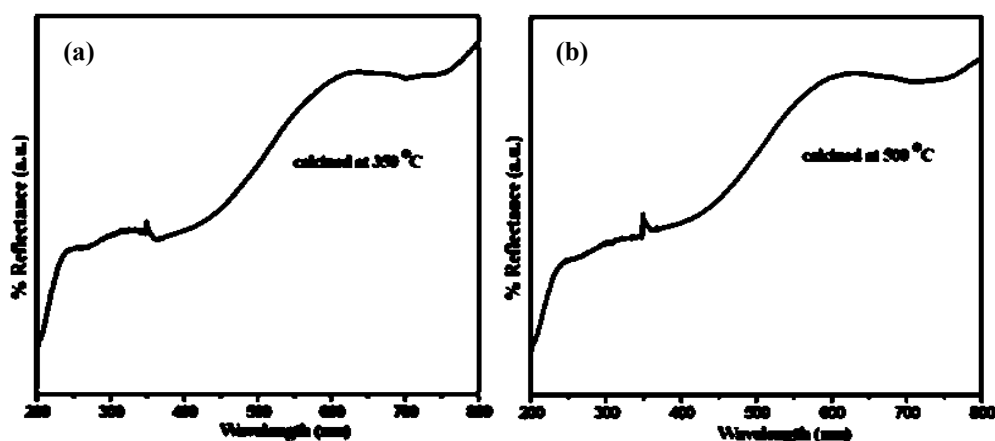


Figure I.15 Variation de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde (nm) de composite ZnO/Co₃O₄-déposés à: (a) 350°C et (b) 500°C ^[115].

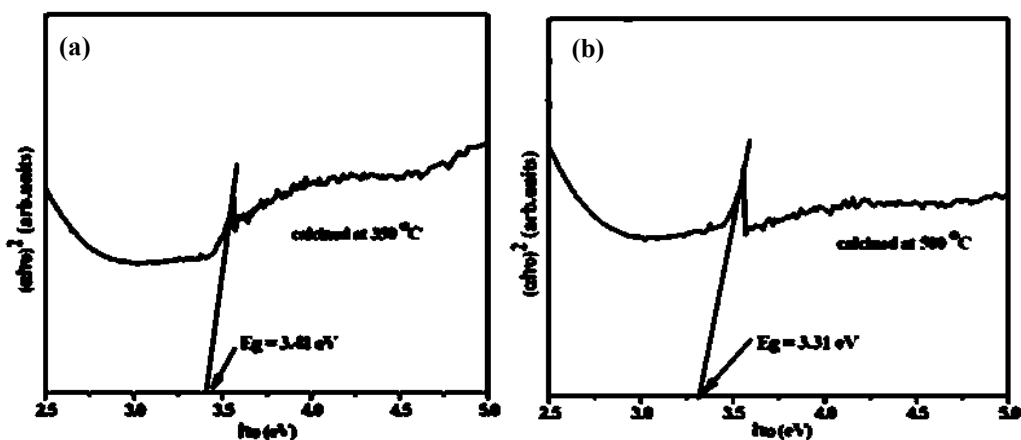


Figure I.16 Variation de $(ahv)^2$ en fonction de (hv) (eV) de composite ZnO/Co₃O₄ déposés à: (a) 350°C et (b) 500°C ^[115].

Les auteurs Nan Han et al ont utilisé le spectrophotomètre de type Shimadzu, UV-visible-260, Japan avec une vitesse de balayage de 0.5 m/s dans la plage de 220-850 nm [118]. Ils ont tracé le spectre de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde de ZnO/Co₃O₄ (figure I.17a). A partir de ce spectre, les auteurs ont observé que l'absorption de la lumière visible par le matériau composite ZnO/Co₃O₄ est plus importante que celle de matériau pur ZnO. Ils ont estimé, a partir de la figure (I.17b), les valeurs du gap d'énergie des matériaux ZnO et ZnO/Co₃O₄ qui sont de l'ordre de 3,15 eV et 2.19 eV, respectivement.

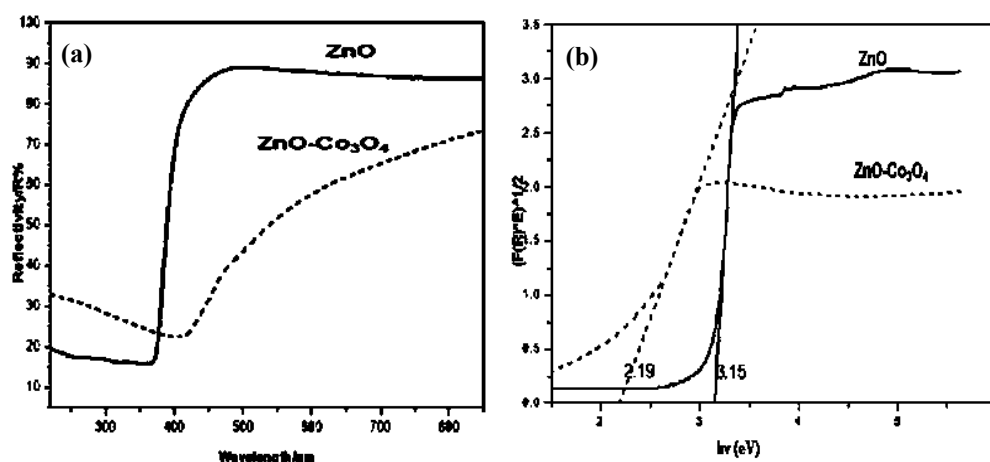


Figure I.17 Variation de: (a) la réflectivité en fonction de la longueur d'onde (nm), (b) $(ahv)^2$ en fonction de (hv) (eV) de composite ZnO/Co₃O₄ [118].

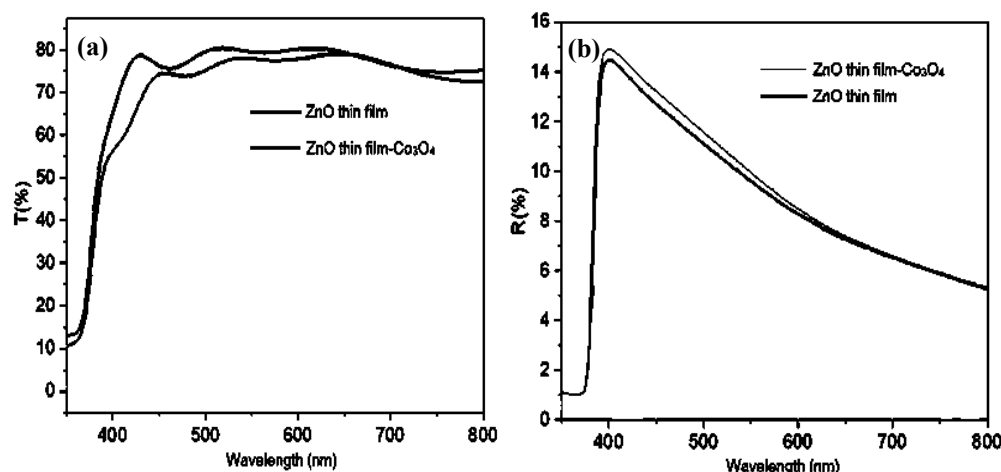


Figure I.18 Variation de: (a) la transmittance, (b) la réflectance en fonction de la longueur d'onde (nm) de composite ZnO/Co₃O₄ [114].

Pedram Ghamgosar et al [114] ont étudié à partir d'un spectrophotomètre de type Cary 5000 à double faisceau incorporant un tube détecteur (R 928) de la région UV-visible,

la transmittance et réflectance de matériau ZnO et de composite ZnO/Co₃O₄. Les figures (I.18 a et b) montrent que la transmittance de ZnO et ZnO/Co₃O₄ augmente et leurs réflectivités diminuent dans la plage visible. Ainsi, les auteurs ont remarqué que la transmittance de ZnO/Co₃O₄ est assez inférieure par rapport à celle de matériau ZnO en raison de l'effet de l'absorption optique de matériau Co₃O₄ et sa faible concentration ($X=10\%$) dans la composition de matériau composite. Encore, Les figures (I.19 a et b) qui ont été obtenu a partir des auteurs A. Smaielzadeh et al [117] à l'aide d'un spectrophotomètre de type: Shimadzu UV-visible-2450, Japan à double faisceau dans la gamme UV-Visible de 250 à 850 nm, montrent que la valeur de gap optique direct de ZnO/Co₃O₄ est de l'ordre de 3.40 eV.

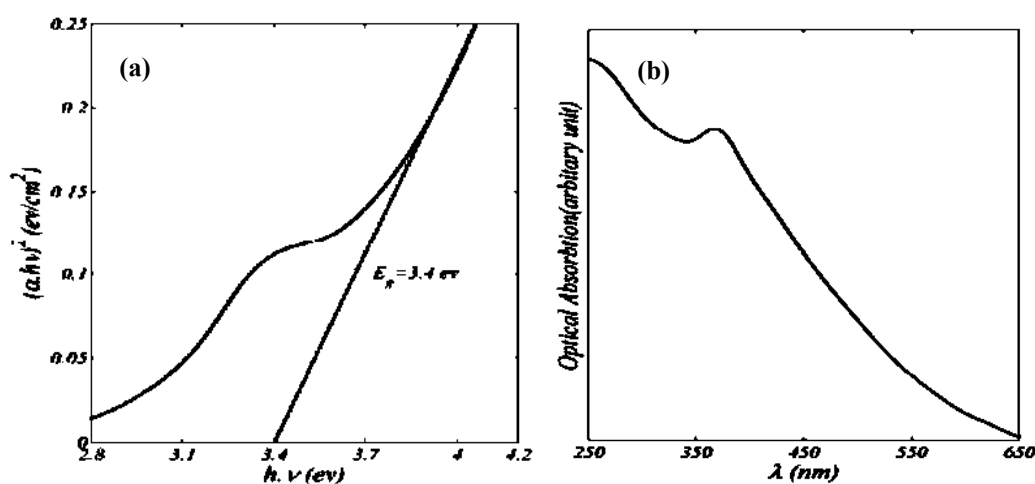


Figure I.19 Variation de: (a) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (eV), (b) l'absorption en fonction de la longueur d'onde (nm) de composite ZnO/Co₃O₄ [117].

Après la comparaison de cette valeur avec l'autre de ZnO (3.27 eV) qui a été préparé dans les mêmes conditions [130], les auteurs ont déduit qu'il ya un décalage de la valeur de la bande interdite vers le bleu. Ils ont justifié cet écartement présentant une des propriétés finale de ce composite par deux phénomènes suivants:

- L'existence de Co₃O₄ de type p à coté de ZnO de type n affecte l'augmentation de la largeur de la bande interdite de matériau composite S.C ZnO/Co₃O₄ (l'oxyde de cobalt produira des défauts à l'intérieur de la structure de l'oxyde de zinc qui créeront des états localisés et par conséquent, modifieront la valeur de l'écart d'énergie) [131].
- La réduction de la taille des grains de composite résulte l'extension dans la bande interdite [132].

I.4.5 Propriétés électriques du ZnO/Co₃O₄

À partir de la méthode de quatre pointes, Nabila Kouidri et al [128] ont étudié l'évolution de la conductivité électrique des couches minces de ZnO_x/Co₃O_{4(1-x)} déposées sur des substrats en verre à 400°C et 0.1mol/l par la méthode de spray pyrolysis avec différentes valeurs du rapport (*la fraction*) nominal(e) (x). A partir de la figure (I.20), les auteurs ont déduit que la conductivité électrique des couches minces ZnO_x/Co₃O_{4(1-x)} augmente avec l'augmentation de la valeur du rapport nominal (x) de ZnO dans le réseau de composite ZnO/Co₃O₄. La conductivité électrique augmente de $3,9.10^{-5} (\Omega.cm)^{-1}$ (corresponde à Co₃O₄ pur) à $3,37.10^{-2} (\Omega.cm)^{-1}$ (corresponde à ZnO pur).

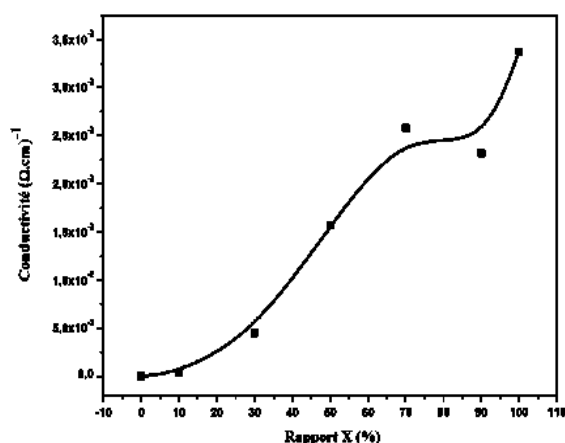


Figure I.20 Variation de la conductivité électrique de composite ZnO/Co₃O₄ en fonction du rapport nominal (x) [128].

Les auteurs ont expliqué que cela peut être attribué à l'amélioration de la connexion des grains due à leur agrégation par addition de particules de Co₃O₄ à la structure de ZnO. De ce fait, 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 [128]. Aussi, F.Ynineb et al ont déduit que la résistivité électrique importantes des composites en couches minces ZnO/Co₃O₄ pourrait être attribuée au type p de matériau semiconducteur de Co₃O₄ qui a une résistivité plus forte et le type n de matériau semiconducteur de ZnO qui a une résistivité plus faible par rapport au Co₃O₄ et par conséquent la différence de mobilité des trous et des électrons. Également, F.Ynineb et al ont dit que le transport électrique

dans les couches minces de ZnO/Co₃O₄ dépend de la présence de défaut, essentiellement les lacunes d'oxygène et le zinc 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 [133]. En conséquence, Yasemin Caglar a observé que lorsque la concentration du l'oxyde de cobalt augmente, une augmentation se présente dans la résistivité électrique de ZnO/Co₃O₄ et cela est dû probablement à la diminution de porteurs libres et/ou leur mobilité [134].

I.5 Conclusion

Après une recherche bibliographique large des généralités sur les matériaux semiconducteurs en couches minces qui sont: l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de cobalt (Co₃O₄) et leur mélange qui conduit à l'obtention de matériau composite (ZnO/Co₃O₄), nous avons résumé les principaux résultats obtenus par plusieurs auteurs des différentes propriétés de ces matériaux telles que leurs propriétés cristallographiques, morphologiques, électroniques, optiques et électriques présentant un intérêt de comparaison pour la suite de notre étude. Notre annotation sera détaillée dans la partie expérimentale. Ce chapitre a révélé aussi que chacun de ces matériaux présente des propriétés distinctes par rapport à l'autre. Ces matériaux précieux continuent à faire l'objet de diverses investigations. Ils attirent jusqu'à présent l'attention, vu leur importances technologiques. C'est donc sur ces matériaux que se concentrera la suite du travail de thèse. Les perspectives à l'étude de l'évolution des propriétés optiques de matériaux composite sont nombreuses. Il conviendrait de poursuivre secondairement ces travaux en fonction de l'utilisation des méthodes de calcul des milieux dans un objectif de minimiser les efforts sur l'expérimental. Nous pensons que cela pourrait être un premier pas pour une élaboration de ce type de matériaux qui sont fonctionnels pour diverses applications. Nous présentons par la suite (2^{ème} chapitre), la définition de ces méthodes et leurs applications à la synthèse des matériaux composites.

Bibliographie

- [1] K. Ellmer, *J. App. Phys*, 33 (2000) 17-32.
- [2] M. L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, B. Chaudret, *Chem Phys Chem*, 7 (2006) 2392-2397.
- [3] N. V. Kaneva, G. G. Yordanov, C. D. Dushkin, *React. Kinet. Catal. Lett*, 98 (2009) 259-263.
- [4] X. H. Gao, Y. Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. M. Nie, *Nat. Biotechnol*, 22 (2004) 969-976.
- [5] B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, A. Libchaber, *Science*, 298 (2002) 1759-1762.
- [6] H. Mattoussi, I. L. Medintz, A. R. Clapp, E. R. Goldman, J. K. Jaiswal, S. M. Simon, J. M. Mauro, *JALA*, 9 (2004) 28-32.
- [7] X. G. Peng, M. Xiao, *Nano. Lett*, 3 (2003) 819-822.
- [8] S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, *Nature*, 420 (2002) 800-803.
- [9] H. J. Eisler, V. C. Sundar, M. G. Bawendi, M. Walsh, H. I. Smith, V. Klimov, *Appl. Phys. Lett*, 80 (2002) 4614-4616.
- [10] Menouer Kahina Lagha, étude et réalisation d'une cellule solaire multicouche du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, *thèse de doctorat*, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [11] Guillaume Salek, élaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes Mn_{3-x}Co_xO₄ ($0 \leq x \leq 3$) et Cu₂O, *thèse de doctorat*, université de Toulouse (2013).
- [12] S. Abdollah, M. Hussein, H. Rahman and S. Saied, *Sens. Actuators, B* 129 (2008) 246.
- [13] U. Ozgur, I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys*, 98 (2005) 041301.
- [14] R. Triboulet, J. Perriere, *Prog Cryst Growth Charact Mater*, 47 (2003) 65.
- [15] Xiao. J, Diao. K, Zheng. Z, Cui. X, *J. Materials Science: Materials in Electronics*, 29 (2018) 8535-8546.
- [16] Sun Y, Wang Z, Wang W, Li G, Li P, Lian K, *Materials Research Bulletin*, 109 (2019) 255-264.

- [17] Shaoce Zhang, Zhifeng Liu, Mengnan Ruan, Zhengang Guo, Lei E, Wei Zhao, Dan Zhao, Xiangfeng Wu, Daimei Chen, *Applied catalysis B: Environmental*, 262 (2020) 118279.
- [18] Rongxuan Su, Sulei Fu, Junyao Shen, Zhenglin Chen, Zengtian Lu, Mingliang Yang, Rui Wang, Fei Zeng, Weibiao Wang, Cheng Song, Feng Pan, *Applied materials and interfaces*, 37 (2020) 42378-42385.
- [19] R.Ghomri, étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé, thèse de doctorat, université de Badji Mokhtar, Annaba (2017).
- [20] Hadi Beitollahi, Somayeh Tajik, Fariba Garkani Nejad, Mohadeseh Safaei, *J. mater. Chem. B*, 8 (2020) 5826-5844.
- [21] Inamuddin, Nimra Shakeel, Mohd Imran Ahamed, Suvadhan Kanchi, Heba Abbas Kashlery, *Scientific Reports*, 10 (2020) 5052.
- [22] Sebti Khodja, élaboration et caractérisation de couches minces de ZnO pour des applications optoélectroniques, *thèse de doctorat*, université de Badji Mokhtar, Annaba (2017).
- [23] D. Kim, H. Kim, *Proc. of SPIE*, 7603, (2010) 76030G-1-76030G-8.
- [24] Y. Lu, N. W. Emanetoglu, Y. Cheng, edition by C. Jagadish, S.J. Pearton (2006) 443-489.
- [25] B. Drafts, *Sensors*, 17 (2000) 68.
- [26] L.P. Peng, L. Fang, X.F. Yang, H.B. Ruan, Y.J. Li, Q.L. Huang, C.Y. Kong, *Physica*, E 41 (2009) 1819-1823.
- [27] D. Kim, H. Kim, *Proc. of SPIE*, 7603 (2010) 76030G-1-76030G-8.
- [28] L. Béaur, propriétés excitoniques de puits quantiques ZnO/(Zn, Mg)O, *thèse de doctorat*, université de Montpellier 2, (2011).
- [29] T. Ohgaki, N. Ohashi, S. Sugimura, H. Ryoken, I. Sakaguchi, Y. Adachi, H. Haneda, *J. Mater. Res*, 23 (2008) 2293.
- [30] S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, W.J. Fan, H.S. Kwok, X.H. Zhang, *J. Appl. Phys*, 98 (2005) 013505.
- [31] A. Raidou, M. Aggour, A. Qachaou, L. Laanab, M. Fahoume, *Sensors*, 12 (2010) 125.
- [32] T.D. Malevu, R.O. Ocaya, *Int. J. Electro-chem. Sci*, 9 (2014) 8011.
- [33] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Panday, *thin solid films*, 322 (1983) 102.

- [34] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. Cho, H. Morkoc, *J. applied physics*, 98 (2005) 041301.
- [35] S. Desgreniers, *Phy. Rev. B*, 58 (1998) 14102.
- [36] Z. Charifi, H. Baaziz, A.H. Reshak, *Phys. Stat. Solidi. B*, 244 (2007) 3154.
- [37] A. Ashrzafi, C. Jagadish, *J. Appl. Phys.*, 102 (2007) 071101.
- [38] A. Segura, J.A. Sans, F.J. Manjon, A. Munoz, M.J. Herrera-Cabrera, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 278.
- [39] J.A. Sans, A. Segura, F.J. Manjon, B. Mari, A. Munoz, M.J. Herrera. Cabrera, *J. Microelectron*, 36 (2005) 928.
- [40] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B*, 53 (1996) 11425.
- [41] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 10086.
- [42] D. Sharma, R. Jha, *J. Alloys and Compounds*, 10 (2017) 1016.
- [43] M.S. Kim, *Electronic Materials Letters*, 8 (2012) 75.
- [44] Malek. M, *Chem. Soc. Rev.*, 12 (2014) 582.
- [45] J. Jousot. Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson Cie. Paris, (1962).
- [46] S. Suwanboon, *Naresuan university journal*, 16 (2008) 173.
- [47] R.M. Pasquarelli, D.S. Ginley, R. OHayre, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 5406.
- [48] Pierre. Marie, quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO, *thèse de doctorat*, université de Toulouse (2009).
- [49] Hannane Benelmadjat, élaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, *thèse de doctorat*, Constantine (2011).
- [50] Chelouche Azeddine, élaboration des nano-composites ZnSe/SILICE, ZnO/SILICE, ZnSe/Polystyrène et ZnO/ Polystyrène, *thèse de doctorat*, Constantine (2007).
- [51] Qiudi Liu, optimisation and characterization of transparent oxide layers for CIGS solar cells fabrication, *thèse de doctorat*, université de Toledo (2007).
- [52] Liang Peng, Teng. Feng Xie, Min Yang, Ping Wang, Dan Xu, Shan Pang, De. Jun Wang, *Sensors and Actuators*, B 131 (2008) 660-664.
- [53] Seung Hwangbo, Yun. Ji Lee, Kyu. Seog Hwang, *Ceramics International* 34, (2008) 1237-1239.

- [54] Seema Rani, Poonam Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 (2008) 1639-1645.
- [55] Hua Wang, Mu. Hui Xu, Ji. Wen Xu, Ming. Fang Ren, Ling Yang, *J. Mater Sci: Mater Electron*, 21 (2010) 589-594.
- [56] Shou-Yi Kuo, Wei-Chun Chen, Fang-I Lai, Chin-Pao Cheng, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, Wen-Feng Hsieh, *J. Crystal Growth*, 287 (2006) 78-84.
- [57] H. Morkoç, Ü.Özgür, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009).
- [58] Bouchenak Khalladi Nesrine, étude et réalisation par voie Sol-Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO/verres) pour l'optique et l'optoélectronique, *thèse de doctorat*, université Abou-Beker Belkaid, Tlemcen (2013).
- [59] J. Hopfeld, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15 (1960) 97.
- [60] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell and W. C. Harsch, *Phys. Rev*, 60 (1999) 2340.
- [59] R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, R. O'hayre, *Chem. Soc. Rev*, 40 (2011) 5406.
- [60] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *Afrique science*, 2 (2006) 245.
- [61] Ahmed Reda Khantoul, élaboration des couches minces du semiconducteur ZnO dopées au cobalt et étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques, *thèse de doctorat*, université frères Mentouri, Constantine (2018).
- [62] Z. Sofiani, contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, *thèse de doctorat*, université d'Angers-Ibn Tofail (2007).
- [63] Moustaghfir Abdellah, élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc: Application à la photo protection du polycarbonate, *thèse de doctorat*, université Blaise Pascal (2006).
- [64] M.D. McCluskey, S.J. Jokela, *J. Appl. Phys*, 71 (2009) 106.
- [65] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, *Mater. Sci. Semicon. Proc*, 4 (2001) 617.
- [66] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Opt. Mat*, 13 (1999) 239.
- [67] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, *Thin Solid Films* 473 (2005) 49.

- [68] A. Zaier, F.O. Elaz, F. Lakafif, A. Kabir, S. Boudjdar, M.S. Aida, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 12 (2009) 207.
- [69] T.P. Rao, M.C.S. Kumar, A. Safarulla, V. Gansean, S.R. Barman, C. Sanjeeviraja, *Physica B*, 405 (2010) 2226.
- [70] J.H. Lee, B.W. Yeo, B.O. Park, *Thin Solid Films*, 457 (2004) 333.
- [71] T.V. Vimalkumar, N. Pornima, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, *Materials Science and Engineering B*, 175 (2010) 29.
- [72] B.H. Kong, S.K. Mohanta, D.C. Kim, H.K. Cho, *Physica B*, 399 (2007) 401.
- [73] S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, X. Hu, X.H. Zhang, S.J. Chua, *J. Crystal Growth*, 281 (2005) 571.
- [74] H. Kawamura, H. Yamada, M. Takeuchi, Y. Yoshino, T. Makino, S. Arai, *Vacuum*, 74 (2004) 567.
- [75] C. Y. Tsay, K. S. Fan, S.H. Chen, C. Haotsai, *J. of Alloys and compounds*, 495 (2010) 126.
- [76] A. O. Gulino, P. Dapporto, P. Rossi, I. Fragalà, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 3748-3752.
- [77] A. Gulino, G. Fiorito, I. Fragala, *J. Mater. Chem*, 13 (2003) 861-865.
- [78] Y. Dong, K. He, L. Yin, A. Zhang, *Nanotechnology*, 18 (2007) 435602-435608.
- [79] A.S. Audion, C. Hocquard, J.F. Labbé et J.J. Dupuy, Panorama du marché du cobalt (2013).
- [80] Davide Barreca, Cristian Massignan, Sergio Daolio, Monica Fabrizio, Clara Piccirillo, Lidia Armelao, Eugenio Tondello, *Chem. Mater*, 13 (2001) 588.
- [81] W.Y. Li, L.N. Xu, J. Chen, *Adv. Funct. Mater*, 15 (2005) 851.
- [82] H.K. Kim, T.Y. Seong, J.H. Lim, W.L. Cho, Y.S. Yoon, *J. Power Source*, 102 (2001) 167.
- [83] V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 7487-7492.
- [84] T. Seike, J. Nagai, *Sol. Energy Mater*, 22 (1991) 107.
- [85] M. Ando, T. Kobayashi, S. Ijima, M. Haruta, *J. Mater. Chem*, 7 (1997) 1779.
- [86] P.S. Patil, L.D. Kadam, C.D. Lokhande, *Thin Solid Films*, 272 (1996) 29.
- [87] P.S. Patil, L.D. Kadam, C.D. Lokhande, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 53 (1998) 229.
- [88] N.O.D. Guichem, T.B. Limanli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 52 (1998) 223.

- [89] Y. Makimura, A. Rougier, J. M. Tarascon, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 4593-4598.
- [90] N. Bahlawane, E. F. Rivera, K. Kohseinghaus, A. Brechling, U. Kleineberg, *Appl. Catal. B: Environ.*, 53 (2004) 245-255.
- [91] R. Drasovean, S. Condurache. Bota, *Optoelectronics and advanced materials*, 11 (2009) 2141-2144.
- [92] Vikas Patil, Pradeep Joshi, Manik Chougule, Shashwati Sen, *Soft Nanoscience Letters*, 2 (2012) 1-7.
- [93] K.G. Chandrappa, T.V. Venkatesha, *J. Alloys and Compounds*, 542 (2012) 68-77.
- [94] K. Venkateswara Rao, C.S. Sunandana, *Solid State Communications*, 148 (2008) 32-37.
- [95] Hyo Sang Jeon, Wonil Park, Jaehoon Kim, Honggon Kim, Woong Kim, Byoung Koun Min, *International journal of hydrogen energy*, 36 (2011) 1924-1929.
- [96] X. L. Xu, *Surface Science*, 603 (2009) 653-658.
- [97] Chen J, Liu Y, Zhu G, Xu H, Shen X, Yuan A, *Applied Surface Science*, 265 (2013) 379-384.
- [98] A. Walsh, S.H. Wei, Y. Yan, M. M. Jassim, J.A. Turner, *Phys. Rev. B*, 76 (2007) 165119.
- [99] Jagriti Pal, Pratima Chauhan, *Materials characterization*, 61 (2010) 575-579.
- [100] Saeed Farhadi, Masoumeh Javanmard, Gholamali Nadri, *Acta chim. Slov.*, 63 (2016) 335-343.
- [101] G.Godillot, électrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs, *thèse de doctorat*, université Bordeaux 1 (2012).
- [102] S. Sakamoto, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, *J. American Ceramic Society*, 80 (1997) 267-268.
- [103] J.A.K. Tareen, A. Malecki, J.P. Doumerc, J.C. Launay, P. Dordor, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Materials Research Bulletin*, 19 (1984) 989-997.
- [104] Xiao J, Diao K, Zheng Z, Cui X, *J. Materials Science: Materials in Electronics*, 29 (2018) 8535-8546.
- [105] L.J. Zhuge, X.M. Wu, Z.F. Wu, X.M. Yang, X.M. Chen, Q. Chen, *Materials Chemistry and Physics*, 120 (2010) 480-483.

- [106] C. Dong, X. Xiao, G. Chen, H. Guan, Y. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, 155 (2015) 1-8.
- [107] Hu. Z, Zhang. Z, Li. Z, Dou. M, Wang. F, *Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 16109-16116.
- [108] Z. Zhang, C. Shao, X. Li, C. Wang, M. Zhang, Y. Liu, *Applied Materials and Interfaces*, 2 (2010) 2915-2923.
- [109] C.W. Na, H.S. Woo, I.D. Kim, J.H. Lee, *Chemical Communications*, 47 (2011) 5148-5150.
- [110] Yanqiong Yang, Xiaodong Wang, Guiyun Yi, Huimin Li, Chuang Shi, Guang Sun, Zhanying Zhang, *Nanomaterials*, 9 (2019) 1599.
- [111] Basavaraj Angadi, Ravi Kumar, Dong. Hee Park, Ji. Won Choi, Won. Kook Choi, *Optik. International*, 272 (2012) 305-308
- [112] Said Benramache, Boubaker Benhaoua, Okba Belahssen, *J. Light and Electron Optics*, 125 (2014) 5864-5868.
- [113] Husam. Salman, M.J. Abdullah, *Superlattices and Microstructures*, 60 (2013) 349-357.
- [114] Pedram Ghamgosar, Federica Rigoni, Mojtaba Gilzad Kohan, Shujie You, Edgar Abarca Morales, Raffaello Mazzaro, Vittorio Morandi, Nils Almqvist, Isabella Concina, Alberto Vomiero, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11 (2019) 23454-23462.
- [115] Ravi Kant Sharma, Ranjana Ghose, *J. Alloys and Compounds*, 16 (2016) 8388.
- [116] Yuanjun Liu, Guoxing Zhu, Junzhi Chen, Huan Xu, Xiaoping Shen, Aihua Yuan, *Applied Surface Science*, 265 (2013) 379-384.
- [117] A.Smaielzadeh Kandjani, S.E. Hashemi Amiri, M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhaad, *J. Optoelectronics and Advanced Materials*, 12(10) (2010) 2057-2062.
- [118] Nan Han, Guofeng Pan, Jie Zheng, Ru Wang, Yudong Wang, *Materials Research*, 22(3) (2019) e20180689.
- [119] Alturki. M, *J. Nanostructure in Chemistry*, 8 (2018) 153-158.
- [120] Su. Dongqing, Zhang. Longmei, Tang. Zehua, Yu. Tingting, Liu. Huili, Zhang. Junhao, Liu. Yuanjun, Yuan. Aihua, Kong. Qinghong, *J. nanoscience and nanotechnology*, 8 (2018) 4884-4890.

- [121] Muzafar. Kanjwal, Faheem. Sheikh, Nasser. Barakat, Xiaoqiang Li, Hak Yong Kim, Ioannis. Chronakis, *J. Nanoengineering and Nanomanufacturing*, 1 (2011) 196-202.
- [122] Erbo. Cheng, Shoushuang. Huang, Dayong. Chen, Ruting. Huang, Qing Wang, Zhangjun. Hu, Yong. Jiang, Zhen. Li, Bing. Zhao, Zhiwen. Chen, *Acta Cryst*, C75 (2019).
- [123] Gasmi. Mohamed. Reda, Huiqing. Fan, Hailin. Tian, *Thin Solid Films*, 10 (2017) 1016.
- [124] Liu Y, Zhu G, Chen J, Xu H, Shen X, Yuan A, *Applied Surface Science*, 265 (2013) 379-384.
- [125] Dequan Zhu, Fangcai Zheng, Shihao Xu, Yuanguang Zhang, Qianwang Chen, *Dalton Trans*, 11 (2015) 1039.
- [126] Peng C, Guo J, Yang W, Shi C, Liu M, Zheng M, *J. Alloys and Compounds*, 654 (2016) 371-378.
- [127] Ross. B.M, Lakhtakia. A, *Microw. Opt. Technol. Lett*, 44 (2005) 524-527.
- [128] Nabila Kouidri, Saâd Rahmane, Abdelkrim Allag, *J. Materials Science: Materials in Electronics*, 10 (2018) 1007.
- [129] Taabouche Adel, étude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique, *thèse de doctorat*, université frères Mentouri, Constantine (2015).
- [130] A. Esmaielzadeh Kandjani, A. Shokuhfar, M. Farzalipour Tabriz, N.A. Arefian, M.R. Vaezi, *J. Optoelectron. Adv. Mater*, 11 (2009) 289.
- [131] J. Nanda, S. Sapra, D.D. Sarma, *Chem. Mater*, 12 (2000) 1018.
- [132] M. Li, J.C. Li, *Mater. Lett*, 60 (2006) 2526.
- [133] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 2021-2027.
- [134] Yasemin Caglar, *J. Alloys and Compounds*, 560 (2013) 181-188.

A decorative graphic consisting of several thick, dark red lines that form a jagged, starburst-like shape. The lines radiate outwards from a central point, creating a dynamic and energetic feel.

Chapitre II

II.1 Introduction

Dans cette préface, on établit l'historique des domaines des milieux effectifs. Les propriétés optiques de suspensions de milieux effectifs sont connues depuis longtemps. Elles sont présentes dans les cathédrales européennes les plus anciennes ainsi que dans certaines reliques. Les verriers du Moyen-Age les utilisaient pour donner aux verres les couleurs les plus variées. La coupe de Lycurgus (*figure II.1*) en est un bon exemple. Conservée au British Museum, sa coloration originale l'a rendue célèbre: éclairée de l'extérieur, elle apparaît comme opaque et verte (*figure II.1a*), mais lorsqu'elle est illuminée de l'intérieur sa couleur est rosée (*figure II.1b*).

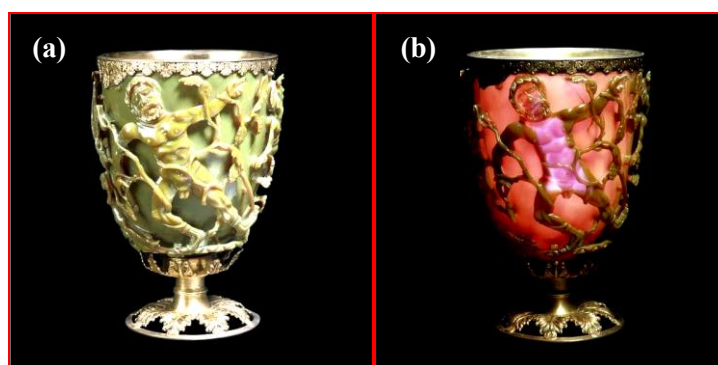


Figure II.1 Coupe de Lycurgus éclairée (a) de l'extérieur et (b) de l'intérieur (*photos mises gracieusement à disposition par le British Museum*).

Cette coloration par un métal est différente du comportement d'un pigment classique. Ces derniers présentent la même couleur sous forme massive qu'en solution. Malgré cette couleur énigmatique, il fallut attendre les travaux de Faraday ^[1] pour que la communauté scientifique s'y intéresse. Celui-ci observa que les suspensions colloïdales d'or étaient disponibles en différentes couleurs, ce qu'il attribua aux différentes tailles. La préparation de suspensions bleues était possible à partir de suspensions rouges mais pas l'inverse. De cette observation, il déduisit que les particules dans la suspension rouge sont plus petites que celles de la suspension bleue. Plus tard, Kirchner et Zsigmondy ^[2] préparèrent des composites d'or et de gélatine dont la couleur change du rouge au bleu en fonction du taux de gonflement en eau. Cela suggère que la couleur est influencée par la distance intraparticules. Durant la même période, Maxwell Garnett ^[3, 4] expliqua l'origine de ces changements de couleurs. Il montra théoriquement qu'un hybride constitué de

nanoparticules métalliques dipolaires, immergées dans une solution diélectrique, présente des propriétés optiques différentes de la simple addition de chacun des deux composés pris séparément. Ce mélange de composants est décrit comme un milieu effectif ayant des propriétés optiques effectives qui dépendent des propriétés optiques du matériau constituant des particules, des propriétés optiques de la solution diélectrique et de la fraction volumique. Plus tard, vers 1910, Mie a mesuré les quantités diffusées et absorbées d'intensité lumineuse de suspensions de particules ^[5-8]. Il trouva que pour des particules en dessous de 50 nm de diamètre, les pertes de lumière étaient dominées par de l'absorption. Il montra également que dans le cas de particules plus grosses, la diffusion est plus importante ^[9]. Il présenta une solution aux équations de Maxwell qui décrit le spectre d'extinction (*absorption + diffusion*) pour des petites particules ^[10, 11]. Cette théorie est largement utilisée depuis lors pour décrire les systèmes comportant des nanoparticules sphériques. Vers 1920, d'autres théories furent mises au point pour la conception des propriétés optiques de milieux effectifs. Pour faire face à des systèmes de plus en plus complexes, ces théories ont dû évoluer. Elles ont été modifiées pour prendre en compte les effets de taille, de forme mais également ceux de l'environnement diélectrique ^[12]. Lorsqu'on s'intéresse à la grandeur optique d'un matériau composite, il est nécessaire d'utiliser une loi de mélange, qui décrit le composite comme un milieu effectif avec des propriétés optiques effectives. Il existe ainsi une multitude de lois de mélanges que l'on peut trouver, de façon très détaillée, dans plusieurs publications ^[13,14]. Dans ce chapitre, nous proposons, un court préambule bibliographique des lois traditionnelles qui furent à la base des théories d'homogénéisation. On commence tout d'abord par les premières théories qui sont dues à Clausius Mossoti et Lorentz ^[14]. Ensuite, en passant par les théories habituellement employées qui sont celles de Maxwell-Garnett ^[3, 4] et celle de Bruggeman ^[15]. Généralement, tous ces modèles physiques permettent d'estimer les propriétés effectives d'un milieu en fonction des propriétés locales de chaque constituant et d'un certain nombre d'informations sur la microstructure telle la concentration de chaque phase. En effet, le but de ces modèles est de fournir soit des bornes pour le comportement effectif du milieu à grande échelle, soit des approximations du comportement effectif. Après, nous

proposons dans ce chapitre quelques lois plus récentes faisant en particulier apparaître les problèmes liés à la microstructure des mélanges.

II.2 Conception de milieu effectif combinée à l'approximation quasi-stationnaire

Les matériaux composites que nous étudions sont constitués de mélanges de particules de natures et de tailles différentes. Lorsqu'on considère un matériau inhomogène, composite, à N constituants, ses propriétés optiques ne sont pas une simple combinaison linéaire de celles apportées individuellement par chaque matériau. La représentation exacte du milieu hétérogène nécessite un nombre trop important de paramètres, il faudrait en effet avoir accès à toutes les caractéristiques comme les formes, les orientations, les positions des particules ou encore les structures agrégatives. Il est alors commode d'identifier le matériau hétérogène à un matériau effectif homogène ayant les mêmes propriétés macroscopiques. Tout l'intérêt de ce concept de milieu effectif réside dans la réduction du nombre de paramètres indispensables à la représentation du milieu. Cependant, ce concept ne peut s'appliquer que dans le cadre d'approximations réalistes. En effet, une onde se propageant dans un milieu hétérogène est atténuée à la fois par des effets d'absorption et de diffusion ^[16]. Si les dimensions des hétérogénéités sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, il faut tenir compte des pertes par diffusion. Au contraire, lorsque la longueur d'onde est très supérieure aux dimensions des hétérogénéités, les phénomènes de diffusion peuvent être négligés. Le mélange hétérogène peut alors être homogénéisé et les paramètres électromagnétiques ϵ (*permittivité*) et μ (*permeabilité*) de ce nouveau milieu sont déterminés dans le cadre de l'approximation quasi stationnaire ^[17] (*figure II.2*).

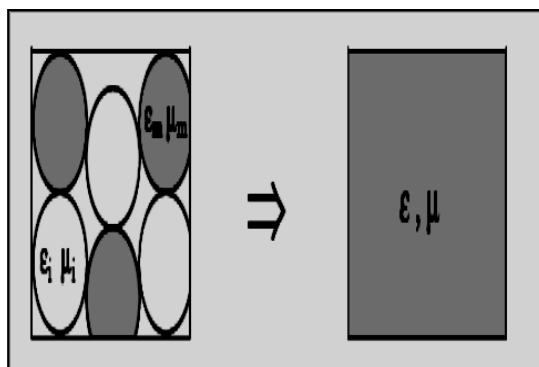


Figure II.2 Homogénéisation du milieu hétérogène ^[15].

II.3 Théories de Clausius Mossotti et de Lorentz

En 1876, Clausius-Mossotti ^[18] publia un article théorique dans lequel il décrit le calcul de la permittivité d'un diélectrique homogène. Il a montré que chaque atome du matériau est assimilé à une sphère conductrice parfaite et sous l'action d'un champ électrique extérieur, les nuages électroniques des couches périphériques se déforment entraînant un déplacement du barycentre des charges. Aussi, dans son contexte, il décrit que pour déterminer la polarisation totale du matériau, il fallait passer par un raisonnement microscopique dont la difficulté réside dans la détermination du champ vu par chacun des dipôles. Il a conclu que chaque atome se comporte alors comme un dipôle. De ce fait, le champ local de Clausius. Mossoti vu par un dipôle (i) $[(\vec{E}_{loc})_i]$ est la somme du champ macroscopique appliqué (\vec{E}) et des champs (\vec{E}_j) créés par tous les autres dipôles (j). Il est comme suit:

$$(\vec{E}_{loc})_i = \vec{E} + \sum_{j \neq i} \vec{E}_j \quad (\text{II.1})$$

La polarisation totale (\vec{P}) qu'acquiert le matériau est la somme de tous les moments dipolaires individuels définis à partir de la polarisabilité (α) (d'origine électronique, ionique...):

$$\vec{E} = \sum_i \vec{P}_i = \sum_i N_i \alpha_i (\vec{E}_{loc})_i \quad (\text{II.2})$$

Où N_i est le nombre de molécules par unité de volume. La permittivité est définie à partir du champ de déplacement électrique (\vec{D}) dont le lien avec la polarisation est donné par:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{II.3})$$

D'où l'expression de la polarisation (\vec{P}) est la suivante:

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \vec{E} \quad (\text{II.4})$$

En combinant les équations (II.2) et (II.4), nous obtenons:

$$(\epsilon - \epsilon_0) \vec{E} = \sum_i N_i \alpha_i \vec{E} + \sum_i \sum_{j \neq i} N_i \alpha_i \vec{E}_j \quad (\text{II.5})$$

La polarisation totale du matériau se décompose en deux termes, le premier représente l'interaction de chaque dipôle avec le champ appliqué. Le second terme représente les interactions de tous les dipôles entre eux. Quatre années après, le travail de Lorentz ^[19] a montré une nouvelle méthode pour le calcul du champ local. L'artifice choisi par Lorentz fut de diviser le diélectrique en deux régions dont la frontière de séparation est une sphère, appelée sphère de Lorentz. Celle-ci est centrée sur le dipôle où l'on cherche à calculer le champ local. La cavité de Lorentz est choisie suffisamment grande pour contenir un grand nombre de dipôles et suffisamment petite pour considérer que le champ et la polarisation qui règnent à l'extérieur de la cavité sont uniformes (*figure II.3*). Le champ local vu par le dipôle central est alors la contribution de trois termes:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (\text{II.6})$$

Où \vec{E} est le champ appliqué (éventuellement corrigé du champ dépolarisant macroscopique de l'échantillon lorsque celui-ci est de dimensions finies) et \vec{E}_1 est le champ régnant à l'intérieur de la cavité vide de Lorentz et créé par tous les dipôles extérieurs à la sphère.

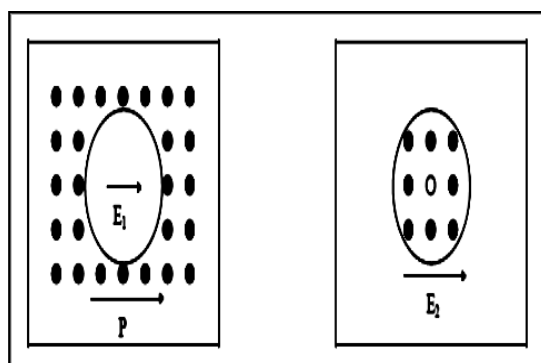


Figure II.3 La sphère de Lorentz, l'espace extérieur à la sphère est assimilé à un continuum ^[19].

Dans l'hypothèse d'une polarisation extérieure uniforme, le champ dans le cas d'une cavité sphérique s'écrit comme suit:

$$\vec{E}_1 = \vec{P} / 3\epsilon_0 \quad (\text{II.7})$$

\vec{E}_2 est le champ créé par l'ensemble des dipôles contenus dans la cavité. L'hypothèse de Lorentz est de considérer que ce champ est nul.

$$\vec{E}_2 = 0 \quad (\text{II.8})$$

Cette hypothèse n'est vérifiée de façon rigoureuse que dans le cas de répartition aléatoire comme dans les gaz, les liquides non polaires ou bien dans le cas des cristaux à symétrie cubique. Le champ local vu par le dipôle au centre de la cavité de Lorentz s'écrit alors:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \vec{E}_1 = [(\epsilon + 2\epsilon_0)/3\epsilon_0] \vec{E} \quad (\text{II.9})$$

Exprimée en termes de polarisabilité, cette expression permet de retrouver la relation bien connue de Clausius-Mossotti:

$$(\epsilon - \epsilon_0)/(\epsilon + 2\epsilon_0) = (1/3\epsilon_0) \sum_i N_i \alpha_i \quad (\text{II.10})$$

Cette relation relie les propriétés macroscopiques aux propriétés microscopiques de la matière. La permittivité du vide peut être remplacée par celle d'une matrice diélectrique lorsque la particule baigne dans un milieu continu. Son caractère général lui vaut d'être très souvent utilisée pour l'élaboration de nombreuses lois de mélange.

II.4 Théorie de Maxwell-Garnett

La relation de Maxwell-Garnett ^[20] est provenue directement de la relation de Clausius- Mossotti. Il fut établi en 1904 pour rendre compte de la coloration des verres par dispersion d'une faible quantité de particules métalliques dans une matrice continue de permittivité (ϵ_m). Son hypothèse principale est de considérer l'ensemble des inclusions équivalent à un dipôle unique et isolé dans une matrice dont la polarisabilité est la somme des polarisabilités individuelles (*figure II.4*).

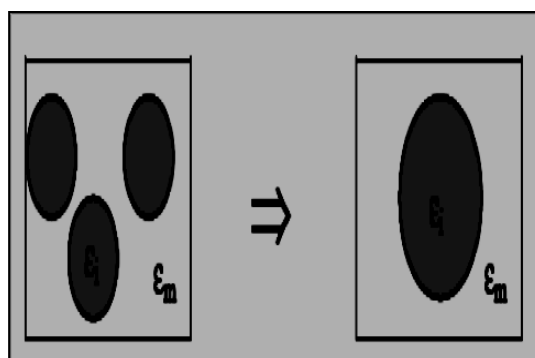


Figure II.4 Homogénéisation dans la théorie de Maxwell-Garnett ^[20].

La relation de Maxwell-Garnett a été trouvée en écrivant successivement la relation de Clausius-Mossotti à une échelle microscopique puis macroscopique, une première fois pour les particules et une seconde fois pour le milieu hétérogène ^[18]. La permittivité (ε) du milieu effectif s'écrit en fonction des permittivités individuelles (ε_i) des particules (*de concentration* C_i) et de la permittivité (ε_m) de la matrice sous la forme suivante:

$$(\varepsilon - \varepsilon_m)/(\varepsilon + 2\varepsilon_m) = \sum_i C_i [(\varepsilon_i - \varepsilon_m)/(\varepsilon_i + 2\varepsilon_m)] \quad (\text{II.11})$$

Dans ce théorème, les inclusions sont supposées sans interactions, ce qui se traduit par de faibles dimensions de particules et de grandes distances inter-particules. Il convient donc de ne pas appliquer cette loi hors de son contexte initial qui est comme suit: les inclusions doivent être éloignées les unes des autres et leurs tailles doivent être petites par rapport à la longueur d'onde (*une taille d'ordre inférieur à 10 nm*). De ce fait, dans le cas de Maxwell-Garnett où les inclusions sont sphériques, le champ dipolaire s'écrit de fonction diélectrique (ε_i) baignant dans un milieu de permittivité (ε_m) comme suit:

$$E(\mathbf{r}) = [(\varepsilon_i - \varepsilon_m)/(2\varepsilon_m + \varepsilon_i)] \cdot (a^3/r^3) \cdot E_0 \quad (\text{II.12})$$

Il nous suffit de permuter les rôles des matrices et inclusions dans l'équation (II.11) quand la concentration des inclusions augmente. Pour un milieu présentant une percolation, l'équation (II.11) s'écrit sous la nouvelle forme suivante:

$$(\varepsilon - \varepsilon_i)/(\varepsilon + 2\varepsilon_i) = f [(\varepsilon_m - \varepsilon)/(\varepsilon_m + 2\varepsilon_i)] \quad (\text{II.13})$$

Avec f c'est $\sum_i C_i$ et qui représente un système percolé.

A partir de la théorie de Maxwell-Garnett, le constant diélectrique effectif et la fréquence de résonance dans l'absorption des rayons visibles s'écriront dans les équations (II.14) et (II.15), respectivement, sous la forme suivante:

$$\omega_0 = (1/\tau^2) - [\omega_f^2 A(1-f)]/[A(1-f)(f - \varepsilon_m) + \varepsilon_m] \quad (\text{II.14})$$

$$\varepsilon = 1 - [1/A(1-f)] \quad (\text{II.15})$$

Avec (A) représente le facteur de dépolarisation.

II.5 La théorie de Bruggeman (*la théorie auto-cohérente*)

L'idée de la théorie de champ moyen qui a été introduit par Van der Waals [21,22] en 1873 au cadre de l'homogénéisation des mélanges fut faite par Bruggeman [15,23] consiste à écrire que la somme des fluctuations des champs locaux est nulle. Pour l'appliquer à l'homogénéisation des mélanges, Bruggeman considère que chaque particule baigne dans le milieu effectif, exprimant ainsi qu'une particule est en interaction avec toutes les autres particules du milieu quelle que soit la distance qui les sépare (*figure II.5*).

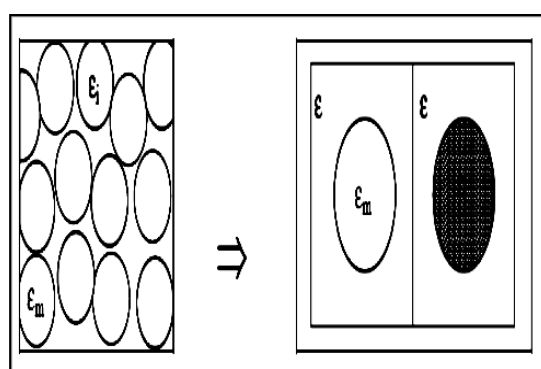


Figure II.5 Homogénéisations dans la théorie de Bruggeman [15,23].

La formule de Bruggeman donne la permittivité effective (ϵ) du milieu homogénéisé en fonction de celle des constituants (ϵ_i de concentration C_i).

$$\sum_i C_i (\epsilon_i - \epsilon) / (\epsilon_i + 2\epsilon) = 0 \quad (\text{II.16})$$

Dans la relation (II.16) de cette théorie, l'indice (i) représente aussi bien les particules de la matrice que les inclusions. Dans un matériau simple, les particules sont supposées encastrées dans un milieu effectif de permittivité effective (ϵ) que l'on calcule en utilisant la relation suivante dans le cas où le mélange est binaire :

$$f(\epsilon_i - \epsilon) / (\epsilon_i + 2\epsilon) + (1 - f)[(\epsilon_m - \epsilon) / (\epsilon_m + 2\epsilon)] = 0 \quad (\text{II.17})$$

L'application de cette théorie se fait à la polarisation d'un ensemble de dipôles en interaction. Dans le cas de cette hypothèse, les inclusions baignent dans le milieu effectif de fonction diélectrique (ϵ_e). Serge Berthier a expliqué dans son livre, pourquoi ces inclusions baignent dans un milieu effectif ? La réponse est basée sur la théorie de

la portée des interactions ^[24]. Contrairement à la théorie de Maxwell-Garnett où les interactions sont négligées, la théorie de Bruggeman les surestime.

II.5.1 Résultat sur le comportement en visible et infrarouge dans le cas de la théorie de Bruggeman

En visible, Les variations de pic de résonance est comme suit: au préalable, le pic est étroit et de faible amplitude mais quand (f) tend vers (f_c), l'amplitude et la position de la résonance varient également. De la sorte, ce pic croît fortement en se déplaçant vers les grandes longueurs d'onde. En infrarouge, les variations de la fonction diélectrique normalisée restent indépendantes de la longueur d'onde pour les faibles et les fortes concentrations mais dans la région intermédiaire (*cross-over optique*), elle marque une forte dépendance de celle-ci ^[25]. Donc, on peut prédire la transition de percolation et le seuil critique (f_c) à partir de la théorie de Bruggeman.

II.6 La théorie de Lichtnecker

Contrairement aux modèles de Maxwell-Garnett ^[20] et de Bruggeman ^[23], le modèle de Lichtnecker ^[26] prend en compte la nature statistique de la permittivité diélectrique du milieu. En effet, la polarisation du matériau dépend de la dispersion aléatoire et de l'orientation relative des inclusions dans le mélange. En tenant compte de cette distribution statistique des particules, Lichtnecker et Rother ^[27] ont établi une relation entre la permittivité diélectrique effective (ϵ_{eff}), la permittivité des inclusions (ϵ_{incl}), la permittivité de la matrice (ϵ_m), la fraction volumique (ϕ) et du facteur de forme (n) des particules:

$$\epsilon_{eff} = F(\epsilon_{incl}, \epsilon_m, \phi, n) \quad (II.18)$$

Lichtnecker et Rother ont déduit une loi logarithmique pour des particules sphériques donnée par la relation suivante:

$$\log(\epsilon_{eff}) = \phi \log(\epsilon_{incl}) + (1 - \phi) \log(\epsilon_m) \quad (II.19)$$

Cette loi logarithmique rend bien compte des données expérimentales quelque soit la fraction volumique des particules. Tous les effets individuels relatifs aux particules ne

sont pas pris en compte par la caractérisation stochastique résultante d'une dispersion aléatoire des inclusions dans la matrice.

II.7 La théorie de Polder et Van Santen

Le modèle de Maxwell-Garnett ne prend en compte que les interactions dipolaires (*théorie justifiée en faible concentration*). Pour étendre ce modèle aux concentrations plus élevées, plusieurs auteurs définissent des zones où les permittivités sont légèrement différentes de celles des inclusions. Polder et Van Santen ^[28] entourent les particules d'une permittivité (ε^*) différente de celle de la matrice ($\varepsilon_m < \varepsilon^* < \varepsilon$). La permittivité effective (ε) s'écrit alors pour un mélange de sphères de permittivité (ε_i) et de concentration (C_i). La relation (II.20) est la relation de Polder et Van Santen dans laquelle (ε^*) est un paramètre ajustable.

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{3\varepsilon^* C_i (\varepsilon_i - \varepsilon_m) / (3\varepsilon^* + \varepsilon_i - \varepsilon_m)}{1 - C_i (\varepsilon_i - \varepsilon_m) / (3\varepsilon^* + \varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (\text{II.20})$$

II.8 La théorie de Looyenga

Looyenga considère le mélange comme un ensemble de régions de permittivité légèrement différente ^[29]. Il réécrit la relation de Maxwell-Garnett en identifiant [(ε_i) à $(\varepsilon + \delta\varepsilon)$] et [(ε_m) à $(\varepsilon - \delta\varepsilon)$]. Le problème conduit à la résolution d'une équation différentielle obtenue par un développement en série de Taylor dans l'approximation ($\delta\varepsilon \ll \varepsilon$). La relation de Looyenga s'écrit comme suit:

$$\varepsilon^{1/3} = C_i \cdot \varepsilon_i^{1/3} + (1 - C_i) \cdot \varepsilon_m^{1/3} \quad (\text{II.21})$$

II.9 La théorie de Lord Rayleigh

Lord Rayleigh ^[30] calcula de façon exacte le champ local dans le cas d'une distribution de particules sphériques sur un réseau cubique. La solution de l'équation de Laplace prend la forme d'une série infinie et la permittivité effective du mélange s'écrit comme suit:

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m + 2C_i(\varepsilon_i - \varepsilon_m) - C_i^{10/3} \cdot \frac{\pi^2(\varepsilon_i - \varepsilon_m)^2}{6(\varepsilon_i + 4\varepsilon_m/3)} + \dots}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m - C_i(\varepsilon_i - \varepsilon_m) \cdot C_i^{10/3} \cdot \frac{\pi^2(\varepsilon_i - \varepsilon_m)^2}{6(\varepsilon_i + 4\varepsilon_m/3)} + \dots} \quad (\text{II.22})$$

Le terme ($C_i^{10/3}$) représente les interactions entre les particules et peut être négligé aux basses concentrations.

II.10 Prise en compte des particules non sphériques

Toutes les lois présentées jusqu'à présent ont été initialement établies dans le cas de particules sphériques. Si la prise en compte d'interactions permet d'étendre leur domaine de validité aux concentrations moyennes, il est aussi intéressant de pouvoir les appliquer à des particules de géométrie non sphériques. A cet effet, il est intéressant de pouvoir modéliser un mélange à partir de particules de forme ellipsoïdale. Le calcul du champ local par la méthode de Lorentz reste alors vrai à condition d'identifier la forme de la cavité de Lorentz à la forme des particules [19,31]. Il faut cependant tenir compte des coefficients de dépolarisation de l'ellipsoïde qui ne sont pas tous égaux suivant les trois directions principales de l'ellipsoïde, comme dans le cas particulier de la sphère. Ainsi lorsque le champ d'excitation a une direction quelconque, la permittivité est tensorielle. Soit a, b, c les demi-axes de cet ellipsoïde, les coefficients de dépolarisation se définissent, dans le repère (O, x, y, z) associé à l'ellipsoïde, par la relation suivante:

$$N_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(i^2 + s)\sqrt{(s + a^2)((s + b^2)(s + c^2))}} \quad (\text{II.23})$$

Où $i = x, y, z$.

Dans le cas général, l'équation (II.23) n'a pas de solution analytique et doit être résolue de façon numérique. Par contre, dans le cas d'ellipsoïde de révolution, deux des coefficients de dépolarisation sont égaux:

$$N_x = N_y = \frac{1 - N_z}{2} \quad (\text{II.24})$$

Pour prendre complètement en compte la forme de la particule, il est alors commode d'exprimer le coefficient de dépolarisation suivant la direction de révolution (axe Oz)

en fonction du rapport (a/c) au travers de l'excentricité (e). Les solutions analytiques pour des ellipsoïdes allongés ou aplatis sont présentées dans la figure (II.6). A partir de la figure (II.6), on remarque que le coefficient de dépolariation ne dépend que de l'excentricité de la particule et pas de ses dimensions.

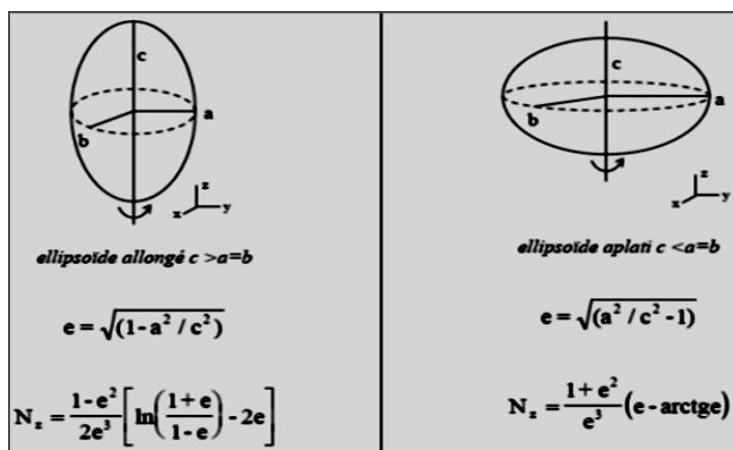


Figure II.6 Solutions analytiques du coefficient de dépolariation (N_z) dans le cas d'ellipsoïdes allongés ou aplatis ^[32].

La figure (II.7) présente la variation du coefficient de dépolariation suivant l'axe de révolution (Oz) en fonction du rapport (a/c) des demi-axes de l'ellipsoïde. Les coefficients (N_x) et (N_y) sont déterminés par la relation (II.24). Lorsque le rapport (a/c) est grand devant l'unité, l'ellipsoïde est assimilable au disque plat de rayon infini. Le coefficient de dépolariation tend alors vers la valeur unité. Au contraire lorsque le rapport (a/c) est proche de zéro, l'ellipsoïde est assimilable à une fibre de longueur infinie. Le coefficient de dépolariation tend alors vers zéro.

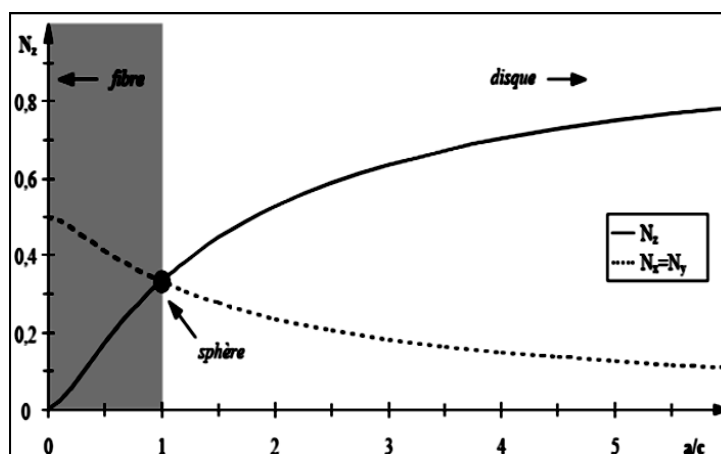


Figure II.7 Variation du coefficient de dépolariation (N_z) en fonction du rapport (a/c) des ellipsoïdes de révolution ^[32].

Lorsque le rapport (a/c) est égal à l'unité (*cas de la sphère*), les trois coefficients sont identiques et égaux à $1/3$. Les lois précédemment présentées trouvent ainsi leur extension aux cas des particules ellipsoïdales. A titre d'exemple, pour un mélange d'ellipsoïdes identiques orientés (*le champ appliqué est aligné avec l'axe Oz des particules*), la relation (II.16) du modèle de Bruggeman se transforme de la façon suivante:

$$\sum_i C_i (\varepsilon_i - \varepsilon) / \varepsilon + N_z (\varepsilon_i - \varepsilon) = 0 \quad (\text{II.25})$$

II.11 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une rapide revue des généralités sur les théories des milieux effectifs comprenant des inclusions de composite nécessaires à la compréhension de cette thèse. Ces théories décrivent le matériau composite comme un milieu effectif dont les propriétés optiques peuvent être décrites par celles de chaque constituant et par leurs fractions volumiques. Nous avons présenté l'introduction de concept de milieu effectifs dans le cas de nanoparticules sphériques à travers les théories de Clausius Mossotti, Lorentz, Maxwell-Garnett, Bruggeman, Lichtnecker, Polder et Van Santen, Looyenga et enfin le modèle de Lord Rayleigh. Cependant, dans ce travail, nous nous sommes intéressé à la théorie de Bruggeman qui démontre la nature des formes des inclusions, ainsi elle est destinée pour les milieux effectifs très denses en inclusions dont notre objectif est de l'appliquer afin de prédire la permittivité optique de notre composite en question (ZnO/Co_3O_4) comme on le verra dans le cinquième chapitre de cette étude (V). Pour finir, nous avons tenté de présenter les améliorations de ces théories, préambule nécessaire à la compréhension de leurs adaptations en cas des particules non sphériques. Cela nécessite des ajustements théoriques plus précis.

Bibliographie

- [1] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147 (1857) 145-181.
- [2] F. Kirchner, R. Zsigmondy, *Annalen der Physik*, 15 (1904) 573-595.
- [3] J. C. M. Garnett, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 203 (1904) 385-420.
- [4] J. C. M. Garnett, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 205 (1906) 237-288.
- [5] G. Mie. Ber, *Dtsch. Chem. Ges*, 5 (1907) 492.
- [6] G. Mie Ber, *Phys. Z*, 8 (1907) 769.
- [7] G. Mie. Ber, *Chem. Ind. Kolloide*, 2 (1907) 129.
- [8] W. Steubing, *Ann. Phys. vierte Folge (Drude's Ann)*, 26 (1908) 329.
- [9] G. Mie, *Ann. phys. vierte folge (Drude's ann)*, 25 (1908) 377.
- [10] M. Kerker, *the Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, academic (New York) edition (1969).
- [11] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley. VCH (1998).
- [12] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 668-677.
- [13] R. Landauer, *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, AIP conference proceedings, 2 (1978).
- [14] J.L. Greffe, C. Grosse, *P.I.E.R Elsevier*, 6 (1992).
- [15] D.A.G. Bruggeman, *Annals of Physics (Leipzig)*, 24 (1935) 636-679.
- [16] Poisson, the treatise on electricity and magnetism, *Clarendon Oxford (Vol.2)*.
- [17] R. Landauer, *J. of Appl. Phys*, 23 (1952) 779-784.
- [18] R. Clausius, *Braunschweig*, 3 (1876) 481-502.
- [19] H. A. Lorentz, *Ann. Phys. und Chem*, 13 (1880) 641-665.
- [20] J.C. Maxwell-Garnett, *Transactions of the Royal Society London*, (1904) 385-420.
- [21] P. Weiss, *J. of Phys*, 6 (1907) 661-690.
- [22] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press edition (1984).
- [23] D.A.G. Bruggeman, *Annals of Phys (Leipzig)*, 25 (1936) 645-672.

- [24] Serge Berthier, *Optique des Milieux Composites*, Polytechnica (1993).
- [25] Robert W. Boyd, Russel J. Gerhry, George L. Fischery, J.E. Sipez, *Pure Appl. Opt.*, 5 (1996) 505-512.
- [26] K. Lichtenecker, *Phys. Zeitsh*, 30 (1929) 805-809.
- [27] K. Lichtenecker, K. Rother, *Phys. Zeitsh*, 32 (1938) 255-260.
- [28] Polder, Van Santen, *Rapport Technique of Effective Permittivity of Dielectric Mixtures: M.I.T (1986)*.
- [29] H. Looyenga, *Physica*, 31 (1965) 401-406.
- [30] Lord Rayleigh, *Phys. Magn*, 34 (1892) 481-502.
- [31] L.K.H. Van Beek, *Progress in Dielectrics*, 7 (1967) 69-114.
- [32] E.C. Stoner, *SER*, 7 (1945).

A decorative graphic consisting of several thick, dark red, jagged lines radiating outwards from a central point, resembling a stylized starburst or a jagged circle. The lines vary in length and angle, creating a dynamic, energetic feel.

Chapitre III

III.1 Introduction

Différentes méthodes d'élaboration, physiques et chimiques, sont utilisées pour la fabrication des matériaux semi-conducteurs en couches minces. Ces techniques choisies ne dépendent pas seulement de la composition des matériaux à élaborer, mais aussi de leurs états sous lesquels ils doivent être utilisés (*la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité...*) [1]. La classification de ces techniques est présentée sur le schéma de la figure III.1 [2].

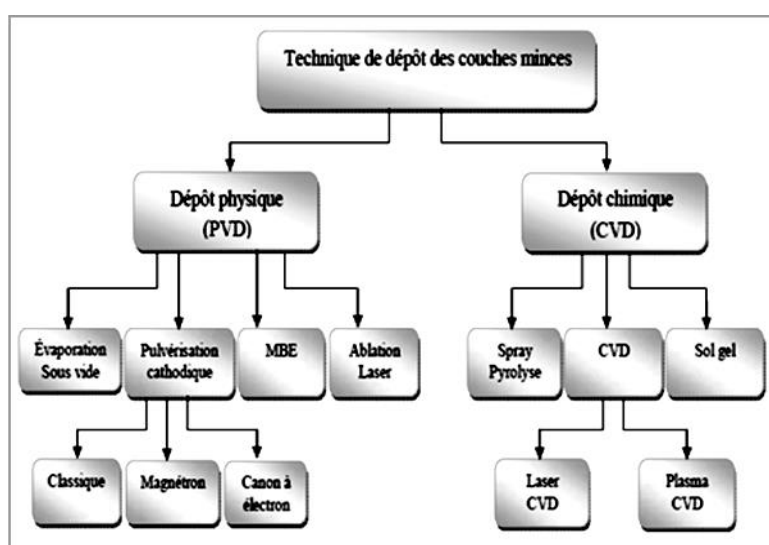


Figure III.1 Différentes techniques de dépôt des couches minces [2].

La méthode de spray pyrolysis est parmi ces dernières. C'est une méthode chimique douce (*pas coûteuse*) qui permet l'obtention des couches minces avec des textures et morphologies contrôlées. Elle peut conduire à des matériaux originaux présentant des propriétés intéressantes [3,4]. Nous nous intéressons, dans ce travail à cette technique pour élaborer nos matériaux en couches minces : ZnO, Co₃O₄, ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}. Relatif à leurs caractérisations morphologiques, le procédé de fabrication est l'un des axes de recherche identifiés dans ce domaine qui suscite un vif intérêt de l'analyse de la morphologie de la surface. De manière générale, tous les travaux visant à la fabrication des couches minces constituent des études de caractérisations morphologiques intéressantes à connaître. Dans ce travail, nous obtenons des détails très intéressants sur la morphologie de ces couches par des observations au microscope électronique à balayage (MEB) [5].

III.2 Le choix et description de la technique d'élaboration: spray pyrolysis

La technique de dépôt spray pyrolysis fait partie des méthodes de dépôt chimique. L'appareil de dépôt des couches minces utilisé est monté au laboratoire d'élaboration et caractérisation des matériaux (LECM) de la faculté de génie électrique (université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes). Cette technique est très simple à réaliser et est relativement efficace en termes de qualité des couches par rapport au coût de l'équipement. Elle permet d'obtenir en une seule synthèse un grand nombre d'échantillons. La méthode est utilisée pour le dépôt de films minces denses, de films poreux et aussi pour la production de poudres. Même des dépôts de multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pendant plusieurs décennies dans l'industrie [6-9]. Une série de couches minces ZnO, Co₃O₄, ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}, considérée dans cette étude, a été réalisée par spray pyrolysis. Le montage expérimental utilisé de cette technique se compose des éléments suivants (figure III.2):

- Une hotte (modèle: SIBM Plastec, HPV 760) munie d'une ventilation de gaz réglable servant à extraire les gaz nocifs pendant toutes les opérations de dépôt.
- Un sprayeur en verre (modèle: Pyrex), fixé à une certaine hauteur par un bras métallique, logé à l'intérieur de l'enceinte.
- Une plaque chauffante sur laquelle on place des substrats en verre que l'on chauffe préalablement avant le premier spray.
- Les substrats disposés sur la plaque chauffante sont des lames de verre de dimensions (76 × 26 × 1) mm³.
- Un compresseur (modèle: SIDERIS 25/190) délivrant le gaz porteur (air).
- Un autotransformateur (modèle: Leybold-Eraeus) permettant d'alimenter la plaque chauffante à la température souhaitée.
- Un thermomètre à affichage numérique (modèle: Lehrmittelbau Maey).
- Un thermocouple (modèle: Ni-Cr-Ni) avec un intervalle de température allant de -50°C à +1200°C pour prélever la température au niveau de la plaque chauffante et mieux même celle du substrat.

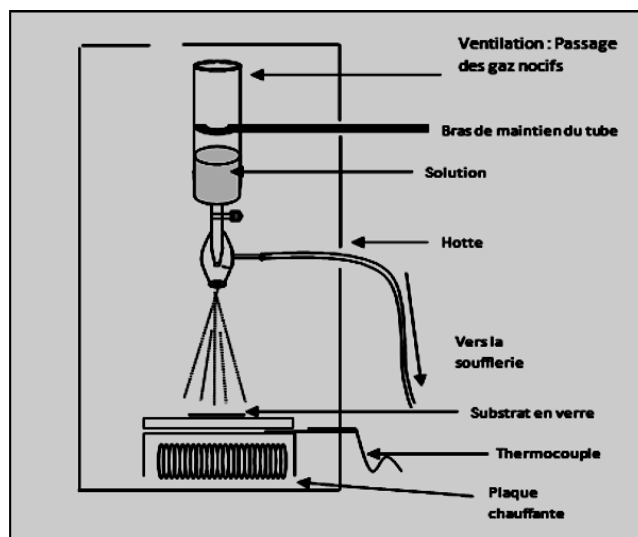


Figure III.2 Schémas descriptif du dispositif spray pyrolysis monté au niveau de LECM.

III.3 Principe général du procédé spray pyrolysis

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique soit par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de micromètres de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A cette température, certains produits des réactions (*éléments volatils*) seront immédiatement éliminés, il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat. La description de la formation des films par la méthode spray pyrolysis peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

Viguié et Spitz ^[10] ont proposé des processus qui permettent de suivre la décomposition des gouttelettes en fonction de la température du substrat (*figure III.3*).

- Processus A: les projections des gouttelettes sur le substrat s'évaporent et laissent un précipité sec dans lequel la décomposition se produit.

- Processus B: il y a évaporation du solvant avant l'arrivée des gouttelettes sur la surface du substrat et s'en suit une décomposition, les précipités formés arrivent sur le substrat chaud.
- Processus C: le solvant se vaporise lorsque la gouttelette s'approche du substrat, à ce moment les précipités formés après décomposition se dissipent et se subliment (*passage direct de l'état solide à l'état gazeux*), ensuite la vapeur diffuse sur le substrat et conduit à une réaction hétérogène.
- Processus D: à haute température, le composé métallique se vaporise avant d'arriver sur le substrat et la réaction chimique a lieu dans la phase de vaporisation.

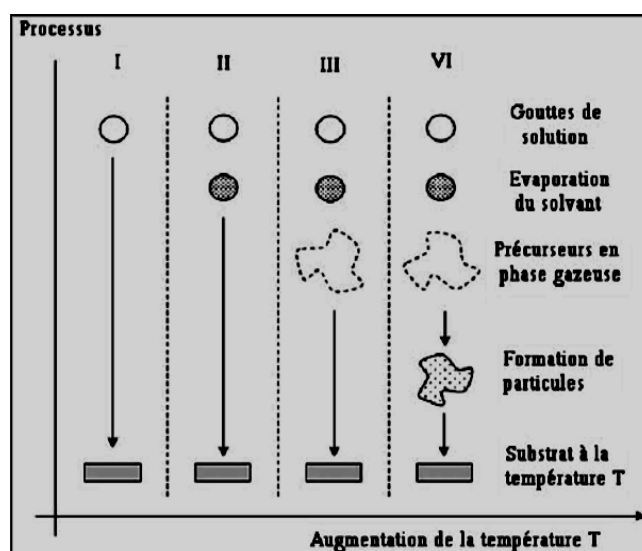


Figure III.3 Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Vigüé et Spitz ^[10].

III.4 Détermination des substrats choisis

Il est bien connu que la nature et l'état de surface des substrats conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Dans notre travail, la réalisation des couches de ZnO, Co₃O₄, ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} a été effectuée avec un seul type de substrat en verre (*lames de verre*). Les substrats sont des lames de verre industriel, de forme rectangulaire (76×26×1) mm³ et sont amorphes et non conducteurs. Ils doivent être dépourvus de graisse et de rayure pour assurer une bonne adhérence et permettre un dépôt régulier. La qualité du dépôt des

échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est une étape très importante: il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures, ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et son uniformité (*épaisseur constante*). De ce fait, avant de commencer le procédé de dépôt, les substrats devront être disposés selon le protocole suivant:

- Nettoyage dans un bain d'acétone pendant quelques minutes pour éliminer les traces de graisses accrochées à la surface du substrat à la température ambiante.
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Nettoyage avec du méthanol pendant quelques minutes afin d'éliminer d'impuretés accrochées à la surface du substrat à la température ambiante.
- Rinçage par l'eau distillée.
- Séchage des échantillons en évitant de toucher la surface du substrat pour éviter toute contamination.

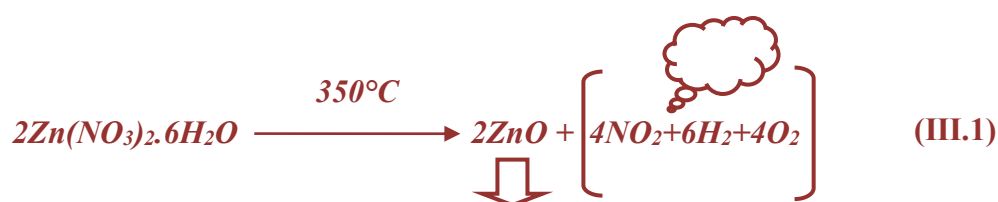
III.5 Conditions expérimentales de préparation des couches minces

A fin de préparer les solutions de départ, plusieurs précurseurs chimiques sont utilisés. Chacun de ces éléments est capital pour la préparation de la solution, une modification de la composition ou un dosage inadéquat peut conduire à une solution inutilisable. Cette dernière peut précipiter, recristalliser ou encore s'évaporer rapidement. De ce fait plusieurs essais doivent être effectués a fin d'ajuster au mieux la composition de la solution ainsi que la quantité de produits ajoutés. Le débit de la solution durant le dépôt est maintenu constant. La température du substrat et la quantité d'eau dans la solution de départ sont les seuls paramètres qui ont une influence sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des matériaux. Comme les propriétés de nos échantillons dépendent énormément des méthodes de préparation, le choix des produits à utiliser est primordial. Les produits utilisés pour la préparation des solutions purs de ZnO et de Co₃O₄ sont à base de nitrate de zinc hexahydraté ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) et de nitrate de cobalt hyxahydraté ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) respectivement. Ces produits se trouvent sous forme de sels, qu'il faudrait très bien diluer dans de l'eau distillée. S'ils ne sont pas bien dissouts, on

rajoute de l'acide nitrique (HNO_3) et on chauffe les mélanges obtenus. Cet acide rajouté, préserve les solutions d'une certaine décomposition [7].

III.6 Préparation des couches minces de ZnO

Pour élaborer les couches minces de ZnO pures, une solution de molarité 0.1mol/l a été préparée par la dissolution de nitrate de zinc hexahydraté ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) dans 100 ml de l'eau distillé dans un bêcher sous agitation manuelle pendant quelques minutes à la température 60°C jusqu'à la dissolution complète du sel et l'obtention d'une solution aqueuse adhérente et homogène. La couleur de cette solution devient blanche. On ajoute goutte à goutte de l'acide nitrique (HNO_3) comme catalyseur à température 60°C qui augmente la solubilité de nitrate de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente. La solution est ensuite bien agitée à 60°C pendant quelques minutes (d'après la littérature, la technique de spray pyrolysis inclue le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la dissolution de produit dans l'eau distillé. Ceci permet d'améliorer la qualité des films résultants). La solution obtenue est transparente et parfaitement homogène. Elle est laissée au repos à l'air libre pendant 24h. Cette solution est utilisée pour obtenir des oxydes de zinc après spray. Quand les fines gouttelettes arrivent au dessus de substrat à température 350°C, elles se consolident en formant une fine couche recouvrant la surface non protégée par le film aluminium. La réaction chimique pour acquérir le matériau ZnO peut être écrite comme suit [11]:



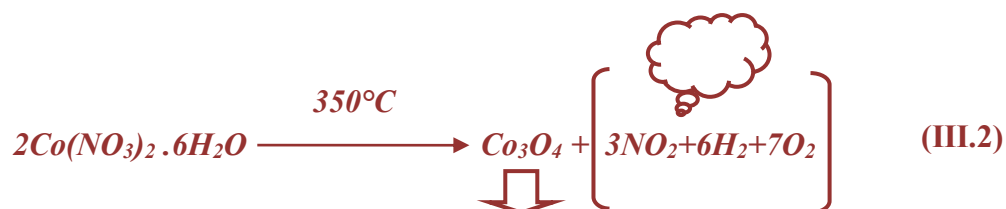
Cette opération est répétée autant de fois que l'on souhaite pour obtenir une épaisseur plus ou moins importante. L'ensemble de ces substrats est déposé dans une boîte en verre transparent, ce qui évite la contamination des couches par les poussières extérieures et l'humidité. Les couches les plus épaisses sont réservées à la diffraction des rayons X pour l'identification des matériaux.

III.6.1 Définition de l'élément chimique (*nitrate de zinc hexahydraté*) intervenant dans la préparation de la solution

Le nitrate de zinc hexahydraté s'écrit chimiquement Zn(NO₃)₂.6H₂O. C'est un produit incolore. Il a pour masse molaire 297,37 g/mole. Il est soluble à 1800 g/l à 20°C. Son point de fusion est de 361°C et est stable entre -17°C et 36°C. Son point d'ébullition se situerait entre 105°C et 131°C. Il cristallise dans le système monoclinique.

III.7 Préparation des couches minces de Co₃O₄

Pour l'élaboration des couches minces de Co₃O₄ pures, on a suivi les mêmes démarches et conditions expérimentales comme il a été déjà exprimé dans l'élaboration des couches minces de ZnO pures, tout en fixant les paramètres telles que: la température du substrat (350°C) et la molarité (0.1mol/l). On mentionne que cette molarité a été obtenue par la dissolution de nitrate de cobalt hexahydraté (Co(NO₃)₂.6H₂O) dans 100 ml de l'eau distillé. Les films de Co₃O₄ déposés étaient de couleur noire foncée, uniformes et avaient une bonne adhérence. Leur apparition est plus probable à partir de la réaction chimique suivante ^[12]:



III.7.1 Définition de l'élément chimique (*nitrate de cobalt hexahydraté*) intervenant dans la préparation de la solution

La formule chimique du nitrate de cobalt hexahydraté est le Co(NO₃)₂.6H₂O de masse molaire 291,04 g/mole. Il se trouve sous forme cristallisée de couleur rouge. Les cristaux étant déliquescents à l'air humide et efflorescent à l'air sec. Il faut les sécher avec précaution lorsqu'on désire un produit pur. Ce composé est cristallisé sous forme de gros prismes rouges monocliniques. Le sel subit vers 51°C une fusion aqueuse. Le liquide d'abord rouge devient bleu, puis à partir de 70°C, il commence à se décomposer. Il est très soluble dans l'acide nitrique concentré. Dans l'eau distillée, sa solubilité peut atteindre 133 g/l à 0°C.

III.8 Préparation des composites en couches minces de ZnO_(x)/Co₃O_{4(1-x)} à différentes concentrations molaires ($x = 0.70 \text{ mol/l}$, 0.50 mol/l et 0.30 mol/l)

A titre d'exemple, le protocole qui a été utilisé pour la déposition de la solution de composite ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} est schématisé dans la figure (III.4).

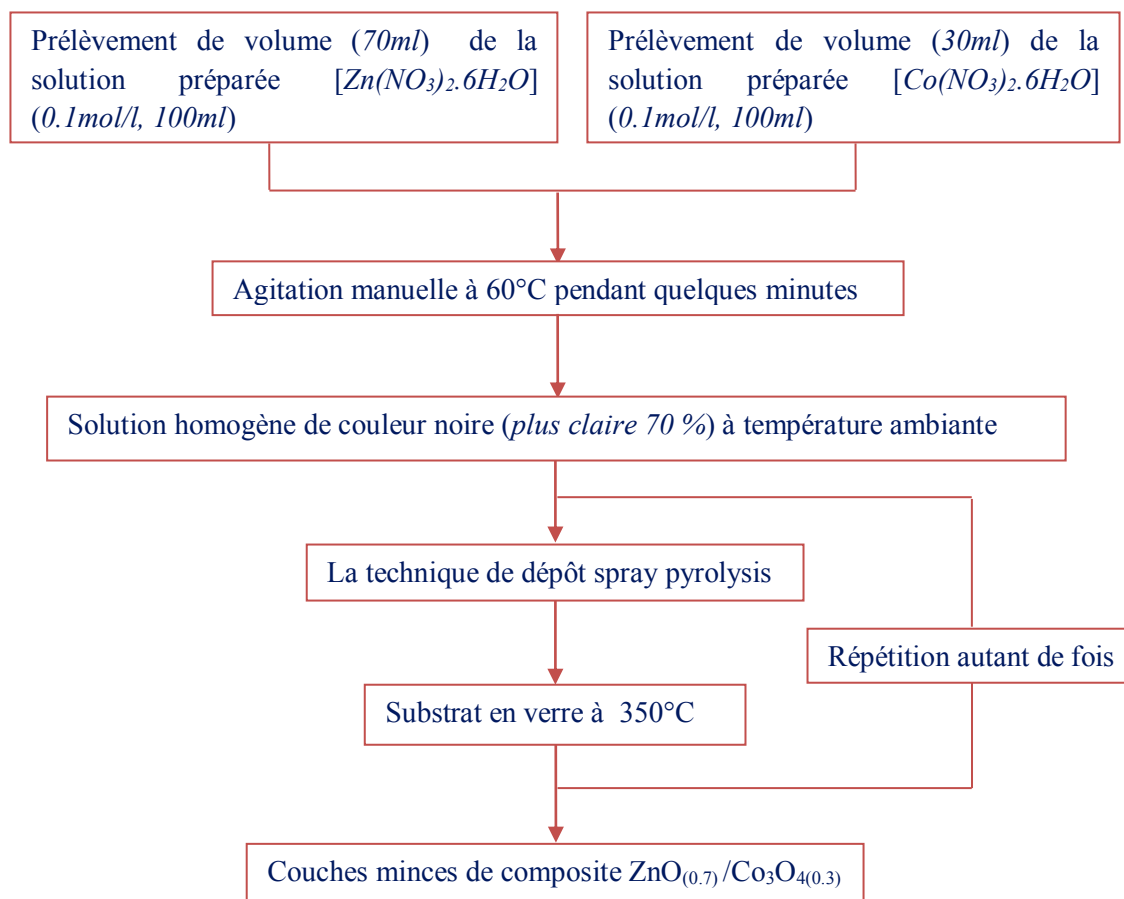
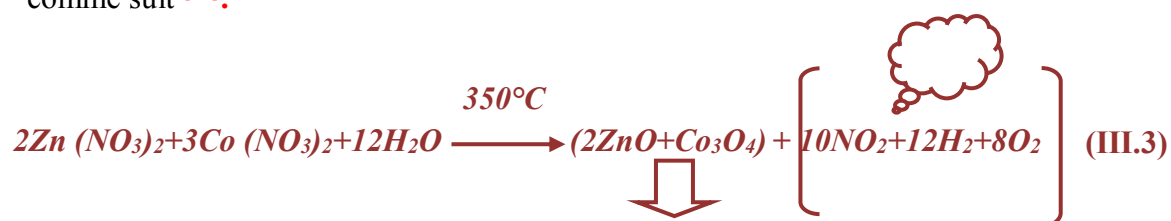


Figure III.4 Processus de préparation des couches minces de composite ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}.

Celle de ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et de ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} a été fait de manière identique. La différence se trouve dans le prélèvement de volume. C'est-à-dire, pour préparer le ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}, on a prélevé un volume de (30ml) de la solution préparée (Zn(NO₃)₂.6H₂O) à l'aide d'une pipette jaugée puis mélanger avec (70ml) de (Co(NO₃)₂.6H₂O) dans une fiole. Par précaution, la fiole a été rincée avec de l'eau distillée. Concernant la préparation de ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)}, on a prélevé le même volume (50ml) de chaque solution. Nous avons suivi les mêmes étapes et procédures expérimentales qui ont été utilisées pour la préparation des solutions pures ZnO et

Co₃O₄. La réaction chimique pour acquérir ces matériaux composites peut être écrite comme suit ^[13]:



III.9 Caractérisation morphologique

III.9.1 Appareillage utilisé (*microscopie électronique à balayage: MEB*)

La microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation qui permet de visualiser la morphologie des particules et la topographie sur une surface assez large et représentative. Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage est décrit dans le schéma de la figure III.5.

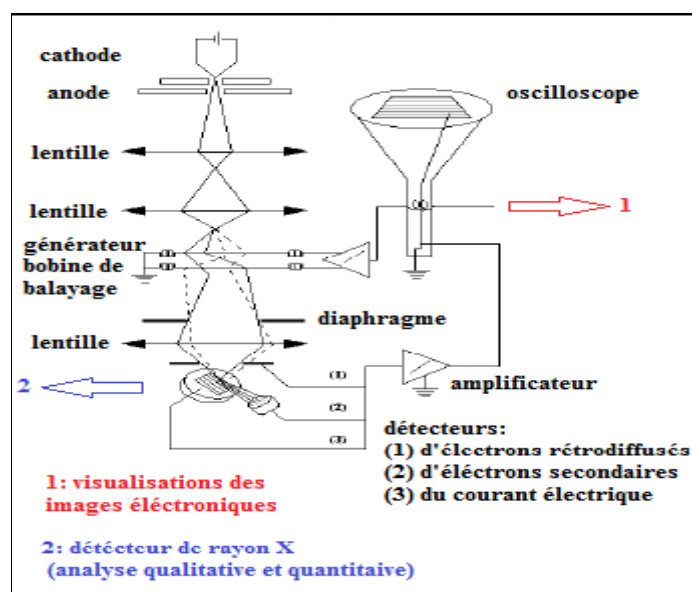


Figure III.5 Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage ^[14].

Cette technique est fondée principalement sur la détection des signaux émergents d'une zone proche de la surface de l'échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons accélérés. Ces signaux sont collectés pour former des images significatives de la surface de l'échantillon à observer ou pour faire une microanalyse chimique de surface. Cette caractérisation nécessite que la surface de l'échantillon soit conductrice d'un point de vue électronique, faute de quoi elle accumule

progressivement les charges au cours de l'analyse, rendant l'observation impossible. L'appareil utilisé dans cette étude est un microscope JOEL (*CSM 6700F*). L'échantillon est déposé sur un support en aluminium recouvert d'une pastille autocollante à base de graphite. Il est ensuite métallisé sous vide par pulvérisation cathodique d'une fine couche d'or (10 à 20 nm), pour rendre la surface de l'échantillon conductrice.

III.9.2 Caractérisation morphologique des matériaux purs: ZnO et Co₃O₄

La morphologie des échantillons nanostructurés a été étudiée par la technique de la microscopie électronique à balayage (*MEB*). Les images des couches minces de ZnO et de Co₃O₄, obtenues par la voie spray pyrolysis, sont illustrées par les figures (*III.6*) et (*III.7*) respectivement.

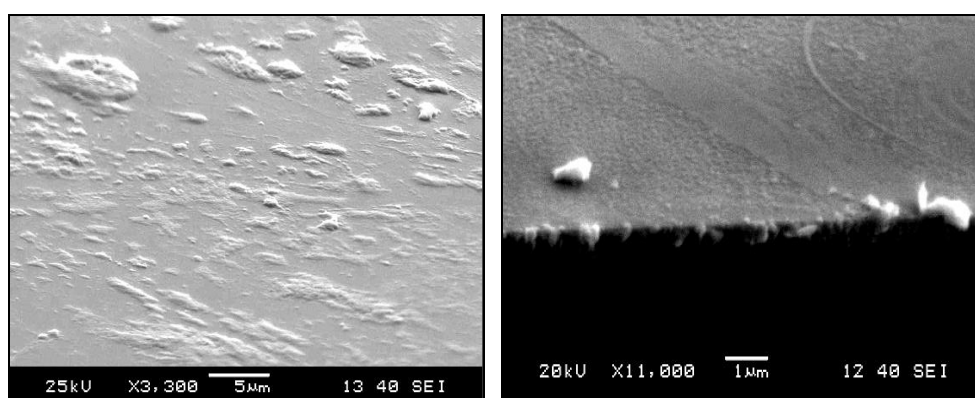


Figure III.6 Images MEB des couches minces de ZnO.

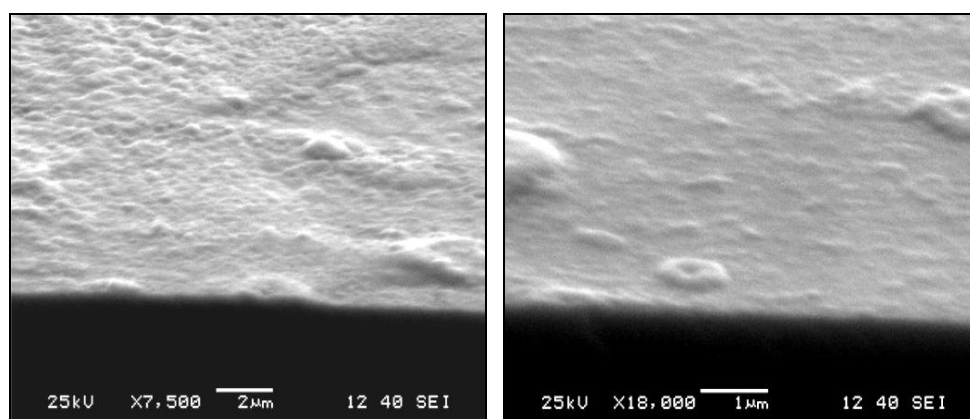


Figure III.7 Images MEB des couches minces de Co₃O₄.

Comme on peut le voir, les images MEB de ZnO et de Co₃O₄ montrent que la surface des films élaborés sont uniforme couvrant l'ensemble du substrat du film sans fissure.

Elles indiquent aussi, que les couches sont de structure granulaire dont les grains sont très petits et nanométriques répartis de manière cohérente sur la surface.

III.9.3 Caractérisation morphologique des matériaux composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}

Les figures (III.8a), (III.8b) et (III.8c) présentent des images MEB des couches minces des composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} et ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} respectivement.

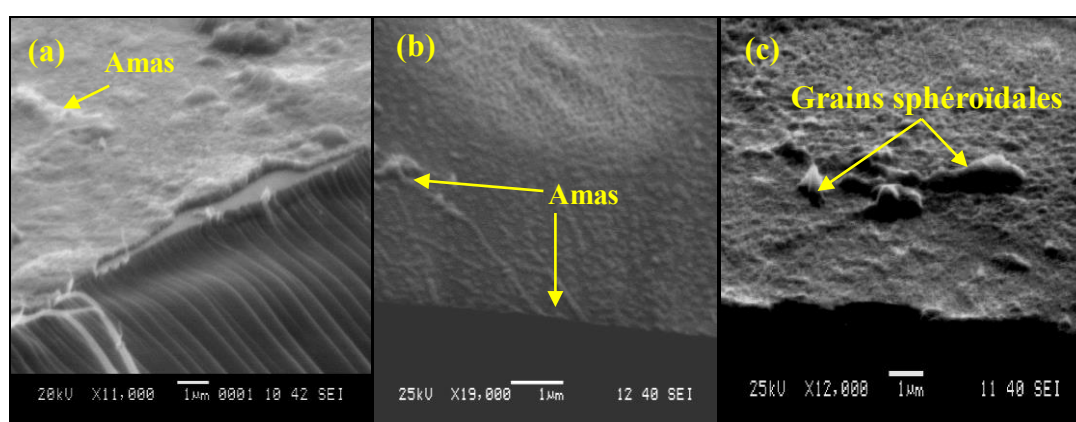


Figure III.8 Images MEB des couches minces des composites: (a) ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, (b) ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} et (c) ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)}.

Ces figures montrent une bonne adhérence de dépôt sur les substrats en verre. Ces dernières illustrent clairement la formation des grains de l'ordre de nanomètre. Elles sont bien homogènes et aucune fissure n'a pu être détectée. D'après les figures (III.8a) et (III.8b), on remarque la présence des amas dans certaines régions de ces surfaces. Cela peut être dû à l'agrégation et l'interaction électrostatique entre les particules des matériaux purs: ZnO et Co₃O₄. Ce phénomène peut augmenter la probabilité de changer significativement la forme des grains ayant une forme sphéroïdale au fur et à mesure que la concentration molaire des matériaux purs augmente comme on peut le distinguer dans la figure (III.8c) qui représente l'échantillon ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} [14,15]. En plus, on observe un arrangement des filaments dans une région de l'échantillon ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, cela apparaît plus clairement dans l'image (III.8a). Ce mode d'observation est lié soit aux précipitations primaires de dépôt lors de la formation et croissance des cristallites [16,17], soit à la formation des nouvelles formes d'agglomérations [18,19].

III.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les produits chimiques utilisés et le protocole de préparation des échantillons des couches minces des matériaux purs: ZnO, Co₃O₄ et les composites: ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}. Ces couches sont obtenues par la méthode de spray pyrolysis et déposées sur des substrats en verre à la température 350°C. Afin d'étudier les propriétés morphologiques de ces couches, la technique d'analyse MEB a été utilisée. Les résultats montrent que les films élaborés sont nanométriques, uniformes et couvrant l'ensemble du substrat du film sans fissure. Le changement significatif de la forme des grains et la présence des rides dans la surface des composites peut être expliqué par l'agrégation entre les particules des matériaux purs ZnO et Co₃O₄ [14,15]. L'arrangement des filaments a été observé. On peut l'interpréter par les précipitations primaires de dépôt lors de la formation et croissance des cristallites [16,17] ou par la formation des nouvelles formes d'agglomérations [18,19].

Bibliographie

- [1] Maache Mostefa, élaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel, *thèse de doctorat*, université de Biskra, (2014).
- [2] Allag Abdlekrim, optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray pyrolysis, *thèse de doctorat*, université de Biskra, (2018).
- [3] G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavski, M. Ivanova, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, *Sensors and actuators*, B 98 (2004) 122-129.
- [4] D. Perednis, L.J. Gauckler, *J. of electroceramics*, 14 (2005) 103.
- [5] Ghomrani Fatma Zohra, élaboration et caractérisation de couches minces de ZnO: Al et ZnO: Al/TiO₂, *thèse de doctorat*, université M'hamed Bougara de Boumerdes, (2012).
- [6] Erbo. Cheng, Shoushuang. Huang, Dayong. Chen, Ruting. Huang, Qing Wang, Zhangjun. Hu, Yong. Jiang, Zhen. Li, Bing. Zhao, Zhiwen. Chen, *Acta Cryst*, C75 (2019).
- [7] Han. N, Chen. D, Pang. Y, Han. Z, Xia. Y, Jiao. X, *Electrochim. Acta*, 235 (2017) 295-303.
- [8] A. Abdel Galil, M. Balboul, A. Atta, I. Yahia, A. Sharaf, *Phys. B Condens. Matter*, 447 (2014) 35-41.
- [9] R.C. Ambare, S.R. Bharadwaj, B.J. Lokhande, *Int. J. Sci. Nat*, 5 (2014) 663-668.
- [10] J.C Viguié, J.Spitz, *J. electrochem*, 122 (1975) 585.
- [11] M.M. Can, S. Ismat. Shah, M. F. Doty, C. R. Haughn, T. Firat, *J. of Physics D: Applied Physics*, 45 (2012) 104.
- [12] A.N.C. Agbogu, A.B.C. Ekwealor, F.I. Ezema, *J. Nanomater. Biostruct*, 9 (2014) 1289-1296.
- [13] Ravi Kant Sharma, Ranjana Ghose, *J. Alloys and Compounds*, 16 (2016) 8388.
- [14] A. Mahroug, étude des couches minces d'oxyde de zinc dopé aluminium et cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photo détection et au photo-courant, *thèse de doctorat*, université Mentouri de Constantine, (2015).
- [15] Sabah Habeeb Sabeh, *J. eng. Tech*, 34 (2016) 553-559.
- [16] R. David Prabu, S. Valanarasu, V. Ganesh, Mohd Shkir, S. Al-Faify, A. Kathalingam, *Surf. Interface Anal*, 50 (2018) 346-353.

- [17] X.D. Bai, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 4806.
- [18] M.A. Garakani, S. Abouali, B. Zhang, Z.L. Xu, J. Huang, J.Q. Huang, E.K. Heidari, J.K. Kim, *J. Materials Chemistry*, 3 (2015) 17827-17836.
- [19] N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 7610-7630.

A decorative graphic consisting of several thick, dark red, jagged lines radiating outwards from a central point, resembling a stylized starburst or a jagged outline. The lines are of varying lengths and angles, creating a dynamic, energetic shape.

Chapitre IV

IV.1 Introduction

L'étude des différentes propriétés microscopiques d'un matériau semi-conducteur que l'on étudie implique une connaissance et compréhension de ses propriétés structurales. Cette étude faite par la diffraction des rayons X a été développée par Von Laue en 1912 a pour but de déterminer la structure des matériaux, de préciser leurs compositions cristallographiques, d'analyser qualitativement et quantitativement les matériaux, de mesurer leurs paramètres de maille, de calculer la taille des cristallites et d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts. Aussi, elle occupe une place unique dans l'étude de la caractérisation des matériaux car elle s'interprète par des théories fondamentales simples et bien connus ^[1]. La technique de diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée au cours de ce travail afin d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales des matériaux préparés ZnO, Co₃O₄, ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}. Dans cette section, les principes de cette technique vont être décrits.

IV.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive qui 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 a partir des cristaux. Cette 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. Quand les rayons X diffusés sont interférés entre eux, l'intensité présente des maxima dans certaines directions, on parle, donc, de phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Les directions dans les quelles les interférences sont constructive, appelées: pics de diffraction, peuvent être déterminées très simplement par la formule (IV.1), dite la loi de Bragg ^[2].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{IV.1})$$

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

θ est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n est l'ordre de la réflexion (*en nombre entier*).

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

La figure (IV.1) illustre le schéma de diffraction de Bragg.

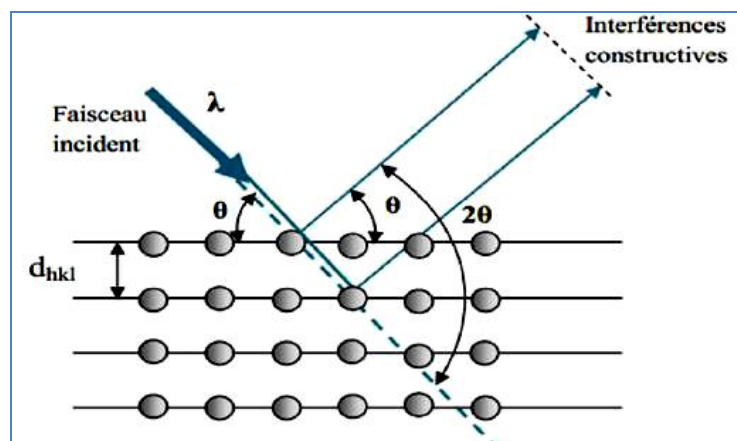


Figure IV.1 Schéma de diffraction de Bragg ^[2].

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 JCPDF (*Joint Committee for Power Diffraction File*) ou ASTM (*American Society for Testing Materials*). 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 (IV.2) montre le schéma du montage de l'installation diffractométrique. L'exploitation du spectre de DRX donne beaucoup d'informations comme suit ^[3]:

- Le nombre de raies donne des indications sur le caractère monocristallin ou polycristallin.
- La finesse de la raie renseigne sur la qualité cristalline.
- Les positions des pics permettent d'identifier la phase cristalline, les paramètres de mailles et les contraintes internes des couches minces.

- La largeur à mi-hauteur avec la position des pics permet d'estimer la taille des grains.

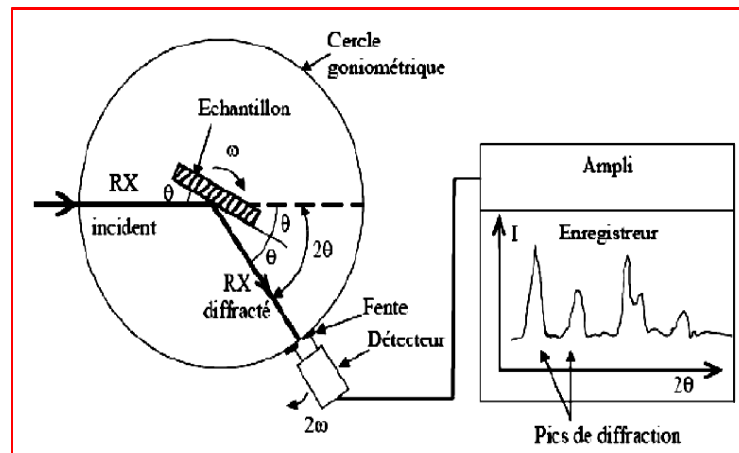


Figure IV.2 Schéma du montage de l'installation diffractométrique [3].

IV.3 Détermination des paramètres de maille

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permet de déterminer les paramètres de maille qui désignent la dimension de la maille élémentaire. En effet, d'après la formule de Bragg, à chaque angle de diffraction (θ) 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 ou bien les paramètres de maille ont été calculés selon l'équation (IV.2) dans le cas de la structure hexagonale (ZnO) et selon l'équation (IV.3) dans le cas de la structure spinelle cubique (Co₃O₄) [4,5].

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

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (IV.3)$$

Avec d_{hkl} est la distance inter-réticulaire.

a, c sont les paramètres cristallins.

(hkl) sont les indices de Miller.

IV.4 Détermination de la taille des cristallites

La taille des cristallites de nos différents échantillons a été déterminée pareillement à partir des spectres de diffractions. Afin de s'estimer les valeurs de taille des cristallites de nos films, nous avons utilisé la relation de Debye-Scherrer (IV.4) ^[3,6].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV.4})$$

Où D représente la taille moyenne des cristallites.

λ représente la longueur d'onde des rayons X.

β représente la largeur à mi-hauteur du pic (voir la figure IV.3).

θ représente l'angle du pic de diffraction mesuré (rad).

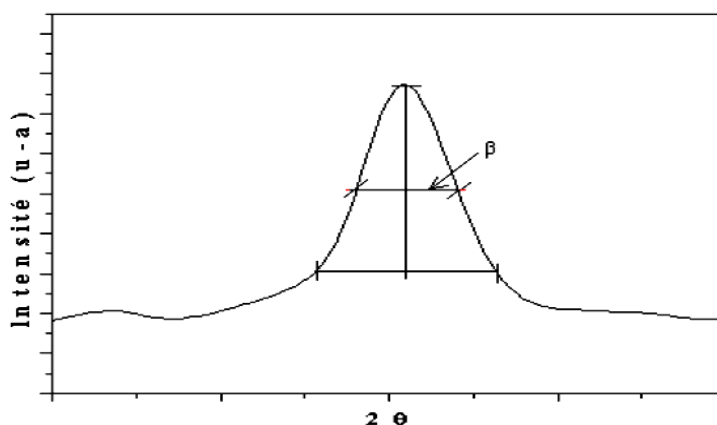


Figure IV.3 Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction ^[3].

IV.5 Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique (s_s) désigne le rapport de la superficie de la surface réelle d'un matériau et de la quantité de matière qui le contient. On l'exprime généralement comme une aire massique, en unités de surface par unité de masse. Les valeurs de surface spécifique de nos matériaux ont été calculées par la formule suivante (IV.5) ^[7].

$$s_s = \frac{6 N a^3}{8 D M} \quad (\text{IV.5})$$

Où N est le nombre d'Avogadro.

a est le paramètre de maille.

D est la taille moyenne des cristallites.

M est la masse molaire de matériau.

IV.6 Détermination de la densité de dislocation

La densité de dislocation (δ) est la densité de défaut linéaire correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline d'un matériau. Une dislocation peut être vue simplement comme un "quantum" de déformation élémentaire au sein d'un cristal possédant un champ de contrainte à longue distance. Elle est donnée par la loi suivante (IV.6) ^[8].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{IV.6})$$

Où D est la taille moyenne des cristallites.

IV.7 Détermination de la déformation

La déformation est l'un des facteurs les plus importants qui affectent négativement les propriétés structurales et qui résulte du décalage géométrique aux frontières inters phase entre substrat et échantillon. Si chaque cristallite est soumise à des contraintes (*forces internes dans la matière qui varient d'une manière proportionnelle avec les contraintes*) différentes, on a alors une juxtaposition des pics voisins qui se superposent et si ces dernières induisent des déformations de la maille cristalline, on a alors une source d'imperfection qui fait 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 déformation de l'échantillon. Les valeurs de déformation (ε) de nos matériaux ont été déterminées par la relation suivante (IV.7) ^[9].

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{IV.7})$$

Où β et θ représentent la largeur à mi-hauteur et l'angle du pic de diffraction, respectivement.

IV.8 Caractérisation structurale

IV.8.1 Appareillage utilisé (*diffractomètre des rayons X: DRX*)

Afin d'étudier les propriétés structurales de nos couches minces ZnO, Co₃O₄ et ZnO/Co₃O₄, une analyse DRX a été vouée. Les diffractogrammes de ces couches ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre, marque: Bruker AXS D8 Advance en configuration Bragg-Brentano. Les rayonnements X générés par l'anode de ce dispositif ont une longueur d'onde de 1.5406 Å, une tension électrique d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA. Les mesures ont été effectuées aux modalités suivantes: une température ambiante sur un domaine angulaire 2θ allant de 20° à 90° avec un pas de 0,0167°, une largeur active de 2,122° sur le détecteur et un temps de comptage de 800,1 s par pas. Les spectres de diffraction sont traités à l'aide d'un programme High Score Plus (*version 4.6 a*). La préparation de l'échantillon est déterminante pour obtenir un diagramme de diffraction de bonne qualité. Pour ce faire, la surface de l'échantillon devra être plane où les particules sont réparties de façon homogène et minimisant ainsi l'orientation préférentielle des cristallites.

IV.8.2 Caractérisation structurale des matériaux purs: ZnO et Co₃O₄

Pour déterminer la cristallite et l'orientation de nos couches élaborées ZnO et Co₃O₄, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces matériaux qui ont été déposés à la température de 350°C sont présentés dans la figure (IV.4). Tout d'abord, les deux figures mettent en évidence des raies de diffraction larges. Cela confirme l'existence d'un milieu nanométrique ^[10,11]. La présence d'un bruit de fond faible sur ces diffractogrammes montre que cela ne permet pas d'exclure des phases amorphes ^[12]. Pour le ZnO, l'identification des pics de diffraction (*hkl*) du spectre de DRX a été réalisée par comparaison des valeurs calculées (*distance inter-réticulaire (d_{hkl})*) avec la fiche ASTM N°. 36-1451 (*figure IV.4a*). Cette analyse nous permis aussi, de préciser la structure et de déterminer la taille des cristallites des couches ZnO obtenues. Les résultats sont regroupés dans le tableau (IV.1). L'analyse de ce diffractogramme indique que le matériau déposé est de ZnO qui est polycristallin à nature cristallisée avec une structure hexagonale wurtzite. Selon les orientations préférentielles (*101*) et (*002*) qui sont situées, respectivement,

autour de l'angle 34,44° et 36.4° selon l'axe cristallographique (c) perpendiculaire au substrat signifie une direction de croissance orthogonale [13]. Cette orientation préférentielle de croissance a souvent été observée [14-18].

Tableau IV.1 Comparaison des distances inter réticulaires (d_{hkl}) des couches déposées ZnO et Co₃O₄ avec les fiches ASTM N°: 36-1451 et 78-1104, respectivement.

ZnO						Co ₃ O ₄					
Couche fabriquée			ASTM N° 36-1451			Couche fabriquée			ASTM N° 78-1104		
2θ (°)	hkl	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	hkl	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	hkl	d_{hkl} (Å)	2θ(°)	hkl	d_{hkl} (Å)
31.64	100	2.824	31.85	100	2.814	31.35	220	2.835	30.61	220	2.857
34.44	002	2.601	34.55	002	2.603	36.78	311	2.431	36.89	311	2.436
36.4	101	2.466	36.35	101	2.365	38.57	222	2.216	38.59	222	2.333
47.5	102	2.058	47.68	102	2.047	44.80	400	2.111	44.86	400	2.020
56.08	110	1.638	56.75	110	1.624	55.76	422	1.639	55.72	422	1.649
63.4	103	1.485	63.09	103	1.477	59.51	333	1.533	59.42	333	1.555
66.5	200	1.404	66.56	200	1.407	65.29	440	1.419	65.31	440	1.428
68.70	112	1.365	68.16	112	1.378						
69.1	201	1.323	69.29	201	1.344						
72.56	004	1.301	72.87	004	1.301						
76.89	202	1.241	77.21	202	1.238						

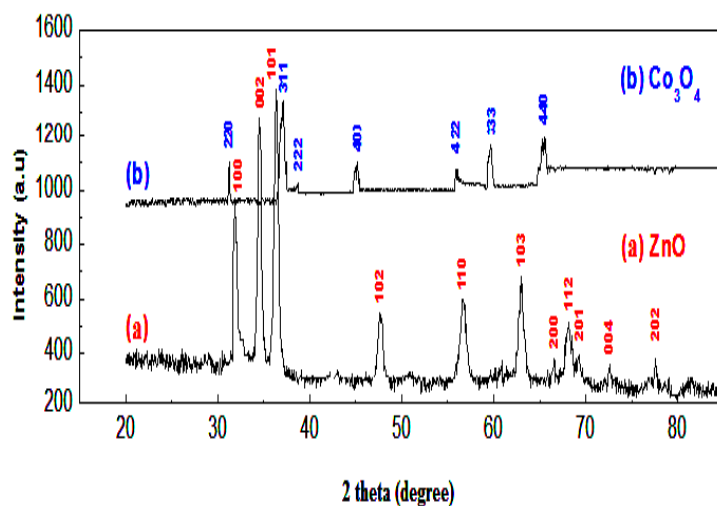


Figure IV.4 Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces: (a) ZnO et (b) Co₃O₄

Par ailleurs, a partir de la figure (IV.4b) qui montre le diagramme de diffraction des couches minces de Co₃O₄, les valeurs des distances inter réticulaires (d) de la

réflexion DRX illustrée dans cette figure ont été estimées et comparées aux valeurs (d) standard extraites du fichier de données de diffraction (*fiche ASTM N°. 78-1104*). Les valeurs (d) observées sont en bon accord avec les valeurs (d) standard confirmant que le matériau déposé est de Co₃O₄ (*tableau IV.1*). Cela montre aussi, que le film est polycristallin avec une structure de spinelle cubique. En conséquence, la phase de notre matériau Co₃O₄ est plus stable comme aucun autre pic correspondant aux oxydes de cobalt tels que le CoO ou Co₂O₃ n'est détecté. Aussi, la présence des pics d'intensité importante (*pics principaux*) et de pics d'intensité faibles (*pics secondaires*) confirment l'existence des particules de Co₃O₄ sur la surface, ayant différentes orientations.

IV.8.2.a Détermination des paramètres de maille et taille des cristallites des matériaux purs: ZnO et Co₃O₄

Avec l'utilisation basée sur les diagrammes de DRX, nous avons déterminé les paramètres de mailles et la taille des cristallites de nos matériaux ZnO et Co₃O₄. En utilisant l'équation mentionnée ci-dessus (*équation IV.2*) et en considérant les deux positions de pics (*101*) et (*002*) à partir de la figure (*IV.4a*), on trouve les valeurs des paramètres de maille de ZnO ($a, b, c / a=b$). Pareillement, pour l'obtention des paramètres de maille de Co₃O₄ ($a, b, c / a=b=c$), en utilisant l'équation (*IV.3*) et en tenant compte de la position de pic (*311*) à partir de la figure *IV.4b*. Pour l'estimation de leurs tailles des cristallites, en appliquant la formule de Debye-Scherrer citée auparavant (*équation IV.4*) sur les pics les plus intenses de chaque spectre de diffraction de ces matériaux. Les résultats sont résumés dans le tableau (*IV.2*).

Tableau IV.2 Comparaison des paramètres de maille et taille des cristallites des couches déposées ZnO et Co₃O₄ avec ceux rencontrés dans la littérature.

ZnO				Co ₃ O ₄			
Paramètres de maille		Taille des cristallites		Paramètres de maille		Taille des cristallites	
Cette étude	Calculés [19]	Cette étude	Calculés [20]	Cette étude	Calculés [21-23]	Cette étude	Calculés [21]
a= 3.22 Å	a= 3.24 Å	D= 23 nm	D= 30 nm	a= 8.07Å	a= 8.02Å	D= 19 nm	D= 25 nm
c= 5.20 Å	c= 5.20 Å				a= 8.08Å a= 8.09Å		

Comme on peut le constater à partir de la comparaison de nos résultats et ceux obtenus dans la littérature de chapitre I, quasiment, le même résultat a été observé.

IV.8.2.b Détermination de la surface spécifique, la densité de dislocation et la déformation des matériaux purs: ZnO et Co₃O₄

La surface spécifique, la densité de dislocation et la déformation des matériaux purs: ZnO et Co₃O₄ ont été calculés à partir des équations (IV.5), (IV.6) et (IV.7), respectivement. Leurs valeurs sont montrées dans les tableaux (IV.3) et (IV.4). Suivant les modes d'élaboration, ces paramètres peuvent varier d'un auteur à l'autre.

Tableau IV.3 Comparaison des paramètres de surface spécifique, densité de dislocation et déformation de la couche déposée ZnO avec ceux rencontrés dans la littérature.

Surface spécifique (cm ² /g)		Densité de dislocation (lines/m ²)		Déformation (lines/m ²)	
Cette étude	Calculé [24]	Cette étude	Calculé [24,25]	Cette étude	Calculé [24,25]
$S_s=64.7 \times 10^4$	$S_s=46.3 \times 10^4$	$\delta = 8.93 \times 10^{14}$	$\delta = 8.74 \times 10^{14}$ $\delta = 8.08 \times 10^{14}$	$\epsilon = 1.1 \times 10^{-3}$	$\epsilon = 1.5 \times 10^{-3}$ $\epsilon = 0.98 \times 10^{-3}$

Tableau IV.4 Comparaison des paramètres de surface spécifique, densité de dislocation et déformation de la couche déposée Co₃O₄ avec ceux rencontrés dans la littérature.

Surface spécifique (cm ² /g)		Densité de dislocation (lines/m ²)		Déformation (lines/m ²)	
Cette étude	Calculé [26]	Cette étude	Calculé [5]	Cette étude	Calculé [5]
$S_s=55.3 \times 10^4$	$S_s=77.5 \times 10^4$	$\delta = 8.16 \times 10^{14}$	$\delta = 7.37 \times 10^{14}$	$\epsilon = 0.8 \times 10^{-3}$	$\epsilon = 1.47 \times 10^{-3}$

IV.8.3 Caractérisation structurale des matériaux composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}

Les diagrammes de diffraction des rayons X représentant les couches minces des matériaux composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} sont représentés sur les figures (IV.5), (IV.6) et (IV.7), respectivement. Les trois diffractogrammes ont été interprétés sur la base de ceux de ZnO et de Co₃O₄ et les distances interréticulaires (d_{hkl}), perpétuellement, à partir de la loi de Bragg ^[2] (relation IV.1). Les résultats sont indiqués dans les tableaux (IV.5), (IV.6) et (IV.7).

Certaines particularités ont été observées. Premièrement, tous les pics de diffraction correspondant à ces diagrammes sont bien résolus et très intenses. Deuxièmement, on a remarqué par proximité, que les valeurs de la distance inter réticulaire (d_{hkl}) de ces composites sont proches à celles des matériaux purs.

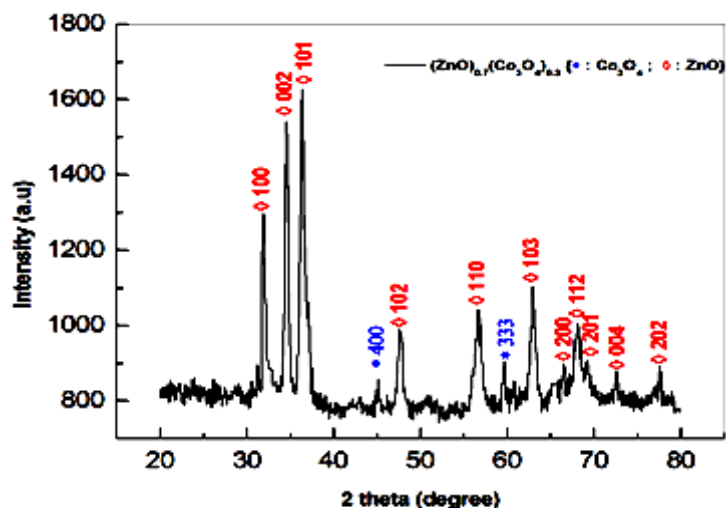


Figure IV.5 Diagramme de diffraction des rayons X de couches mince de composite ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}

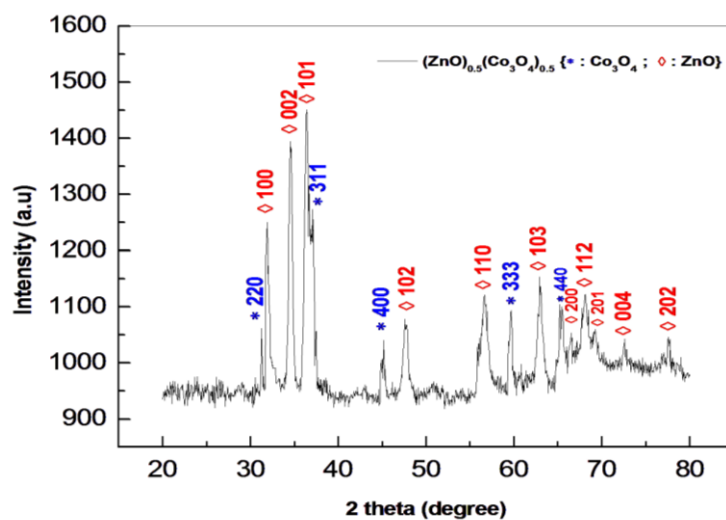


Figure IV.6 Diagramme de diffraction des rayons X de couches mince de composite ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)}

Le diagramme de l'échantillon ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} (figure IV.5) montre que sa nanostructure est composée de deux phases: la phase majeure (*principale*) montrant une forte présence des grains de ZnO, dont le pics principaux se situent aux angles $2\theta = 34,44^\circ$ et $36,4^\circ$ qui correspondent, respectivement, aux réflexions (101) et (002) et d'une autre phase qui est mineure (*supplémentaire*) caractérisée par des pics moins

intenses par rapport a ceux de ZnO apparaissant à des angles $2\theta = 44.80^\circ$ et 59.51° qui correspondent, respectivement, aux plans de réfection (400) et (333). Cela indique une faible présence des grains de Co₃O₄. Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} (figure IV.6) montre, en outre, des pics caractéristiques des deux phases correspondant aux échantillons ZnO et Co₃O₄, mais cette fois ci, elles sont majeures. L'apparition comme phase principale concernant l'échantillon Co₃O₄ a été justifiée par l'apparition de nouveaux pics de forte intensité à des angles $2\theta = 31.35^\circ$, 36.78° et 65.29° qui concordent aux plans (220), (311) et (440), respectivement. Le dernier diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} (figure IV.7) révèle plus l'apparition des pics caractéristiques de Co₃O₄ qui ont une forte intensité. En revanche, ce diagramme n'a pas de pics caractéristiques de ZnO comme on a examiné antérieurement dans les échantillons ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} et ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)}.

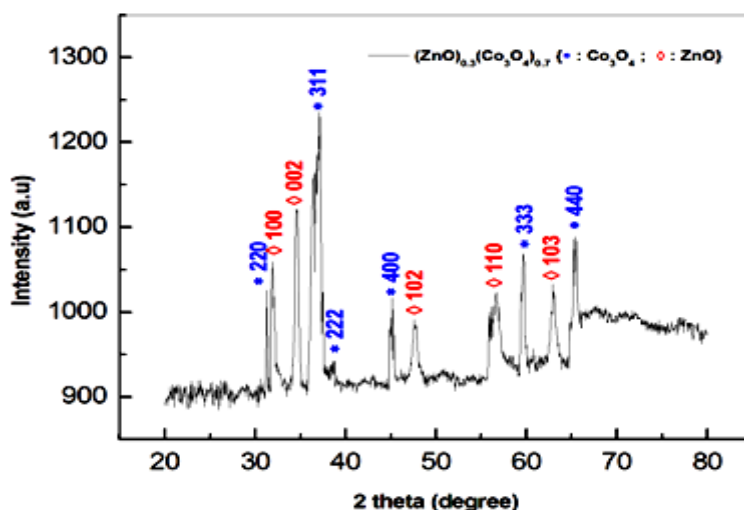


Figure IV.7 Diagramme de diffraction des rayons X de couches mince de composite ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}

La coexistence des deux phases ZnO et Co₃O₄ dans des proportions définies auparavant confirme la formation de matériau composite ZnO/Co₃O₄ entre le ZnO de type n et le Co₃O₄ de type p [27-30]. Aussi, la diminution progressive de l'apparition des pics de matériau ZnO en relation avec l'augmentation de la concentration molaire (x) de matériau Co₃O₄ suggère que l'ion de Co²⁺ remplace l'ion de Zn²⁺ dans le réseau cristallin par l'effet de substitution [31,32]. Cela en raison de la faible différence entre le rayon ionique de Zn²⁺ (0,60 nm) et celui de Co²⁺ (0,58 nm) [33] qui influe également sur la diminution des paramètres de maille [34-36]. Par conséquent, lorsque la


composition de Co₃O₄ dans la solution de composite ZnO/Co₃O₄ dépasse 50%, les ions Co⁺² commencent à pénétrer dans le réseau cristallin de ce composite de manière matérielle et interstitielle, ce qui conduit à la formation d'une phase hexagonale vers une phase spinelle cubique [29].

Tableau IV.5 Distances inter réticulaires (d_{hkl}) de composite ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} déterminées a la base des fiches ASTM N°: 36-1451 et 78-1104.

Indices de Miller (hkl)	100	002	101	400	102	110	333	103	200	112	201	004	202
(d_{hkl}) ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} obtenu	2.829	2.601	2.466	2.105	2.052	1.630	1.529	1.479	1.410	1.365	1.329	1.301	1.241

Tableau IV.6 Distances inter réticulaires (d_{hkl}) de composite ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} déterminées a la base des fiches ASTM N°: 36-1451 et 78-1104.

Indices de Miller (hkl)	220	100	002	101	311	400	102	110	333	103	440
(d_{hkl}) ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)} obtenu	2.830	2.829	2.601	2.466	2.431	2.105	2.052	1.630	1.529	1.479	1.415



200	112	201	004	202
1.410	1.365	1.329	1.301	1.241

Tableau IV.7 Distances inter réticulaires (d_{hkl}) de composite ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} déterminées a la base des fiches ASTM N°: 36-1451 et 78-1104.

Indices de Miller (hkl)	220	100	002	311	222	400	102	110	333	103	440
(d_{hkl}) ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)} obtenu	2.830	2.829	2.601	2.431	2.116	2.105	2.052	1.630	1.529	1.479	1.415

IV.8.3.a Détermination des paramètres de maille et taille des cristallites des matériaux composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}

Pour mieux vérifier l'évolution de la qualité cristalline des couches minces des composites cités en titre avec la concentration molaire (x), nous avons déterminé leurs paramètres de maille et tailles de cristallite. Habituellement, ces paramètres ont été déterminés à partir des spectres DRX. Pour la détermination des paramètres de maille, on a fondé notre calcul sur les pics les plus intenses de chaque diffractogramme. Pour les composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} et ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)}, leurs pics intenses sont selon les directions ((101) ~ $2\theta = 34.44^\circ$) et ((002) ~ $2\theta = 36.4^\circ$). A l'égard des tableaux

(IV.5) et (IV.6), on a défini que la maille de ces composites est hexagonale [1]. De ce fait, on a calculé leurs paramètres de maille (a , b et c / $a=b$) à partir de l'équation (IV.2). Spécifiquement dans le composite ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}, la croissance supérieure du pic ((311)~ $2\theta = 36.75^\circ$) correspondant à la phase Co₃O₄ par rapport aux pics liés à la phase du ZnO nous montre que la maille de ce composite est spinelle cubique. Donc, on a calculé leurs paramètres de maille (a , b et c / $a = b = c$) à partir de l'équation (IV.3). Pour l'estimation de leurs tailles des cristallites, nous avons appliqué la relation de Debye-Scherrer (équation IV.4) du même procédé mentionné antérieurement comme le montre le tableau (IV.8).

Tableau IV.8 Paramètres de maille et taille des cristallites des composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}

ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}.

Matériaux composites	ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)}	ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)}	ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)}
Paramètres des mailles	$a= 3.182 \text{ \AA}$, $c=5.196 \text{ \AA}$	$a= 3.180 \text{ \AA}$, $c=5.185 \text{ \AA}$	$a= 8.10 \text{ \AA}$
Taille des cristallites	$D = 28 \text{ nm}$	$D = 30 \text{ nm}$	$D = 35 \text{ nm}$

Cette façon de calcul a été utilisée par d'autres travaux [37, 38]. Les figures (IV.8 a et b) montre clairement qu'il existe une variation dans les paramètres de mailles et taille des grains en fonction de la (a) ntration (x) qui est probablement ca (b) par la manifestation des contraintes pendant la croissance des couches minces ou bien l'action de l'interaction électrostatique entre les particules de soluté [38-40].

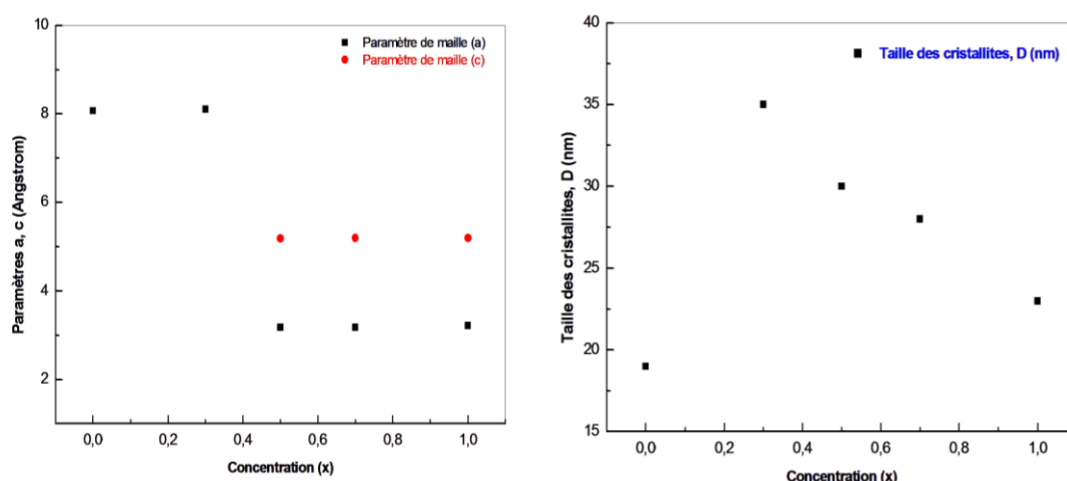


Figure IV.8 L'évolution des: (a) paramètres de maille (a , b et c), (b) tailles des cristallites (D) de composite ZnO_(x)/Co₃O_{4(1-x)} en fonction de la concentration (x)

Par comparaison, A. Esmail Zadeh Kandjani et al ^[41] ont synthétisé des composites ZnO/Co₃O₄ par la méthode de sol-gel. L'étude montre que ce composite présente deux phases différentes ZnO et Co₃O₄ et une taille des grains de l'ordre de 50 nm. Ainsi, Dequan Zhu et al ^[35] ont étudié les propriétés structurales de ZnO/Co₃O₄ préparé par la procédure d'électrodéposition. Cette étude montre que ce film présente deux phases différentes ZnO et Co₃O₄ Cependant, sa taille de grain est de l'ordre de 17 nm. Yanqiong Yang et al ^[42] ont développé le rendement de détection de l'acétone dans la lumière visible par l'utilisation des couches minces composites ZnO/Co₃O₄. Ainsi, ils indiquent que la valeur de taille des grains de ces derniers est aux alentours de 30 nm. Cette différence des valeurs de taille des grains est due probablement au processus et facteurs expérimentaux de l'élaboration ^[1,5]. D'autres auteurs ont expliqué la variation de la taille des grains par l'amélioration de la cristallinité des films au cours de l'augmentation de l'épaisseur ^[43] ou bien par l'augmentation des centres de nucléations quand la concentration molaire de Co₃O₄ augmente ^[1].

IV.8.3.b Détermination de la surface spécifique, la densité de dislocation et la déformation des matériaux composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}

Les figures (IV.9 a, b et c) montre l'allure de l'évolution de la surface spécifique, la densité de dislocation et la déformation des matériaux composites ZnO_(x)/Co₃O_{4(1-x)} qui ont été calculées à partir des équations mentionnées précédemment (tableau IV.9). Comparativement avec les figures (IV.8 a et b), on remarque que la surface spécifique, la dislocation et la déformation ont une variation inverse à celle des paramètres de maille et taille des cristallites. F.Ynineb et al ^[44] ont expliqué cet inversement par la présence des joints de grains qui sont de zones de discontinuité et renferment de 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. Relatif à la surface spécifique, c'est presque la même valeur comparée à celle obtenue par la déposition chimique en phase vapeur ^[41] et d'autre part, elle est plus haut comparée à autre valeur synthétisée par la technique de sol-gel ^[45].

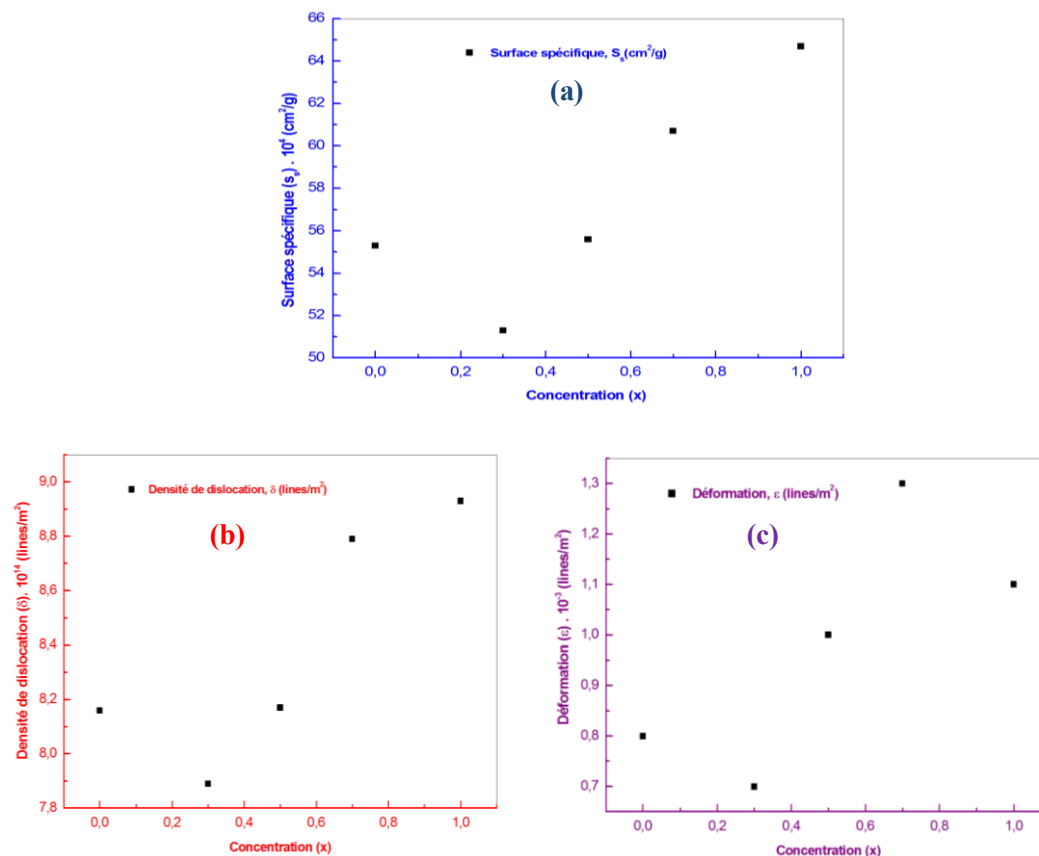


Figure IV.9 l'évolution de: (a) surface spécifique (S_s), (b) densité de dislocation (δ) et (c) déformation (ϵ) de composite ZnO_(x)/Co₃O_{4(1-x)} en fonction de la concentration (x).

Tableau IV.9 La surface spécifique, la densité de dislocation et la déformation des matériaux composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}.

Matériaux composites	ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)}	ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)}	ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)}
Surface spécifique (cm ² /g)	$S_s = 60.7 \times 10^4$	$S_s = 55.6 \times 10^4$	$S_s = 51.3 \times 10^4$
Densité de dislocation (lines/m ²)	$\delta = 8.79 \times 10^{14}$	$\delta = 8.17 \times 10^{14}$	$\delta = 7.89 \times 10^{14}$
Déformation (lines/m ²)	$\epsilon = 1.3 \times 10^{-3}$	$\epsilon = 10^{-3}$	$\epsilon = 0.7 \times 10^{-3}$

IV.9 Conclusion

A travers l'étude structurale vue dans ce chapitre, il nous a été possible d'identifier toutes les couches fabriquées. Selon les spectres de diffraction de bonne qualité précédemment exposés, nous sommes en mesure d'élaborer des couches parfaitement polycristallines par la technique de spray pyrolysis. L'analyse RX nous a permis en outre de déterminer les paramètres de maille, taille des cristallites, surface spécifique,

densité de dislocation et la déformation de matériaux objet de nos investigations. Ces mêmes couches, vont faire l'objet d'une caractérisation optique largement exposée dans le chapitre V suivant.

Bibliographie

- [1] Adel Taabouche, Abderrahmane Bouabellou, Fouad Kermiche, Faouzi Hanini, Yacine Bouachiba, Azzedine Grid, Tahar Kerdja, *J. Materials Science in Semiconductor Processing*, 28 (2014) 54.
- [2] Allag Abdlekrim, optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray, *thèse de doctorat*, université de Biskra, (2018).
- [3] 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).
- [4] Said Benramache, élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, *thèse de doctorat*, université de Biskra, (2012).
- [5] Nabila Kouidri, Saâd Rahmane, Abdelkrim Allag, *J. Materials Science: Materials in Electronics*, (2018).
- [6] Menouer Kahina Lagha, étude et réalisation d'une cellule solaire multicouche du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, *thèse de doctorat*, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2011).
- [7] J. Pal and P. Chauhan, *Mater. Charact.*, 61 (2010) 575.
- [8] D. Akcan, A. Gungor, L. Arda, *J. Mol. Struct.*, 1161 (2018) 299-305.
- [9] M. Bedir, M. Oztas, O.F. Bakkaoglu, R. Ormanel, *Eur. Phys. J.B*, 5 (2005) 465-471.
- [10] F. Tronel, L. Guerlou. Demourgues, M. Ménétrier, L. Croguennec, L. Goubault, P. Bernard and C. Delmas, *Chem. Mater*, 18 (2006) 5840-5851.
- [11] M. Douin, L. Guerlou. Demourgues, M. Ménétrier, E. Bekaert, L. Goubault, P. Bernard and C. Delmas, *Chem. Mater*, 20 (2008) 6880-6888.
- [12] F. Tronel, de nouveaux additifs conducteurs à base de cobalt pour l'électrode positive des accumulateurs Ni-MH, *thèse de doctorat*, université Bordeaux 1, France, (2003).
- [13] S. Al Khawaja, B. Abdallah, S. Abou Shaker and M. Kakhia, *Composite Interfaces*, 3 (2015) 221-231.
- [14] Saâd Rahmane, Mohamed Salah Aïda, Abdelouahad Chala, Hachemi Ben Temam, Abdou Djouadi, *Plasma Process. Polym.*, 4 (2007) S356-S358.
- [15] Davide Barreca, Angelo P. Ferrucci, Alberto Gasparotto, Chiara Maccato, Cinzia Maragno and Eugenio Tondello, *Chemical. Vapor. Deposition*, 13 (2007) 618-625.

- [16] Saâd Rahmane, Mohamed Salah Aida, Mohamed Abdou Djouadi, Nicolas Barreau, *Superlattices and Microstructures*, 79 (2015) 148-155.
- [17] 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, *J. Optoelectronics And Advanced Materials*, 15 (2013) 239-243.
- [18] Bhavana N. Joshi, Hyun Yoon, Ho Young Kim, Joon Ho Oh, Tae Yeon Seong, Scott C. James and Sam S. Yoon, *J. Electrochemical Society*, 159 (2012) H716-H721.
- [19] S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, W.J. Fan, H.S. Kwok, X.H. Zhang, *J. Appl. Phys*, 98 (2005) 013505.
- [20] Shou. Yi Kuo, Wei. Chun Chen, Fang. I Lai, Chin. Pao Cheng, Hao. Chung Kuo, Shing. Chung Wang, Wen. Feng Hsieh, *J. Crystal Growth*, 287 (2006) 78-84.
- [21] N. Bahlawane, E. F. Rivera, K. Kohseinghaus, A. Brechling, U. Kleineberg, *Appl. Catal. B: Environ*, 53 (2004) 245-255.
- [22] Vikas Patil, Pradeep Joshi, Manik Chougule, Shashwati Sen, *Soft Nanoscience Letters*, 2 (2012) 1-7.
- [23] K.G. Chandrappa, T.V. Venkatesha, *J. Alloys and Compounds*, 542 (2012) 68-77.
- [24] Faical Kharchouche, modélisation et élaboration des varistances à coefficient de température positif, *thèse de doctorat*, université Ferhat Abbas, Sétif, (2014).
- [25] M.A. Benali, H. Tabet. Derraz, I. Ameri b, K.M.A. Boureguig, A. Neffah, R. Miloua, I.E. Yahiaoui, M. Ameri, Y. Al Douri, *Materials Chemistry and Physics*, 240 (2020) 122254.
- [26] J. Pal and P. Chauhan, *Mater. Charact*, 61 (2010) 575.
- [27] Ariadne Cristina Catto, Luis Fernando da Silva, Maria Ines Basso Bernardi, Sandrine Bernardini, Khalifa Aguir, Elson Longo, Valmor Roberto Mastelaro, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2016).
- [28] Yasemin Caglar, *J. Alloys and Compounds*, 560 (2013) 181-188.
- [29] Nan Han, Guofeng Pan, Jie Zheng, Ru Wang, Yudong Wang, *Materials Research*, 22 (2019) e20180689.
- [30] Gasmi Mohamed Reda, Huiqing Fan, Hailin Tian, *Thin Solid Films*, 10 (2017) 1016.
- [31] Toshihiko Osak, *J. Mater. Sci*, 10 (2017) s10853.

- [32] A. El Manouni, R. Casasus, M. Mollar, B. Mari, *Afrique Science*, 05 (2009) 48-64.
- [33] 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.
- [34] Tarek Chtouki, A. Louardi, B. Elidrissi, H. Erguig, *J. Materials Science and Engineering A*, 3 (2013) 743-750.
- [35] Dequan Zhu, Fangcai Zheng, Shihao Xu, Yuanguang Zhang, Qianwang Chen, *Dalton Trans*, 11 (2015) 1039.
- [36] Peng C, Guo J, Yang W, Shi C, Liu M, Zheng M, *J. Alloys and Compounds*, 654 (2016) 371-378.
- [37] M. Thuy, X. Ho, T. Nguyen, V.Nguyen, *Vietnam Academy of Science and Technology*, 5 (2014) 650.
- [38] H. Zare Asle, M.Rozati, *J. electronic materials*, 17 (2018) 2080.
- [39] Hadia Kadhim, J.Al-Ogili, *J. Eng and Tech*, 29 (2011) 8.
- [40] Hao. Long Chen, Yang. Ming Lu, Weng. Sing Hwang, *Thin Solid Films*, 514 (2006) 361-365.
- [41] A.Smaielzadeh Kandjani, S.E. Hashemi Amiri, M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhad, *J. Optoelectronics and Advanced Materials*, 12(10) (2010) 2057-2062.
- [42] Yanqiong Yang, Xiaodong Wang, Guiyun Yi, Huimin Li, Chuang Shi, Guang Sun, Zhanying Zhang, *Nanomaterials*, 9 (2019) 1599.
- [43] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4579-4584.
- [44] F.Ynineb, A.Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 2021-2027.
- [45] Yuanjun Liu, Guoxing Zhu, Junzhi Chen, Huan Xu, Xiaoping Shen, Aihua Yuan, *Applied Surface Science*, 265 (2013) 379-384.

A decorative graphic consisting of several thick, dark red, jagged lines radiating outwards from a central point, resembling a stylized starburst or a jagged circle. The lines vary in length and thickness, creating a dynamic, energetic feel.

Chapitre V

V.1 Introduction

En physique de semi-conducteur et particulièrement les couches minces, les propriétés optiques expliquant les interactions onde électromagnétique-matière sont exploitées depuis longtemps et étaient considérées comme une science achevée et riches en avenacées. Elles permettent de caractériser un grand nombre de paramètre très importants tellesque la transmittance, l'absorbance, la réflectance, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'indice de réfraction et autres paramètres de transition optique mise en jeux dans le processus d'interaction sans oublier leur relation avec les propriétés électroniques qui sont associés aux interaction électron-matière suivant les effets intrinsèques et extrinsèque ^[1]. Les conséquences intrinsèques qui ont lieu entre les électrons se trouvant dans la bande de conduction et les trous de la bande de valence, y compris les effets d'excitons dus à l'interaction de coulomb. En revanche, Les conséquences extrinsèques sont liées aux dopants ou aux défauts qui créent habituellement des états électroniques discrets dans la bande interdite et influencent les processus des paramètres optiques comme l'absorbance et la réflectance. Cela est étudié par une série des techniques expérimentales, telles que la photoluminescence et la spectroscopie optique ^[2]. Par comparaison, les procédés optiques présentent l'avantage par rapport aux procédés électriques d'être non destructives et n'exigent pas des réalisations délicates comme contacts ohmiques. On peut distinguer deux types de procédés optiques:

- Les premières qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.
- les deuxièmes analysent les propriétés optiques du matériau telles que les mesures de transmittance et mesures éllipsométriques.

Ces mesures permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique ^[3]. Dans le présent chapitre, nos différents matériaux obtenus en couches minces vont subir à l'épreuve de la spectrométrie optique. C'est-à-dire leurs réponses à l'interaction d'un champ des ondes électromagnétiques incidentes. Ces ondes qui sont omniprésentes dans notre quotidien et regroupent un large domaine d'applications sont présentées dans la figure (V.1). Dans notre étude, nous avons tracés nos courbes sur la gamme spectrale d'UV-visible dont les longueurs d'onde sont comprises entre 300 nm et 850 nm. Bien que nous nous sommes précisé

l'interprétation notamment sur la plage du visible qui est comprise entre 380 et 785 nm. Notre objectif affirmé est de pouvoir remonter, dans la mesure du possible, à l'ensemble des constantes optiques relatives à chaque matériau (ZnO, Co₃O₄, ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}) puis de faire la comparaison entre les données expérimentales obtenues et celles estimées par le modèle théorique choisi (*model de Bruggeman*), c'est-à-dire on a utilisé cette méthode pour prédire l'évolution des paramètres optiques qui découleraient du mélange des deux matériaux purs obtenus. L'exploitation des résultats expérimentaux nécessite, de toute évidence, un départ théorique analogue afin de pouvoir en tirer mieux et aboutir à de bonne interprétation. Dans ce qui suit et dans le but de clarté de notre étude, nous jugeons utile de rappeler les importantes indications destinées à la technique de mesure utilisée qui est la spectrophotométrie UV-visible.

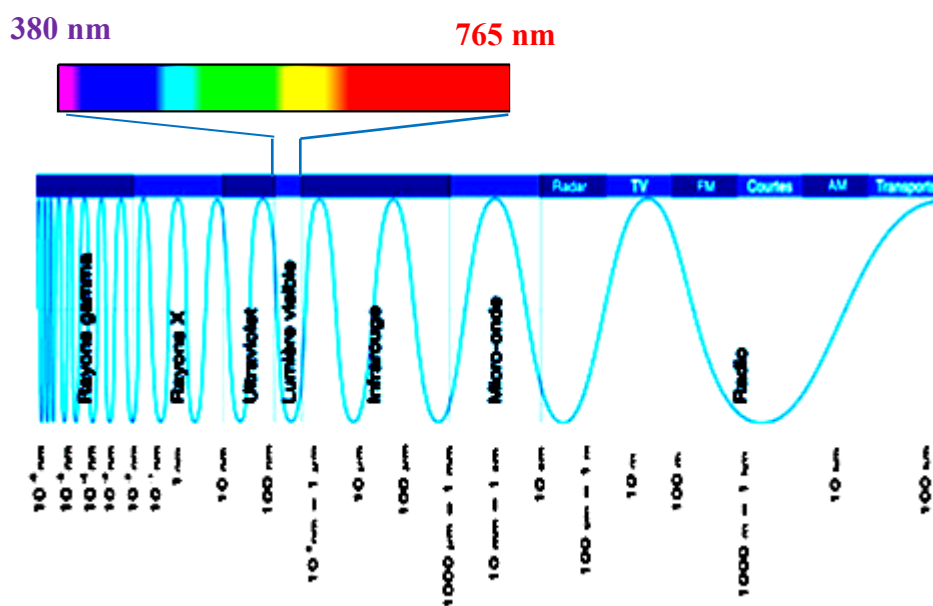


Figure V.1 Spectre électromagnétique [source : <http://www.astro-canada.ca/fr/a3400.html>].

V.2 Caractérisation optique

V.2.1 Appareillage utilisé (*la spectroscopie UV-visible*)

La spectroscopie UV-visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité de l'électron (*atomique ou moléculaire*) à partir de l'excitation par onde

électromagnétique. La figure (V.2) montre son principe de fonctionnement qui consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-visible. Le monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'onde et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. L'amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission. A partir des spectres UV-visible faisant par cet appareillage, il est possible de déterminer les différents indices optiques (*la valeur de transmittance, la largeur de la bande interdite,...*) [1]. Nos courbes expérimentales de la transmittance, l'absorbance sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, spécifiquement l'UV-1650 PC-SHIMADZU à double faisceau qui a été piloté par un micro-ordinateur doté par le logiciel UVPC.

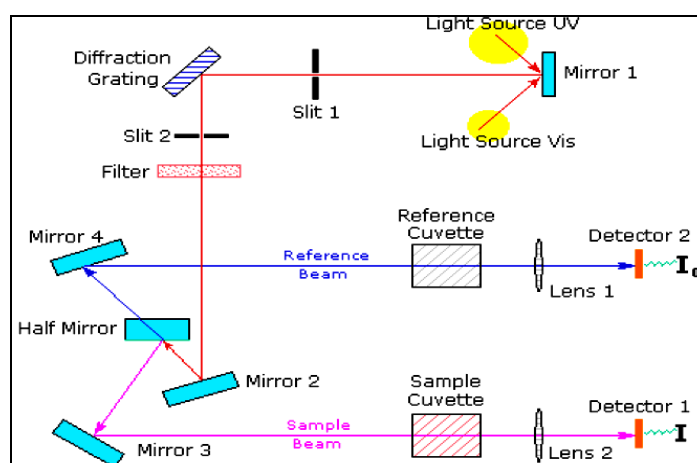


Figure V.2 Schéma de principe d'une spectrophotométrie UV-visible à double faisceau [1].

V.2.2 Caractérisation optique des matériaux purs: ZnO et Co₃O₄

V.2.2.a La transmittance (T), l'absorbance (A) et réflectance (R) optique des matériaux purs: ZnO et Co₃O₄

Pour un rappel, la mesure des propriétés optiques telles que: la transmittance et l'absorbance des couches minces ZnO et Co₃O₄ ont été réalisées par l'utilisation de spectrophotomètre UV-visible (*Shimadzu type UV-1650 PC*). La réflectance de ces dernières a été calculée par l'équation suivante: $R = 1 - T - A$ [4]. A partir de ces

grandeurs, on peut déterminer des autres grandeurs optiques comme le coefficient d'absorption, le gap optique, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction comme on les verra par la suite. Les courbes qui représentent la variation de la transmittance, l'absorbance et la réflectance en (%) en fonction de la longueur d'onde (λ) dans la gamme allant de 300 nm au 850 nm relatives aux ZnO et Co₃O₄ sont enregistrées dans les figures (V.3a), (V.3b) et (V.3c).

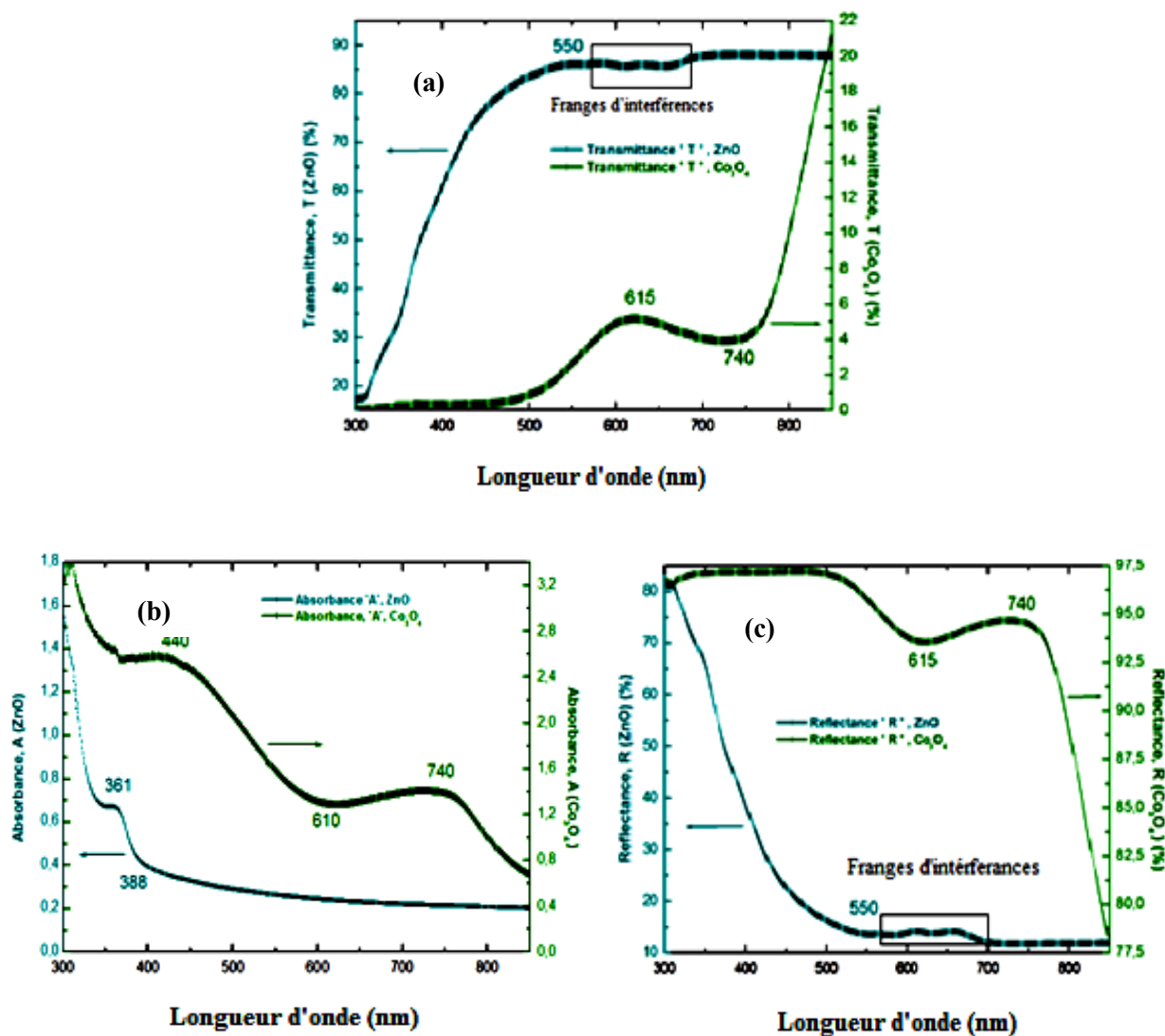


Figure V.3 Variation de: (a) la transmittance, (b) l'absorbance, (c) la réflectance en fonction de la longueur d'onde (λ) couches minces ZnO et Co₃O₄.

L'observation générale de ces figures qui sont mentionnées ci-dessus montre que les allures ne sont pas identiques totalement, indiquant que chacun de ces matériaux a des caractéristiques optiques complètement différentes par rapport à l'autre. Commenant par la ZnO, l'allure de sa transmission est composée de deux régions. La première

région qui est caractérisée par une faible transmittance, une forte absorbance et une forte réflectance. La forte absorbance est due à la transition électronique inter-bande (l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction) ^[5,6]. La deuxième région est caractérisée par une grande transmittance de l'ordre de 85 % dans le visible et exactement à partir de la longueur d'onde de 550 nm ou elle a commencé de stabiliser. Cette observation nous servira de déterminer le seuil de la transmittance optique. Cette dernière est caractérisée par une faible réflectance et faible absorbance. Cette spécification optique de ZnO qui a été, aussi, rapportée par plusieurs auteurs ^[7-11] confère à ce dernier le caractère de transparence dans le visible. Relatif à la zone qui présente une série de franges d'interférences citée dans les figures de transmittance et réflectance est dues à la réflexion multiple dans la couche de ZnO ^[8]. D'après la référence ^[12], Cette zone permet de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction. Le front d'absorption qui a été observé sur la figure (V.4b), environ à 361 nm nous permet de mettre en évidence une transition directe au ZnO ou une attention particulière lui sera réservée. Toujours à la suite de l'interprétation de ces figures et à propos de matériau Co₃O₄, les spectres montrent que ce matériau a une faible transmittance optique qui atteint à peu près 11% dans le visible. Prenant le sens inverse (*de visible vers UV*), la valeur de transmittance de Co₃O₄ diminue jusqu'à l'environ de 4% à 740 nm puis elle augmente pour atteindre presque 6% à 610 nm et encore une fois elle diminue jusqu'au zéro (0%) à des valeurs de longueur d'onde plus basses (*de 500 nm au 300 nm*). Le Co₃O₄ est caractérisé par une réflectance et absorbance importantes dans le visible, ce qui est évident grâce à la couleur noire de la couche de Co₃O₄. Comparativement, le pourcentage de la transmittance obtenue est approximativement en accord avec les travaux des auteurs: R. Drasoven et S. Condurache-Bota ^[13] tandis qu'il est inférieur par rapport à celui obtenu par l'auteur T. Hurma ^[14]. En outre, on peut observer sur la figure (V.4b) qu'il ya deux fronts d'absorption fondamentaux dans la région visible (*le premier est alentour de 440 nm et deuxième est alentour de 740 nm*) correspondent à deux bandes d'absorption. Cela peut être expliqué par les transitions de bande interdite directes dans le Co₃O₄ ou bien par la possibilité de dégénérescence de la bande de valence de ce matériau ^[15]. Concernant le premier front, il est attribué aux orbitales interatomiques de transfert de charge (*anion-cation*), des orbitales O²⁻ (2p⁶) aux orbitales Co³⁺ (3d⁶) et aussi aux orbitales Co²⁺ (3d⁷) ^[16,17]. En revanche, le second est

attribué par le transfert de la charge interatomique (*cation-cation*) entre les orbitales d (t_{2g}) de cation Co³⁺ dans l'emplacement octaédrique et des orbitales d (t_2) de cation Co²⁺ dedans l'emplacement tétraédrique [18,19].

V.2.2.b Le coefficient d'absorption (α) et gap optique $[(\alpha h\nu)^2]$ des matériaux purs: ZnO et Co₃O₄

Le gap optique se déduit de la courbe de coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ qui se calcule à partir des deux paramètres déterminés précédemment (T et R) selon l'équation suivante [20]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad (V.1)$$

Où d , T et R représentent, respectivement, l'épaisseur, la transmittance et la réflectance de l'échantillon.

Concernant l'épaisseur de ces matériaux, sa détermination a été faite par l'utilisation d'un profilomètre de type DekTak 150 Stylus. De ce fait, l'épaisseur de ZnO et Co₃O₄ sont 600 nm et 700 nm, respectivement.

Annotation: Pour pouvoir mesurer l'épaisseur de ces couches déposées, on a masqué une partie du substrat pendant le dépôt pour créer une différence de marche entre le substrat et la couche à mesurer. La différence de marche ainsi réalisée correspond à l'épaisseur d'une couche. Pour la mesurer, on a utilisé une technique qui consiste à effectuer le balayage entre deux points fixés de l'échantillon par un palpeur à pointe diamant. L'enregistrement des variations de l'hauteur de la pointe permet d'obtenir le profil de l'échantillon dans le plan vertical considéré. Ainsi, lorsque la marche est créée sur un substrat revêtu d'une couche mince, c'est-à-dire lorsqu'il existe sur celui-ci une transition abrupte entre une zone de substrat nue et une zone recouverte du film, L'enregistrement du profil de la marche permet alors d'évaluer l'épaisseur de la couche.

Relatif à la figure (V.4a) qui nous montre l'allure du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des matériaux ZnO et Co₃O₄. A partir de cette dernière, on a observé une seule zone désignée la zone (1) qui correspond à l'allure de ZnO et deux zones désignées la zone (1) et zone (2) qui conviennent à l'allure de Co₃O₄ dans les

quelles notre particulière attention leur sera réservée. Deuxièmement, la figure (V.4b) nous montre clairement la courbe de gap optique de ces matériaux purs, elle est en fonction de l'énergie qui a été tracée à partir de l'équation (V.2) [21].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (V.2)$$

Où α , $h\nu$, A et E_g représentent, respectivement, le coefficient d'absorption, l'énergie du photon, la constante et le gap optique en (eV).

Dans cette étude, les zones d'intérêts citées auparavant nous permettent de mettre en évidence une transition directe que nous recherchons. De cette sorte, nous pouvons dire que ces deux matériaux purs sont des semi-conducteurs qui sont caractérisés par un gap direct. L'obtention de la valeur du gap optique (E_g) nécessite le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) et la prolongation de sa partie linéaire jusqu'à l'axe des abscisses, c'est-à-dire jusqu'à ce que $(\alpha h\nu)^2 = 0$ comme il est illustré dans la figure (V.4b). D'après cette application, la valeur de gap trouvée pour ZnO pur est 3.46 eV. Cette quantité importante d'énergie prouve que les excitons de ZnO sont Visibles dans tous les spectres des facteurs optiques.

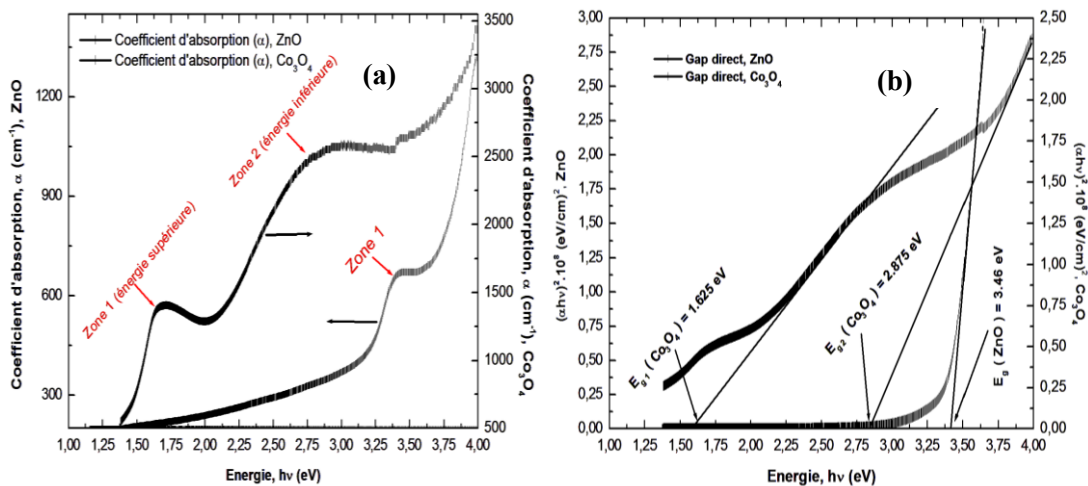


Figure V.4 Variation de: (a) le coefficient d'absorption, (b) le gap optique en fonction de l'énergie ($h\nu$) des couches minces ZnO et Co₃O₄.

A travers nos résultats et les différentes documentations que nous possédons, citons à titre d'exemple, l'étude de H. Morkoç et al [22], M. Sahal et al [23] et B.J Lokhande et al [24], on peut confirmer que le gap de ZnO est direct, mais au sujet de sa valeur, la notre est élevée par rapport a celles obtenues dans les références [22-24]. Cette augmentation de la valeur est causée par l'effet de confinement quantique relatif à la

taille des nanoparticules [25-28]. Cependant, pour la couche mince de Co₃O₄, deux portions de droite ont été observées indiquant l'existence de deux valeurs de bande interdite directes [20]. Également, des auteurs ont rapporté aux mêmes résultats [20, 29-31]. Les deux bandes interdites qu'on avait obtenues sont comme suit: 1,625 eV destiné pour les basses énergies et 2,875 eV correspondent aux hautes énergies. L'énergie de 1.625 eV est affectée à la transition de transfert de charge entre les états (*p*) de (*O*²⁻) et les états (*d*) de (*Co*³⁺). Tandis que, la valeur de 2.875 eV est affectée à la transition de transfert de charge entre les états (*p*) de (*O*²⁻) et les états (*d*) de (*Co*²⁺) [32-35]. Comme comparaison, notre résultat est presque en accord avec la littérature [36] et en contrepartie par rapport aux résultats donnés dans le tableau (V.1). A partir de ce tableau, on a observé des valeurs de gap qui sont supérieures par rapport a nos valeurs obtenues, cette différence est due au phénomène de diffusion optique relatif à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces et la densité des atomes dans le matériau [37]. Concernant, les valeurs qui sont inférieure par rapport à notre résultat se proviennent à la dégénérescence de la bande de valence sous l'effet de phénomène de confinement quantique [38] ou bien l'influence du mode d'élaboration sur les différentes propriétés du matériau [39-42].

Tableau V.1 Comparaison de gap optique de la couche déposée Co₃O₄ avec ceux rencontrés dans la littérature.

Gap optique obtenu	Gap optique obtenu par différents auteurs			
	J. Pal et P. Chauhan [20]	P.S Patil et al [29]	N. Bahlawane et al [30]	S. Farhadi et al [31]
E _g = (1.625- 2.875eV)	E _g = (1.57- 2.28eV)	E _g = (1.55-2.15eV)	E _g = (1.55 - 2.15eV)	E _g = (1.55- 2.15eV)

V.2.2.c Le coefficient d'extinction (*k*), l'indice de réfraction (*n*), la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique (ϵ_r et ϵ_i) des matériaux purs: ZnO et Co₃O₄

En mettant en œuvre les relations (V.3) et (V.4), le coefficient d'extinction (*k*) et l'indice de réfraction (*n*) se laissent de déterminer sans aucune difficulté [43,44].

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (V.3)$$

$$n = \frac{1+R}{1-R} \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (\text{V.4})$$

Les figures (V.5a) et (V.5b) montrent la variation des paramètres (k) et (n) des matériaux ZnO et Co₃O₄ en fonction de la longueur d'onde, respectivement. On constate que du point de vue allure, le premier paramètre (k) présente une similitude avec la variation du coefficient d'absorption (α). En effet, sur les courbes représentées par les figures citées ci-dessous (V.4a) et (V.5a), nous remarquons qu'à l'existence des pics d'absorption, il y a un considérable changement de coefficient d'extinction (k) et cela pour les deux matériaux. On remarque aussi à partir de la figure (V.5b) que l'indice de réfraction de ZnO au voisin de la valeur de gap obtenu (vers 372 nm \approx 3.33 eV) vaut à peu près 1,58. Cependant, pour la longueur d'onde de 562 nm (vers 2.20 eV), sa valeur est à près de 1.71. Ceci confirme, pour la deuxième fois que ce matériau est transparent dans la lumière visible et en revanche, il est absorbant dans l'UV. Ces propriétés optiques obtenues sont en régularité avec la référence [45,46]. Concernant la courbe de l'indice de réfraction de Co₃O₄ qui est spécifique par rapport au ZnO, on peut identifier trois sommets dans l'UV-Visible. Il s'agit de 2.75, 3 et 0.75 qui correspondent respectivement aux longueurs d'ondes 365 nm (\approx 3.38 eV), 470 nm (\approx 2.62 eV) et 740 nm (\approx 1.65 eV). Ce résultat confirme une fois de plus que le Co₃O₄ est un bon absorbant dans la lumière Visible. Similairement, d'autres auteurs comme A. Abdelkrim et al [47] et Kenza Kamli et al [48] ont trouvé que l'indice de réfraction de Co₃O₄ est supérieure ou égale à 3 dans le Visible. À propos de la partie réelle (ϵ_r) et imaginaire (ϵ_i) de la fonction diélectrique de nos matériaux, que la relation entre (n) et (k) nous permettra de les calculer sans aucune complication, en l'occurrence les équations (V.5) et (V.6) ainsi que, de leurs tracés.

$$\epsilon_r = \epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{V.5})$$

$$\epsilon_i = \epsilon_2 = 2nk \quad (\text{V.6})$$

Sur les spectres des figures indiquées ci-dessous, nous avons présenté la variation de la partie réelle (V.6a) et imaginaire (V.6b) de la fonction diélectrique des composés ZnO et Co₃O₄ en fonction de la longueur d'onde. Tout d'abord, On constate là que les paramètres (ϵ_r) et (ϵ_i) présentent une ressemblance avec les paramètres (n) et (k), respectivement. En même temps, on a observé que la valeur de la partie réelle de la

fonction diélectrique du ZnO et du Co₃O₄ est aux alentours de 3 et de 6.5, respectivement, dans la partie visible.

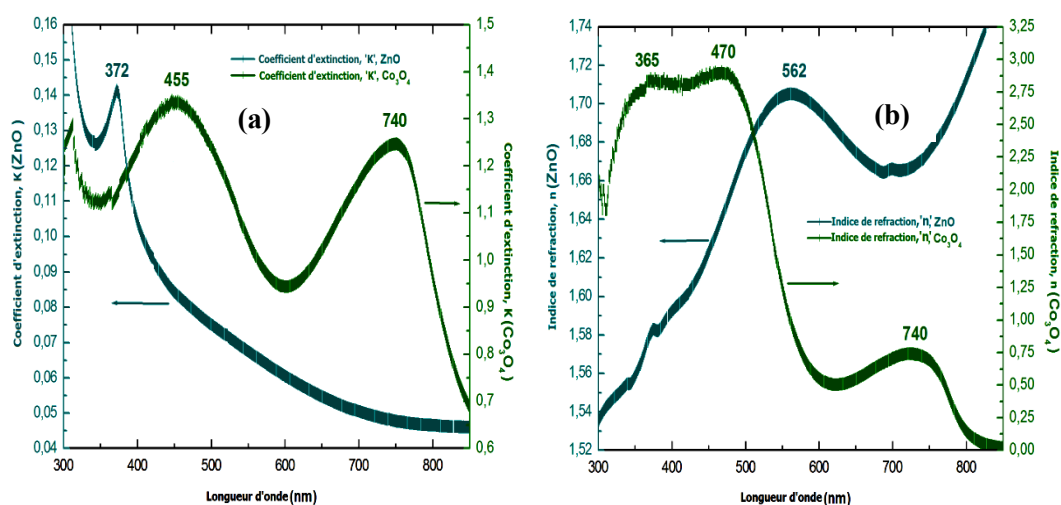


Figure V.5 Variation de: (a) le coefficient d'extinction, (b) l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (λ) des couches minces ZnO et Co₃O₄.

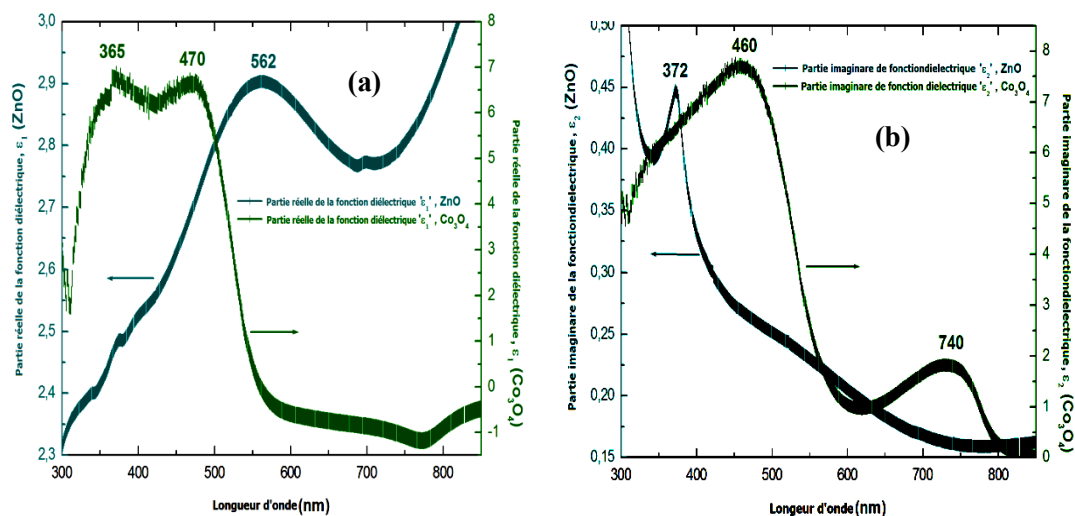


Figure V.6 Variation de: (a) la partie réelle, (b) la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde (λ) des couches minces ZnO et Co₃O₄.

Par comparaison des spectres (ϵ_r) et (n) du Co₃O₄, une disparition complète de troisième épaulement apercevant dans 740 nm a été observée au niveau de spectre (ϵ_r). Toujours pour ce matériau et au sujet de comparaison des spectres (ϵ_i) et (k), un faible changement de l'allure de spectre (ϵ_i) (une diminution de l'amplitude de son deuxième épaulement trouvant dans 740 nm) a été observé. Ces dissemblances ont été justifiées par le fait que nos couches déposées par la méthode spray pyrolysis ont une

surface rugueuse qui contient une portion volumique du vide assez importante par rapport à une surface lisse ^[49]. Lors de cette thèse, nous nous sommes intéressés exclusivement au terme de la fonction diélectrique des couches composites ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} obtenus pour son application à la loi de mélange (*théorie de Bruggeman*) qui décrit ce composite comme un milieu effectif et leurs propriétés optiques effectives comme valeurs estimées ^[50].

V.2.3 Caractérisation optique des matériaux composites: ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}

V.2.3.a La transmittance (*T*), l'absorbance (*A*) et réflectance (*R*) optique des matériaux composites: ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}

Les figures (V.7a), (V.7b) et (V.7c) représentent, respectivement, les spectres de la transmittance, l'absorbance et la réflectance des matériaux composites en couches minces qui sont cités en titre. Premièrement, d'après les figures de ces trois paramètres optiques pour les matériaux composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}, on a remarqué que l'ensemble des spectres de ces dernières rappelle ceux des matériaux purs ZnO pour ($x = 0.7$) et à Co₃O₄ pour ($x = 0.3$) avec une différence qui se trouve dans l'amplitude. Le pourcentage moyen de cette amplitude de ces paramètres optiques des matériaux composites diminue avec l'augmentation du pourcentage de la concentration molaire (*fraction volumique*) de Co₃O₄. Par exemple pour la transmittance optique de matériaux pur ZnO (*figure V.3a*), on a observé que sa valeur dépasse 80% dans le domaine visible, cependant, les composites en couches minces contenant les proportions 30 %, 50 % et 70 % de Co₃O₄ montrent une diminution de 70%, 30% et 12% de la transmittance, respectivement. Cette diminution présente une augmentation de la nature dégénérée des composites qui peut être dû à l'absorption de la lumière ^[51,52]. Ce résultat obtenu était considéré comme spécifique aux matériaux composites à base de leurs matériaux purs ZnO et Co₃O₄. Cependant, le spectre de l'absorbance de matériau composite ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} montre une apparition de toutes les singularités des matériaux pur, en même temps, un léger décalage des bords d'absorption vers les hautes longueurs d'ondes (*la couleur rouge*) a été observé (*figure V.7b*). Ce comportement peut être attribué à l'incorporation des particules de Co₃O₄ dans ZnO selon l'effet des

interactions entre les électrons de la bande localisés dans les ions Zn et les électrons localisés dans les ions Co [53]. Tous ces effets observés montrent l'effet ou bien l'influence des caractéristiques de chacun du ZnO et du Co₃O₄ sur celles des matériaux composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}.

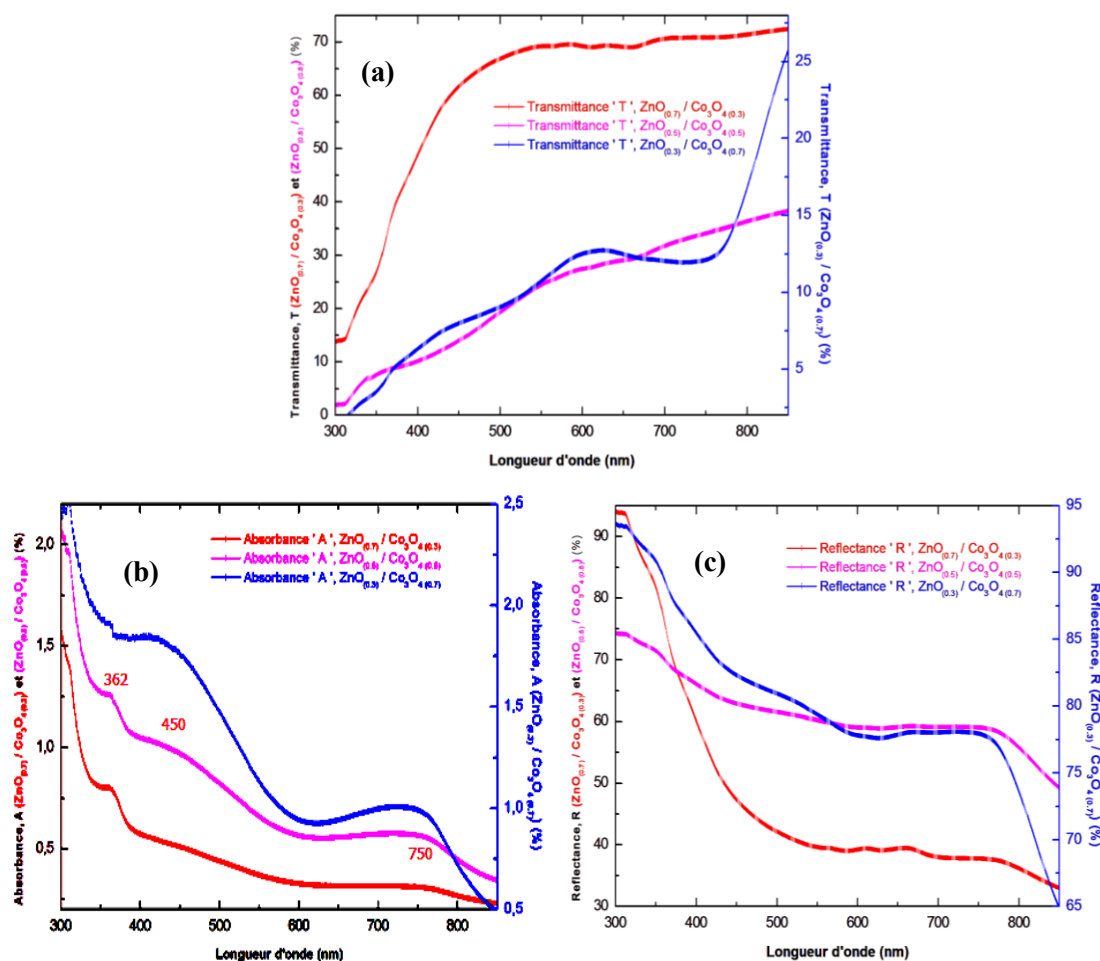


Figure V.7 Variation de: (a) la transmittance, (b) l'absorbance et (c) la réflectance en fonction de la longueur d'onde (λ) des matériaux composites: ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}.

V.2.3.b Le coefficient d'absorption (α) et gap optique $[(\alpha h\nu)^2]$ des matériaux composites: ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}

Suivant l'équation (V.1) définie précédemment dont la résolution est basée sur les valeurs de la transmittance et réflectance (figures V.7a et V.7c). Ainsi, avec les données de l'épaisseur qui ont été déterminées, éternellement, par le profilomètre de type DekTak 150 Stylus ($d \approx 600$ nm pour les composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)},

ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et $d \approx 800$ nm pour le composite ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}, nous avons déduit les coefficients d'absorption (α) dans la zone d'absorption ($300 \leq \lambda \leq 850$ nm) de ces différents matériaux composites (figure V.8a). En conséquence, par l'utilisation des données de α (λ) calculées dans cette zone, la valeur du gap optique (E_g) correspond aux transitions directes de ces matériaux composites à été déduite à partir de la courbe de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (figures V.8b, V.8c et V.8d).

Tableau V.2 Les valeurs de l'énergie de la bande interdite optique des couches minces de ZnO_(x)Co₃O_{4(1-x)} déposés à différentes valeurs de x (x = 70, 50 et 30%)

X (%)	ZnO _(0.7) /Co ₃ O _{4(0.3)} (x=70%)	ZnO _(0.5) /Co ₃ O _{4(0.5)} (x=50%)	ZnO _(0.3) /Co ₃ O _{4(0.7)} (x=30%)
E _{g1} (eV)	1.60	1.60	1.75
E _{g2} (eV)	3.37	3.53	2.18

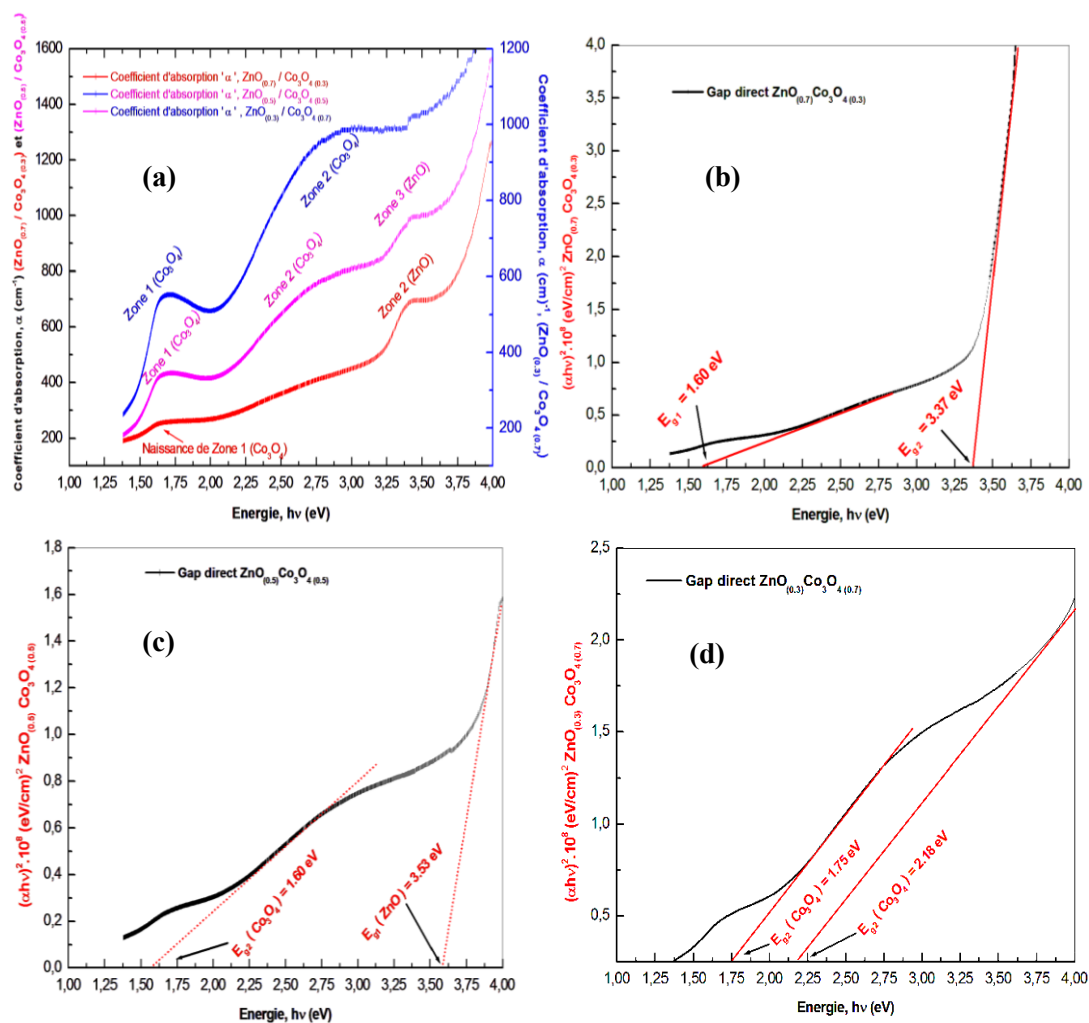


Figure V.8 Variation de: (a) le coefficient d'absorption des matériaux composites: ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}, (b) le gap optique de ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, (c) le gap optique de ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et (d) le gap optique de ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} en fonction de l'énergie ($h\nu$).

A cet effet, l'observation commune qu'on a constaté que toutes ces figures montrent deux portions de droite, indiquant l'existence de deux valeurs de bande interdite qui sont également directes. Les énergies de la bande interdite optique des échantillons composites ZnO_(x)Co₃O_{4(1-x)} formés à différentes valeurs de x ($x = 70, 50$ et 30%) sont récapitulées dans le tableau (V.2). Prenant les valeurs de gaps optiques des matériaux purs ZnO et Co₃O₄ observées dans la figure (V.3b) comme référence. Le matériau composite ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} qui est proche du ZnO présente sur sa courbe, deux droites coupant l'axe des abscisses en deux points: le premier point qui représente le premier gap, dont la valeur est approximativement identique à celle du premier gap de Co₃O₄ pur (1.60 eV). Cependant, le deuxième point qui représente le second gap, la valeur s'assemble plus de celui du ZnO (3.37 eV). Le décalage qui a été observé des valeurs de la bande interdite vers la couleur rouge affirme que la bande interdite des couches minces ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} diminue avec l'existence de Co₃O₄ dans le contenu de mélange. Les auteurs Azhar I. Hassan et al ont relevé la même observation dans leur travail ^[53]. Pareillement, à partir de la figure (V.8c) représentant la variation de gap optique en fonction de l'énergie du matériau composite ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)}, nous permet de constater que ce composé possède deux gaps aussi: le premier rappelant celui du premier gap de Co₃O₄ et vaut 1.60 eV tandis que le deuxième vaut 3.53 eV qui est voisin au gap du ZnO. L'augmentation de pourcentage molaire de Co₃O₄ produira des difformités à l'intérieur de la structure de l'oxyde de zinc. Ces défauts créeront des états localisés et par conséquent elles peuvent soit augmenter ou bien diminuer la valeur de l'écart d'énergie ^[54]. En décalant vers les plus faibles concentrations, c'est-à-dire là où le Co₃O₄ est le plus supérieur, les bandes d'absorption obtenues de matériau composite ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} s'accordent avec les valeurs de celles du Co₃O₄ comme on peut le voir dans la figure (V.8a). Ce dernier qui a un rapport molaire élevé de Co₃O₄ montre deux gaps qui se rapprochent de celui du Co₃O₄ qui sont comme suit: 1.75 et 2.18 eV. La dissemblance des valeurs de gap obtenues suppose dans la façon de remplacement, par substitution, des anions Co²⁺ et des anions Zn²⁺ dans le réseau cristallin de matériau composite en fonction de la faible différence entre leurs rayons ioniques ^[53].

V.2.3.c Le coefficient d'extinction (k) et l'indice de réfraction (n) des matériaux composites: ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}

Le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction des matériaux composites sont donnés sur les figures ci-dessous (figures V.9a et V.9b) groupant leurs variations en fonction de la longueur d'onde entre 300 et 850 nm. Ces paramètres optiques sont calculés à partir des mêmes relations indiquées antérieurement (V.3 et V.4) qui correspondent aux coefficients d'absorption (α) et réflectance (R) calculés. Dans le cas du spectre de coefficient d'extinction (k), une bonne symétrie relative à l'allure est obtenue entre les matériaux ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} et Co₃O₄. Cela veut dire qu'il y a les mêmes singularités et sommets sauf qu'ils sont légèrement transposés vers les longueurs d'onde supérieures. Concernant l'amplitude du coefficient d'extinction de ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} est un peu faible que celle de coefficient de Co₃O₄.

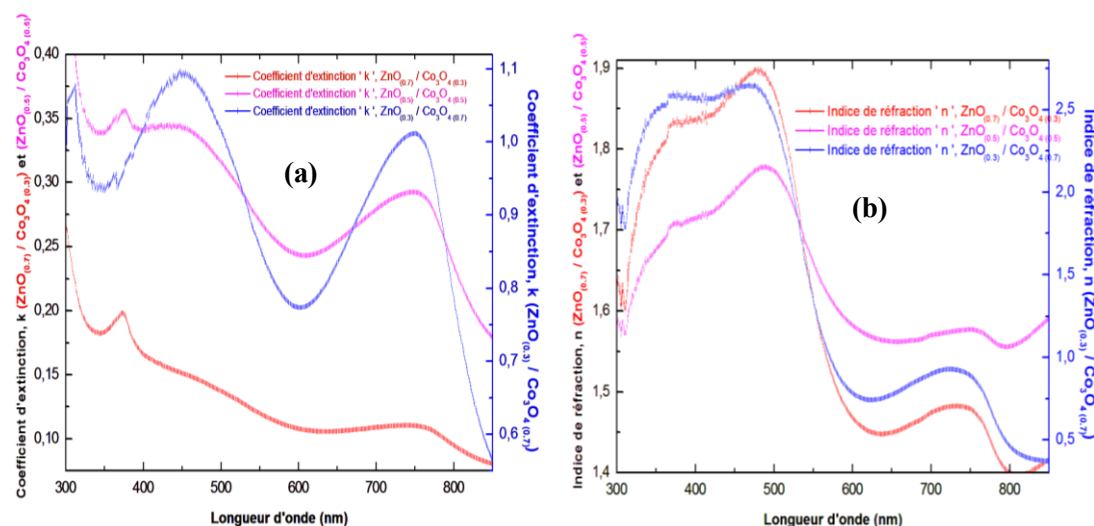


Figure V.9 Variation de: (a) le coefficient d'extinction et (b) l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (λ) des matériaux composites: ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}.

Sur le spectre de (k) de ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} et exactement dans la région entre 400 et 760 nm, on n'a pas vu beaucoup de similitude avec celui du ZnO à cause de l'effet de Co₃O₄ dans le matériau composite. A propos de sa valeur d'amplitude, on a observé qu'elle présente la moitié de celle de ZnO. L'exception dans ce sujet a été observé sur le spectre de matériau composite ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} où les concentrations molaires de leurs ingrédients sont pareilles. Sur sa courbe, l'apparition de tous les épaulements caractérisant les matériaux purs avec pratiquement la même amplitude montre

assidument l'effet de l'exciton du ZnO et l'influence du Co₃O₄ sur le matériau composite. Le même aspect a été remarqué dans les spectres expérimentaux de l'indice de réfraction. L'amplitude de l'indice de réfraction pour chaque matériau composite se situe proche de $n = 2$ qui est convenable avec celle des semiconducteurs sous forme de couches minces.

V.2.3.d la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique (ϵ_r et ϵ_i) des matériaux composites: ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}

Par l'utilisation des relations mentionnées auparavant (V.5 et V.6) pour tracer les spectres cités ci-dessous (figures V.10a et V.10b) qui montrent l'influence des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des deux composés purs (ZnO et Co₃O₄) sur les composites obtenus ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}.

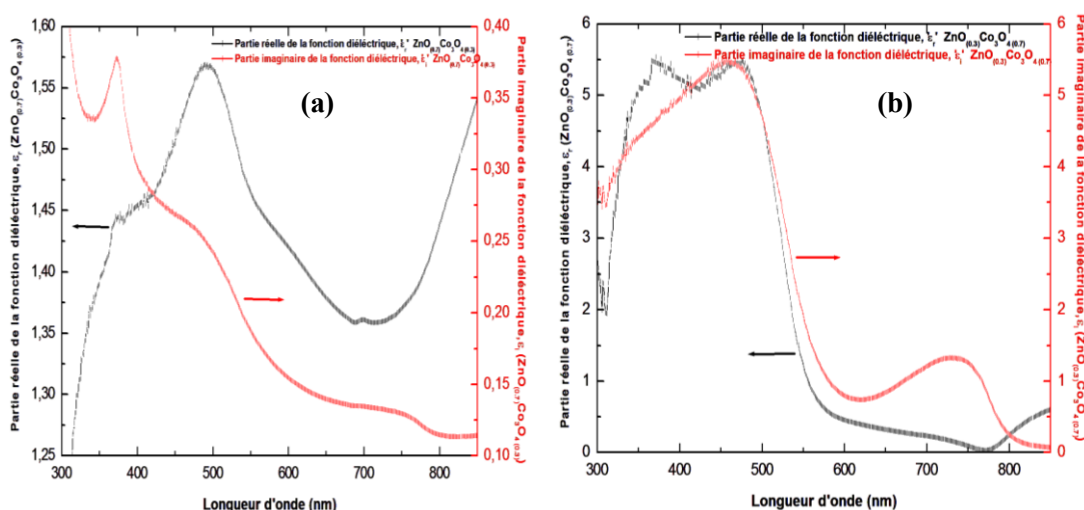


Figure V.10 Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde (λ) des matériaux composites: (a) ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} et (b) ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}.

A partir de ces figures, nous pouvons remarquer les pics excitoniques caractérisant les paramètres optiques des couches de ZnO (*matrice*) apparaître sur le spectre des couches ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} alors qu'ils disparaissent au fur et à mesure que la concentration de celui-ci diminue et donc celle du Co₃O₄ (*inclusion*) augmente c'est-à-dire que lorsque la concentration molaire de Co₃O₄ devient importante. Ainsi, sur le spectre des couches ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}, nous pouvons observer l'apparition des pics excitoniques caractérisant le matériau Co₃O₄. Rappelons que la présence de ces épaulements sur les spectres de fonction diélectrique provient des transitions optiques de la bande de valence à la bande de conduction dans un semi-conducteur cristallin

[55]. On remarque, aussi, sur les spectres résultant de la partie imaginaire de deux (02) composites, dans la région entre 400 et 760 nm, que l'amplitude est décroissante où l'intensité de l'effet excitonique va en diminuant. Pour la partie réelle de composite ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, particulièrement au dessus de 700 nm, une forte pente a été observée qui donne une forte variation de la partie réelle.

V.2.3.e Comparaison de (ϵ_r et ϵ_i) estimées par l'application de la méthode de Bruggeman avec celles mesurées de matériau composite: ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)}

Pour application de la méthode de Bruggeman dans cette étude, nous avons choisi le matériau composite: ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} pour prédire la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique à partir de la relation (II.17) établie dans le chapitre (II). Ensuite, on va examiner simultanément les ressemblances ou les différences avec celles obtenues expérimentalement. Nous obtenons alors les courbes qui sont illustrées dans les figures (V.11a et V.11b).

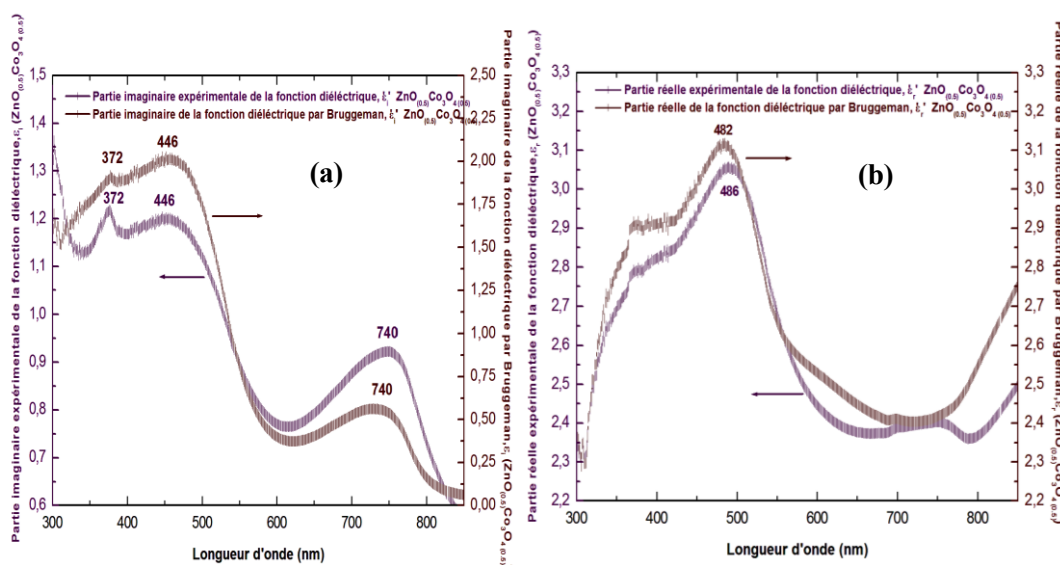


Figure V.11 Comparaison de: (a) la partie réelle et (b) la partie imaginaire estimées par l'application de la méthode de Bruggeman avec celles mesurées de matériau composite: ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)}.

Rappelons que nous avons tracé les spectres expérimentaux à partir des valeurs expérimentales de (n) et (k), comme nous avons exposé précédemment. Sur ces spectres, il ya beaucoup de similitudes entre les spectres expérimentaux et théoriques de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. La seule différence se situe au niveau de l'amplitude. Pareillement, sur les spectres de (ϵ_i), notons la

présence de tous les pics excitoniques caractérisant le ZnO et Co₃O₄. A la vue des spectres de (ϵ_r) , le pic excitonique au tour de 750 nm est inexistant sur le spectre estimé.

V.3 Conclusion

A l'aide d'un ensemble complémentaire de techniques, y compris les paramètres optiques tels que: la transmittance, réflectance, absorbance, coefficient d'absorption, gap, indice de réfraction, coefficient d'extinction et la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, nous avons étudié leurs variations en fonction de la longueur d'onde visible ou énergie des matériaux semiconducteurs en couches minces: ZnO, Co₃O₄, ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}. Premièrement, nous avons démontré que le matériau pur ZnO est un bon transparent alors que le Co₃O₄ est bon absorbant dans la lumière visible. Ainsi, d'après le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$), la valeur de gap trouvée pour ZnO pur est 3.46 eV, cependant, deux gaps ont été obtenu pour le Co₃O₄ qui sont comme suit: 1,625 et 2,875 eV. Sur les spectres de (n) , (k) , (ϵ_r) et (ϵ_i) , on a constaté que les paramètres (ϵ_r) et (ϵ_i) présentent une ressemblance avec les paramètres (n) et (k) , respectivement. En conséquence, les valeurs de l'indice de réfraction de ZnO et de Co₃O₄ qu'on a obtenu est de l'ordre de 1.7 et 3 dans le visible, respectivement. Deuxièmement, on a conclu que l'ensemble des spectres des matériaux composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} ressemblent aux spectres des matériaux purs ZnO et Co₃O₄, respectivement. Le seul écart est considéré comme la dissemblance dans la valeur de l'amplitude. Au sujet de composite ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)}, on a observé que tous les spectres montrent l'apparition de toutes les singularités des matériaux purs avec un léger décalage des épaulements vers le rouge. Cette étude nous permet encore de constater que chacun de ces composites possède deux (02) valeurs de gap. Les gaps de ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} sont 1.60 et 3.37 eV. Pour le ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)}, ses gaps sont 1.60 et 3.53 eV et concernant le ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}, ses gaps se rapprochent de ceux de Co₃O₄ qui sont 1.75 et 2.18 eV. On a trouvé que l'indice de réfraction des trois matériaux composites se situe au voisinage de 2. Cette valeur est adéquate avec celles des semiconducteurs sous forme de couche mince. On somme, tous les effets observés

montrent que les propriétés optiques des excitons des matériaux purs influent sur les propriétés optiques des matériaux composites.

Bibliographie

- [1] A. Douayar, contribution à l'étude des propriétés structurales optiques et électriques des couches minces de l'oxyde zinc dopée (*fluor, indium, aluminium et néodyme*), **thèse de doctorat**, université Mohammed V, Maroc-Rebat, (2013).
- [2] F. Abdo, croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques, **thèse de doctorat**, Lyon-INSA, (2007).
- [3] Carole Pages, étude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique: étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation, **thèse de doctorat**, université Paul Sabatier Toulouse, (2007).
- [4] A.Vapaille, R. Castagne, **dispositifs et circuits intégrée semi-conducteur, physique et technologie**, édition Dunod, Paris, (1990).
- [5] X-L. Xu, Z-H. Chen, Y. Li, W-K. Chen and J-Q. Li, **Surf. Sci**, 603 (2009) 653.
- [6] P. Kiréev, **la physique des semiconducteurs**, 2^{ème} édition MIR, Moscou (1975).
- [7] Z. Sofiani, contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, **thèse de doctorat**, université d'Angers-Ibn Tofail (2007).
- [8] Liang Peng, Teng. Feng Xie, Min Yang, Ping Wang, Dan Xu, Shan Pang, De.Jun Wang, **Sensors and Actuators**, B 131 (2008) 660-664.
- [9] Seung Hwangbo, Yun. Ji Lee, Kyu. Seog Hwang, **Ceramics International** 34, (2008) 1237-1239.
- [10] Seema Rani, Poonam Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 92 (2008) 1639-1645.
- [11] Hua Wang, Mu. Hui Xu, Ji. Wen Xu, Ming. Fang Ren, Ling Yang, **J. Mater Sci: Mater Electron**, 21 (2010) 589-594.
- [12] A. Mahroug, étude des couches minces d'oxyde de zinc dopé aluminium et cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photo-détection et au photocourant, **thèse de doctorat**, université Mentouri Constantine, (2015).
- [13] R. Drasoven and S. Condurache-Bota, **J. Optoelectron. Adv. Mater**, 11 (2009) 2141.
- [14] T. Hurma, **J. Sci. Technol. A Appl. Sci. Eng**, université Anadolu Turque, 18 (2017) 388.

- [15] Pankove Jacques, *I. Optical Processes in Semiconductors*, édition Englewood Cliffs, (1971).
- [16] R. Manogowri, R. Mary Mathelane, S. Valanarasu, I. Kulandaisamy, A. Benazir Fathima, A. Kathalingam, *J. Mater Sci: Mater Electron*, 4 (2016) 3860-3866.
- [17] Abdelhak. Lakehal, Benrabah. Bedhiaf, Amar. Bouaza, Hadj. Benhebal, Abdelkader. Ammaric, Cherifa. Dalache, *Materials Research*, 3 (2018) e20170545.
- [18] P. Y. Keng, B. Y. Kim, I. Shim, R. Sahoo, P. E. Veneman, N. R. Armstrong and J. Pyun, *J. ASC Nano*, 10 (2009) 3143.
- [19] D. Barreca and C. M. Dipartimento, *Chem. Mater*, 13 (2001) 588.
- [20] J. Pal and P. Chauhan, *Mater. Charact*, 61 (2010) 575.
- [21] J. Tauc, R. GrigorVci and Y. Yanca, *Phys. Stat. Sol*, 15 (1966) 627.
- [22] H. Morkoç, Ü. Özgür, Wiley. VCH, Verlag. GmbH and Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009).
- [23] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *Afrique science*, 2 (2006) 245.
- [24] B.J. Lokhand, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Physica B*, 59 (2001) 302-303.
- [25] W.Y. Liang and A.D. Yore, *Phys. Rev. Lett*, 20 (1968) 59.
- [26] G. Mills, Z.G. Li and D. Meisel, *J. Phys. Chem*, 92 (1988) 822.
- [27] X.P. Shen, H.J. Miao, H. Zhao and Z. Xu, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process*, 91 (2008) 47.
- [28] P. Deka, R.C. Deka and P. Bharali, *New J. Chem*, 40 (2016) 348.
- [29] P.S. Patil, L.D. Kadam and C.D. Lokhande, *Thin Solid Films*, 272 (1996) 29.
- [30] N. Bahlawane, E.F. Rivera, K. Kohse. Hoinghaus, A. Brechling and U. Kleineberg, *Appl. Catal. B Environ*, 53 (2004) 245.
- [31] S. Farhadi, M. Javanmard and G. Nadri, *Acta Chim. Slov*, 63 (2016) 335.
- [32] G. Wang, X. Shen, J. Horvat, B. Wang, H. Liu, D. Wexler and J. Yao, *J. Phys. Chem. Nanomater. Interfaces*, 113 (2009) 4357.
- [33] A. Gulino, P. Dapporto, P. Rossi and I. Fragala, *Chem. Mater*, 15 (2003) 3748.
- [34] D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabrizio and C. Piccirillo, *Chem. Mater*, 13 (2001) 588.
- [35] Tarek. Chtouki, A. Louardi, B. Elidrissi and H. Erguig, *J. Materials Science and Engineering A*, 3 (2013) 743-750.

- [36] Nabila Kouidri, Saâd Rahmane, Abdelkrim Allag, *J. Materials Science: Materials in Electronics*, (2018).
- [37] C. RaV Dhas, R. Venkatesh, R. Sivakumar, A. Moses Ezhil Raj, C. SanjeeVraja, *Optical Materials*, 72 (2017) 717-729.
- [38] R. Vjaya Kumar, Y. Diamant and A. Gedanken, *Chem. Mater*, 12 (2000) 2301.
- [39] Z. L. Wang, Y. Lui and Z. Zhang, *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*, Kluwer. Academic. Plenum Publishers, USA, (2002).
- [40] T. Dedova, I.O. Acik, M. Krunks, V. Mikli, O. Volobujeva and A. Mere, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 4650.
- [41] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, *Thin Solid Films*, 484 (2005) 160.
- [42] N. Kaneva, I. Stambolova, V. Blaskov, Y. Dimitriev, A. Bojinova, C. Dushkin, *Surf. Coat. Technol*, 207 (2012) 5.
- [43] S. Chackrabarti, R. Zargar, S. Joseph, M. Arora, A. Aziz, A. Hafiz, *Optik*, 127 (2016) 9966-9973.
- [44] A. Abdel. Galil, M. Balboul, A. Atta, I. Yahia, A. Sharaf, *Phys. B Condens. Matter*, 447 (2014) 35-41.
- [45] E.M. Bachari, G. Baud, S. BenAmor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 165 (1999) 348.
- [46] Bouchenak Khalladi Nesrine, étude et réalisation par voie Sol-Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO/verres) pour l'optique et l'optoélectronique, *thèse de doctorat*, université Abou-Beker Belkaid, Tlemcen (2013).
- [47] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, A. Hafida, K. Nabila, *Chin. Phys. B*, 25 (2016) 046801.
- [48] Kenza Kamli, Zakaria HadeF, Baghdadi Chouial and Bouzid Hadjoudja, *Surface Engineering* (2018) 0267-0844.
- [49] J.Santos. Cruz, G.Torres. Delgado, R.Castanedo. Perez, S.Jiménez. Sandoval, O.Jiménez. Sandoval, C.I.Zúñiga. Romero, J.Márquez. Marín, O.Zelaya. Angel, *Thin Solid Films*, 493 (2005) 83-87.
- [50] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 668-677.
- [51] Yasemin Caglar, *J. Alloys and Compounds*, 560 (2013) 181-188.
- [52] M. Basit, N.A. Shah, S.M. Ali and A. Zia, *World Applied Sciences Journal*, 32 (2014) 1664-1670.

- [53] Azhar. Hassan and Intethar. Hasson, *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, 11 (2018) 47-54.
- [54] A.Smaielzadeh Kandjani, S.E. Hashemi Amiri, M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhad, *J. Optoelectronics and Advanced Materials*, 12 (2010) 2057-2062.
- [55] Jonathan. Spanier and IrVng. Herman, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 10437-10450.

A decorative graphic consisting of several thick, dark red, jagged lines that radiate outwards from the center, resembling a stylized starburst or a jagged border. The lines are of varying lengths and angles, creating a dynamic, energetic shape.

Chapitre VI

VI.1 Introduction

Les propriétés de la conduction électrique dans la plus part des oxydes semiconducteurs sont généralement expliquées par le phénomène de déplacement (saut) des charges électriques ^[1,2]. La charge électrique est 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 ^[3]. Selon Lev Davidovich Landau, les sauts des charges électriques sont possibles entre cations d'un même élément possédant des états d'ionisation différents d'une unité et occupant des sites cristallographiques équivalents ^[4,5]. Le déplacement de charges électriques sous l'effet de la température s'explique chimiquement par la stœchiométrie en oxygène de ce dernier qui va réduire une partie de cation en site atomique et par conséquent retrouver l'électro-neutralité du composé ^[6]. L'un des paramètres essentiels de déplacement des charges électriques est le libre parcours moyen des électrons qui caractérise la distance moyenne franchie entre deux chocs successifs. Ce paramètre est spécifique à l'état structural d'un matériau et varie en raison identique de la température ^[6]. Tandis que l'une des causes principales de la perturbation des charges électriques à l'état massif d'un matériau semi-conducteur, est la présence d'impuretés ou de défauts du réseau et tout particulièrement de joints de grain. A cet effet, les qualités d'un matériau semi-conducteur sont extrêmement sensibles à la présence d'impureté. Il est donc indispensable de mettre en point des techniques de purifications très poussées. Malheureusement un tel degré d'impureté n'est pas suffisant pour assurer un fonctionnement optimum. Il faut que le matériau semi-conducteur soit en plus sous une forme cristalline aussi parfaite que possible, c'est à dire, éliminer au plus possible le nombre de dislocation qui sont des pièges à électrons et par conséquent, diminue le déplacement des charges (*la conductivité*) du matériau. C'est pourquoi la plus part des dispositifs semi-conducteurs sont constitués à partir des monocristaux. La réalisation des semi-conducteurs en couches minces comme l'une des propriétés fondamentales de la réalisation des dispositifs électroniques à semi-conducteurs nécessite des cristaux les plus purs possible. C'est-à-dire pas des défauts dans l'arrangement cristallin ^[2]. Dans le cas où le composé est un absorbant et très résistif à la température ambiante, également le Co₃O₄, le seul moyen d'augmenter la possibilité de sa conductivité est de créer un excès d'électrons libres dans son réseau cristallin. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un

déséquilibre dans la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié ^[7]. Dans le cas où le composé est transparent et conducteur à la température ambiante, comme le ZnO, l'obtention d'un important déplacement de charge c'est-à-dire importante conductivité électrique est possible ^[7]. L'étude des propriétés électriques des matériaux composites comme le ZnO/Co₃O₄ a connu un développement considérable durant les années récentes, particulièrement dans le domaine de stockage d'énergie ^[8-9]. Ce composite possède une grande capacité de stockage une fois utilisé comme matériaux d'anode pour des batteries de lithium ionique (BLI) ^[8-10]. Afin de surmonter les limitations de son utilisation, l'étude et la compréhension de ses différentes propriétés comme les propriétés électriques peut être prévue à améliorer autres domaines d'application. Pour ce faire, dans ce chapitre, nous avons utilisé la méthode de quatre pointes et l'équation de Vander Pauw pour étudier l'évolution des de la résistance, résistivité, conductance et conductivité électrique en fonction de la température des matériaux composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} en appuyant sur les caractérisations électriques de leurs ingrédients ZnO, Co₃O₄.

VI.2 Caractérisation électrique

VI.2.1 Appareillage utilisé (*dispositif des quatre pointes*)

Pour connaître directement la résistance électrique surfacique (R_s), nous avons employé un dispositif de quatre pointes (*figure VI.1*). Sa sonde est constituée de quatre (pointes) contacts alignés et régulièrement espacés. Ces quatre pointes sont appuyées sur la surface de l'échantillon avec une force réglable et reproductible. Une source fournit un courant électrique (I) circulant par les bornes extérieures. La tension électrique (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 la résistance électrique, nous permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. L'avantage de cette méthode est de permettre des mesures très rapides. En plus que son système mécanique est très simple. Lorsque la distance (a) entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur de la couche mince, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies.

La relation mathématique de Vander Pauw a été utilisée pour estimer la résistivité électrique de nos échantillons comme suit ^[12] :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \bar{R} \cdot d \cdot F\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (\text{VI.1})$$

Où ρ , \bar{R} , d et $F\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ représentent, respectivement, la résistivité à la température T , la valeur moyenne de la résistance électrique ($\bar{R} = \frac{1}{4} \sum_1^4 R_i$), l'épaisseur de la couche mince et le facteur de correction qui est égale a 1 (*en considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince*).

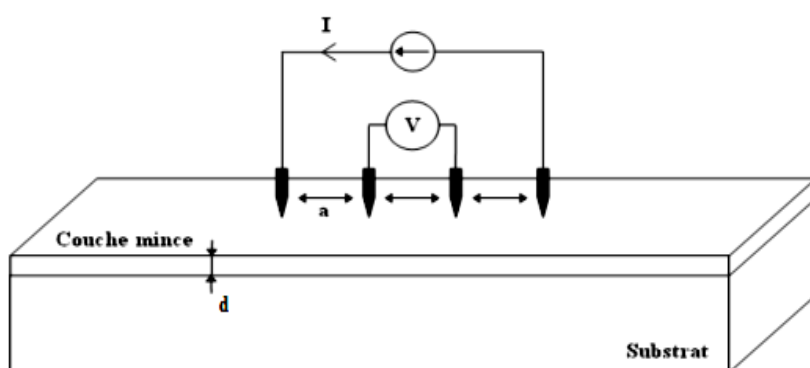


Figure VI.1 Schémas d'un dispositif de quatre pointes ^[11].

VI.2.2 Résistance (R), résistivité (ρ), conductance (G) et conductivité (σ) électriques des matériaux purs: ZnO et Co₃O₄

Tout d'abord, la résistance électrique qui a été mesurée par la méthode de quatre pointes citée auparavant a été utilisée pour calculer la résistivité électrique comme l'indique l'équation (VI.1). La conductance et conductivité électriques sont des grandeurs inverses de la résistance et résistivité électriques, respectivement. Leurs valeurs à différentes températures du substrat relatives au ZnO et Co₃O₄ sont présentées dans les tableaux VI.1 et VI.2, respectivement. Ainsi, leurs variations en fonction de la température du substrat concernant sont illustrées sur les figures (VI.2) et (VI.3). A partir de ces figures, nous pouvons voir que la résistance et la résistivité électriques sont inversement proportionnelles à la température. De ce fait, plus la température sera importante, plus ces grandeurs seront faibles et subséquemment plus

la conductance et conductivité seront élevées. Cette observation signifiant le comportement électrique des matériaux semi-conducteurs.

Tableau VI.1 La valeur de la résistance, résistivité, conductance et conductivité de ZnO à différentes températures du substrat (°C).

Température (°C)	Résistance (Ω)	Résistivité (Ω.cm)	Conductance(S)	Conductivité (S.cm ⁻¹)
27	253.8	6.89×10 ⁻²	3.94×10 ⁻³	14.51
150	244.7	6.65×10 ⁻²	4.08×10 ⁻³	15.03
250	232	6.30×10 ⁻²	4.31×10 ⁻³	15.87
350	220.7	5.99×10 ⁻²	4.53×10 ⁻³	16.69

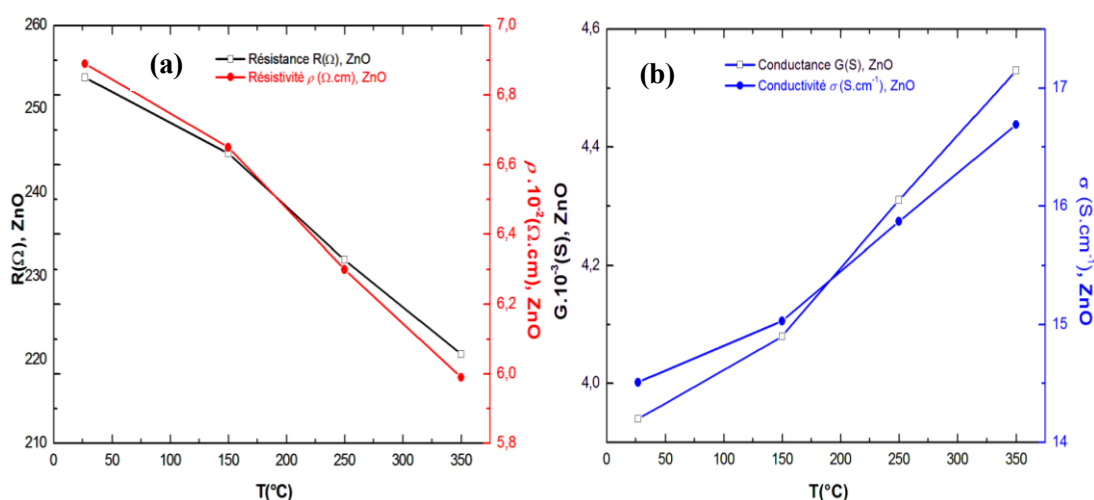


Figure VI.2 Variation de: (a) la résistance, résistivité, (b) la conductance, conductivité de ZnO en fonction de la température du substrat (°C).

Tableau VI.2 La valeur de la résistance, résistivité, conductance et conductivité de Co₃O₄ à différentes températures du substrat (°C).

Température (°C)	Resistance (Ω)	Résistivité (Ω.cm)	Conductance(S)	Conductivité (S.cm ⁻¹)
27	5×10 ⁶	1.58×10 ³	0.2×10 ⁻⁶	0.63×10 ⁻³
150	4.1×10 ⁶	1.3×10 ³	0.24×10 ⁻⁶	0.77×10 ⁻³
250	3.8×10 ⁶	1.2×10 ³	0.26×10 ⁻⁶	0.83×10 ⁻³
350	3.45×10 ⁶	1.09×10 ³	0.29×10 ⁻⁶	0.92×10 ⁻³

A la température ambiante, nous avons trouvés que la résistivité électrique de ZnO et Co₃O₄ est de l'ordre de 6.89.10⁻² et 1.58.10³ Ω.cm, respectivement. Cela veut dire que la résistivité de ZnO est très faible par rapport à celle de Co₃O₄. A titre de comparaison avec d'autres travaux correspondant au ZnO, on peut noter que K. Tominaga et al ^[13] et Moustaghfir Abdellah ^[14] ont atteint des résistivités très faibles

qui sont de l'ordre de 10^{-4} Ω .cm. Généralement, les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc pur en couche mince se situent dans une gamme de 10^{-4} - 10^9 Ω .cm [15-17]. Pour le Co₃O₄, Sakamoto et al [18], Kadam et Patil [19] et Shinde et al [20] ont trouvé une résistivité électrique importante de l'ordre de 51.10^3 , 10^4 et 10^3 Ω .cm, respectivement. La forte conductivité électrique des couches ZnO est due à la forte concentration en porteurs de charge électrique incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations Zn²⁺ [21] tandis que la faible conductivité des couches Co₃O₄ peut s'expliquer par la stœchiométrie en oxygène de ce composé qui va réduire une partie de Co³⁺ et Co²⁺ en site octaédrique et par conséquent, retrouver l'électro-neutralité de ce composé [22].

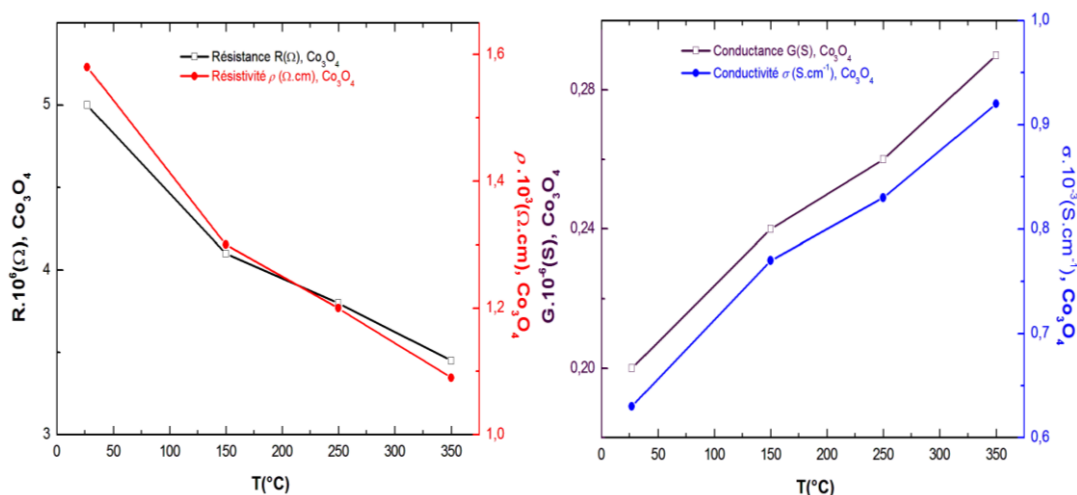


Figure VI.3 La variation de: (a) la résistance, résistivité, (b) la conductance, conductivité Co₃O₄ en fonction de la température du substrat (°C).

Les propriétés électriques sont souvent très difficiles à les quantifier à cause à la variance des échantillons élaborés qui dépendent des paramètres technologiques et en particulier les traitements thermiques sans oublier qu'elles deviennent intéressantes lorsqu'on passe du massif à l'échelle nanométrique. Dans ce cas, elles dépendent de la forme, de la taille et de l'état de surface des nanomatériaux [23].

VI.2.3 Résistance (R), résistivité (ρ), conductance (G) et conductivité (σ) électriques des matériaux composites: ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}

Les propriétés électriques des matériaux composites cités en titre sont également calculées avec la même procédure que celle des matériaux purs. Elles sont présentées sur les tableaux (VI.3), (VI.4) et (VI.5). A partir de ces tableaux, nous pouvons voir

que la résistivité électrique de ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} à la température ambiante, est égale à 339.75, 611.55 et 1333.632 Ω.cm, respectivement.

Tableau VI.3 Les valeurs de la résistance, résistivité, conductance et conductivité de matériau composite ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} à différentes températures du substrat (°C).

Température (°C)	Resistance (Ω)	Résistivité (Ω.cm)	Conductance(S)	Conductivité (S.cm ⁻¹)
27	1.25×10 ⁶	339.75	8×10 ⁻⁷	2.95×10 ⁻³
150	2×10 ⁵	54.36	5×10 ⁻⁶	1.83×10 ⁻²
250	9.51×10 ⁴	25.85	10 ⁻⁵	3.87×10 ⁻²
350	8×10 ³	2.18	1.25×10 ⁻⁴	4.58×10 ⁻¹

Tableau VI.4 Valeurs de la résistance, résistivité, conductance et conductivité de matériau composite ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} à différentes températures du substrat (°C).

Température (°C)	Resistance (Ω)	Résistivité (Ω.cm)	Conductance(S)	Conductivité (S.cm ⁻¹)
27	2.25×10 ⁶	611.55	4.44×10 ⁻⁷	1.63×10 ⁻³
150	10 ⁵	27.18	10 ⁻⁵	3.67×10 ⁻²
250	1.71×10 ⁴	4.65	0.58×10 ⁻⁴	2.15×10 ⁻¹
350	1.55×10 ³	9.3×10 ⁻²	0.64×10 ⁻³	10.75

Tableau VI.5 Valeurs de la résistance, résistivité, conductance et conductivité de matériau composite ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} à différentes températures du substrat (°C).

Température (°C)	Resistance (Ω)	Résistivité (Ω.cm)	Conductance(S)	Conductivité (S.cm ⁻¹)
27	3.68×10 ⁶	1333.632	2.7×10 ⁻⁷	7.5×10 ⁻⁴
150	2.9×10 ⁵	105.09	3.4×10 ⁻⁶	9.51×10 ⁻³
250	10 ⁵	36.24	10 ⁻⁵	2.75×10 ⁻²
350	4.63×10 ³	16.81	2.15×10 ⁻⁴	5.95×10 ⁻²

Par comparaison avec celle des matériaux purs, on a observé que la résistivité de ces matériaux composites se situe entre 6.89.10⁻² et 1.58.10³ Ω.cm, c'est-à-dire, elles se situent aux bornes des résistivités électriques des matériaux purs. Evidemment, la même chose a été observée pour la conductivité électrique. Le comportement observé en caractérisation électrique et en accord avec celui observé en caractérisations structurale et optique. En outre, les figures (VI.4), (VI.5) et (VI.6) indiquent clairement que la température du substrat est un paramètre important et affecte, aussi, de manière significative les propriétés électriques des matériaux composites. Aussi, la variation de la temperature est proportionnelle à la variation de la conductivité et inversement pour la résistivité électrique. Cela signifie que ces matériaux composites ont le comportement électrique des matériaux semi-conducteurs.

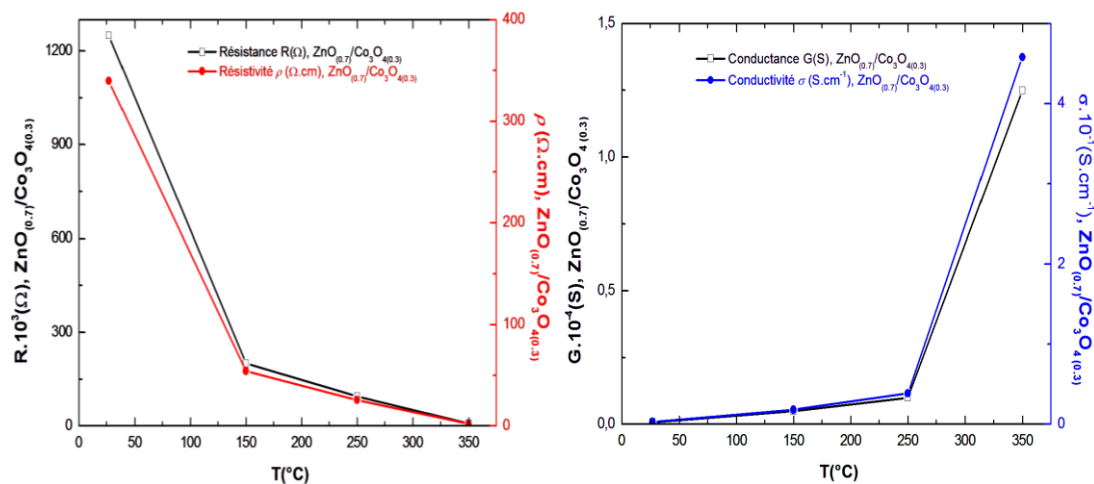


Figure VI.4 La variation de: (a) la résistance, résistivité, (b) la conductance, conductivité de matériau composite ZnO_{0.7}/Co₃O₄_{0.3} en fonction de la température du substrat (°C).

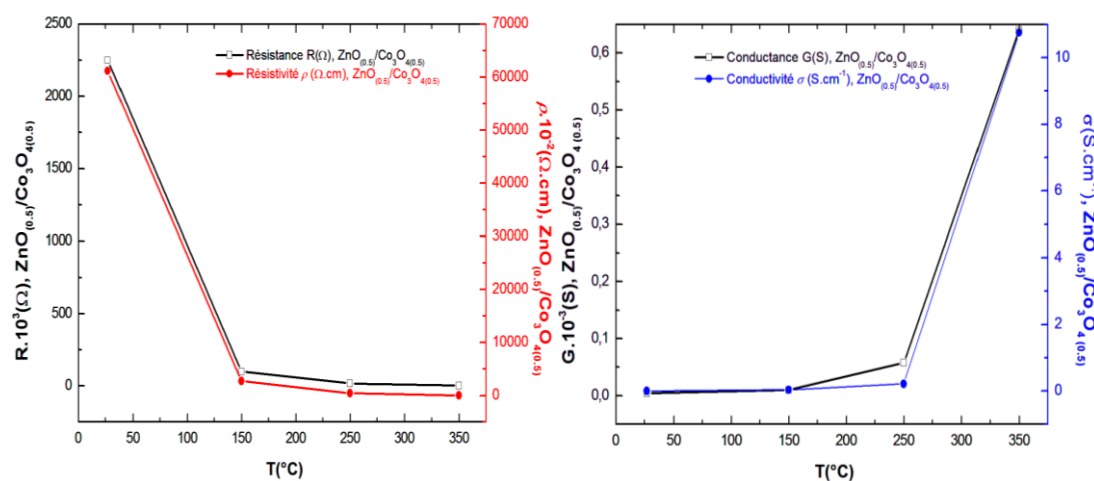


Figure VI.5 Variation de: (a) la résistance, résistivité, (b) la conductance, conductivité de matériau composite ZnO_{0.5}/Co₃O₄_{0.5} en fonction de la température du substrat (°C).

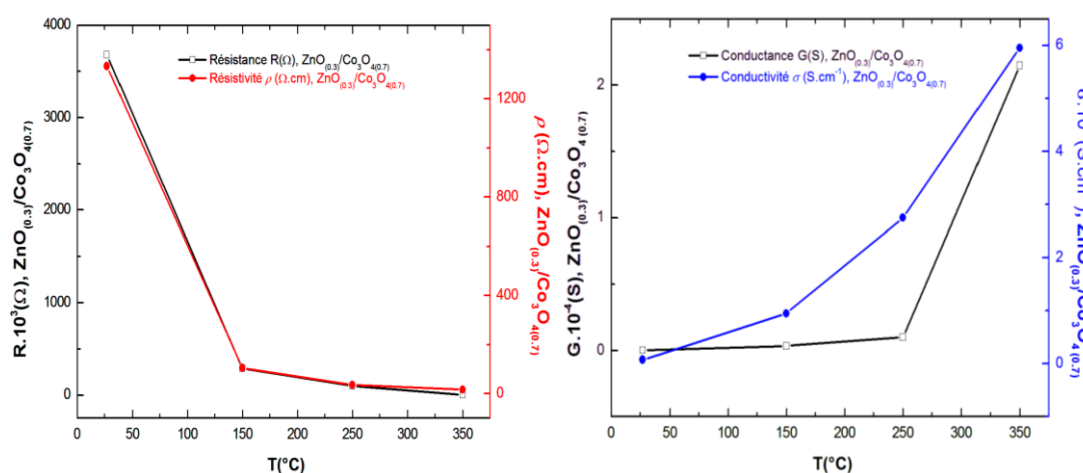


Figure VI.6 Variation de: (a) la résistance, résistivité, (b) la conductance, conductivité de matériau composite ZnO_{0.3}/Co₃O₄_{0.7} en fonction de la température du substrat (°C).

La présence en interstitiels des lacunes d'oxygène, zinc et de cobalt sont responsables à l'augmentation des porteurs libres et par conséquent l'augmentation de la conductivité électrique [28]. Les propriétés électriques des matériaux composites en couches minces dépendent essentiellement de la nanostructure de leurs matériaux purs ainsi que les conditions de synthèse utilisées pour leurs fabrications [27]. Ces observations peuvent être expliquées par les raisons suivantes:

- Les interactions d'échange atomique entre les atomes de ZnO et ceux de Co₃O₄ dans le réseau cristallin de composite ZnO_(x)/Co₃O_{4(1-x)} c'est-à-dire l'addition de Co à la structure cristallographique de ZnO ou bien de Zn à celle de Co₃O₄ sous l'effet de l'agrégation des grains [24-25].
- Les interactions d'échange ionique entre les ions de ZnO et ceux de Co₃O₄ dans le réseau cristallin de composite ZnO_(x)/Co₃O_{4(1-x)}, c'est-à-dire l'addition des électrons de la bande (*s*) localisés des ions Zn⁺² et les électrons de la bande (*d*) localisés des ions Co²⁺ [26].
- La différence de mobilité des trous et des électrons entre le matériau ZnO de type n qui a une conductivité plus importante que celle de matériau Co₃O₄ de type p [27].

VI.2 Conclusion

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode de quatre points pour mesurer la résistance électrique de nos matériaux en couches minces cités en objet. Encore leurs résistivités électriques ont été calculées à partir de l'équation de Vander Pauw qui s'est basée sur la valeur moyenne de la résistance électrique mesurée et l'épaisseur des couches minces. Les valeurs de la conductance et conductivité électriques sont des valeurs inverses de la résistance et résistivité électriques, respectivement. Une diminution de la résistance et résistivité électrique pour tous ces matériaux a été observée en fonction de la température du substrat et vice versa pour la conductance et conductivité électrique. Cela explique l'aspect électrique des matériaux semi-conducteurs. Encore, les résultats obtenus dans ce travail montrent que le matériau Co₃O₄ est plus résistif par rapport au matériau ZnO qui est un bon conducteur. Pour les matériaux ZnO et Co₃O₄, nous avons trouvé que leurs résistivités électriques sont de l'ordre de $6.89.10^{-2}$ et $1.58.10^3 \Omega.cm$, respectivement. Chaque de ces valeurs nous

affirme que ces oxydes semi-conducteurs présentent des propriétés électriques intéressantes, ce qui donne une bonne perspective pour leur application dans divers dispositifs de l'optoélectronique: comme une électrode transparente en utilisant le ZnO [29-30] et comme une pile solaire en utilisant le Co₃O₄ [31]. Pour les matériaux composites, on a trouvé que la résistivité électrique augmente de 339.75 Ω.cm (corresponde à ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}) à 611.55 Ω.cm (corresponde à ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)}) puis à 1333.632 Ω.cm (corresponde à ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}), c'est-à-dire elle augmente en fonction de l'augmentation du rapport (x) dans le réseau de composite ZnO_(x)/Co₃O_{4(1-x)}. Cette manière de progression de la résistivité électrique (*diminution de la conductivité électrique*) au niveau des matériaux composites montre ainsi l'effet de création de champ électrique à l'interface de la jonction p-n de matériau composite en relation avec la densité (*concentration*) des porteurs électron/trous de leurs constituants (*matériau pur*). Cela va susciter beaucoup d'intérêt notamment dans le domaine de fabrication des piles solaires [32-34].

Bibliographie

- [1] Braun Artur and Chen Qianli, *Nature communications*, 8 (2017) 15830.
- [2] A.L. Samin, *Solid state ionics*, 136 (2000) 291-295.
- [3] Guillaume Salek, élaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes Mn_(3-x)Co_xO₄ (0≤x≤3) et Cu₂O, *thèse de doctorat*, université de Toulouse, (2013).
- [4] L.D. Landau, *Zeitschrift fur physik*, 45 (1927) 430-441.
- [5] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Quantum mechanics, non. Relativistic theory*, vol.3, 3rd edition, Pergamon Press (1977).
- [6] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 2021-2027.
- [7] K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, 102 (1983) 1-46.
- [8] Erbo. Cheng, Shoushuang. Huang, Dayong. Chen, Ruting. Huang, Qing Wang, Zhangjun. Hu, Yong. Jiang, Zhen. Li, Bing. Zhao, Zhiwen. Chen, *Acta Cryst*, C75 (2019).
- [9] Pedram Ghamgosar, Federica Rigoni, Mojtaba Gilzad Kohan, Shujie You, Edgar Abarca Morales, Raffaello Mazzaro, Vittorio Morandi, Nils Almqvist, Isabella Concina, Alberto Vomiero, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11 (2019) 23454-23462.
- [10] Nan Han, Guofeng Pan, Jie Zheng, Ru Wang, Yudong Wang, *Materials Research*, 22(3) (2019) e20180689.
- [11] Said Benramache, élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, *thèse de doctorat*, université de Biskra, (2012).
- [12] L. J. vander Pauw, *Philips Res. Repts*, 13 (1958) 1.
- [13] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 267.
- [14] 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).
- [15] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, *Mater. Sci. Semicon. Proc*, 4 (2001) 617.
- [16] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Opt. Mat*, 13 (1999) 239.
- [17] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, *Thin Solid Films* 473 (2005) 49.

- [18] S. Sakamoto, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi and J. Am. Ceram, *Soc.* 80 (1997) 267.
- [19] L. D. Kadam and P. S. Patil, *Mater. Chem. Phys.*, 68 (2001) 225.
- [20] V. R. Shinde, S. B. Mahadik, T. P. Gujar and C. D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 7487.
- [21] M.D. McCluskey, S.J. Jokela, *J. Appl. Phys.*, 71 (2009) 106.
- [22] G. Godillot, électrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs, *thèse de doctorat*, université Bordeaux 1 (2012).
- [23] Ahmed Reda Khantoul, élaboration des couches minces du semiconducteur ZnO dopées au cobalt et étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques, *thèse de doctorat*, université frères Mentouri, Constantine (2018).
- [24] Azhar I. Hassan and Intethar A. Hasson, *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, 11 (2018) 47-54.
- [25] Ariadne Cristina Catto, Luis Fernando da Silva, Maria Ines Basso Bernardi, Sandrine Bernardini, Khalifa Aguir, Elson Longo and Valmor Roberto Mastelaro, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2016).
- [26] Yasemin Caglar, *J. Alloys and Compounds*, 560 (2013) 181-188.
- [27] Nabila Kouidri, Saâd Rahmane, Abdelkrim Allag, *J. Materials Science: Materials in Electronics*, (2018).
- [28] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert and S. Rahmane, *J. Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 2021-2027.
- [29] D. Kim, H. Kim, *Proc. Of SPIE*, 7603, (2010) 76030G-1-76030G-8.
- [30] Y. Lu, N. W. Emanetoglu, Y. Cheng, edition by C. Jagadish and S.J. Pearton (2006) 443-489.
- [31] L.J. Zhuge, X.M. Wu, Z.F. Wu, X.M. Yang, X.M. Chen, Q. Chen, *Materials Chemistry and Physics*, 120 (2010) 480-483.
- [32] Z. Zhang, C. Shao, X. Li, C. Wang, M. Zhang, Y. Liu, *Applied Materials and Interfaces*, 2 (2010) 2915-2923.
- [33] C. Dong, X. Xiao, G. Chen, H. Guan, Y. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, 155 (2015) 1-8.
- [34] Hu. Z, Zhang. Z, Li. Z, Dou. M, Wang. F, *Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 16109-16116.



Conclusion générale

Les objectifs de ces travaux de thèse étaient nombreux. Il s'agissait dans un premier temps de préparer des matériaux semi-conducteurs en couches minces de type binaires comme le ZnO et le Co_3O_4 ainsi les matériaux composites $\text{ZnO}_{(0.7)}/\text{Co}_3\text{O}_{4(0.3)}$, $\text{ZnO}_{(0.5)}/\text{Co}_3\text{O}_{4(0.5)}$ et $\text{ZnO}_{(0.3)}/\text{Co}_3\text{O}_{4(0.7)}$ à partir de la technique de déposition de couches minces (*spray pyrolysis*) disponible au niveau du laboratoire d'élaboration et caractérisations des matériaux en tenant compte de tous les paramètres qu'ils soient physiques ou chimiques notamment le milieu de synthèse et la température de recuit et cela afin d'obtenir des matériaux plus performants. Le second objectif portait sur l'étude des propriétés morphologiques des matériaux optimisés par l'utilisation du microscope électronique à balayage (*MEB*) pour connaître la microstructure de leurs surfaces. Le troisième objectif a porté sur la caractérisation structurale par la diffraction des rayons (*DRX*) pour identifier les matériaux déposés. Le quatrième objectif proposait de faire des mesures optiques de transmittance, d'absorbance et de réflectance par l'utilisation du spectroscope UV-visible qui permettront d'obtenir les permittivités de chacun des matériaux. Toutes ces mesures optiques vont servir à la prédiction de celles des matériaux composites obtenus à partir de différents mélanges cités ci-dessus (*plus haut*). On appellera toutes ces constantes prédites constantes effectives. Le modèle de calcul des milieux effectifs (*Bruggeman*) peut nous permettre de les obtenir facilement dans cette partie du travail. Ces mesures optiques vont être faites pour les comparer aux résultats prédits par le modèle. Le dernier objectif visé est d'effectuer des mesures électriques par l'utilisation de la méthode de quarte points. Cela est destiné à mesurer la résistance, résistivité, conductance et conductivité de chacun de ces matériaux. Le principe de dépôt par la technique *spray pyrolysis* repose sur la pulvérisation d'une solution aqueuse à l'aide d'un compresseur sur une surface du substrat chauffée à une température régulée de 350°C . Une molarité de 0.1 mol/l de nitrate de zinc hexahydraté $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de nitrate de cobalt hexahydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été utilisée pour élaborer les couches minces de ZnO et Co_3O_4 , respectivement, sachant que ces produits se trouvent sous forme de sels, qu'il faudrait très bien diluer dans l'eau distillée. Le processus de préparation des solutions des composites se base facilement à mélanger les solutions de nitrate de zinc et de nitrate de cobalt par agitation manuelle à la température de 60°C . A partir des résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes, on peut conclure que:

- Les images de la microscopie électronique à balayage (*MEB*) ont révélé le caractère nanométrique de nos couches. La surface des films élaborés est homogène, uniforme et possède une structure granulaire dont les grains sont répartis de façon cohérente sur la surface du substrat ce qui a confirmé que la technique spray pyrolysis nous permis d'obtenir des matériaux en couche minces de bonne qualité cristalline. Aussi, les propriétés morphologiques montrent que le mélange entre ces deux matériaux purs va produire des amas et filaments dans certaines régions de la surface cristallographique de matériaux composite. Ceci s'explique soit par le fait qu'il y'a une agrégation et interaction électrostatique entre les particules des matériaux purs [1,2], soit par le fait des précipitations primaires de dépôt lors de la formation et croissance des cristallites [3,4] et soit à la formation des nouvelles formes d'agglomérations [5,6]. La profilométrie ensuite a été utilisée pour déterminer l'épaisseur de nos différentes couches minces. Nous avons trouvé que l'épaisseur de ZnO, Co₃O₄, ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)} est égale à 600, 700, 600, 600 et 800 nm, respectivement.
- La présence des larges raies de diffraction ainsi des bruits de faible amplitude sur tous les diffractogrammes obtenus par la diffraction de rayons X (*DRX*) assurent l'existence des phases amorphes, cohérentes et nanométriques aux niveaux de nos échantillons élaborés [7-9]. Les propriétés structurales montrent que les échantillons purs ZnO et Co₃O₄ sont poly-cristallins avec une structure de type hexagonale würtzite et spinelle cubique, respectivement. Dans l'ensemble des spectres de diffraction obtenus, on a observé plusieurs directions de croissance. Cependant, afin de déterminer leurs paramètres de mailles, on a considéré aux pics (101) et (002) comme orientations préférentielles du ZnO et au pic (311) comme orientation préférentielle du Co₃O₄. Ceci nous a permis d'avoir les résultats suivants: ($a = b = 3.22 \text{ \AA}$ et $c = 5.20 \text{ \AA}$) pour le ZnO et ($a = b = c = 8.07 \text{ \AA}$) pour le Co₃O₄. Le calcul des paramètres de maille donne de manière générale une indication sur l'état de déformation et la densité de dislocation des couches déposées. A cet effet, notre étude montre que la couche mince obtenu du ZnO possède une déformation (ϵ) de 1.1×10^{-3} lines/m² et une densité de dislocation (δ) de 8.93×10^{14} lines/m². Relatifs au Co₃O₄, (ϵ) et (δ) ainsi déterminés sont estimés à

0.8×10^{-3} et 8.16×10^{14} lines/m², respectivement. Ainsi, la surface spécifique (S_s) qui désigne le rapport de la superficie réelle d'un matériau et la quantité de la matière qui le constitue a été calculée. On a trouvé les valeurs suivantes: $S_s = 64.7 \cdot 10^4$ et $55.3 \cdot 10^4$ cm²/g pour le ZnO et le Co₃O₄, respectivement. Le calcul de tous ces paramètres et leurs comparaisons avec des valeurs théorique trouvées dans la littérature nous affirme que les couches minces élaborées présentent une meilleure cristallinité. L'estimation de la taille des cristallites par l'application de l'équation de la formule de Debye-Scherrer nous confirme, encore, la taille nanométrique de nos échantillons [10-12]. En effet, sa valeur estimée est de 23 et 19 nm pour le ZnO et le Co₃O₄, respectivement. Dans le cas de milieux composites, l'analyse pertinente par la (DRX) était bien possible et tout à fait justifiée. Il a été apparu que les pics de diffraction correspondant à tous les diagrammes de diffraction sont larges, bien résolus et intenses. Cela nous affirme, pareillement, l'existence de phases amorphes, cohérentes et nanométriques aux niveaux de nos composites élaborés [7-9]. L'analyse par (DRX) indique que tous les composites en couches minces obtenus sont polycristallins. Pour la première composition qui est l'intermédiaire de ($x = 70\%$) du ZnO et ($x = 30\%$) du Co₃O₄, c'est à dire, le composite ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, il a été observé que la phase la plus prédominante était la phase du ZnO avec (101) comme orientation préférentielle. A cet effet, leurs paramètres de mailles sont comme suit: ($a = b = 3.182 \text{ \AA}$ et $c = 5.196 \text{ \AA}$). Pour la seconde composition qui est l'intermédiaire de ($x = 50\%$) du ZnO et ($x = 50\%$) du Co₃O₄, c'est à dire, le composite ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)}, une structure de l'hexagonale a été observée avec (101) comme orientation préférentielle. Donc, leurs paramètres de mailles sont comme suit: ($a = b = 3.180 \text{ \AA}$ et $c = 5.185 \text{ \AA}$). Pour la troisième composition qui est l'intermédiaire de ($x = 30\%$) du ZnO et ($x = 70\%$) du Co₃O₄, c'est à dire, le composite ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}, la phase la plus prédominante du Co₃O₄ avec (311) comme orientation préférentielle était observé. De ce fait, leurs paramètres de mailles sont comme suit: ($a = b = c = 8.10 \text{ \AA}$). la diminution progressive de l'apparition des pics de matériau ZnO en relation avec l'augmentation de la concentration molaire (x) de matériau Co₃O₄ nous suggère que l'ion de Co²⁺ remplace l'ion de Zn²⁺ dans le réseau cristallin par

l'effet de substitution [13,14]. La coexistence des deux phases ZnO et Co₃O₄ dans des proportions définies auparavant confirme la formation de matériau composite ZnO/Co₃O₄ entre le ZnO de type n et le Co₃O₄ de type p [15-18]. En outre, on a indiqué que la valeur de la taille des grains de ces composites est varié de 28 à 35 nm. Encore, on a observé que la densité de dislocation et la déformation qui sont aux alentours de $8 \cdot 10^{14}$ et 10^{-3} lines/m², respectivement, ont une relation inverse avec la taille des cristallites. Cela est dû à la présence des joints de grains qui sont de zones de discontinuité et renfermement de très grande densité de défauts cristallins et d'impuretés [19]. Relatif à la surface spécifique, nous avons trouvé les valeurs suivantes: $60.7 \cdot 10^4$, $55.6 \cdot 10^4$ et $51.3 \cdot 10^4$ correspondant aux ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)}, ZnO_(0.5)/Co₃O_{4(0.5)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}, respectivement. Tous ces paramètres structuraux qui ont été calculés dépendent de la nature du substrat et paramètres de dépôts utilisés.

- La poursuite des propriétés optiques expliquant la variation de la transmittance, absorbance et reflectance en fonction de la longueur d'onde de domaine visible, nous suggère que les matériaux purs ZnO et Co₃O₄ soient transparents et absorbants, respectivement. En outre, la variation des spectres de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie, dans la région visible, nous montrent qu'il ya des transitions d'absorption de type directe, une pour le ZnO et deux pour le Co₃O₄. Le gap direct obtenu est de 3.46 eV pour le ZnO. Cependant, deux gaps directs obtenus sont de 1,625 et 2,875 eV pour le Co₃O₄. On a justifié l'augmentation de ces valeurs de gap par l'effet du confinement quantique relatif à la taille des nanoparticules [20-23]. L'étude de la variation du coefficient d'extinction (k) et l'indice de réfraction (n) en fonction de la longueur d'onde nous confirme, pour la deuxième fois, que le ZnO est un matériau transparent tandis que le Co₃O₄ est un matériau absorbant dans la lumière visible. Là encore, on a observé que la partie réelle (ϵ_r) et imaginaire (ϵ_i) de la fonction diélectrique des composés ZnO et Co₃O₄ possèdent une ressemblance avec les paramètres (n) et (k), respectivement. La valeur trouvée de (ϵ_r) du ZnO et du Co₃O₄ est aux alentours de 6.5 et 3, respectivement. Au sujet des matériaux composites ZnO_(0.7)/Co₃O_{4(0.3)} et ZnO_(0.3)/Co₃O_{4(0.7)}, L'ensemble des spectres de transmittance, absorbance et réflectance nous a permis de découvrir qu'ils se ressemblent avec ceux des matériaux purs ZnO

et Co_3O_4 , respectivement. Alors que, pour le composite $\text{ZnO}_{(0.5)}/\text{Co}_3\text{O}_{4(0.5)}$, on a observé une apparition de toutes les spécificités des matériaux pur. Une différence dans la valeur d'amplitude ainsi qu'un léger décalage des bords d'absorption vers la couleur rouge a été observé. Ces écarts peuvent être dû à l'augmentation de la molarité du Co_3O_4 dans le milieu composite qui va créer effectivement plus d'absorption de la lumière visible et par conséquent une augmentation au niveau de la nature dégénérée des composites [24,25]. À partir de calcul du coefficient d'absorption, nous avons déduit le gap optique des composites. L'observation commune qu'on a constaté que tous ces composites possèdent deux gaps directs. Pour le premier gap, les valeurs obtenues varient de 1.60 à 1.75eV. Cependant pour le deuxième, les valeurs varient de 2.18 à 3.53eV. Nous avons calculé les coefficients d'extinction et les indices de réfraction relatifs aux matériaux composites et aussi déduire les valeurs des permittivités. Concernant les coefficients d'extinction, pour le matériau composite $\text{ZnO}_{(0.3)}/\text{Co}_3\text{O}_{4(0.7)}$, nous avons constaté une bonne correspondance, concernant, la forme du spectre avec celle du Co_3O_4 . Une dissimilitude dans l'amplitude et une légère transposition des pics excitoniques vers les longueurs d'onde supérieure a fait la différence. Pour le $\text{ZnO}_{(0.7)}/\text{Co}_3\text{O}_{4(0.3)}$, on n'a pas observé une bonne régularité dans l'allure et l'amplitude avec celui du ZnO , notamment, dans la région entre 400 et 760 nm. Pour le $\text{ZnO}_{(0.5)}/\text{Co}_3\text{O}_{4(0.5)}$, l'apparition de tous les épaulements caractérisant les matériaux purs avec pratiquement la même amplitude a été observé. La valeur de l'indice de réfraction de chaque de ces composites se situe proche de 2 qui est convenable avec celle des semiconducteurs sous forme de couches minces. En conséquence, les valeurs de permittivités relatives aux deux matériaux purs sont destinées, particulièrement, dans l'estimation des permittivités de matériau composite $\text{ZnO}_{(0.5)}/\text{Co}_3\text{O}_{4(0.5)}$ par le modèle de Bruggeman où l'objectif est de comparer les résultats expérimentaux à ceux du modèle. A partir de cela, les valeurs expérimentales semblent être en accord avec celles obtenues par le modèle ce qui nous autorise à l'utiliser et pourquoi non ceux qui ont été mentionnés dans le chapitre II afin de prédire le comportement optique de matériaux semi-conducteurs composites étudiés avant de les déposer en couches minces.

- La variation de la résistance, résistivité, conductance et conductivité de nos matériaux en fonction de la température du substrat nous a affirmé le comportement électrique des matériaux semi-conducteurs. Pour le ZnO, on a trouvé, à la température ambiante, que sa résistivité et sa conductivité électrique est égale à $6.89.10^{-2} \Omega.cm$ et $14.51 S.cm^{-1}$, respectivement. Pour le Co_3O_4 , sa résistivité et sa conductivité électrique est égale a $1.58.10^3 \Omega.cm$ et $0.63.10^{-3} S.cm^{-1}$, respectivement. Cela veut dire que la résistivité de ZnO est très faible par rapport à celle de Co_3O_4 . L'inverse est juste pour la conductivité. La résistivité électrique du $ZnO_{(0.7)}/Co_3O_{4(0.3)}$, $ZnO_{(0.5)}/Co_3O_{4(0.5)}$ et $ZnO_{(0.3)}/Co_3O_{4(0.7)}$ à la température ambiante, est égale à 339.75, 611.55 et 1333.63 $\Omega.cm$, respectivement. On a observé qu'elles se situent entre $6.89.10^{-2}$ et $1.58.10^3 \Omega.cm$, c'est-à-dire, qu'elles se situent aux bornes des résistivités électriques des matériaux purs. La même observation est faite pour la conductivité. Cela nous montre que les propriétés électriques des excitons des matériaux purs peuvent influencer sur les propriétés électriques des matériaux composites.
- Enfin, le développement et la poursuite de l'élaboration des composites en couches minces ZnO/ Co_3O_4 en vue des applications en électronique présente une des perspectives envisagées à l'avenir. Cela nous conviendrait de continuer la recherche et d'élaborer une autre fois ce composite sur des substrats de verre à différentes températures et pour différents épaisseurs pour étudier l'effet de la température de recuit et l'épaisseur de la couche mince de composite sur ses différentes propriétés sans oublier l'application du modèle de Bruggman ou bien d'autre modèles de milieux effectifs comme par exemple: le modèle de Lichtnecker, Polder et Van Santen ou bien celui de Looyenga (*mentionnés dans le chapitre II*) qui nous permettraient de nous rapprocher les mesures expérimentales.

Bibliographie

- [1] A. Mahroug, étude des couches minces d'oxyde de zinc dopé aluminium et cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photo-détection et au photocourant, *thèse de doctorat*, université Mentouri Constantine, (2015).
- [2] Sabah Habeeb Sabeh, *J. eng. Tech*, 34 (2016) 553-559.
- [3] R. David Prabu, S. Valanarasu, V. Ganesh, Mohd Shkir, S. Al-Faify, A. Kathalingam, *Surf. Interface Anal*, 50 (2018) 346-353.
- [4] X.D. Bai, *Appl. Phys. Lett*, 82 (2003) 4806.
- [5] M.A. Garakani, S. Abouali, B. Zhang, Z.L. Xu, J. Huang, J.Q. Huang, E.K. Heidari, J.K. Kim, *J. Materials Chemistry*, 3 (2015) 17827-17836.
- [6] N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 7610-7630.
- [7] F. Tronel, de nouveaux additifs conducteurs à base de cobalt pour l'électrode positive des accumulateurs Ni-MH, *thèse de doctorat*, université Bordeaux 1, France, (2003).
- [8] F.Ynineb, A.Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 2021-2027.
- [9] S. Al Khawaja, B. Abdallah, S. Abou Shaker and M. Kakhia, *Composite Interfaces*, 3 (2015) 221-231.
- [10] B. D. Cullity and S. R. Stock, elements of X-ray diffraction, 2nd edition, Prentice-Hall, New Jersey, USA, (2001).
- [11] Menouer Kahina Lagha, étude et réalisation d'une cellule solaire multicouche du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, *thèse de doctorat*, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2011).
- [12] 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).
- [13] Ariadne Cristina Catto, Luis Fernando da Silva, Maria Ines Basso Bernardi, Sandrine Bernardini, Khalifa Aguir, Elson Longo, Valmor Roberto Mastelaro, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2016).
- [14] Yasemin Caglar, *J. Alloys and Compounds*, 560 (2013) 181-188.
- [15] Nan Han, Guofeng Pan, Jie Zheng, Ru Wang, Yudong Wang, *Materials Research*, 22 (2019) e20180689.

- [16] Gasmi Mohamed Reda, Huiqing Fan, Hailin Tian, *Thin Solid Films*, 10 (2017) 1016.
- [17] Toshihiko Osak, *J. Mater. Sci.*, 10 (2017) s10853.
- [18] A. El Manouni, R. Casasus, M. Mollar, B. Mari, *Afrique Science*, 05 (2009) 48-64.
- [19] A.Smaielzadeh Kandjani, S.E. Hashemi Amiri, M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhad, *J. Optoelectronics and Advanced Materials*, 12(10) (2010) 2057-2062.
- [20] W.Y. Liang and A.D. Yore, *Phys. Rev. Lett*, 20 (1968) 59.
- [21] G. Mills, Z.G. Li and D. Meisel, *J. Phys. Chem*, 92 (1988) 822.
- [22] X.P. Shen, H.J. Miao, H. Zhao and Z. Xu, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process*, 91 (2008) 47.
- [23] P. Deka, R.C. Deka and P. Bharali, *New J. Chem*, 40 (2016) 348.
- [24] Yasemin Caglar, *J. Alloys and Compounds*, 560 (2013) 181-188.
- [25] M. Basit, N.A. Shah, S.M. Ali and A. Zia, *World Applied Sciences Journal*, 32 (2014) 1664-1670.



Publications et
communications
internationales

INSIGHT INTO STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF COBALT OXIDE Co_3O_4 THIN FILM

K. M. E. BOUREGUIG^{*,†}, H. Tabet-DERRAZ^{*} and T. SEDDIK^{†,§}

**Laboratory of Materials Manufacturing and Characterization, Djillali Liabes University, Sidi Bel Abbes 22000, Algeria*

†Laboratory of Quantum Physics of Matter and Mathematical Modeling, Mustapha Stambouli University, Mascara 29000, Algeria

‡boureguigamine@hotmail.com

§seddik.taib@univ-mascara.dz

Received 17 October 2018

Revised 2 June 2019

Accepted 18 June 2019

Published 26 July 2019

In the present paper, experimental investigations on structural, morphological, optical and electrical properties of Co_3O_4 thin film deposited by spray pyrolysis method are reported. Using the inter-planar spacing of the XRD reflection and Scherrer formula, respectively, we observed that the obtained films identified crystallize in the cubic spinel structure with $a = 0.8245$ nm and $d = 19$ nm. From the SEM picture, a dense grain in the morphology of Co_3O_4 is detected which has a uniform spherical shape. In addition, transmittance, absorbance, optical bandgap and extinction coefficient of the film versus incident photon energy were calculated. We found that Co_3O_4 film has a direct bandgap and direct forbidden transition varying from 1.69 eV to 2.85 eV and 1.62 eV to 1.88 eV, respectively. Further, the variation of (DC) electrical resistivity with temperature (from the room temperature of 27°C to 350°C) shows that the electrical resistivity was decreased with increasing temperature indicating a semiconducting transport behavior.

Keywords: Spray pyrolysis; Co_3O_4 thin films; SEM; structural properties; optical and electrical properties.

1. Introduction

The investigations into thin layers of semiconductor materials have long time been a subject of scientific interest to many researchers. The interest of the thin layers arises essentially from the economical use of materials with the relation of its properties and the simplicity of the technologies used for their achievements.^{1–3} Among them, transition metal oxide thin

films show several interesting properties such as electromagnetic and catalytic properties compared to those of the equivalent bulk.^{4–6} These remarkable properties make them promising materials for diverse applications.^{7–10} Especially, Co_3O_4 (Tricobalt tetraoxide) which is the most exploited owing to its importance in various application fields such as electrochromic devices, pigments, heterogeneous

K. M. E. Bouregui, H. Tabet-Derraz & T. Seddik

catalysis,^{11,12} gas sensors,^{13,14} solar energy reflecting properties,¹⁵ magnetic materials,^{16,17} electrochemical equipment,¹⁸ Li-ion batteries^{19,20} and newly invented application in supercapacitors.^{21,22} At room temperature, the Co_3O_4 compounds crystallize in the AB_2O_4 spinel-type structure, where Co^{2+} and Co^{3+} ions are positioned at 8a tetrahedral sites and 16d octahedral sites, respectively.^{23–25} Moreover, Co_3O_4 material is a p-type semiconductor with two direct optical band-gaps of about 1.48 eV and 2.19 eV.^{25,26} It has been deposited onto different types of substrates such as polished nickel, silver, platinum, polished stainless steel, F.T.O coated glass and silver or gold coated stainless steel, in order to utilize them as a solar selective absorber.^{27,28}

In view of their attractive properties and prospective applications, several investigations in the synthesis and characterization of Co_3O_4 material have been realized.^{29–19} So, as a natural extension to these previous works, in the present paper, more specifications on physical properties of Co_3O_4 thin films such as structural, morphological, optical and electrical properties are reported. Therefore, we have synthesized and characterized Co_3O_4 thin films deposited on amorphous glass substrates by the technique of spray pyrolysis, using $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a precursor solution (0.1 mol/L).

2. Experimental Method

Firstly, the substrates were dipped into the acetone solution ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) for 10 min, rinsed with double distilled water, dipped in methanol (CH_3OH) then rinsed with double distilled water, prior to the deposition. To obtain Co_3O_4 thin films, we have pulverized a 0.1 M solution of cobalt nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) onto preheated amorphous glass substrates at a temperature of 350°C . The temperature was monitored by a chrome-Nickel-thermocouple (Ni–Cr–Ni). The spray rate was fixed at 10 mL/min. After several attempts, we have managed to get adherent and uniform films. The experimental protocol is illustrated in Fig. 1. Via a DekTak 150 Stylus profilometer, the film thickness is measured and is determined as 700 nm. To study the structural properties of the films, X-ray diffraction (XRD) analysis was performed on a BRUKER D8 advance diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$). The surface characteristics were revealed from

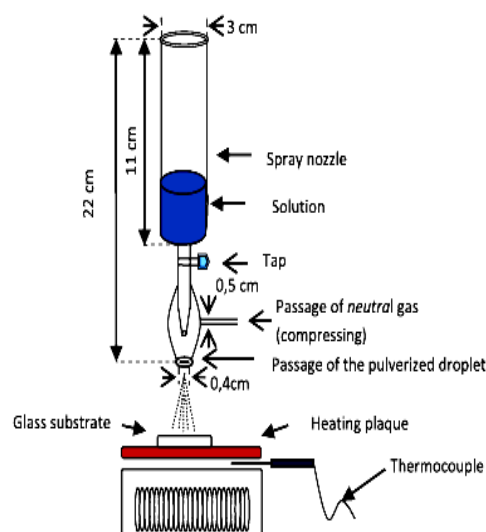


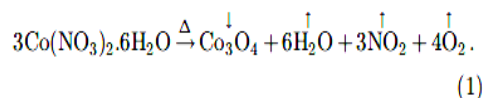
Fig. 1. Descriptive schema for Co_3O_4 thin films prepared by the spray pyrolysis method.

scanning electron microscopy (SEM) using JEOL (CSM 6700F) microscope. The optical transmittance (T) and absorption (A) were measured within the wavelength range 300–850 nm, using a SHIMADZU UV-1650 PC spectrophotometer. A four point probe Keithley's 2400 (200V, 1A, 20W SourceMeter SMU instruments with contact check) is used for electrical resistivity measurement.

3. Results and Discussion

3.1. Formation of Co_3O_4 thin films

Fine droplets of cobalt nitrate solution were sprayed above the hot surface of the substrate by a glass nozzle. The formation of Co_3O_4 thin film was obtained after the evaporation of pulverized droplets, solute condensation and thermal decomposition. The thickness of thin films is controlled by the deposition time. The present chemical reaction is described below:



We observed that the resulting films obtained under conditions described previously are uniform, well adherent to the substrates, dark black in color and of satisfactory quality.

1950134-2

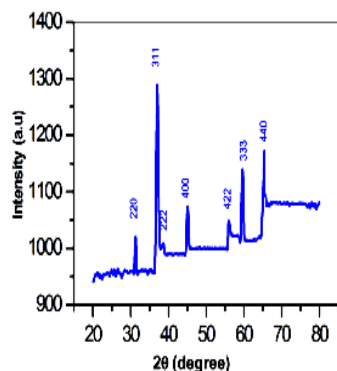


Fig. 2. XRD patterns of Co_3O_4 thin films at 350°C .

3.2. Structural characterization

The Bragg's law (Eq. (1)) for the angle between 10° and 90° and the ASTM card N $^\circ$. 78-1104 were used to identify Co_3O_4 film structure.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (2)$$

where n is the positive integer, λ is the wavelength of the incident wave, θ is the Bragg's angle and (hkl) are the Miller indices. Figure 2 illustrates a typical XRD pattern of our deposited Co_3O_4 thin films onto glass substrates. From this figure, we find that it is a well-resolved peak orientation (220), (311), (222), (400), (422), (333) and (440), at phases $2\theta \approx 31.33^\circ, 36.95^\circ, 38.59^\circ, 44.80^\circ, 55.76^\circ, 59.50^\circ$ and 65.31° , respectively. We point out that the films are polycrystalline with only cubic phase detected. Furthermore, from Table 1, it is observed that our inter-planar spacing " d " values agree well with the ASTM card N $^\circ$. 78-1104, which proves that the polycrystalline sample is Co_3O_4 . It is well known that for a cubic-type structure, the lattice parameter (a) can be estimated by the following equation⁵⁰:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (3)$$

where d_{hkl} , a and (h, k, l) are respectively interplanar spacing, lattice parameter and Miller indices. From

Eq. (2) and using the strongest peak (311), the obtained lattice parameter of the Co_3O_4 nanocrystals is about of 0.807 nm, which agree well compared to the results obtained by Farhadi *et al.*⁷ From the following equation (Scherrer formula)⁵¹:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4)$$

where D is the crystallite size, K is the correction factor taken as 0.90 in the calculation (Scherrer constant), λ is the X-ray wavelength, β is the angular peak width at half maximum in radian along (311) plane and θ is the Bragg angle. The crystallite size is determined to be 19 nm using the peak corresponding to the (311) plane ($2\theta \approx 36.95^\circ$). We note here that this value of crystallite size of Co_3O_4 nanocrystals is in excellent agreement with other work.^{52,53} Moreover, the specific area of our thin film along the peak (311) is determined through the following equation⁵⁴:

$$S_a = \frac{6Na^3}{8DM}, \quad (5)$$

where N is the Avogadro constant, a is the lattice parameter, D is the crystallite size and M is the molecular weight. Our calculated specific surface area value is about $55.3 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{g}$ which is lower than obtained specific area ($S_a = 77.5 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{g}$) by Jagriti Pal and Pratima Chauhan.⁵⁴ This discrepancy could be due to difference in particle size of the material.

3.3. Scanning electron microscopy

Figure 3 shows the surface morphology of the as-prepared Co_3O_4 thin films. The micrograph reveals that the substrate is well covered by the compact Co_3O_4 film without any pinholes and cracks. We observe, also, that the particles have a spherical shape. The film consists of grains that are dense and

Table 1. Comparison of the interplanar spacing " d " values obtained by powder XRD patterns for sample prepared at 350°C with the standard ASTM card N $^\circ$. 78-1104.

The interplanar spacing	Family of crystallographic planes {hkl}						
	220	311	222	400	422	333	440
The standard " d " values	31.30	36.89	38.59	44.86	55.72	59.42	65.31
The observed " d " values	31.33	36.95	38.59	44.80	55.76	59.50	65.21

K. M. E. Bouregui, H. Tabet-Derraz & T. Seddik

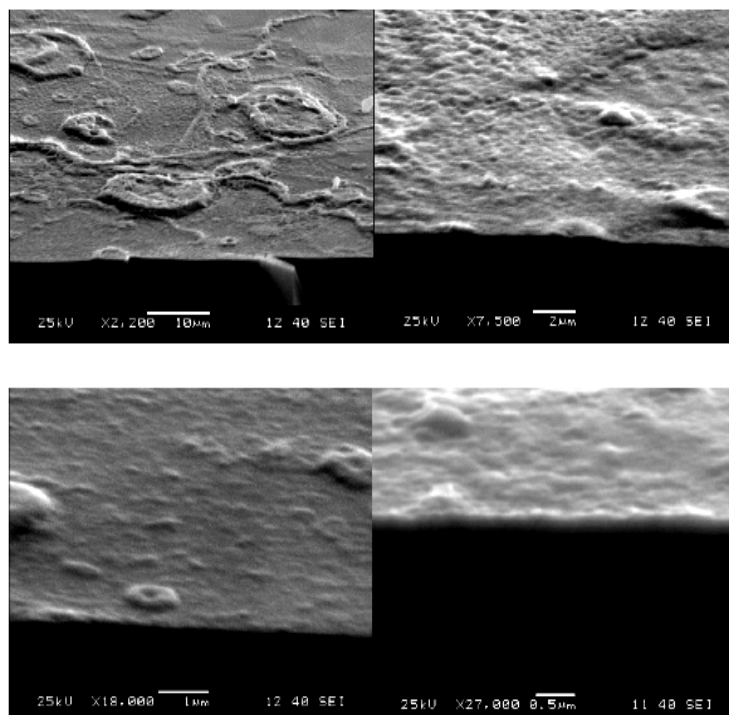


Fig. 3. SEM images of Co_3O_4 thin films at 350°C .

Surf. Rev. Lett. Downloaded from www.worldscientific.com by WSPC on 07/30/19. Re-use and distribution is strictly not permitted, except for Open Access articles.

uniformly distributed with some overgrown clusters. This kind of surface morphology can present increased surface area, practicable for gas sensing and super capacitor application.⁵⁵ We notice here that this surface morphology of Co_3O_4 thin film depends on substrate nature and spray pyrolysis parameters such as heat treatment drying, film thickness and annealing condition.

3.4. Optical characterization

In this part, we spotlight on the optical characterization of the Co_3O_4 film in the wavelength range 300 nm–850 nm. The transmittance and absorbance variation with the wavelength (nm) for the sample are depicted in Fig. 4. Around the wavelength of 800 nm, the transmittance of Co_3O_4 film is about 11%. After that, the transmittance decreases to a minimum of about 4% at 740 nm and then increases to reach a maximum at a wavelength of 610 nm and again decreases towards lower wavelength values. We note here that our transmittance value observed for Co_3O_4 film is in reasonable agreement compared to the value in Ref. 56. However, this value is lower compared to the transmittance value of S- Co_3O_4 .⁵⁷

Moreover, the absorption coefficient of Co_3O_4 thin film has been estimated via the following relation⁵⁸:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right), \quad (6)$$

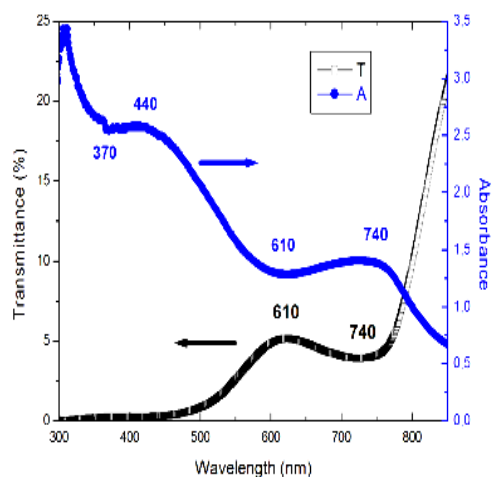


Fig. 4. The transmittance spectrum and absorbance of the thin film.

1950134_4

while d , T and R indicate the film thickness, the film transmittance and the film reflectance, respectively, knowing that $R = 1 - T - A$.⁵⁹

From Figs. 4 and 5, we can see that the optical absorbance diminishes up to wavelength about 370 nm and then augmented up to 440 nm. In the wavelength of 610 nm, the optical absorbance value attains a minimum and then gradually increases up to 740 nm and reaches its minimum value from 760 nm. Also, it can be seen that the film has two characteristics broad bands (~ 440 nm and 740 nm). We point out here that the high absorption value in the ultra violet (UV) region is attributed to the band absorption in Co₃O₄.⁶⁰ Besides, according to Wang *et al.*,⁶¹ the transmission property and optical absorption are extremely related to the valence state of the Co₃O₄. In addition, since the permeability and reflection capacity of thin films depend on film thickness and extinction coefficient,⁵⁷ we have calculated the extinction coefficient (k) of Co₃O₄ film using the following formula⁶²:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}. \quad (7)$$

The variation of the extinction coefficient with the wavelength (nm) for sample is shown in Fig. 5. It is clear that the k spectrum shows two peaks at about 446 nm and 740 nm. The first one represents the first absorption band that is attributed to a transfer of interatomic charge (anion-cation), from orbitals O²⁻ (2p⁶) to orbitals Co²⁺ (3d⁷) and also to the

orbitals Co³⁺ (3d⁶).^{63,64} The second peak represents the second absorption band that can be explained by the transfer of interatomic charge (cation-cation) between the orbitals d (t_{2g}) of cation Co³⁺ in octahedral site and the orbitals d (t_2) of cation Co²⁺ in the tetrahedral site.^{63,64}

Though the recorded data, the bandgap energy of Co₃O₄ film can be estimated from the Tauc law relation⁶⁵:

$$(\alpha h\nu) = c \cdot (h\nu - E_g)^p, \quad (8)$$

where α is the absorption coefficient, E_g is the bandgap, c a constant, $(h\nu)$ is the photon energy and p is a constant which depends on the kind of optical transition. Thus, p is 1/2 for direct allowed transitions and 3/2 for forbidden transitions. The curves of $(\alpha h\nu)^2$ and $(\alpha h\nu)^{2/3}$ vs $(h\nu)$ for Co₃O₄ film are displayed in Fig. 6. The inset of this figure of UV-Vis absorption spectrum is recorded from 1 eV to 4.13 eV. The bandgap energies of our thin film were estimated by extrapolating the linear portion of $(\alpha h\nu)^2$ and $(\alpha h\nu)^{2/3}$ vs $(h\nu)$ plots to the energy axis at $\alpha = 0$ in the area of higher (region A: solid line) and lower (region B: dotted line) energies. For the direct bandgaps, the extrapolation of the regions (A) and (B) leads to the intercept the energy at 2.85 eV and 1.69 eV, respectively. This result suggests that the Co₃O₄ film has two directly allowed energy values. Patil *et al.*,⁶⁶ Jagiriti *et al.*,⁵⁴ Naoufal Bahlawane *et al.*⁶⁷ and Saeed Farhadi *et al.*⁷ have also reported multiple direct bandgaps of about (2.06 eV–1.44 eV), (2.28 eV – 1.57 eV), (2.05 eV – 1.43 eV) and (3.45 eV–

Surf. Rev. Lett. Downloaded from www.worldscientific.com by WSPC on 07/30/19. Re-use and distribution is strictly not permitted, except for Open Access articles.

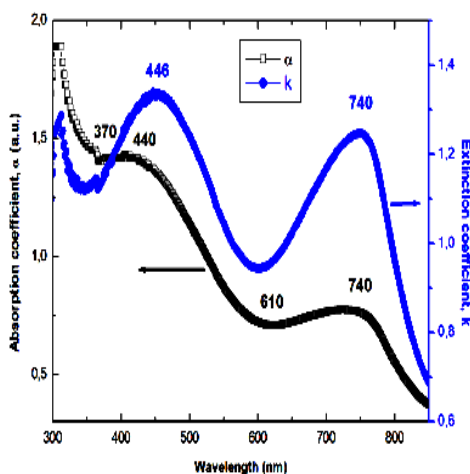


Fig. 5. The absorption coefficient spectrum and extinction coefficient of the thin film.

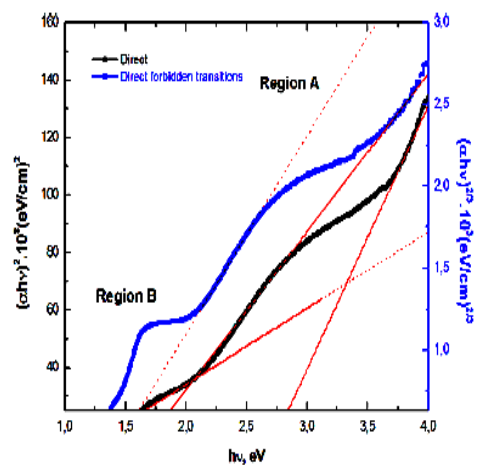


Fig. 6. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ and $(\alpha h\nu)^{2/3}$ against $(h\nu)$ of Co₃O₄ thin film.

K. M. E. Bouregui, H. Tabet-Derraz & T. Seddik

Table 2. Comparison of the observed direct “ E_g ” values with the direct “ E_g ” values obtained by different authors (all the values are in eV).

The observed direct “ E_g ” values	The direct “ E_g ” values obtained by different authors		
	Patil <i>et al.</i> ⁶³	Jagiriti <i>et al.</i> ⁵¹	Bahlawane <i>et al.</i> ⁶⁴
(2.78–1.70)	(2.06–1.44)	(2.28–1.57)	(2.05–1.43)

Table 3. Resistance value obtained from four point method, resistivity calculated from relation (8) for different temperature, conductance and conductivity are the inverse of resistance and resistivity, respectively.

Temperature (°C)	Resistance (Ω)	Resistivity (Ω · cm)	Conductance (S)	Conductivity (S·cm ⁻¹)
27	5 × 10 ⁶	1.58 × 10 ³	0.2 × 10 ⁻⁶	0.63 × 10 ⁻³
150	4.1 × 10 ⁶	1.3 × 10 ³	0.24 × 10 ⁻⁶	0.77 × 10 ⁻³
250	3.8 × 10 ⁶	1.2 × 10 ³	0.26 × 10 ⁻⁶	0.83 × 10 ⁻³
350	3.45 × 10 ⁶	1.09 × 10 ³	0.29 × 10 ⁻⁶	0.92 × 10 ⁻³

Surf. Rev. Lett. Downloaded from www.worldscientific.com by WSPC on 07/30/19. Re-use and distribution is strictly not permitted, except for Open Access articles.

2.20 eV), respectively, which could be the result of the degeneracy of the valence band⁶⁸ (see Table 2). Moreover, it is to be pointed out that the direct charge transfer process from O^{-II} to Co^{II} and from O^{-II} to Co^{III} are responsible for the higher and lower bandgap, respectively and a sub-band situated inside the energy gap is mainly due to the presence of Co^{III} centers in Co₃O₄.^{69–71} Moreover, Saeed Farhadi *et al.*⁷ explained the increase in the bandgaps of film by the quantum confinement effect relating to tiny nanoparticles.^{72–75} For the direct forbidden transitions of Co₃O₄ films, the values are in the range of 1.62 eV and 1.88 eV for lower and higher energy, respectively.

3.5. Electrical resistivity and conductivity

The DC electrical resistance of the sprayed thin oxide Co₃O₄ films deposited onto non conductive substrate was measured as a function of temperature in the range 150°C–350°C using four point methods. The electrical resistivity is estimated using the following formula⁷⁶:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \bar{R} \cdot d \cdot F \left(\frac{R_1}{R_2} \right), \quad (9)$$

where ρ is the resistivity at temperature T , \bar{R} is the average value of electrical resistance ($\bar{R} = \frac{1}{4} \sum_1^4 R_i$), d is the film thickness and $F(\frac{R_1}{R_2})$ is the correction

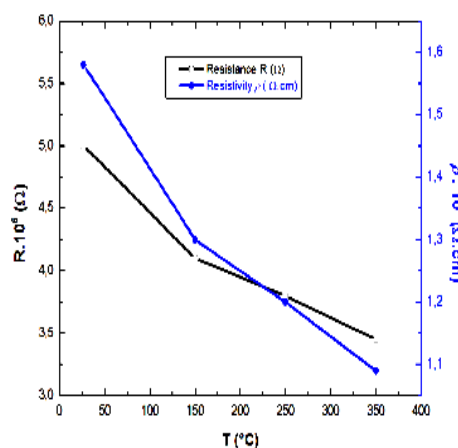


Fig. 7. Plot of R and ρ against temperature of Co₃O₄ film.

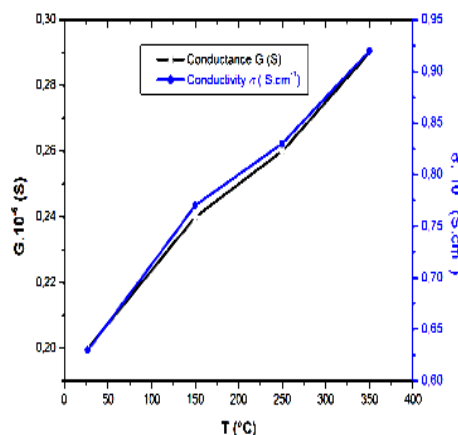


Fig. 8. Plot of G and σ against temperature of Co₃O₄ film.

Table 4. Comparison of the observed electrical resistivity “ ρ ” values with the electrical resistivity “ ρ ” values ($\Omega \cdot \text{cm}$) obtained by different authors in the room temperature.

The observed “ ρ ” values	The direct “ ρ ” values obtained by different author	
	Kadam and Patil ⁷⁴	Shinde <i>et al.</i> ⁷²
1.58×10^3	10^4	10^3

factor that equals to 1. The values of electrical resistance, resistivity, conductance and conductivity of Co_3O_4 films at different temperatures are presented in Table 3. Figure 7 illustrates the variation of the resistance and resistivity versus temperature. From this figure, we can see that the resistivity of Co_3O_4 film decreases when the temperature increased, signifying a semiconductor electrical behavior. The conductance and conductivity are the inverse quantities of the resistance and resistivity, respectively (see Fig. 8). At ambient temperature, the electrical resistivity of Co_3O_4 film is of about $1.58 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, which signifies that our thin film can be a good supercapacitor electrode material.⁴⁹ In addition, Sakamoto *et al.*⁷⁷ have reported an electrical resistivity of Co_3O_4 film of about $51 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ associated with an activation energy of about 0.25 eV in ceramics. Kadam and Patil⁷⁸ and Shinde *et al.*⁴⁹ also found an electrical resistivity of the order of $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ and $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, respectively (see Table 4).

4. Conclusion

Thin films of nanocrystalline cobalt oxide were prepared by spray pyrolysis technique. The Co_3O_4 films were annealed for temperature of 350°C . The XRD analysis shows that the films are polycrystalline with a cubic structure and having a preferred orientation along (311) axis. It follows that the grain size was estimated on the order of 19 nm. Nanocrystalline grains with some overgrown clusters of films were revealed from surface morphological studies. The films optical properties include the transmittance, absorbance, optical bandgap and extinction coefficient show that the Co_3O_4 thin layers present good absorption in Ultraviolet-Visible region and has two direct bandgaps and two direct forbidden transitions of the order of (1.69 eV–2.85 eV) and (1.62 eV–1.88 eV), respectively. Besides, from electrical resistivity measurement, we have found that the film is

resistive and a slight decrease of resistivity was observed as a function of temperature. According to the structural, optical and electrical properties, we can understand the characteristic features of the investigated cobalt oxide Co_3O_4 thin film.

References

1. K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, 2nd edn. (Wiley, New York, 2012).
2. Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi and Y. Z. Yoo, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 3824–3826.
3. S. Mráz and J. M. Schneider, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 023503.
4. K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 136805.
5. O. G. Schmidt and K. Eberl, *Nature* **410** (2001) 168.
6. H. J. Fan, P. Werner and M. Zacharias, *Small* **2** (2006) 700.
7. S. Farhadi, M. Javanmard and G. Nadri, *Acta Chim. Slov.* **63** (2016) 335.
8. V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 073508.
9. C. D. Lokhande, D. P. Dubal and O.-S. Joo, *Curr. Appl. Phys.* **11** (2011) 255.
10. I. D. Raistrick, J. G. Beery and R. J. Sherman, Transition metal oxide electrochemical capacitors, *Proc. Symp. Electro-Ceramics and Solid-State Ionics* (1988), pp. 127–135.
11. A. Askarinejad, M. Bagherzadeh and A. Morsali, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 6678.
12. V. R. Mate, M. Shirai and C. V. Rode, *Catal. Commun.* **33** (2013) 66.
13. W. Y. Li, L. N. Xu and J. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **15** (2005) 851.
14. R. Wu, J. Wu, M. Yu, T. Tsai and C. Yeh, *Sens. Actuators B Chem.* **131** (2008) 306.
15. S. Noguchi and M. Mizuhashi, *Thin Solid Film* **77** (1981) 99.
16. R. M. Wang, C. M. Liu, H. Z. Zhang, C. P. Chen, L. Guo, H. B. Xu and S. H. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 2080.
17. S. A. Makhlof, *J. Magn. Magn. Mater.* **246** (2002) 184.
18. T. Maruyama and S. Arai, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1383.

K. M. E. Boureguig, H. Tabet-Derraz & T. Seddik

19. N. Du, H. Zhang, B. D. Chen, J. B. Wu, X. Y. Ma, Z. H. Liu, Y. Q. Zhang, D. R. Yang, X. H. Huang and J. P. Tu, *Adv. Mater.* **19** (2007) 4505.
20. Y. G. Li, B. Tan and Y. Y. Wu, *Nano Lett.* **8** (2008) 265.
21. H. K. Kim, T. Y. Seong, J. H. Lim, W. L. Cho and Y. S. Yoon, *J. Power Sources* **102** (2001) 167.
22. K. V. Rao and C. S. Sunandana, *Solid State Commun.* **148** (2008) 32.
23. L. M. Apatiga and V. M. Castano, *Thin Solid Films* **496** (2006) 576.
24. Y. Dong, K. He, L. Yin and A. Zhang, *Nanotechnology* **18** (2007) 435602.
25. V. Patil, P. Joshi, M. Chougule and S. Sen, *Soft Nanosci. Lett.* **2** (2012) 1.
26. A. O. Gulino, P. Dapporto, P. Rossi and I. Fragalà, *Chem. Mater.* **15** (2003) 3748.
27. Y. Li, B. Tan and Y. Wu, *Nano Lett.* **8** (2008) 265.
28. G. B. Smith, A. Ignatiev and G. Zajac, *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 4186.
29. T. Seike and J. Nagai, *Solar Energy Mater.* **22** (1991) 107.
30. G. E. McDonald, *Thin Solid Films* **72** (1980) 83.
31. C. N. P. Fonseca, M. A. Depaoli and A. Gorenstein, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **33** (1994) 73.
32. C. N. P. Fonseca, M. A. Depaoli and A. Gorenstein, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **33** (1994) 73.
33. M. E. Baydi, G. Poillerat, J. L. Rehspringer, J. L. Gautier, J. Koeing and P. Charties, *J. Solid State Chem.* **109** (1994) 281.
34. K. Chidambaram, L. K. Malhotra and K. L. Chopra, *Thin Solid Films* **87** (1982) 365.
35. S. Pethkar, M. G. Takwale, C. Agashe and V. B. Bhide, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **31** (1993) 109.
36. W. A. Murad, S. M. Al-Shamari, F. H. Al-Khateeb and R. H. Misho, *Phys. Status Solidi A* **106** (1988) K143.
37. K. G. Chandrappa and T. V. Venkatecha, *J. Alloys Compd.* **542** (2012) 68.
38. H. Zhang, X. Chen, Z. Yang, L. Liu, Z. Li, T. Yu and Z. Zou, *J. Phys. D Appl. Phys.* **40** (2007) 4129.
39. I. G. Casella and M. Gatta, *J. Electroanal. Chem.* **534** (2002) 31.
40. I. Luisetto, F. Pepe and E. Bemporad, *J. Nanopart. Res.* **10** (2008) 59.
41. M. M. Rahman, J. Z. Wang, X. L. Deng, Y. Li and H. K. Liu, *Electrochim. Acta* **55** (2009) 504.
42. A. Askarnejad, M. Bagherzadeh and A. Morsali, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 6678.
43. D. Patil, P. Patil, V. Subramanian, P. A. Joy and H. S. Potdar, *Talanta* **81** (2010) 37.
44. N. R. Jana, Y. F. Chen and X. G. Peng, *Chem. Mater.* **16** (2004) 3931.
45. J. Feng and H. C. Zeng, *Chem. Mater.* **15** (2003) 2829.
46. D. B. Zou, C. Xu, H. Luo, L. Wang and T. K. Ying, *Mater. Lett.* **62** (2008) 1976.
47. A. Louardi, A. Rmili, T. Chtouki, B. Elidrissi, H. Erguig, A. El Bachiri, K. Ammous and H. Mejri, *J. Mater. Environ. Sci.* **8** (2017) 485.
48. E. Rios, G. Poillerat, J. F. Koenig, J. L. Gautier and P. Chartier, *Thin Solid Films* **264** (1995) 18.
49. V. R. Shinde, S. B. Mahadik, T. P. Gujar and C. D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 7487.
50. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction* (Addison Wesley Pub. Co. Inc, 1956), p. 42.
51. B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd edn. (Prentice-Hall, New Jersey, USA, 2001).
52. R. J. S. Lima, K. O. Moura, P. P. Pedra, J. G. S. Duque and C. T. Meneses, *Physica B Condens. Matter* **407** (2012) 3196.
53. S. Farhadi, A. Sepahdar and K. Jahanara, *JNS* **3** (2013) 199.
54. J. Pal and P. Chauhan, *Mater. Charact.* **61** (2010) 575.
55. T. P. Gujar, V. R. Shinde, C. D. Lokhande, R. S. Mane and S.-H. Han, *Appl. Surf. Sci.* **250** (2005) 161.
56. R. Drasoven and S. Condurache-Bota, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **11** (2009) 2141.
57. T. Hurma, *Anadolu Univ. J. Sci. Technol. A Appl. Sci. Eng.* **18** (2017) 388.
58. B. Johns, R. H. French, F. D. Kalk, W. A. McGahan and J. A. Woollam, Optical analysis of complex multi-layer structures using multiple data types, *Proc. SPIE. Optical Interference Coating*, ed. F. Abelès, Vol. 2253 (1994), pp. 1098–1106.
59. A. Vapaille and R. Castagne, *Devices and Semiconductor Integrated Circuits, Physics and Technology* (Dunod, Paris, 1990).
60. X.-L. Xu, Z.-H. Chen, Y. Li, W.-K. Chen and J.-Q. Li, *Surf. Sci.* **603** (2009) 653.
61. S. Wang, B. Zhang, C. Zhao, S. Li, M. Zhang and L. Yan, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 3358.
62. H. Yoshikawa and S. Adachi, *Jpn. Appl. Phys. I* **36** (1997) 6237.
63. P. Y. Keng, B. Y. Kim, I. Shim, R. Sahoo, P. E. Veneman, N. R. Armstrong and J. Pyun, *J. ASC Nano* **10** (2009) 3143.
64. D. Barreca and C. M. Dipartimento, *Chem. Mater.* **13** (2001) 588.
65. J. Tauc, R. Grigorvici and Y. Yanca, *Phys. Stat. Sol.* **15** (1966) 627.
66. P. S. Patil, L. D. Kadam and C. D. Lokhande, *Thin Solid Films* **272** (1996) 29.
67. N. Bahlawane, E. F. Rivera, K. Kohse-Höinghaus, A. Brechling and U. Kleineberg, *Appl. Catal. B Environ.* **53** (2004) 245.
68. R. Vijaya Kumar, Y. Diamant and A. Gedanken, *Chem. Mater.* **12** (2000) 2301.
69. G. Wang, X. Shen, J. Horvat, B. Wang, H. Liu, D. Wexler and J. Yao, *J. Phys. Chem. Nanomater. Interfaces* **113** (2009) 4357.
70. A. Gulino, P. Dapporto, P. Rossi and I. Fragalà, *Chem. Mater.* **15** (2003) 3748.

Insight into Structural, Optical and Electrical Properties of Co₃O₄ Thin Film

71. D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabrizio and C. Piccirillo, *Chem. Mater.* **13** (2001) 588.
72. W. Y. Liang and A. D. Yoffe, *Phys. Rev. Lett.* **20** (1968) 59.
73. G. Mills, Z. G. Li and D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 822.
74. X. P. Shen, H. J. Miao, H. Zhao and Z. Xu, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **91** (2008) 47.
75. P. Deka, R. C. Deka and P. Bharali, *New J. Chem.* **40** (2016) 348.
76. L. J. van der PAUW, *Philips Res. Repts.* **13** (1958) 1.
77. S. Sakamoto, M. Yoshinaka, K. Hirota and O. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 267.
78. L. D. Kadam and P. S. Patil, *Mater. Chem. Phys.* **68** (2001) 225.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF (ZNO)-(CO₃O₄) NANOCOMPOSITE VIA SPRAY PYROLYSIS PROCESS: THE USE OF THE BRUGGEMAN MODEL ON OPTICAL PROPERTIES PREVISION

K. M. E. BOUREGUIG^{*,†}, H. TABET-DERRAZ^{*}, T. SEDDIK^{†,§} and M. A. BENALI^{*}

^{*}Laboratory of Materials Manufacturing and Characterization,
Djillali Liabes University, Sidi Bel Abbes 22000, Algeria

[†]Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation,
Mathématique, (LPQ3M), Université de Mascara,
Mascara 29000, Algeria

[†]boureguigamine@hotmail.com

[§]seddik.taib@univ-mascara.dz

Received 25 August 2020

Revised 27 March 2021

Accepted 28 March 2021

Published 26 April 2021

In the present paper, (ZnO)-(Co₃O₄) nanocomposite thin films have been prepared by using spray pyrolysis deposition on a glass substrate at 350°C. After that, the as-obtained films have been characterized and analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and the double beam UV-visible (UV-vis) spectrophotometer. Furthermore, the Bruggeman model is used to predict the evolution of the optical dielectric constant (real and imaginary parts: ϵ_r and ϵ_i) to compare them with those obtained from the experimental results. The XRD pattern reveals that the nanocomposite film has diffraction peaks $2\theta = 31.33^\circ$, 36.95° corresponding respectively to the (220), (311) planes of cubic Co₃O₄ and another about of $2\theta = 36.26^\circ$ corresponding to the (101) plane of Wurtzite ZnO. Using the Debye Scherrer formula, the crystallite size of (ZnO)_{0.5}-(Co₃O₄)_{0.5} nanocomposite is found about 32 nm, while the obtained thickness of this nanocomposite is about 780 nm using the Dektak Stylus profilometer. Besides, the morphology analysis shows that the nanocomposite sample is well covered without holes and/or cracks and it has uniform dense grains. The evaluation of the transmittance, reflectance, refraction index, extinction coefficient, real and imaginary parts of dielectric constant as function of wavelength illustrates that the optical response of nanocomposite thin film (ZnO)_{0.5}-(Co₃O₄)_{0.5} depends on the influence of two mediums of pure materials ZnO and Co₃O₄ and their interaction. In addition, the direct band gap vs incident photon energy obtained from the Tauc plot equation shows that this nanocomposite has three values of band gap energy which are $E_{g1} = 1.54$ eV, $E_{g2} = 2.2$ eV (correspond to pure Co₃O₄ film) and $E_{g3} = 3.47$ eV (correspond to pure ZnO film). Besides, the application of the Bruggeman equation indicates that the influence of the values of volume concentration and optical dielectric constant of the ingredient nanomaterials (ZnO and Co₃O₄) is significant on the value of the effective dielectric constant of nanocomposite thin film. The specific result of this study is the similarity between the spectra obtained from the Bruggeman model and the measured one, which proves that the application of this model is useful for the prediction of the optical properties of the composite.

[§]Corresponding author.

K. M. R. Saunpaj et al.

Keywords: Spray pyrolysis; $(\text{ZnO})_{0.5}-(\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.5}$ nanocomposite; SEM; structural and optical properties; Bruggeman model.

1. Introduction

The investigations of nanocomposite thin films have longtime been scientific importance by many investigators. Their properties comprehension is an essential step to determine their application's field. Among them, $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ nanocomposite has a considerable development in recent years due to their environmental friendly, stability, and earth-abundant.¹ This film can be deposited by several techniques such as chemical vapor deposition,² sol-gel,³ and ultrasonic spray.⁴ Specifically, for the synthesis and characterization of nanocomposite $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$, it is important to know and define the different characteristics of the constituent components. ZnO is an important n-type transparent semiconductor.⁵ ZnO has three different crystallographic phases which are Rocksalt, Blende, and Wurtzite.⁶ Moreover, ZnO has found use in several areas of electronic and optoelectronic such as conductive gas sensors,⁷ barrier thermal,⁸ solar cells,⁹ and effective catalyst.¹⁰

Co_3O_4 is an important p-type semiconductor and it is stable in cubic spinel type structure.^{11,12} Besides, Co_3O_4 has found uses in solid-state sensors,¹³ energy storage, solar energy absorbers and magnetism,¹⁴ electrochromic appliance, tincture, heterogeneous catalysis,¹⁵ and application in supercapacitor.¹⁶ In addition, several studies on the synthesis and characterization of $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ nanocomposite have been investigated.¹⁷⁻²² $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ nanocomposite can be used for different applications such as the optoelectronic domains, the photocatalytic devices, supercapacitor, and solar cells.^{1,20,23}

It has earlier been revealed that the optical properties can be estimated by various methods.²⁴ These methods should be proper to deduce the effective dielectric constant according to volume concentration of inclusions that can be fabricated in experiments. Also, the methods should be suitable for material mixture which has a significant optical characteristic. Our focus is on models that include the parameters like the permittivity of mixed materials, the volume concentration, and shape of inclusions. Among them, the Bruggeman model (also often called an

effective medium approximation or the concept of homogeneous mixture), which was initiated in 1935, is prominent as one of the celebrated mixing models. This model gives a reasonable estimate of dielectric constant of composites with volume concentration and shape of inclusions.^{25,26} Also, it is simpler and coherent in which all component materials are treated in an identical manner.²⁷⁻³⁰

In our investigation, $(\text{ZnO})-(\text{Co}_3\text{O}_4)$ nanocomposite films were deposited on amorphous glass substrates and synthesized by the technique of spray pyrolysis. Structure, morphological and optical properties were studied using XRD, SEM, and UV-vis methods, respectively. Moreover, the optical properties of $(\text{ZnO})-(\text{Co}_3\text{O}_4)$ nanocomposite films were predicted by using the Bruggeman equation^{30,31} and compared to those obtained experimentally.

2. Practical Procedure

2.1. Experimental method

The $(\text{ZnO})_{0.5}-(\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.5}$ nanocomposites is deposited by the spray pyrolysis technique. First, the glass substrates were initially cleaned by dipping it in acetone and in detergent solution. The substrates was then rinse, twice with deionized water.

A 0.1M solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was made. A volume of 25 mL of each solution was well mixed in a beaker at room temperature. The color of the obtained solution is light brown. It was sprayed on the amorphous glass substrates which have heated at 350 °C. The spray rate was fixed at 10 mL/min. The deposition parameters were optimized in order to obtain a uniform composite thin film with good adhesion to the glass substrate. In Fig. 1, the experimental setup is shown that was used in this study. The crystallinity of the composite films was obtained by using BRUKER D8 X-ray diffractometer device with Cu-K α beam ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) in the 2θ range of 15°-85°. The surface morphology was studied using the JEOL (CSM 6700F) model SEM microscope. The SHIMADZU UV-1650 PC spectrophotometer in the (λ) wavelength range of

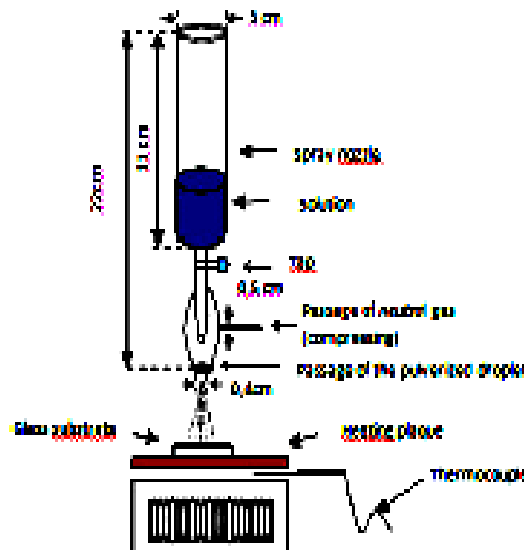


Fig. 1. (Color online) Representation of spray pyrolysis method to prepare ZnO, Co₂O₄ and (ZnO)_{0.5}-(Co₂O₄)_{0.5} thin films.

300–850nm was used to measure the optical transmittance (*T*) and reflectance (*R*) of thin films.

2.2. The application of the Bruggeman mixing formula

In order to calculate the optical characteristics of (ZnO)_{0.5}-(Co₂O₄)_{0.5} nanocomposite, the Bruggeman mixing formula is applied.^{30,31} The dielectric functions of real and imaginary parts of the constituent components are calculated through the use of Eq. (1). According to the reference,³² it is assumed that the shape of the particles constituting the nanocomposite is spherical. The Bruggeman formalism is used to predict and estimate the complex dielectric constant of effective medium (ϵ_{eff}) according to the following equation^{30,31}:

$$\frac{f(\epsilon_1 - \epsilon_{eff})}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_{eff})} + \frac{(1-f)(\epsilon_2 - \epsilon_{eff})}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_{eff})} = 0, \quad (1)$$

$$\epsilon_{eff} = \frac{b + \sqrt{b^2 + 8\epsilon_1\epsilon_2}}{4}, \quad (2)$$

where

$$b = (2f_1 - f_2)\epsilon_1 + (2f_2 - f_1)\epsilon_2, \quad (3)$$

where *f*₁ and *f*₂ are the volume concentrations of inclusions which is equal to 0.5; ϵ_1 and ϵ_2 are the complex permittivity of ZnO and Co₂O₄, respectively.

Synthesis and Characterization of (ZnO)-(Co₂O₄) Nanocomposite

(1) For the real part of the dielectric constant of effective medium:

$$\epsilon_{eff}(\text{Bruggeman}) = \frac{b_r + \sqrt{b_r^2 + 8\epsilon_{r(\text{ZnO})}\epsilon_{r(\text{Co}_2\text{O}_4)}}{4} \quad (4)$$

where

$$b_r = 0.5(\epsilon_{r(\text{ZnO})} + \epsilon_{r(\text{Co}_2\text{O}_4)}) \quad (5)$$

(2) For the imaginary part of the dielectric constant of effective medium:

$$\epsilon_{eff}(\text{Bruggeman}) = \frac{b_i + \sqrt{b_i^2 + 8\epsilon_{i(\text{ZnO})}\epsilon_{i(\text{Co}_2\text{O}_4)}}{4} \quad (6)$$

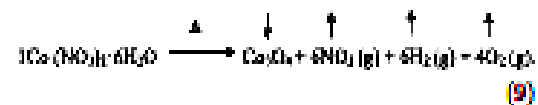
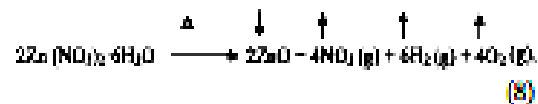
where

$$b_i = 0.5(\epsilon_{i(\text{ZnO})} + \epsilon_{i(\text{Co}_2\text{O}_4)}) \quad (7)$$

3. Results and Discussion

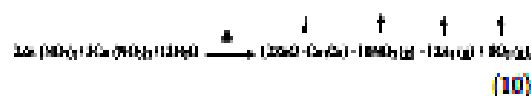
3.1. Formation of ZnO-Co₂O₄ nanocomposite thin films

The mixture of Zn(NO₃)₂·6H₂O and Co(NO₃)₂·6H₂O solution was sprayed over the hot substrate surface (*T* = 350°C). The fine droplets of this solution were passed by a nozzle diameter which is equal to 4mm. The formation of (ZnO)_{0.5}-(Co₂O₄)_{0.5} thin films was achieved after the liquid droplets evaporated and the constituent elements condensed out of the droplets onto the substrate. We have based on the deposition time to control the thin film thickness. The chemical reaction description of ZnO-Co₂O₄ nanocomposite thin films was obtained from the addition of each chemical reaction of Zn(NO₃)₂·6H₂O and Co(NO₃)₂·6H₂O and under conditions which described previously. It can be formulated as follows:



After addition,

K. M. E. Boumpouq et al.



where (↑) indicates the deposition of $(2\text{ZnO} + \text{Co}_3\text{O}_4)_n$ onto the substrate and (↓) indicates the evaporation of (NO_2) , H_2 and O_2 .

3.2. Structural and morphological characterization

Figures 2(a) and 2(b) indicate that both Co_3O_4 and ZnO crystallize in their respective structure as the peaks could be well matched with the JCPDS database for ZnO (ASTM card N°. 36-1461) and Co_3O_4 (ASTM card N°. 78-1104). Using the two most intense peaks provided by the experimental spectra (002) and (101), the lattice parameters are estimated to be of the order of $a = b = 0.322 \text{ nm}$ and $c = 0.520 \text{ nm}$ for ZnO which are in good agreement with the lattice parameters obtained by Mihalovic *et al.*,²⁴ whereas the calculated lattice parameters of Co_3O_4 are $a = b = c = 0.807 \text{ nm}$, which is similarly accorded to the study given by Farhadi *et al.*²⁵ Obviously, from Fig. 2(c), it is observed that the sample's pattern includes both phases of crystal peaks (ZnO and Co_3O_4). No presence of more impurities or other binary phases was observed in the XRD patterns proving the high purity of sample and confirms that the as-prepared $(\text{ZnO})_{0.5} - (\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.5}$ thin film is nanocomposite.

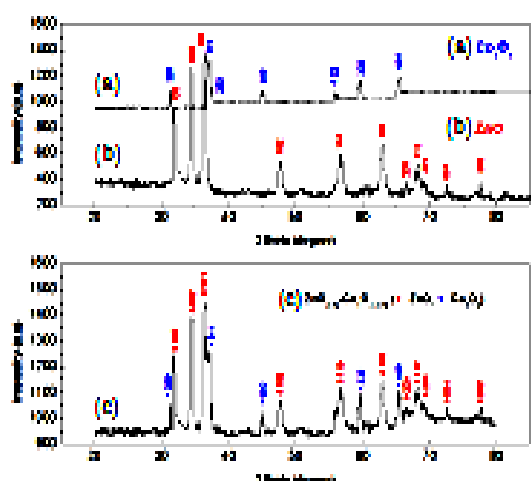


Fig. 2. (Color online) The XRD patterns are shown for (a) pure Co_3O_4 thin film, (b) pure ZnO thin film at 350°C , and (c) $(\text{ZnO})_{0.5} - (\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.5}$ nanocomposite thin film.

To determine the median crystallite size for ZnO , Co_3O_4 and $(\text{ZnO})_{0.5} - (\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.5}$, the Scherrer equation $D = k\lambda/\beta \cos\theta^{25}$ was used. In this equation, D , k , λ , β , and θ are the crystallite size, the Scherrer constant (0.90), the X-ray wavelength, the full width at half maximum of the intense diffraction peak (radian), and the diffraction angle, respectively. From the linear fit to the data, the average crystallite sizes were estimated as follows: $20 (\pm 16.6\%)$, $19 (\pm 6.09\%)$, and $32 (\pm 11.54\%) \text{ nm}$ for samples ZnO , Co_3O_4 , and $(\text{ZnO})_{0.5} - (\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.5}$, respectively. This result suggesting that the crystallite size of $(\text{ZnO})_{0.5} - (\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.5}$ nanocomposite is greater than that of pure ZnO and Co_3O_4 nanomaterials. As a comparison, our average particle size value of $(\text{ZnO})_{0.5} - (\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.5}$ nanocomposite is in agreement with that obtained by Yang *et al.*²⁶ Moreover, the specific surface area of nanocomposite film along the peak (101) was calculated by the following equation²⁷

$$S_s = \frac{6Na^3}{\pi DM} \quad (11)$$

where N , a , D and M are the Avogadro constant, the lattice parameter, the crystallite size, and the molecular weight, respectively. The obtained value of specific surface area is about $35.6 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$. As a comparison, it is almost the same value compared to that obtained by the hydrothermal technique¹⁷ and on the other hand, it is higher compared to other synthesized by the sol-gel technique.¹⁶

The morphology of the as-prepared nanocomposite thin film $(\text{ZnO})_{0.5} - (\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.5}$ was observed using the scanning electron microscopy (SEM). Figure 3 presents the SEM images of sample. It clearly shows that the substrate is excellent covered by the deposit of $(\text{ZnO})_{0.5} - (\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.5}$ thin film with no cracks and pinholes. Also, we observed that this heterostructure shows smooth morphology that is compact and densely packed and contains of grains which are dense and uniformly distributed. Besides, it was previously found that the surface of $\text{ZnO} - \text{Co}_3\text{O}_4$ can be used for super-capacitor and gas detecting exploitation^{19,21} and the quality of this surface depends on the substrate type and preparation method.²²

3.3. Optical characterization

In order to explore the optical characterizations, transmittance and reflectance spectra of ZnO , Co_3O_4 ,

Synthesis and Characterization of (ZnO)-(Co₃O₄) Nanocomposite



Fig. 3. SEM images of (ZnO)_{0.5}-(Co₃O₄)_{0.5} nanocomposite thin film at 350°C.

(ZnO)_{0.5}-(Co₃O₄)_{0.5} thin films were measured in the wavelength range of 300–850 nm, as illustrated in Figs. 4(a), 4(b), and 5(a). From Fig. 4(a), it can be seen that the transmittance of ZnO and Co₃O₄ thin films is about 85% and 11% in the region of 800 nm,

respectively. From Fig. 5(a), it can be observed that the transmittance value of (ZnO)_{0.5}-(Co₃O₄)_{0.5} nanocomposite, in the region of 800 nm, is greater (~38%) than that of a wavelength of 300 nm (~2.5%). Therefore, the film's transmittance was augmented from 300 nm to 850 nm. This increase is more significant when the film is exposed to UV-vis electromagnetic range. In addition, from Figs. 4(a) and 5(a), it can be seen that the transmittance value of (ZnO)_{0.5}-(Co₃O₄)_{0.5} nanocomposite is between the transmittance values of pure ZnO and Co₃O₄ that suggests the influence of optical properties of pure nanomaterials on the nanocomposite obtained. Chamgosaar *et al.* have observed that the transmittance of ZnO-Co₃O₄ nanocomposite is about 30% which is due to the absorption value of pure Co₃O₄ in the UV-vis range, because the reduced absorption may contribute to the escalation in optical transmittance.²³ From Figs. 4(b) and 5(a), it is visible that the optical reflectance spectra of (ZnO)_{0.5}-(Co₃O₄)_{0.5} nanocomposite show again the existence of optical reflectance of pure ZnO and Co₃O₄ films.

In order to determine the absorption coefficient, the following equation was used²⁴:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right), \quad (12)$$

where *d*, *T*, and *R* are the film thickness, the film transmittance, and the film reflectance, respectively. The results in Fig. 5(b) signified that the

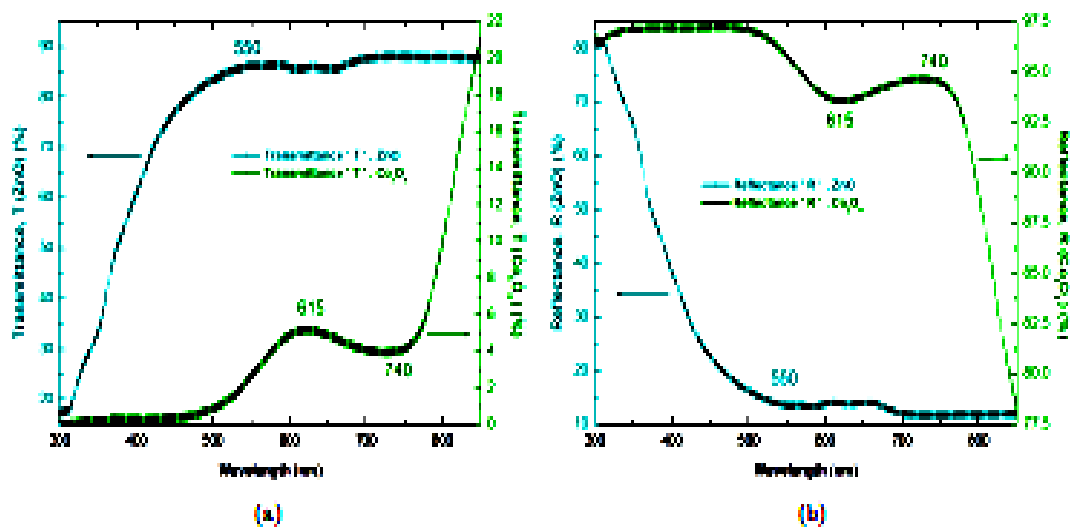


Fig. 4. (Color online) (a) Transmittance and (b) the reflectance as function of wavelength (nm) of pure ZnO and Co₃O₄ thin films.

K. M. E. Saadany et al.

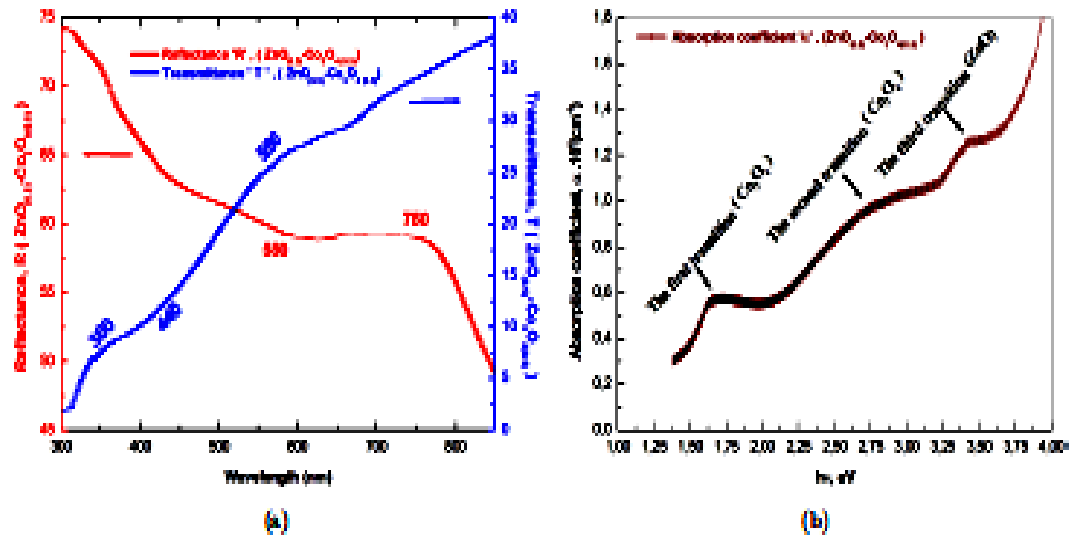


Fig. 5. (Color online) (a) Transmittance and reflectance as function of wavelength (nm) and (b) absorption coefficient α vs energy ($h\nu$) of $(ZnO)_{0.5}-(Co_3O_4)_{0.5}$ nanocomposite thin film.

$(ZnO)_{0.5}-(Co_3O_4)_{0.5}$ nanocomposite film have three characteristics broad bands. The first and second at around 1.60 and 2.50 eV, respectively, are attributed to the presence of pure Co_3O_4 . The third at about 3.40 eV is related to the presence of pure ZnO.

Therefore, the optical gap of ZnO, Co_3O_4 and $(ZnO)_{0.5}-(Co_3O_4)_{0.5}$ mixtures films was determined by the Tauc equation³⁰⁻³¹ (Eq. (13)).

$$(\alpha h\nu)^2 = c \cdot (h\nu - E_g), \quad (13)$$

where c , α , ($h\nu$), and E_g are the constant, the absorption coefficient, the photon energy, and the band gap energy, respectively. The linear fit of $(\alpha h\nu)^2$ as function of ($h\nu$) can be done to obtain the optical gap (E_g). The variation of $(\alpha h\nu)^2$ as function of ($h\nu$) of $(ZnO)_{0.5}-(Co_3O_4)_{0.5}$ nanocomposite is shown in Fig. 6(a). The obtained optical band gap of pure ZnO nanomaterial is 3.4 eV which is slightly higher than the literature (3.37 eV),³³ while two optical band gaps of the order of 1.56 and 2.24 eV are observed for the

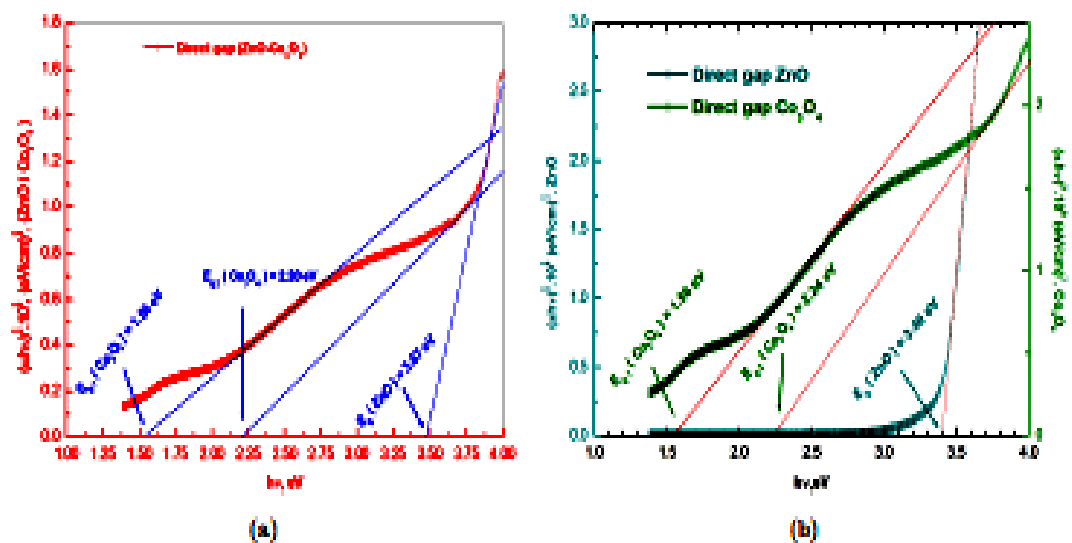


Fig. 6. (Color online) Variation of $(\alpha h\nu)^2$ as function of energy ($h\nu$) of (a) $(ZnO)_{0.5}-(Co_3O_4)_{0.5}$ nanocomposite thin film and (b) pure ZnO and Co_3O_4 thin films.

pure Co₃O₄ nanomaterial (Fig. 6(b)). Compared with results obtained by Bahlawan *et al.*,²² our obtained band gaps of Co₃O₄ are significantly higher. The possible cause for the disagreement of optical band gap values could be due to the defects presence on the nanomaterial crystal structure.²³

Another reason can be due to the compositions, the morphology, and the quantum confinement effects of the nanoparticles.²⁴ As shown in Fig. 6(a), the band gap energy of (ZnO)_{0.5}-(Co₃O₄)_{0.5} nanocomposite is different from ZnO and Co₃O₄ itself. It can be seen that there are three regions. The first one and second of the order of 1.54 and 2.2 eV, respectively, which are reported to the spinel structure of pure Co₃O₄, while the third which equal to 3.47 eV is assigned to the optical band gap of pure ZnO. In particular, the absorption coefficient data are in agreement with band gap energy results.

Furthermore, Eqs. (14) and (15) may be used to calculate refractive index (*n*) and extinction coefficient (*K*).²⁵⁻²⁷

$$n = \frac{1 + R}{1 - R} + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - K^2}, \quad (14)$$

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}, \quad (15)$$

where *R*, λ , and α are the reflectance, the X-ray wavelength, and the absorption coefficient, respectively. The peaks positions in the extinction

coefficient spectra of (ZnO)_{0.5}-(Co₃O₄)_{0.5} nanocomposite were observed at 372 nm which represents the absorption band of pure ZnO film, 446 nm corresponds to the first absorption band of pure Co₃O₄ film which is attributed to the transfer operation: from anion to cation, and 740 nm which represents the second absorption band of Co₃O₄ film and can be explained by another transfer operation: from cation to cation^{28,29} (Figs. 7(a) and 7(b)). Indeed, the refraction index spectra (Fig. 7(a)) show an appearance of peak at position 485 nm which is between the peaks of 470 and 562 nm (Fig. 7(c)); this is due to the interface effect and influences of two nanomaterials (ZnO and Co₃O₄) in the nanocomposite (ZnO)_{0.5}-(Co₃O₄)_{0.5}.³⁰

From the data of *n*(λ) and *K*(λ), we have calculated, easily, the experimental real part of dielectric constants ($\epsilon_{r exp}$) and the experimental imaginary part of dielectric constants ($\epsilon_{i exp}$) of nanocomposite film by using Eqs. (16) and (17), respectively.³¹

$$\epsilon_{r exp} = n^2 - k^2, \quad (16)$$

$$\epsilon_{i exp} = 2nk, \quad (17)$$

Then, we have compared these experimental results with those obtained by Bruggeman mixing model (the estimated results) which are given by Eqs. (4) and (6).^{30,31} From Fig. 9(a), the experimental real part of the dielectric constant of nanocomposite ($\epsilon_{r est exp}$) was found to be dependent on

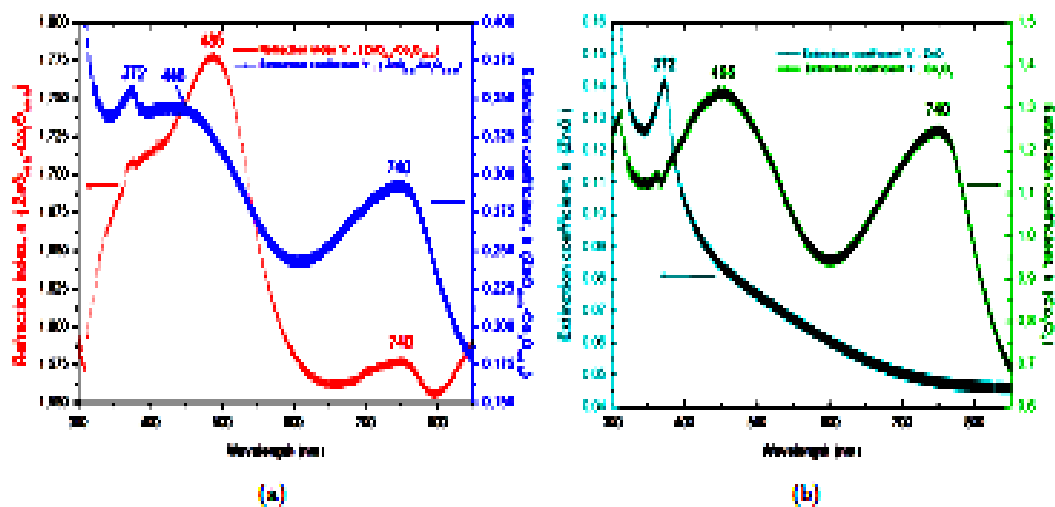


Fig. 7. (Color online) (a) Refraction index and extinction coefficient as function of wavelength (nm) of (ZnO)_{0.5}-(Co₃O₄)_{0.5} nanocomposite thin film, (b) refraction index, and (c) extinction coefficient as function of wavelength (nm) of pure ZnO and Co₃O₄ thin films.

K. M. E. Saadany et al.

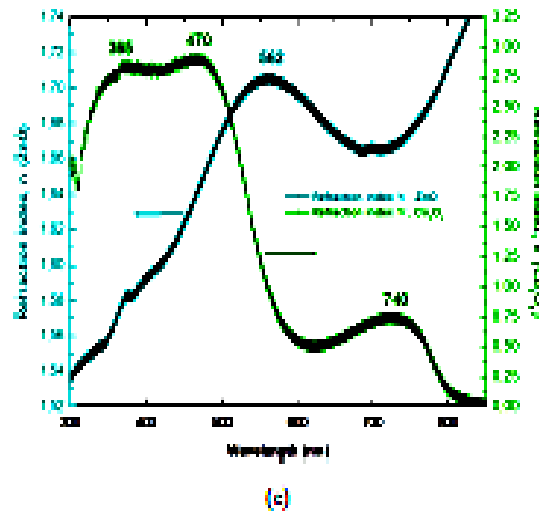


Fig. 7. (Continued)

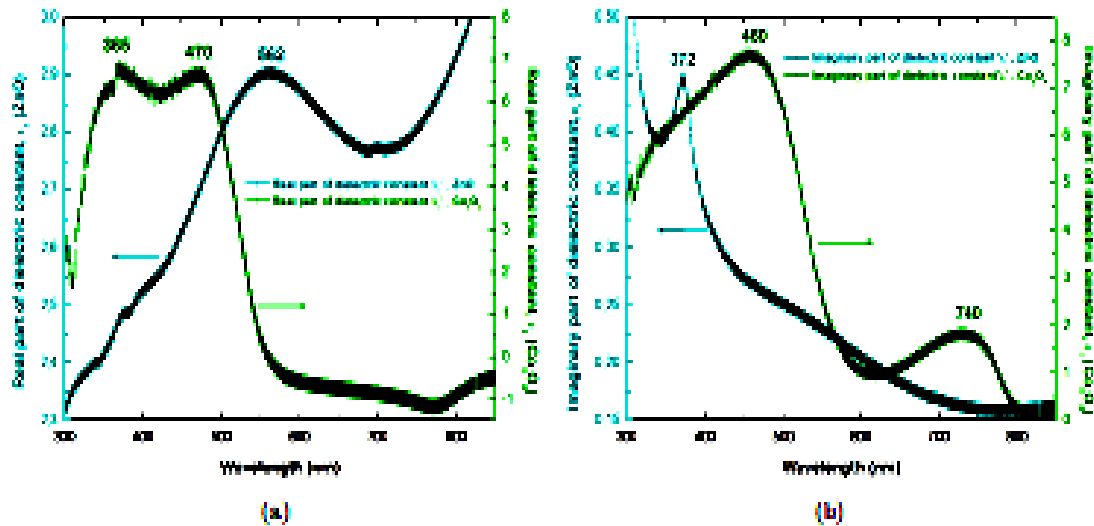


Fig. 8. (Color online) (a) Real and (b) imaginary part of dielectric constant as function of wavelength (nm) of pure ZnO and Co_3O_4 thin films.

the real parts of their ingredient nanomaterials ($\epsilon_{i,ZnO}$, ϵ_{i,Co_3O_4}) (Fig. 8(a)) and to their volume concentrations ($f = 0.5$). A similar observation was found for the experimental imaginary part of the dielectric constant of nanocomposite ($\epsilon_{i,exp}$) and the imaginary parts of their components ($\epsilon_{i,ZnO}$, ϵ_{i,Co_3O_4}) (Figs. 8(b) and 9(b)). Moreover, the $\epsilon_{i,exp}$ and $\epsilon_{i,Bruggeman}$ spectra are nearly similar in shape and intensity peaks within the wavelength range extending from 300 nm to 850 nm, knowing that these curves have the same characteristic peak which is about

485 nm (Fig. 9(a)). For the imaginary part of dielectric constant ($\epsilon_{i,exp}$ and $\epsilon_{i,Bruggeman}$), the two curves increase up to 372 nm; after that, they keep increasing up to 446 nm. In 600 nm, the curves attain the least value and then progressively increased up to 740 nm. The similarity and resemblance relations between the optical parameters cited above confirm that we can estimate the evolution of optical parameters of nanocomposite from, simply, the application of the Bruggeman equation which requires, only, the data of optical parameters of their ingredients

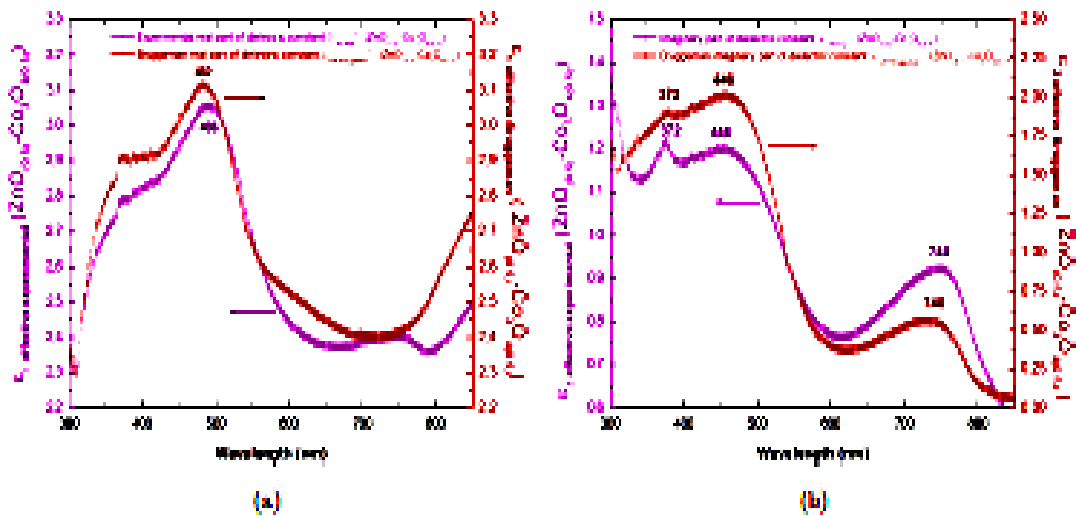


Fig. 9. (Color online) (a) Experimental real and (b) imaginary part of dielectric constant as function of wavelength (nm) of $(\text{ZnO})_{0.5}-(\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.5}$ nanocomposite thin film compared with results of the Bruggeman models.

nanomaterials. Generally, this method helps us to predict the optical characteristics of nanocomposite material before preparing it as a thin layer.

4. Conclusion

The nanocomposite thin films $(\text{ZnO})_{0.5}-(\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.5}$ were effectively prepared by spray pyrolysis technique at the temperature of 350°C and its structural and optical properties were investigated. Indeed, two series of diffraction peaks are observed in the XRD patterns of these films, which indicate that it is combination of wurtzite hexagonal ZnO and cubic spinel Co_3O_4 . Also, its median crystallite size of 32 nm was obtained. The surface morphological studies indicate that the films include a nanocrystalline grains which are dense and uniformly distributed. Moreover, for the optical characterization, we have observed that the transmittance percentage of nanocomposite film is about 38% within visible region. Additionally, this film has three direct bandgaps of about 3.47 eV (related to pure ZnO film), 1.5 and 2.2 eV (related to pure Co_3O_4 film). Besides, the interaction of pure nanomaterials (ZnO and Co_3O_4) has influenced on optical parameters values of nanocomposite $(\text{ZnO})_{0.5}-(\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.5}$. Finally, we have attained a similitude between the experimental part and Bruggeman model results. The estimate of optical properties of composite nanomaterials using this model can assist the researchers to ease their experimental efforts when

they would like develop novel composites or when improve the presenting ones.

References

1. D. Baharman, A. Gasparotto, A. Baracca, C. Maccato, E. Comini, G. Saba, G. Sberveglieri, A. Devi and R. A. Fischer, *ACS Appl Mater Interfaces* 4 (2012) 928.
2. F. Rasda, M. Rozman, K. Lee, M. Wimmer, S. Gall, J. Hupkes, D. Hrenski and B. Rech, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 013708.
3. X. Zhang, J. W. Zhang, W. F. Zhang, D. Wang, Z. Bi and X. M. Ruan, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3305.
4. R. Romero, R. Lopez-Romero, E. A. Dalchick, J. R. Ramos-Barral, F. Martin and D. Leinen, *J. Phys. D Appl. Phys.* 43 (2010) 95303.
5. R. Romero, M. C. Lopez, D. Leinen, F. Martin and J. R. Ramos-Barral, *Mater. Sci. Eng. B* 110 (2004) 87.
6. S. M. Sze, *Modern Semiconductor Device Physics* (John Wiley & Sons, Inc, 1998).
7. D. Kim, I. Yun and H. Kim, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 489.
8. G. Gq, H. Li, D. Zhu, W. Liu and X. C. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2922.
9. A. A. Hanna, S. M. A. Mousa, M. A. Shaid and G. M. Elkomy, *J. Amer. Sci.* 6 (2010) 10.
10. J. Song, J. Zhou and Z. L. Wang, *Nano Lett.* 6 (2006) 1656.
11. Y. Dong, K. He, L. Yin and A. Zhang, *Nanotechnology* 18 (2007) 486602.
12. V. Patel, P. Joshi, M. Chougale and S. Sen, *Soft Nanosci. Lett.* 3 (2012) 1.
13. E. M. Logothetis, K. Park, A. H. Maier and K. R. Lam, *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 209.

K. M. E. Bouguig et al.

14. K. G. Chandrappa and T. V. Venkatesha, *J. Alloy Compd.* 542 (2012) 68.
15. H. Kim, D. W. Park, H. C. Woo and J. S. Chng, *Appl. Catal. B Environ.* 19 (1988) 233.
16. K. Venkateswara Rao and C. S. Sundarana, *Solid State Commun.* 148 (2008) 32.
17. Y. Liu, G. Zhu, J. Chen, H. Xu, X. Shen and A. Yuan, *Appl. Surf. Sci.* 265 (2013) 379.
18. A. Smaiekalah Kamajani, S. E. Hachemi Amiri, M. R. Vaezi and S. K. Sadraei, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 12 (2010) 2067.
19. C. W. Na, H. S. Woo, I. D. Kim and J. H. Lee, *Chem. Commun.* 47 (2011) 5148.
20. K. Xu, L. Yang, Y. Yang and C. Yuan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 29601.
21. S. Dongqing, Z. Longmei, T. Zhen, Y. Tingting, L. Hui, Z. Junbo, L. Yuanjun, Y. Aihua and K. Qinghong, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2018) 4884.
22. A. M. Akurki, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2018) 153.
23. P. Changqun, F. Rigoni, M. G. Kohan, S. You, E. A. Morales, R. Mazzoni, V. Morandi, N. Ahnqvist, I. Cocchi and A. Vomiero, *ACS Appl. Mater. Interf.* 11 (2019) 23454.
24. A. Morahan and J. Herbert, *Electronics* (John Wiley & Sons, 2003).
25. S. Bertler and J. Lohke, *Opt. Commun.* 33 (1980) 303.
26. V. A. Markel, *J. Opt. Soc. Am. A* 33 (2016) 1244.
27. D. Fokler and J. H. van Santen, *Physica* 12 (1946) 257.
28. G. P. de Luca, *J. Microsc. Power* 3 (1968) 67.
29. T. G. Mackay, *Phys. Opt.* 1502 (2015) 04572v1.
30. D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* 24 (1935) 636.
31. D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* 417 (1936) 645.
32. D. Zhu, F. Zhang, S. Xu, Y. Zhang and Q. Chen, *Dalton Trans.* 44 (2015) 16946.
33. M. Milošević, A. L. Heneghien, S. Faure, P. Dumas, J. Leymarie, A. Vasson, D. A. Buell, F. Semenzel, C. Morhain and J. Zuniga Perez, *Opt. Mater.* 31 (2009) 532.
34. S. Faïhad, M. Jovanović and G. Nalri, *Acta Chim. Slov.* 63 (2016) 335.
35. B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd edn (Pearson-Hall, New Jersey, USA, 2001).
36. Y. Yang, X. Wang, G. Yi, H. Li, C. Shi, G. Sun and Z. Zhang, *Nanomaterials* 9 (2019) 1599.
37. J. Pal and P. Choudan, *Mater. Charact.* 61 (2010) 575.
38. B. Johns, R. H. French, F. D. Kalk, W. A. McGahan and I. A. Woolson, *Opt. Interference Coat.* 2253 (1994) 1038.
39. J. Tauc, R. Grigorovici and Y. Yanca, *Phys. Stat. Sol.* 15 (1966) 627.
40. T. Harma, *Anadolu Univ. J. Sci. Technol. A Appl. Sci. Eng.* 18 (2017) 388.
41. A. Matsuda, R. Yamazaki, D. Shiojiri, G. Tan, S. Kozako and M. Yoshimoto, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 78.
42. N. Bahlawan, E. F. Rivera, K. Kubo-Hoinghaus, A. Brechtling and U. Klumpp, *Appl. Catal. B Environ.* 53 (2004) 245.
43. V. Srikant and D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* 53 (1983) 5447.
44. A. K. Zak, M. E. Alshami, W. H. A. Maji, R. Yousefi and S. M. Hosseini, *Ceram. Int.* 37 (2011) 393.
45. S. Chakraborty, R. Zargar, S. Joseph, M. Arora, A. Aziz and A. Hafiz, *Optik* 127 (2016) 2066.
46. A. Abdel-Galil, M. Bahad, A. Atta, I. Yahia and A. Elsharaf, *Phys. B Condens. Matter.* 447 (2014) 35.
47. M. A. Benali, H. Tahar Derraz, I. Ameri, A. Bouguig, A. Naffah, R. Mikha, I. E. Yakhimov, M. Ameri and Y. Al-Duzzi, *Mater. Chem. Phys.* 340 (2020) 122264.
48. P. Y. Kang, B. Y. Kim, I. Shim, R. Sakata, P. E. Venzmer, N. R. Armstrong and J. Pyun, *J. ASC Nano.* 10 (2009) 3143.
49. D. Barroca and C. M. Diptartimento, *Chem. Mater.* 13 (2001) 588.
50. T. K. Jana, A. Pal and K. Chatterjee, *J. Alloy Compd.* 653 (2015) 338.
51. R. Nasser, W. B. H. Othman and H. Elhovichet, *Ceram. Int.* 45 (2019) 8000.



جامعة قاصدي مرياح - ورقلة
Université Kasdi Merbah - Ouargla
 كلية الرياضيات وعلوم المادة
Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière
LENREZA & LRPPS - قسم الفيزياء - مخبري
Département de Physique – Laboratoires LRPPS & LENREZA

الندوة الدولية الثالثة حول فيزياء البلازما
Le 3^{ème} Séminaire International sur la Physique des Plasmas
The 3rd International Conference on Plasmas Physics
SIPP'2015
 Ouargla, les 16 et 17 Février 2015

Attestation de Participation

Le Président du 3^{ème} séminaire International sur la Physique des Plasmas (SIPP'2015 Ouargla, les 16 et 17 Février 2015),
 atteste que :

A présenté une communication : *Poster* **BOUREGUIG Kada Mohamed El-Amine**

Intitulée : Etude optique des composites semi-conducteurs obtenus sous forme de couches minces en raison de leurs applications en plasma

Co-auteurs : H. Tabet-Derraz, A. Bouzidi, N. Benramdane


 Président du Séminaire International sur
 la Physique des Plasmas
Pr. M. T. Merlan
 (SIPP'2015)
 Comité MSM et Laboratoires LRPPS (J.A.S.M.)

10^{èmes} JOURNEES MAGHREB-EUROPE
MATERIAUX ET APPLICATIONS AUX DISPOSITIFS ET CAPTEURS
MADICA-2016 (9 et 10 novembre)
 Mahdia-Tunisie

APES

Attestation de participation

La comité d'organisation atteste que Mr/Mme:

K.M.A. Boureguig

À participé au congrès MADICA-2016 par une communication poster intitulée:

Structural and optical properties of thin layers ZnO

K.M.A. Boureguig, H. Tabet-Derraz, A. Bouzidi, N. Benramdane (Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès)

Comité d'organisation
 Nicole Jaffrezic-Renault



ATTESTATION DE PARTICIPATION

Le président du colloque « Deuxièmes Journées Doctorales de Génie Electrique », organisé par la faculté de Génie Electrique de l'université Djillali Liabès Sidi Bel Abbes, atteste que la communication « Study of structural, morphological, optical and electrical properties of tricobalttetroxide thin layer prepared by spray pyrolysis deposition » par les auteurs: K.M.E.A Boureguig, H. Tabet-Derraz a été bien présentée dans ce colloque.

Fait à Sidi Bel-Abbes, le 5 Décembre 2018
 Le président des 2^{èmes} JDGE
Pr. M. BRAHAMI

 الدكتور براهمي مصطفى
 Dr. BRAHAMI Mostafa


A red, jagged starburst graphic with multiple sharp points, resembling a stylized explosion or a starburst, centered on the page. The word "Resumé" is written in a black serif font in the center of the starburst.

Resumé

Etude du comportement optique et électrique de composites semiconducteurs obtenus sous forme de couches minces par la technique de spray pyrolysis

Résumé:

Dans ce travail de thèse de doctorat, nous sommes amené à traiter plusieurs parties: la première partie est celle de fabriquer des échantillons des matériaux binaires (ZnO et Co_3O_4) à partir de la technique de spray pyrolysis, disponible au niveau du laboratoire d'elaboration et caractérisation des matériaux en tenant compte de tous les paramètres qu'ils soient physiques ou chimiques. Cela sera suivi de l'étape de mesure qui consiste en une microscopie électronique à balayage pour observer les images à hautes résolutions de la surface des échantillons, en une diffraction RX pour identifier les matériaux déposés et en des mesures optiques de transmittance et de réflectance qui permettront d'obtenir les permittivités de chacun des matériaux. Après cela des mesures électriques seront faites sur les matériaux fabriqués pour mesurer la résistivité (*conductivité*) en utilisant la méthode de quatre (04) pointes. Toutes les mesures concernant les matériaux binaires vont servir à la prédiction de celles des matériaux composites obtenus à partir de différents mélanges. On appellera toutes ces constantes prédites constantes effectives. Le modèle classique de calcul des milieux effectifs, dénommé le modèle de Bruggeman peut nous permettre de les obtenir facilement dans cette partie du travail. En outre, les mesures optiques pour ces matériaux composites vont être faites pour les comparer aux résultats prédits par le modèle. Toutes ces études sont faites afin de voir comment évoluent les constantes optiques et électriques des composites et bien sûr, choisir parmi ceux qui nous permettraient de les utiliser, dans le futur, dans les applications optoélectronique ou autres applications technologiques.

Mots clé:

Spray pyrolysis, semiconducteurs binaires, composites, diffraction RX, spectrophotométrie, transmittance, réflectance, absorbance, indice de réfraction, constante diélectrique, résistivité, conductivité, modèles de calculs des milieux effectifs, grandeurs effectifs.

Study of the optical and electrical behaviour of the composites thin layers obtained by the spray pyrolysis method

Abstract:

In this doctoral thesis, we have required to deal a several parts: the first part is that to fabricate two (02) binary materials in the form of thin layers (*ZnO and Co₃O₄*) from the spray pyrolysis technique which is available at the materials development and characterization laboratory, taking account all physical chemical parameters. This will be followed by the measurement of a scanning electron microscopy, the X-ray diffraction to identify the deposited materials and the optical measurements of transmittance, reflectance and permittivities of each of the materials. After that the four (04) probes technique was used to measure the resistivity (*conductivity*). To facilitate a part of this work, we have predicted the optical parameters (*effective constants*) of the composites by using the measurements of binary materials and the classical models (*Bruggeman model*). The fabricated and identified composites will be comparing for to results which are predicted by the model. All these studies were used, in future, to improve one of these samples in the optoelectronic or other technologies application.

Key words:

Spray pyrolysis, binary semiconductors, RX diffraction, composites, spectrophotometry, transmission, reflectance, absorbance, refractive index, constant dielectric, resistivity, conductivity, model of effective medium, effective factor.

دراسة السلوك البصري والكهربائي لمركبات أشباه الموصلات التي تم الحصول عليها على شكل طبقات رقيقة بتقنية الرش البيروليزي

ملخص :

في رسالة الدكتوراه هذه تتمحور دراستنا حول السلوك البصري والكهربائي لمركبات أشباه الموصلات التي تم الحصول عليها على شكل طبقات رقيقة بتقنية الرش البيروليزي المتوفرة في مخبر تحضير و تمييز المواد. في الجزء الأول من عملنا، قمنا بتحضير طبقات رقيقة من أشباه الموصلات الثنائية: شرائح أكسيد الزنك (ZnO)، شرائح أكسيد الكوبالت (Co_3O_4) و شرائح المركبات (ZnO/Co_3O_4) مع مراعاة جميع المعايير سواء كانت فيزيائية أو كيميائية. الجزء الثاني مخصص لتشخيص الشرائح بواسطة تقنيات مختلفة: انعراج الأشعة السينية و المجهر الالكتروني الماسح لتحديد المواد المترسبة، المطيافية فوق البنفسجية و المرئية للقياسات البصرية مثلا النفاذية، الامتصاصية، الانعكاس، معامل الانكسار، ثابت العزل... و بعد ذلك تقنية أربع نقاط لقياس المقاومة (الموصلية). كل هذه الدراسات تمت من أجل الحصول على خصائص كل مادة. بواسطة النموذج الكلاسيكي (بروجمان) تم حساب الوسائط الفعالة لمقارنتها بنتائج القياسات البصرية. دراسة تطور الثوابت البصرية والكهربائية لهذا النوع من مركبات أشباه الموصلات يشير الى أن هذه الشرائح يمكن أن تستخدم في المجال الكهروضوئي.

الكلمات المفتاحية :

الرش البيروليزي، أشباه الموصلات الثنائية، انعراج الأشعة السينية، قياس الطيف الضوئي، النفاذية، الانعكاس، الامتصاصية، معامل الانكسار، ثابت العزل، مقاومة، موصلية، المركبات، نموذج لحساب الوسائط الفعالة، العوامل الفعالة.