

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Kasdi Merbah - OUARGLA
Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière
Département de Physique
Thèse de Doctorat en 3^{ème} Cycle



Spécialité : Physique
Option : Physique des rayonnements et matière
Présentée par :

M^{elle} Bergoug Sadia
Intitulée

**Élaboration et caractérisation des films multicouches (métal-
oxyde) nanostructures destinées à des applications
photodégradation**

Soutenue publiquement le : **03 / 07 / 2024**

Devant le jury composé de

Belakroum Karima	Pr.	Président	Univ. Ouargla
Achouri Abderrahim	Pr.	Rapporteur	Univ. Ouargla
Benhmida Soufiane	MCA	Co- rapporteur	Univ. Ouargla
Fellah Lahcene	MCA	Examineur	Univ. Ouargla
Lakel Saïd	Pr.	Examineur	Univ. Biskra
Naas Abdelkrim	MCA	Examineur	Univ. Djelfa
Belkhelfa Hakim	M.R.A	Invité	CRAPC Ouargla

Année Universitaire : **2023-2024**

DÉDICACE

Je souhaite dédier cet humble travail à :

Ma famille et à mes chers amis.

Dans toutes les occasions où vous m'avez encouragé et soutenu au cours de ce magnifique voyage. Vous avez joué un rôle majeur en me motivant et en m'inspirant.

Merci pour votre amour et votre soutien infinis.

Avec tout mon amour et ma gratitude.

Bergoug Sadia

Remerciements

Tout d'abord, tous, les louanges et gratitude à Allah qui nous a accordé la réussite et la facilité, et nous a aidés à achever ce travail.

Ce projet a été réalisé au sein du Laboratoire Rayonnement et Plasmas et Physique des Surfaces (LRPPS) de l'Université Kasdi Merbah à Ouargla. Je tiens à exprimer ma gratitude envers la direction du laboratoire pour m'avoir accordé sa confiance et une liberté d'action lors de la réalisation de la partie pratique de ma thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude et mes remerciements à :

Le Professeur **Achouri Abderrahim** de l'Université Kasdi Merbah d'Ouargla, pour sa bienveillance et son dévouement dans la supervision de cette thèse. Son engagement constant, son expertise remarquable et sa disponibilité quotidienne ont été des éléments essentiels dans l'élaboration de ce travail, contribuant significativement tant sur le plan scientifique que moral.

M. Benhmida Soufiane, Maître de Conférence (A) à l'Université de Ouargla, en tant que co-directeur de thèse, pour sa rigueur scientifique et ses conseils précieux qui ont grandement orienté l'élaboration de cette thèse. Je lui suis reconnaissant pour sa confiance et sa compréhension constantes, ainsi que pour son aide précieuse et son soutien.

M. Azeddine Chelouche, Professeur à l'Université Abderrahmane Mira de Béjaïa, pour son assistance précieuse et sa contribution significative aux analyses DRX et Pl réalisées au sein du laboratoire de Génie de l'Environnement. Je tiens également à exprimer ma gratitude pour son soutien inestimable dans la rédaction de mon article.

M. Amar Manseri, Ingénieur au Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE) d'El Harrach, Alger, pour son précieux soutien et sa collaboration essentielle dans la réalisation des analyses MEB et VSM.

M. Belkhefha Hakim, Maître de recherche (A) au Centre de Recherche CRAPC d'Ouargla, pour son soutien précieux et sa collaboration essentielle dans les analyses UV-visible et FTIR.

M. Charradi Khaled, Maître assistant, ainsi que Mme. **Landolsi Zoubaida**, doctorante, du Centre de Recherches et des Technologies de l'Énergie, Technopole Borj Cedria, Tunisie, pour leur chaleureux accueil et leur ouverture en me permettant de travailler dans leurs laboratoires respectifs, ainsi que pour leur précieuse contribution à mes travaux

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers :

Mme. **Belakroum Karima**, Professeur à l'Université de Ouargla, pour avoir gentiment accepté de présider mon jury de soutenance.

Les membres de mon jury d'examen :

M. Lakel Saïd, Professeur à l'Université de Biskra,

M. Naas Abdelkrim, Maître de Conférence (A) à l'Université de Djelfa,

M. Fellah Lahsan, Maître de Conférence (A) à l'Université de Ouargla, pour avoir généreusement accepté d'évaluer ce travail de recherche.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à ma chère famille. Leur soutien constant, leurs encouragements et leur confiance en moi m'ont continuellement encouragé à avancer. Enfin, je tiens également à remercier mes amis : **Dr. Tamma Hanane**, **Besseddik Feryal**, **Phd. Khaldi Soumai** et **Dr. Safa Besra** pour leur soutien et leurs précieux conseils.

Sommaire

Liste des Illustrations	i
Liste des Tableaux	v
Introduction Générale	vii
Chapitre I: Revue documentaire des oxydes conducteurs transparents	
I.1 Introduction historique	1
I.2 Les caractérisations optiques des TCO's	2
I.3 La caractérisation électrique des TCO	3
I.4 La corrélation entre la Conductivité électronique et la structure de bande	5
I.4.1 Dopage de type n	6
I.4.2 Dopage de type p	6
I.5 L'oxyde de zinc (ZnO)	6
I.5.1 Les caractéristiques structurales du ZnO	7
I.5.2 Les caractéristiques optiques du ZnO	8
I.5.3 Les propriétés électriques du ZnO	10
I.6 L'oxyde de cobalt	11
I.6.1 Les propriétés structurales	11
I.6.1.1 Le type structuré de CoO	11
I.6.1.2 Le type structuré de Co ₂ O ₃	11
I.6.1.3 Le type structuré de Co ₃ O ₄	12
I.6.2 Les caractéristiques optiques de l'oxyde de cobalt	13
I.6.3 Les caractéristiques électriques de l'oxyde de cobalt	13
I.6.4 Les caractéristiques magnétiques de l'oxyde de cobalt	14
I.7 Les applications des couches minces TCO's	15
I.7.1 Les cellules photovoltaïques	15

I.7.2	Capture de gaz	15
I.7.3	La diode électroluminescente organique (DELO)	17
I.7.4	La photocatalysts	18
I.8	Revu des études précédentes sur les couches minces d'oxyde de zinc	19
I.8.1	Le ZnO non dopé	21
I.8.2	Le ZnO dopé	22
I.8.3	Les couches minces de ZnO dopé au cobalt pour l'application photo-catalyses	24
	Les références	26
Chapitre II : Les méthodes de dépôt et de caractérisations des couches minces		
II.1	La définition générale de la couche mince	40
II.2	Les méthodes de dépôt	41
II.1.2	Le dépôt de Sol gel	42
II.1.1.1	La centrifugation (Spin Coating)	42
II.1.1.2	Trempage et tirage (ou dip coating)	43
II.1.2	Le dépôt par pulvérisation pyrolytique (Spray Pyrolyse)	45
II.3	Les méthodes de la caractérisation	47
II.3.1	La diffraction des rayons X (DRX)	47
II.3.1.1	La distance interréticulaire d_{hkl} :	47
II.3.1.2	Le paramètre cristallin a, b, c, et V:	48
II.3.1.3	La taille moyenne des cristallites D:	48
II.3.1.4	Micro-strain :	49
II.3.1.5	La densité de dislocation δ :	49
II.2.2	Spectroscopie RAMAN	49
II.3.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	50
II.3.4	La microscopie électronique à balayage (MEB)	51

II.3.5	Microscopie à Force Atomique (AFM)	52
II.3.6	Les propriétés optiques	53
II.3.6.1	La spectroscopie ultraviolet-visible (spectrophotomètre UV-Vis)	53
II.3.6.1.1	Coefficient d'absorption α	54
II.3.6.1.2	Énergie de gap E_g	54
II.3.6.2	La photoluminescence (PL)	55
II.3.7	Les propriétés électriques	56
II.3.7.1	Effet Hall	56
II.3.7.2	La méthode des quatre pointes	57
II.3.8	Le Magnétomètre à échantillon vibrant	58
	Les références	60
Chapitre III : Résultats et discussions		
		66
III.1	Introduction	66
III.2	Procédure expérimentale : Mise en œuvre et méthodologie	66
III.2.1	Le dispositif de pulvérisation thermochimique	66
III.2.2	Produits chimiques et les matériaux employés pour la préparation	67
III.2.3	La préparation des échantillons	69
III.2.3.1	Contrôle des paramètres du dépôt	69
III.2.3.2	L'effet de dopage de cobalt (Co)	70
III.2.3.3	Système mono et bicouche de ZnO et Co_3O_4	70
		71
III.3	Résultats et discussion	
III.3.1	L'impact du temps de déposition sur les propriétés physiques des couches minces de ZnO	71
III.3.1.1	L'analyse de diffraction du rayons-X (DRX)	71
III.3.1.2	L'analyse de La spectroscopie FTIR	73
III.3.1.3	Les propriétés morphologiques (MEB)	74

III.3.1.4 L'analyse de la Photoluminescence (PL)	76
III.3.1.5 L'analyse de la spectroscopie UV-Visible	77
III.3.2 L'impact du dopage par cobalt (Co) sur les propriétés physiques des couches minces de ZnO	82
III.3.2.1 Les propriétés structurales	82
III.3.2.1.1 L'analyse de diffraction du rayons-X (DRX)	82
III.3.2.1.2 L'analyse de la spectroscopie RAMAN	84
III.3.2.1.3 L'analyse de FTIR	86
III.3.2.2 Les propriétés morphologiques	87
III.3.2.2.1 L'observation du microscope électronique à balayage (MEB)	87
III.3.2.2.2 L'observation du microscope à Force Atomique (AFM)	89
III.3.2.3 Les propriétés optiques	91
III.3.2.3.1 L'analyse de la spectroscopie UV-Visible	91
III.3.2.3.2 L'analyse de la Photoluminescence (PL)	95
III.3.2.4 Les propriétés électriques	96
III.3.2.5 Les propriétés magnétiques (VSM)	96
III.3.3 Système mono et bicouche de l'oxyde de cobalt/ l'oxyde de zinc	99
III.3.3.1 L'analyse de diffraction du rayons-X (DRX)	99
III.3.3.2 L'analyse de La spectroscopie FTIR	101
III.3.3.3 Les propriétés morphologiques	101
III.3.3.3.1 L'observation du microscope électronique à balayage (MEB)	101
III.3.3.3.2 L'observation du microscope à Force Atomique (AFM)	104
III.4.2.2 Les propriétés optiques	105
III.3.3.4.1 L'analyse de la Photoluminescence (PL)	105
III.3.3.4.2 L'analyse de la spectroscopie UV-Visible	107
III.3.3.5 Les propriétés électriques	110
	112
III.4 L'application d'activité photocatalytique	

III.4.1	Détails expérimentaux	112
III.4.2	Résultats photocatalytiques	113
III.4.2.1	L'impact du dopage au cobalt sur les couches minces de ZnO	112
III.4.2.2	Système mono et bicouche de l'oxyde de cobalt/ l'oxyde de zinc	115
III.4.3	Le mécanisme proposé pour la photo-dégradation de la MB	117
	Les références	119
	Conclusion Générale	127
	L'annexe du List des publications et communications	131

Liste des Illustrations

Chapitre I : Revue documentaire des oxydes conducteurs transparents

La figure	Titre	La page
I. 1	Exemple représentatif du spectre de transmission d'un TCO.	3
I. 2	Trajectoire de Drude pour les électrons diffusés par les ions dans un matériau.	4
I. 3	Schémas de l'élargissement optique causé par le décalage de Moss-Burstein.	5
I. 4	Les structures cristallines de l'oxyde de zinc.	7
I. 5	Schéma illustrant la structure wurtzite de ZnO avec les constantes de réseau a et c, une valeur de $u = 0,375$ dans un cristal idéal, et des angles de liaison de 109,47 degrés.	8
I. 6	La structure de la bande interdite de ZnO en structure wurtzite.	9
I. 7	La cellule unitaire de CoO est constituée de deux sous-réseaux fcc, composés d'oxygène (O) et de cobalt (Co).	11
I. 8	La cellule unitaire de la structure spinelle cubique normale de Co_3O_4 .	12
I. 9	(a) Schématisation de la structure de bande de Co_3O_4 , (b) Points d'intersection des extrapolations linéaires de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des abscisses pour les films de Co_3O_4 .	13
I. 10	Division de bande 3D pour les ions Co^{2+} et Co^{3+} en présence d'un champ cristallin.	14
I. 11	Schéma du mécanisme du capteur de gaz à couche mince d'oxyde métallique.	17
I. 12	Schéma de la structure de base d'une diode électroluminescente organique (DELO).	18
I. 13	Mécanisme photocatalytique de dégradation des polluants organiques en présence d'un semi-conducteur.	19
I. 14	Pollution industrielle : Effets sur l'eau et l'environnement.	20

Chapitre II : Méthodes de dépôt et d'analyse des couches minces

La figure	Titre	La page
II. 1	Schéma du mécanisme de formation une couche mince à la surface du substrat.	40

II. 2	les trois mécanismes de croissance (a) tridimensionnelle, (b) bidimensionnelle et (c) Stranski Krastanov.	41
II. 3	La classification des méthodes de dépôt.	41
II. 4	le principe du dépôt par la méthode de centrifugation.	43
II. 5	les trois étapes de dépôt par trempage et tirage.	44
II. 6	Le principe de La technique de dépôt par la méthode de Pulvérisation Pyrolytique.	45
II. 7	Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.	46
II. 8	(a) principe de la diffraction des rayons X, (b) Le DRX utilisé dans notre travail.	47
II. 9	Schéma du principe de mesure dans un spectromètre Raman.	50
II. 10	Agilent Cary 600 Series FTIR Spectromètres utilisé dans notre travail.	51
II. 11	Schéma d'un microscope électronique à balayage.	52
II. 12	schéma du fonctionnement d'un microscope de force atomique.	53
II. 13	Schéma du spectrophotomètre UV-Vis.	54
II. 14	Schéma du montage de spectroscopie de PL.	56
II. 15	Représentation schématique de l'effet Hall.	57
II. 16	Principe de la détermination de La résistivité par la méthode de 4 pointes.	58
II. 17	Le schéma du système du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).	59

Chapitre III : Résultats et discussions

La figure	Titre	La page
III. 1	Système de Pulvérisation Thermique et Chimique.	67
III. 2	Les phases de la procédure de dépôt	70
III. 3	Diffractogrammes DRX des échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.	72
III. 4	Spectres FT-IR des échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.	74
III. 5	Images SEM des échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.	75
III. 6	Spectre EDX des échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.	76
III. 7	(a) Spectres de photoluminescence des échantillons de ZnO à divers temps de dépôt, (b) la schématique du diagramme de bande d'énergie proposé.	77
III. 8	Le spectre de transmittance des films minces de ZnO à différents Temps	78

	de dépôt.	
III. 9	Tracés de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.	79
III. 10	n et k en fonction de λ dès les échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.	80
III. 11	ε_1 et ε_2 en fonction de λ dès les échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.	81
III. 12	(a) DRX des échantillons de ZnO pur et dopés au Co, (b) zoom sur la région angulaire autour du pic (002).	83
III. 13	(a) Spectres Raman des échantillons de ZnO pur et dopé au Co à divers niveaux, (b) Spectre Raman de l'échantillon pur et sa déconvolution lorentzienne.	85
III. 14	Spectres FT-IR des échantillons de ZnO pur et dopés au Co.	86
III. 15	Images FE-SEM des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.	87
III. 16	Spectre EDX des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.	88
III. 17	Images AFM 2D des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.	90
III. 18	Le spectre de transmittance des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.	92
III. 19	Tracés de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les échantillons de ZnO pur et dopé au Co.	93
III. 20	n et k en fonction de λ dès les échantillons des films minces de ZnO pur et dopé au Co.	94
III. 21	ε_1 et ε_2 en fonction de λ dès les échantillons de ZnO pur et dopé au Co.	95
III. 22	le spectre de PL des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.	96
III. 23	Boucles d'hystérésis dans la zone de faible champ des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.	97
III. 24	Diffractogrammes DRX de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).	99
III. 25	les spectres FT-IR de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).	101
III. 26	les images SEM et les Spectre EDX de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).	103
III. 27	les images AFM 2D de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).	105
III. 28	le Spectre de photoluminescence de la couche mince de Z et les bicouches	106

	minces (ZC et CZ) et sa déconvolution gaussien.	
III. 29	Le spectre de transmittance de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).	108
III. 30	Tracés de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).	109
III. 31	Les constantes n , k , ϵ_1 et ϵ_2 de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).	110
III. 32	le spectre UV-Vis de la dégradation du MB sous la lumière du soleil pour les échantillons de ZnO pur et dopé au Co.	114
III. 33	(a) Evolution temporelle de la dégradation et (b) Efficacité de la photo-dégradation ($\eta\%$) de MB sous irradiation solaire pour les films minces de ZnO non dopés et dopés au Co.	115
III. 34	le spectre UV-Vis de la dégradation du MB sous la lumière du soleil pour la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).	116
III. 35	(a) Evolution temporelle de la dégradation et (b) Efficacité de la photo-dégradation ($\eta\%$) de MB sous irradiation solaire de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).	117
III. 36	Schéma proposé pour dégrader le MB à l'aide du photocatalyseur CZ sous la lumière du soleil.	118

Liste des Tableaux

Chapitre I: Revue bibliographique des oxydes conducteurs transparents (TCO)

Le tableau	Titre	La page
I. 1	Les propriétés générales de L'ZnO.	7
I. 2	les propriétés optiques d'une couche mince de pure ZnO en substrats du verre.	10

Chapitre III : Résultats et discussions

Le tableau	Titre	La page
III. 1	Les produits chimiques utilisés dans les élaborations.	68
III. 2	les valeurs de les paramètres structurels du les échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.	73
III. 3	les valeurs de d, Eg, n, k, ϵ_1 et ϵ_2 ont été calculés.	81
III. 4	Les paramètres structurels des échantillons de ZnO pur et dopé au Co	84
III. 5	les positions des pics Raman du ZnO non dopé et de ceux rapportés dans la littérature.	85
III. 6	La position des modes Raman des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.	85
III. 7	Compositions atomiques et en pourcentage de poids des éléments estimés pour les échantillons de ZnO pur et dopé au Co.	89
III. 8	Les paramètres de rugosité pour les échantillons de ZnO pur et dopé au Co.	91
III. 9	d, Eg, n, k, et ρ ont été calculés.	95
III. 10	Les paramètres magnétiques des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.	98
III. 11	Les valeurs de paramètres structurels des échantillons la monocouche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).	100
III. 12	Compositions atomiques et en pourcentage de poids des éléments estimés pour les films minces.	104
III. 13	Les paramètres de rugosité pour la mono-couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).	105
III. 14	les Bandes d'émission PL observées dans tous les échantillons.	107
III. 15	les valeurs obtenues de concentration de porteurs (n), de résistivité (ρ), de	111

mobilité de Hall (μ_H), de conductivité (σ) et de coefficient de Hall moyen (R_H) de tous les échantillons à température ambiante.

Introduction général

Introduction générale

Ces dernières années, il y a eu un intérêt croissant de la part des chercheurs envers pour les oxydes conducteurs transparents (TCO), qui ont été largement employés dans diverses applications électroniques et optoélectroniques, telles que les photocatalyseurs [1], les capteurs de gaz [2], les applications de détection UV [3] et les cellules solaires [4].



Figure 1: les applications des oxydes conducteurs transparents (TCO).

Le TCO le plus reconnu demeure l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), en raison de ses avantages, tels qu'une concentration de porteurs de $2,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, une résistivité de $7,2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, et une transmittance moyenne dépassant 90% dans la gamme visible de 400 à 700 nm [5]. Cependant, l'ITO présente des inconvénients, notamment son coût élevé et la rareté de son principal composant, l'indium. Avec l'expansion du marché des dispositifs optoélectroniques, l'obtention d'un approvisionnement stable en ITO est devenue difficile.

Pour surmonter ce défi, les chercheurs se sont tournés vers divers matériaux alternatifs. Les matériaux dopés au zinc, en particulier le ZnO, sont largement considérés comme des alternatives prometteuses à l'ITO [6- 8]. Le zinc offre l'avantage d'être un matériau abordable et facilement disponible, non toxique, tout en présentant une transparence élevée et une faible résistance de surface [9- 11]. En outre, le ZnO présente des caractéristiques exceptionnelles telles qu'une émission UV, une haute transparence optique dans le spectre visible et proche infrarouge, une conductivité électrique et une piézoélectricité, attribuées à sa large bande interdite de type n (3,37 eV) et à une grande énergie de liaison des excitons (60 meV) à température ambiante [12- 15]. Une des caractéristiques les plus notables du ZnO réside dans sa transparence élevée dans les régions visibles et proches infrarouge, ainsi que son absorption dans la région UV, en faisant un choix idéal pour les applications de détection UV [3].

L'une des exigences fondamentales pour de nombreuses applications impliquant le ZnO est son dopage avec divers éléments afin d'améliorer et de contrôler ses propriétés structurales, morphologiques, électriques, optiques et magnétiques. La conductivité de type n peut être contrôlée en cultivant le ZnO dans une atmosphère déficiente en oxygène ou en le dopant avec des éléments du groupe III tels que Al, Ga ou In. [17]. Les semi-conducteurs magnétiques dilués à base de ZnO dopés avec des métaux de transition tels que le cobalt, ont été théoriquement prédits comme étant de bons candidats pour l'induction de ferromagnétisme à température ambiante et présentant une grande magnétisation [18- 20].

Dans cette étude, nous avons développé des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), à la fois non dopées et dopées avec des ions de cobalt (Co), sur des substrats en verre en utilisant la méthode de pulvérisation. Le choix de cette technique s'est basé sur plusieurs avantages, notamment la disponibilité d'un large éventail de précurseurs, la simplicité de l'application du précurseur par pulvérisation, la croissance rapide due à un transport de masse élevé du précurseur, et la possibilité de contrôler l'environnement de réaction sous pression atmosphérique.

Nous explorons l'impact du dopage par ions de cobalt sur les différentes propriétés physiques telles que: les propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et magnétiques. notre étude inclus en outre la formation de bicouches entre les deux matériaux, l'oxyde de ZnO et l'oxyde de cobalt Co_3O_4 ainsi que leur propriétés physiques. Et comme application, nous avons étudié l'effet photo-catalytique de ces couches élaborées par le polluant Mytilène bleu (MB) dans l'objectif d'améliorer le rendement photo-catalytique sous l'irradiation solaire. Cette thèse est organisée en trois chapitres :

Le premier chapitre de cette thèse propose une analyse bibliographique approfondie portant sur les oxydes conducteurs transparents (TCO). Il met en lumière les propriétés physiques

fondamentales de ces matériaux, tout en explorant les caractéristiques spécifiques des couches minces d'oxyde de zinc et d'oxyde de cobalt. De manière complémentaire, ce chapitre expose également les diverses applications de TCO.

Le deuxième chapitre de la thèse explore les méthodes de dépôt des couches minces de manière générale, en mettant particulièrement l'accent sur les procédés chimiques en phase liquide, tels que les méthodes sol-gel, la pyrolyse par pulvérisation et l'hydrothermie. En outre, une explication détaillée du principe des méthodes employées pour caractériser et examiner les propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et magnétiques ~~est~~ des films minces est élaborée.

Le troisième chapitre contient une étude détaillée comprenant la synthèse ainsi que la discussion des résultats expérimentaux obtenus à travers une série de caractérisations structurales, morphologiques, optiques, électriques et magnétiques liées aux échantillons élaborés. Les échantillons ont été regroupés en trois séries distinctes, examinant respectivement l'impact du temps de déposition, l'influence du dopage par les ions de cobalt sur les propriétés de l'oxyde de zinc, et les systèmes bicouches composés de ZnO pur recouvert par une couche mince de Co_3O_4 .

En conclusion, nous clôturons cette thèse par une synthèse générale où nous mettons en évidence les résultats significatifs obtenus au cours de cette recherche.

Les références:

[1] Altintas Yildirim, O.; Arslan, H.; Sönmezoğlu, S. Facile Synthesis of Cobalt-Doped Zinc Oxide Thin Films for Highly Efficient Visible Light Photocatalysts. *Applied Surface Science* 2016, 390, 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.069>.

[2] Gong, H.; Hu, J. Q.; Wang, J. H.; Ong, C. H.; Zhu, F. R. Nano-Crystalline Cu-Doped ZnO Thin Film Gas Sensor for CO. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2006, 115 (1), 247–251. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.09.008>.

[3] Panda, S. K.; Jacob, C. Preparation of Transparent ZnO Thin Films and Their Application in UV Sensor Devices. *Solid-State Electronics* 2012, 73, 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2012.03.004>.

[4] Xian, F.; Miao, K.; Bai, X.; Ji, Y.; Chen, F.; Li, X. Characteraction of Ag-Doped ZnO Thin Film Synthesized by Sol–Gel Method and Its Using in Thin Film Solar Cells. *Optik* 2013, 124 (21), 4876–4879. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.02.034>.

[5] Akio Suzuki, A. S.; Tatsuhiko Matsushita, T. M.; Takanori Aoki, T. A.; Yoshitaka Yoneyama, Y. Y.; Masahiro Okuda, M. O. Pulsed Laser Deposition of Transparent Conducting Indium Tin Oxide Films in Magnetic Field Perpendicular to Plume. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001, 40 (4B), L401. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.L401>.

[6] King, P. D. C.; Veal, T. D. Conductivity in Transparent Oxide Semiconductors. *J. Phys.: Condens. Matter* 2011, 23 (33), 334214. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/33/334214>.

[7] Liu, Y.; Li, Y.; Zeng, H. ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing. *Journal of Nanomaterials* 2013, 2013, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/196521>.

[8] Minami, T. Transparent Conducting Oxide Semiconductors for Transparent Electrodes. *Semicond. Sci. Technol.* 2005, 20 (4), S35–S44. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004>.

[9] Bhachu, D. S.; Sankar, G.; Parkin, I. P. Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition of Transparent Conductive Zinc Oxide Films. *Chem. Mater.* 2012, 24 (24), 4704–4710. <https://doi.org/10.1021/cm302913b>.

[10] Sharma, S.; Shriwastava, S.; Kumar, S.; Bhatt, K.; Tripathi, C. C. Alternative Transparent Conducting Electrode Materials for Flexible Optoelectronic Devices. *Opto-Electronics Review* 2018, 26 (3), 223–235. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2018.06.004>.

[11] Lyubchyk, A.; Vicente, A.; Alves, P. U.; Catela, B.; Soule, B.; Mateus, T.; Mendes, M. J.; Águas, H.; Fortunato, E.; Martins, R. Influence of Post-Deposition Annealing on Electrical and

Optical Properties of ZnO-Based TCOs Deposited at Room Temperature: Electrical and Optical Properties of ZnO-Based TCOs. *Phys. Status Solidi A* 2016, 213 (9), 2317–2328. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532891>.

[12] Janotti A, Van de Walle CG. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on progress in physics*. 2009 Oct 22;72(12):126501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>

[13] Ishikawa, Y.; Shimizu, Y.; Sasaki, T.; Koshizaki, N. Preparation of Zinc Oxide Nanorods Using Pulsed Laser Ablation in Water Media at High Temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 300 (2), 612–615. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.005>.

[14] Hafdallah A, Herissi I, Chergui NE, Kebaili Z, Aida MS, Attaf N. Structural and optical properties of ZnO thin films deposited by pyrolysis spray method: effect of Al doping. *Optics*. 2018;7:68-73.

[15] Jeong, W. J.; Kim, S. K.; Park, G. C. Preparation and Characteristic of ZnO Thin Film with High and Low Resistivity for an Application of Solar Cell. *Thin Solid Films* 2006, 506–507, 180–183. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.213>.

[16] Goyal DJ, Agashe C, Takwale MG, Bhide VG, Mahamuni S, Kulkarni SK. Dopant induced modifications in the physical properties of sprayed ZnO: In films. *Journal of materials research*. 1993 May;8(5):1052-6. <https://doi.org/10.1557/JMR.1993.1052>

[17] Dietl T, Ohno OH, Matsukura AF, Cibert J, Ferrand ED. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *science*. 2000 Feb 11;287(5455):1019-22. <https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>

[18] Sato K, Katayama-Yoshida H. Electronic structure and ferromagnetism of transition-metal-impurity-doped zinc oxide. *Physica B: Condensed Matter*. 2001 Dec 1;308:904-7. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00834-1](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00834-1)

[19] Ueda K, Tabata H, Kawai T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Applied Physics Letters*. 2001 Aug 13;79(7):988-90. <https://doi.org/10.1063/1.1384478>

Chapitre I

Revue documentaire des oxydes
conducteurs transparents

Chapitre I: Revue documentaire des oxydes conducteurs transparents

I.1 Introduction historique :

Les oxydes conducteurs transparents (en anglais **Transparent Conducting Oxides (TCO)**), sont des matériaux uniques qui allient une excellente conductivité électrique à une transparence optique élevée dans la gamme visible [1, 2]. Le premier rapporteur de films minces d'oxyde conducteur transparent (TCO) était Badeker [3] en 1907 qui a formé des films minces de cadmium métallique en oxydant thermiquement le cadmium, après des décennies, les matériaux TCO ont reçu une attention considérable de la part des chercheurs, Rupperecht [4] a rapporté le meilleur et le plus connu matériau dopé à l'étain l'oxyde d'indium (ITO) ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) en 1954 qui possèdent d'excellentes propriétés électriques et optiques (concentration des porteurs égale à $2,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, résistivité carré égale à $7,2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ et une transparence optique moyenne supérieure à 90% dans le visible [5]); malgré tous ses avantages, son coût et la rareté de l'indium dans la nature avec la valeur commerciale des films TCO a été reconnue et l'expansion du marché des dispositifs optoélectroniques a constitué un problème [6, 7], Les investigations se sont poursuivies afin d'identifier des alternatives comme TCO telles que: ($\text{ZnO}:\text{Al}$) (AZO, l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium) et ($\text{SnO}_2:\text{F}$) (FTO, oxyde d'étain dopé au fluor)...etc.

En plus des composés binaires, des recherches ont également porté sur les composés ternaires et les matériaux à plusieurs composants en tant que conducteurs transparents. C'est parce que ces films peuvent être créés avec des propriétés appropriées pour des applications spécialisées en contrôlant la composition chimique⁸, parmi lesquels: (Cd_2SnO_4) [9], (CdSnO_3) [10], (Cd_2SnO_4) [11], (Zn_2SnO_4) [12], (ZnSnO_3) [13] et ($\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$) [14] composés multi-composants tels que: ($\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-MgIn}_2\text{O}_4$) [15], ($\text{Mg-In}_2\text{O}_3$) [16], ($\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$) [16], ($\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$) [17].

On peut classer les TCO en deux catégories suivent à leurs natures de ses mobiles porteurs de charge, soit de type n (les porteurs de charge sont électrons) TCO soit de type p (les porteurs de charge sont trous); La plupart des TCO connus sont de type n et se retrouvent donc le plus souvent dans des applications pratiques [18].

En outre, Selon B.J. Ingram et all [19], les TCO's peut être classé en quatre catégories en raison de leur structure :

- i. La première famille comporte des cations coordonnés de façon tétraédrique par l'oxygène et est de type n.
- ii. La deuxième famille a des cations en coordination octaédrique et est de type n aussi, c'est la plus grande famille de TCO.

- iii. La troisième famille de TCO a des cations en coordination linéaire avec l'oxygène et est de type p.
- iv. Enfin, le récent oxyde à structure en cage, est considéré comme le premier membre d'une nouvelle famille potentielle de TCOs.

I.2 Les caractérisations optiques des TCO :

Les caractérisations optiques du TCO sont généralement étudiées sur une large gamme de longueurs d'onde (IR-UV) afin de déterminer leur dépendance en fréquence. Les TCO ont une fenêtre de transmission couvrant la majorité du spectre visible. La dépendance spectrale typique des TCO est illustrée à **Figure I. 1**, Il existe une fenêtre de transmission très large sur les TCO qui couvre la quasi-totalité du spectre visible. Aussi, nous pouvons voir que la région de transparence est définie par deux régions où aucune lumière n'est transmise:

1. **la Région d'absorption** ($\lambda_{inc} < \lambda_{gap}$): Les photons incidents portant une énergie égale ou supérieure à énergie du gap E_g seront absorbés par les électrons de la bande de valence qui passent dans la bande de conduction, ce qui explique l'adsorption dominée à faible longueur d'onde dans le domaine du proche ultraviolet (UV) [20].

2. **la Région réflexion** ($\lambda_{inc} > \lambda_p$): Dans le proche de la zone IR Les photons incidente est réfléchi à partir d'une longueur d'onde plasma (λ_p). À cette longueur d'onde, une résonance se produit entre le rayonnement électromagnétique incident et l'oscillation de plasma des électrons libre dans la bande de conduction de l'TCO ou dans la bande de valence pour les TCO type p, ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [21]. Le plasma des électrons libres oscille à une pulsation plasma (ω_p) suivant la relation suivante [22]:

$$\omega_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p} = \sqrt{\frac{ne^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_\infty}} \quad (I. 1)$$

Où n est la densité de porteurs de charge, m^* masse effective de l'électron dans le matériau, ϵ_0 permittivité du vide et ϵ_∞ la permittivité haute fréquence.

La diminution de la longueur d'onde du plasma λ_p est également liée à l'augmentation de la concentration en porteurs dans les films. Ainsi, la valeur de λ_p peut être facilement contrôlée en modifiant la densité de porteurs par dopage: plus la densité de porteurs est élevée, plus la valeur de λ_p est faible [23].

3. **la Région de transmission** ($400 \text{ nm} < \lambda_{inc} < 1000 \text{ nm}$) : l'énergie des photons incidente est trop faible ($\lambda_{inc} > \lambda_{Eg}$) donc l'absorption dans cette région est faible et la couche de TCO transparente²⁰. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et

l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. La transmission (T) peut être exprimée par la loi de Beer-Lambert suivante [24]:

$$T = e\left(-\frac{4\pi kd}{\lambda}\right) \quad (\text{I. 2})$$

Où k est appelé le coefficient d'extinction, et correspond à la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant le matériau.

La transparence est le résultat d'une large bande interdite ($E_g > 3$ eV), qui sépare la bande de valence pleine de la bande de conduction [25]. On peut déterminer E_g à partir de la relation de Tauc par tracez une ligne droite vers les régions linéaires de $(\alpha hv)^2$ par rapport à hv [24-26]:

$$\alpha hv \propto (hv - E_g)^\gamma \quad (\text{I. 3})$$

Où : h Constante de Planck, ν Fréquence de l'onde incidente, α le coefficient absorption $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ et γ Constante a quatre valeurs numériques possibles [26]:

- $\gamma = 1/2$, pour les transitions directes autorisées (band gap direct).
- $\gamma = 2$, pour les transitions indirectes autorisées (band gap indirect).
- $\gamma = 3$, pour les transitions indirectes interdites
- $\gamma = 3/2$, pour les transitions interdites directes.

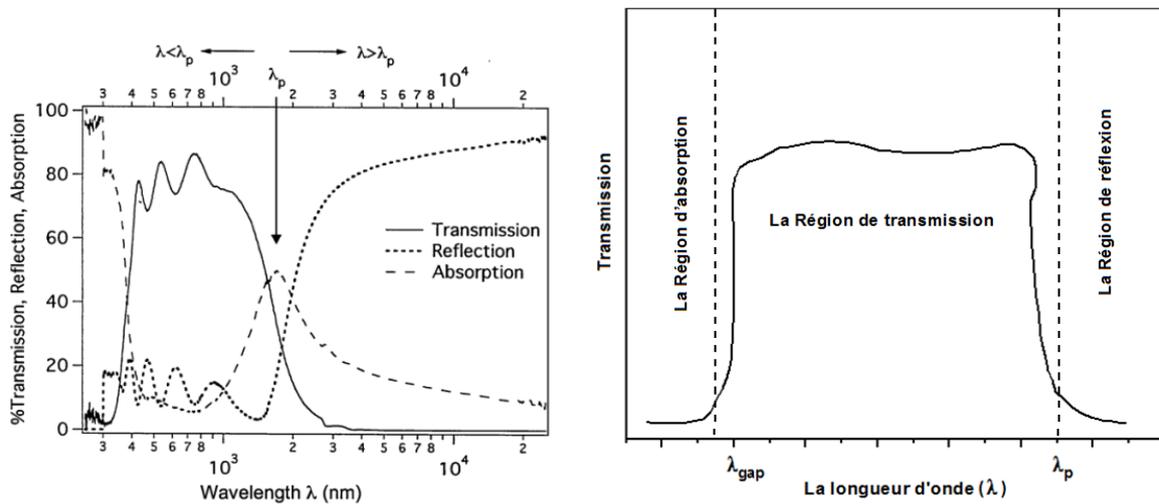


Figure I. 1 : Exemple représentatif du spectre de transmission d'un TCO [20].

I.3 La propriété électrique des TCO:

En 1900, Paul Drude a proposé un modèle classique pour expliquer les propriétés de transport de charges (électrons) dans les métaux. Ce modèle est communément connu sous le nom de modèle de Drude qui peut décrire le mécanisme de conductivité dans les TCO [21]. Selon Paul Drude, la matière est constituée d'électrons légers, chargés négativement, mobiles, et d'ions lourds, chargés

positivement, statiques et immobiles. Les collisions électron-cœur sont les seules interactions qui affectent dans un court laps de temps τ [27].

Dans la **Figure I. 2**, la trajectoire d'électrons de conduction diffuse des ions dans le matériau basé sur le modèle de Drude. En entrant en collision les uns avec les autres, les électrons atteignent l'équilibre thermique. En un temps court dt , la probabilité qu'un électron entre en collision avec un autre électron est dt/τ , où $1/\tau$ est le taux de diffusion [18, 27]. L'équation du mouvement d'un électron se déplaçant dans le cristal est interprétée par la deuxième loi de Newton, si τ est le temps moyen entre collisions, la vitesse moyenne de dérive est :

$$v_d = \frac{eE\tau}{m^*} = \mu E \quad (\text{I.4})$$

Avec : E est le champ électrique, m^* la masse effective de l'électron, τ : temps de relaxation, c'est-à-dire durée moyenne séparant deux collisions.

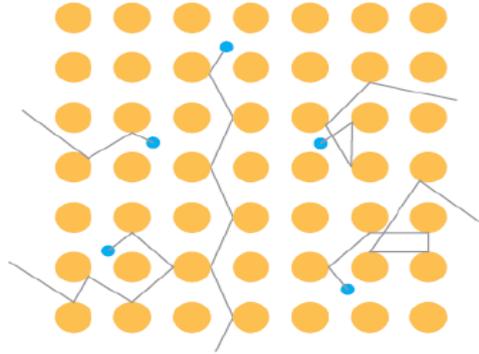


Figure I. 2 : Trajectoire de Drude pour les électrons diffusés par les ions dans un matériau [27].

Sur la base de la diffusion des électrons sur les films, la résistivité (ρ) peut être calculée par la relation suivante [25].

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau} \quad (\text{I.5})$$

La conductivité est définie comme l'inverse de la résistivité et aussi le produit de la densité de porteurs de charge n (cm^{-3}), de la mobilité μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) de ces porteurs et de la charge électrique élémentaire de l'électron e (C) [22].

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} = \mu ne \quad (\text{I.6})$$

Afin d'optimiser la conductivité des films TCO, on peut augmenter le nombre de porteurs de charge, ce qui peut être réalisé par dopage substitutionnel, la création de lacunes, ou l'implantation d'interstitiels [22]. La conductivité est influencée par la mobilité des porteurs de charge, Dans les films poly-cristallins, les porteurs de charge sont mobilisés par des mécanismes de diffusion

provoqués par les défauts cristallins [18, 28] telles que: la diffusion des impuretés ionisées [29], la diffusion du potentiel de déformation acoustique [30], la diffusion des impuretés neutres [31, 32], la diffusion aux limites du grain [33], la diffusion des phonons optiques [34], la diffusion piézoélectrique [35] et la diffusion électron-électron [36].

I.4 La Corrélation entre la Conductivité électronique et la structure de bande :

Les TCO ont été développés en dopant les matériaux afin de faciliter la génération de porteurs de charge dans la structure [37]. Les défauts et les impuretés sont des domaines de recherche cruciaux dans la physique des semi-conducteurs. Ils sont utilisés pour adapter la structure électronique et les propriétés optoélectroniques des matériaux en raison de la création d'un excès d'électrons à proximité du site du défaut dans les TCO [18, 37].

La **Figure I.3** illustre la structure des bandes d'énergie d'un matériau TCO ; il présente des bandes paraboliques caractérisées par E_{BC} pour la bande de conduction et E_{BV} pour la bande de valence. Selon le modèle de bande, Pour les matériaux non dopés, le niveau de Fermi (E_F) est située au milieu des bandes des d'énergie E_{BC} et E_{BV} . Dans le cas dopé, le E_F est déplacé vers le haut bande de conduction, cela conduit à un effet connu sous le nom de décalage de Moss-Burstein [38], qui élargit la bande interdite optique et sera le système conducteur. Il faut savoir qu'il existe une différence significative entre la bande interdite fondamentale E_g et la bande interdite optique E_g^{opt} . Il s'agit d'une propriété intrinsèque du matériau qui décrit la séparation énergétique de l' E_{BV} et de l' E_{BC} qui doit être ≥ 3 eV, d'une propriété extrinsèque qui décrit l'énergie la plus basse permise pour une transition optique, respectivement [37, 39].

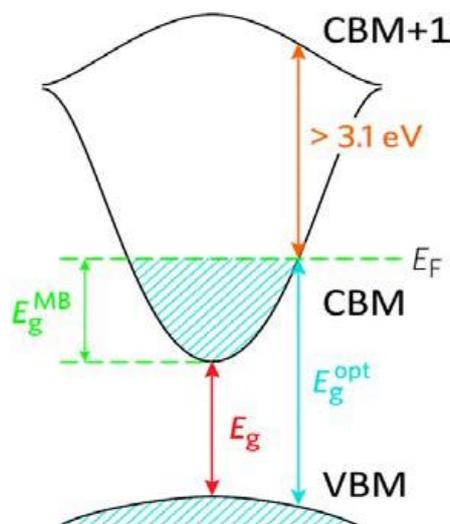


Figure I. 3 : Schémas de l'élargissement optique causé par le décalage de Moss-Burstein [39].

Le dopage peut se produire de deux manières selon le matériau ou le type de dopant : dopage intrinsèque et dopage extrinsèque.

I.4.1 Dopage de type n :

Le dopage intrinsèque est présent dans les couches grâce à Les défauts ponctuels dans la structure cristalline [18, 40], les défauts ponctuels sont tel que lacunes de l'oxygène, interstitiels de de métaux et certains substitués défauts [37]. Les lacunes de l'oxygène fournir une augmentation aux états donateurs peu profonds sous la bande conduction E_{CB} et fonctionner comme une bande d'impuretés de type n. On a supposé que la conductivité transparente est corrélée à l'existence de niveaux de donneurs peu profonds à proximité de l'énergie E_{CB} formés par une grande concentration des lacunes d'oxygène [6].

I.4.2 Dopage de type p :

En remplaçant les ions métalliques (in bulk) d'origine (cations) et les ions d'oxygène (in bulk) (anions) par des ions ayant respectivement une valence supérieure et inférieure, la concentration en porteur peut être encore augmentée. Cette augmentation aboutit finalement à une couche de TCO dégénérée dopée avec le niveau de Fermi E_F décalé dans la bande conduction E_{CB} [18, 40].

I.5 L'oxyde de zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc (ZnO) appartient au groupe II-VI, se caractérisant par une énergie de $E_g = 3,37$ eV à la température ambiante, une valeur similaire à celle du TiO_2 . Aussi, ce composé se distingue par son énergie de liaison excitonique considérable, qui avoisine les 60 meV [41-44]. Ce qui rend l'oxyde de zinc particulièrement remarquable, c'est son accessibilité économique, sa disponibilité courante, son caractère non toxique, ainsi que sa capacité à offrir une excellente transparence optique couplée à une faible résistance à la conduction électrique. Ses propriétés uniques incluent une émission d'ultraviolets, une conductivité électrique et une piézoélectricité [45-47], ainsi les propriétés générales de ZnO, sont récapitulées dans le **Tableau I. 1**. Les films minces de ZnO jouent un rôle prépondérant dans diverses domaines, telles que les photo-catalyseurs [48], les capteurs de gaz [49], les dispositifs de détection des rayons ultraviolets [50], diodes électroluminescentes [51], transistors et dispositifs microélectroniques [52], et les cellules solaires [53].

Tableau I. 1 : Les propriétés générales de L'oxyde de zinc.

La masse molaire (g/mol)	81.39497
Densité (g/cm ³)	5.6
Point de fusion (C)	1975
Solubilité dans l'eau à T=29C	83.17
Enthalpie de formation (K cal/ mode)	0.00016

I.5.1 Les caractéristiques structurales du ZnO :

L'oxyde de zinc (ZnO) se trouve naturellement sous forme de Zincite. En laboratoire, il peut cristalliser dans différentes phases, notamment la phase hexagonale compacte B4, connue sous le nom de wurtzite, la phase cubique B3, également appelée blende, lorsque déposée sur des substrats de symétrie cubique, ou encore la phase B1, plus communément désignée sous le nom de rocksalt [54, 55]. Dans la Figure I. 4, les structures cristallines de ZnO sont représentées à l'aide de modèles de bâtonnets et de sphères, où les sphères grises et noires symbolisent respectivement les atomes de Zn et de O.

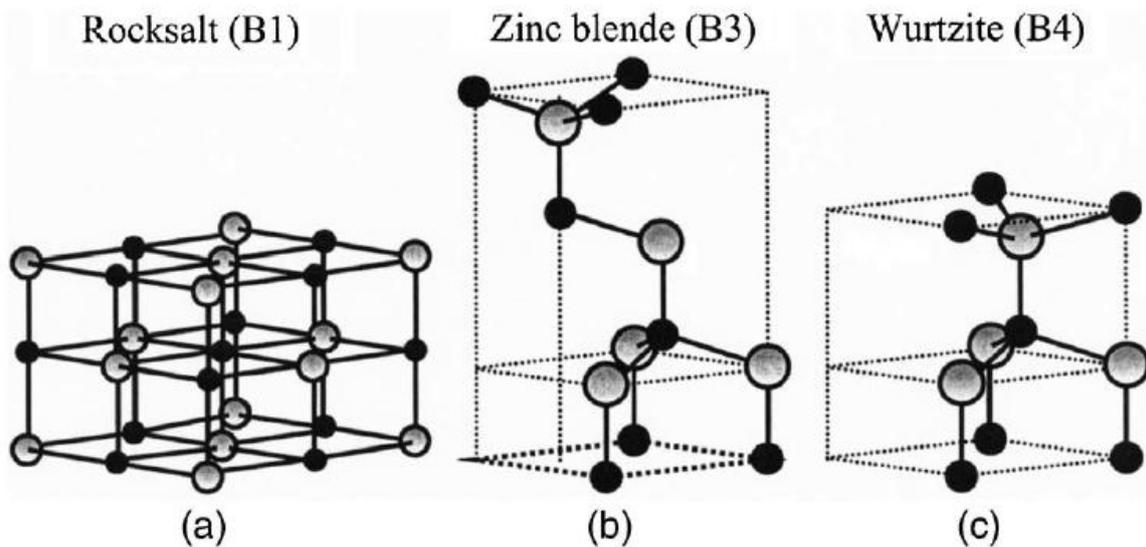


Figure I. 4 : les structures cristallines de l'oxyde de zinc [54, 55].

À des conditions de température et de pression standard, la forme cristalline prédominante de l'oxyde de zinc (ZnO) est la phase hexagonale compacte B4. C'est la structure cristalline stable couramment observée dans ces circonstances. La structure wurtzite du ZnO est constituée de deux sous-réseaux hexagonaux imbriqués: l'un est composé de cations (Zn) et l'autre d'anions (O). Ces sous-réseaux sont décalés par la longueur de liaison cation-anion dans la direction c. Les dimensions de la cellule unitaire hexagonale de ZnO sont $a=3,2500 \text{ \AA}$ et $c=5,2060 \text{ \AA}$. En raison de la nature bipartite de ZnO avec des atomes de deux éléments distincts, le rapport c/a pour l'unité hcp de ZnO est de 1,60 et appartient au groupe spatial P63mc. Dans les structures hexagonales compactes (hcp), l'un des types d'atomes est décalé de $u = 0,375$ le long de l'axe c par rapport aux

autres atomes. Le paramètre u quantifie la longueur de la liaison parallèle à l'axe c en termes de b divisé par c . Dans un cristal wurtzite idéal (comme illustré dans la **Figure I. 5**, les angles de liaison α et β mesurent 109,070 degrés.

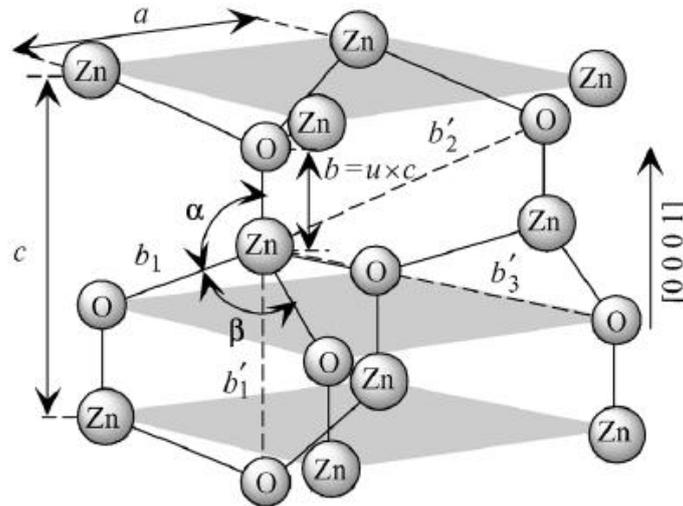


Figure I. 5 : Schéma illustrant la structure wurtzite de ZnO avec les constantes de réseau a et c , une valeur de $u = 0,375$ dans un cristal idéal, et des angles de liaison de 109,47 degrés [54, 55].

I.5.2 Les caractéristiques Optiques du ZnO :

Les caractéristiques optiques des semi-conducteurs font référence aux caractéristiques qui décrivent l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et le semi-conducteur. Elles englobent l'absorption, la diffraction, la polarisation, la réfraction et les phénomènes de diffusion. Ces propriétés sont influencées à la fois par les caractéristiques intrinsèques du matériau, telles que sa structure cristalline, et par des facteurs extrinsèques, tels que la existence d'impuretés ou de défauts dans le matériau [56].

Le ZnO est catégorisé comme un semi-conducteur de type n en raison de la concentration de porteurs de charge (chiffrée entre 10^{16} et 10^{17} cm^{-3}), qui résulte de la présence de défauts, à la fois intrinsèques et extrinsèques. Les défauts intrinsèques englobent des imperfections qui sont intrinsèques au matériau, notamment l'anti site Zn-on-O, les atomes d'interstitiel Zn et les lacunes d'oxygène [57]. Les défauts extrinsèques, quant à eux, sont liés à l'introduction délibérée de dopants dans le matériau [55]. D'autre part, les propriétés optiques découlent des transitions entre les électrons (n) de la BC et les trous (p) de la BV. La bande de conduction de ZnO en structure wurtzite est principalement constituée de l'état 4s du zinc, tandis que la BV est un état de type 2p de l'oxygène. La BV est subdivisée en trois bandes distinctes en raison de l'impact du champ cristallin et des interactions de spin-orbite, conformément à la description de l'ordre de symétrie des bandes de valence dans ZnO par Joseph L. Birman (1959) [58]. La BV supérieure, appelée bande A (ou

bande des trous lourds), présente une symétrie de type Γ_9 , tandis que les deux bandes de valence inférieures, les bandes B (ou bande des trous légers) et C (ou bande cristalline divisée), possèdent la symétrie Γ_7 . Vous pouvez observer la structure des bandes interdites de ZnO en wurtzite dans la Figure (I. 4).

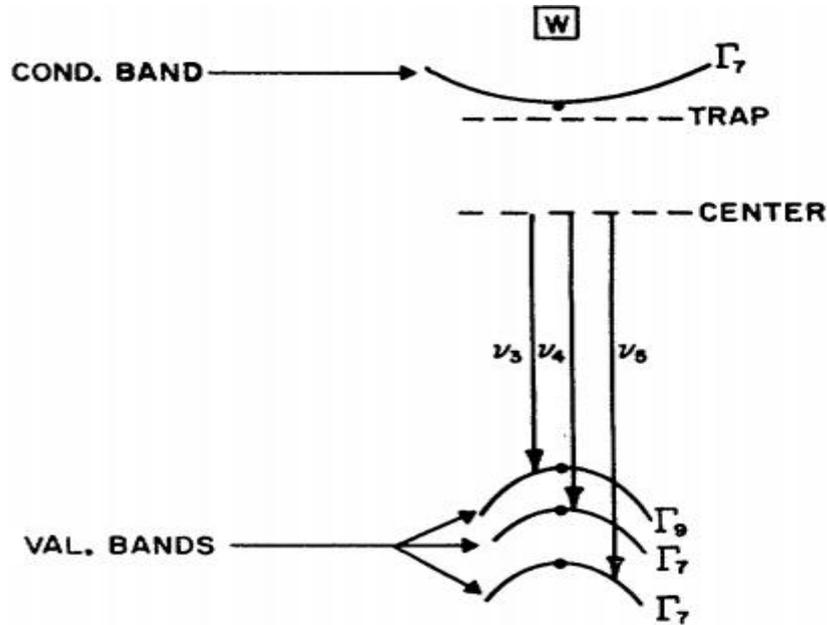


Figure I. 6 : La structure de la bande interdite de ZnO en structure wurtzite [58].

Les propriétés optiques d'une couche mince de ZnO non dopé, telles que l'énergie de gap E_g , la transmittance (T), l'absorption et l'indice de réfraction (n) ...etc. Ils ont fait l'objet de nombreuses études. L'indice de réfraction revêt une importance cruciale dans la conception de dispositifs optoélectroniques, car il est utilisé pour prédire le comportement photoélectrique de ces dispositifs [59]. Le ZnO a une bande interdite directe, réputé pour sa conductivité tout en conservant une transparence optique notable dans le domaine visible et du proche infrarouge, qui souvent dépasse les 80% [60]. En outre, son indice de réfraction se maintient à 2 dans sa forme massive, mais il varie généralement entre 1,9 et 2,2 lorsqu'il est sous forme de couches minces [61]. On a observé que ces propriétés optiques varient en fonction de la méthode de dépôt et des conditions expérimentales. Le **Tableau I. 2** présente la variation de la T (%), n et de l'énergie E_g pour les couches minces de ZnO pur déposées par différentes méthodes.

Tableau I. 2 : les propriétés optiques d'une couche mince de pure ZnO en substrats du verre.

La méthode de deposition	T (%)	E_g (eV)	n	Ref
Pulvérisation Pyrolytique	75	3.28	1,731	[62]
	82	3.21	2,146	[63]
	90	3.32	2,100	[64]
	84	3,15	1,939	[65]
Trempage et tirage	90	3,330	1,750	[66]
	90	3,290	1,750	[67]
	90	3,240	1,800	[68]
	86,990	3.270	1,525	[69]
La centrifugation	90	3,429	1,600	[70]
	80	3,270	1,500	[71]
	50	3,982	1,620	[72]
	85	3,280	2,100	[73]

I.5.3 Les propriétés électriques du ZnO :

A grâce sa grande bande interdite, le ZnO présente notamment la capacité à supporter des champs électriques élevés, des tensions de claquage élevées, une génération de bruit minimale, ainsi que la possibilité de fonctionner à des températures élevées et à des niveaux de puissance élevés. [55]. De plus, le ZnO est un matériau de type n en raison des niveaux donneurs peu profonds provoqués par des défauts intrinsèques, comme les défauts interstitiels du zinc et les lacunes d'oxygène [74, 75]. Ces défauts agissent comme des donneurs d'électrons, réduisant ainsi la résistivité électrique. La valeur de la résistivité électrique varie de 10^{-4} à $10^9 \Omega.cm$ pour les couches minces de ZnO [76].

La résistivité électrique est déterminée par le nombre de porteurs libres ainsi que leur mobilité. Dans les couches minces de ZnO, la mobilité des électrons varie en fonction du processus de fabrication, mais elle se situe généralement entre 20 et 30 $cm^2/V. s$ [77]. Les caractéristiques électriques des couches minces de ZnO sont significativement affectées par les paramètres technologiques, notamment les traitements thermiques tels que la température du substrat.

I.6 L'oxyde de cobalt :

L'oxyde de cobalt est un oxyde de métal de transition polyvalent qui présente un ensemble intéressant de propriétés. Il se présente comme un semi-conducteur oxyde de type p antiferromagnétique, avec la température de Curie la plus élevée parmi tous les matériaux, atteignant $T_c = 1396 K$ [78]. Ces films minces se sont avérés très prometteurs pour diverses applications industrielles: les super-condensateurs, les capteurs de gaz, les fenêtres intelligentes, les dispositifs de stockage de l'énergie et les dispositifs photovoltaïques. Récemment, L'oxyde de cobalt

a attiré un intérêt considérable en tant que matériau photocatalytique en raison de sa bande interdite optique optimale d'environ 2,00 eV, située dans une plage d'absorption favorable à la lumière visible [79]. De manière générale, on recense trois formes polymorphes de l'oxyde de cobalt : CoO, Co₂O₃, et Co₃O₄ [78, 80, 81].

I.6.1 Les propriétés structurales :

I.6.1.1 Le type structuré de CoO:

Les oxydes de métaux de transition, comprenant des ions magnétiques, adoptent généralement une structure de type sel gemme à leur phase d'équilibre. Typiquement, ces oxydes présentent une structure cubique de sel gemme (groupe spatial $Fm\bar{3}m$) caractérisée par des ions Co²⁺ disposés de manière octaédrique [82]. Au niveau macroscopique, la structure en volume comprend deux sous-réseaux d'ions, Co²⁺ et O²⁻, alignés en diagonale et entourés chacun de six autres ions (voir **Figure I. 7**). Il est à noter que la stabilité d'autres polymorphes du CoO peut être influencée par l'énergie de surface à l'échelle nanométrique et les fortes corrélations électroniques 3D. Dans les années 1960, Redman et Stewart [83] ont identifié deux structures supplémentaires : la structure hexagonale wurtzite-CoO (P6₃mc) a=3,2 Å et c=5,2 Å et la structure cubique zinc blende-CoO ($F\bar{4}3m$) a=4,5 Å, où les ions Co²⁺ occupent les sites tétraédriques. Cette dernière structure peut être présente dans du sel gemme-CoO fortement défectueux, suggérant des formations potentiellement défectueuses dans des cristaux de sel gemme non stœchiométriques [84].

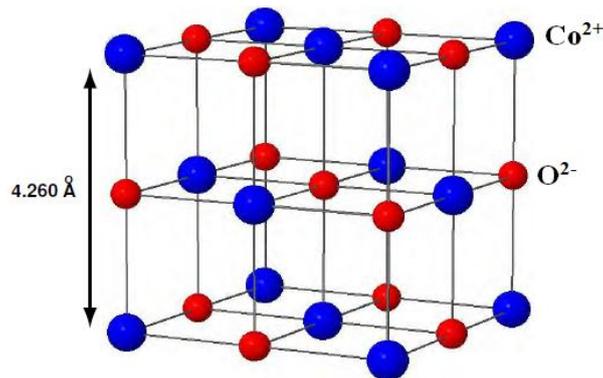


Figure I. 7: cellule unitaire de CoO constituée de deux sous-réseaux fcc, composés d'oxygène (O) et de cobalt (Co) [85].

I.6.1.2 Le type structuré de Co₂O₃:

Les propriétés du composé Co₂O₃ restent indéterminées en raison des difficultés rencontrées lors de sa synthèse [86]. Le Co₂O₃, un type d'oxyde de cobalt, présente une structure hexagonale en

corindon similaire à celle du Ni_2O_3 , mais est moins stable d'un point de vue thermodynamique. Suite à un recuit à l'air à $400\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 minutes, une diminution du volume de la cellule unitaire suggère deux phases possibles. Chenavas et ses collaborateurs [87] ont proposé une phase haute pression avec Co^{3+} à faible spin ($a = 4,882\text{ \AA}$, $c = 13,38\text{ \AA}$) et une phase basse pression avec Co^{3+} à haut spin ($a = 4,782\text{ \AA}$, $c = 12,96\text{ \AA}$). D'autre part, Aggarwal et son équipe (1961) [88] ont rapporté que le Co_2O_3 adopte une structure hexagonale compacte (hcp) avec des paramètres de réseau $a = 4,640\text{ \AA}$ et $c = 5,750\text{ \AA}$.

II.3.6.1 Le type structuré de Co_3O_4 :

L'oxyde de cobalt, représenté par la formule chimique Co_3O_4 , adopte une structure spinelle cubique normale (Fd3m) avec un paramètre de réseau de $a = 8,082\text{ \AA}$ [85]. Il se révèle plus efficace et thermodynamiquement stable à température ambiante que le CoO et le Co_2O_3 [89]. Ce composé est constitué de trois types d'ions : Co^{2+} , Co^{3+} et O^{2-} . Sa cellule unitaire se compose de 8 ions Co^{2+} , 16 ions Co^{3+} et 32 ions O^{2-} , aboutissant à une cellule unitaire étendue de 56 atomes [90]. Dans la distribution des cations du spinelle Co_3O_4 ($\text{Co}^{2+}[\text{Co}_2^{3+}]_4\text{O}_4^{2-}$), les cations entre parenthèses sont coordonnés à l'octaèdre, tandis que les autres sont coordonnés au tétraèdre avec des ions oxygène [91]. Par ailleurs, le tétraoxyde de tricobalt spinelle, Co_3O_4 , est un matériau antiferromagnétique possédant une bande interdite de 1,4 à 1,8 eV, et il peut être utilisé comme semi-conducteur de type p [91].

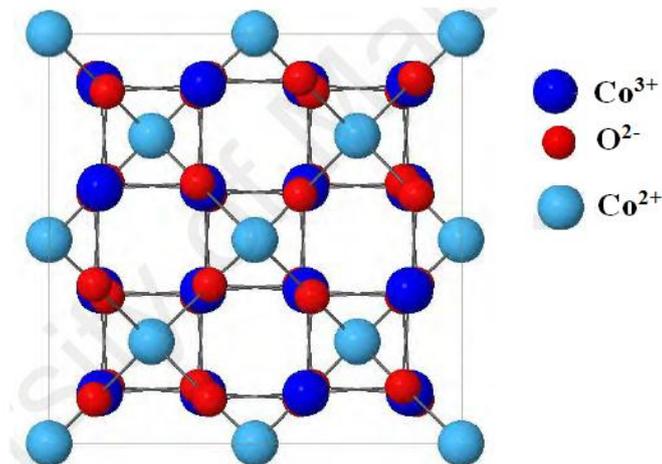


Figure I. 8: La cellule unitaire de la structure spinelle cubique normale de Co_3O_4 [85].

I.6.2 Les caractéristiques optiques du L'oxyde de cobalt :

À la température ambiante, le spinelle normal Co_3O_4 représente la forme thermodynamiquement stable de l'oxyde de cobalt [89]. La présence des ions Co^{2+} et Co^{3+} dans le Co_3O_4 donne lieu à deux bandes d'absorption. Ces bandes sont attribuées au transfert de charge d' O^{2-} (2p6) vers Co^{2+} (3d7) et d' O^{2-} (2p6) vers Co^{3+} (3d6), respectivement [92], comme illustré à la Figure I. 9 (a). Le Co_3O_4 est un semi-conducteur de type p, et s'énergie de la bande interdite E_g peut être déterminée grâce à

l'équation de Tauc. On peut estimer la bande interdite en extrapolant la région linéaire dans le graphique de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv , comme illustré dans l'encadré de la **Figure I. 9 (b)**. Cela met en évidence deux bandes interdites directes associées aux deux bandes d'absorption observées [93].

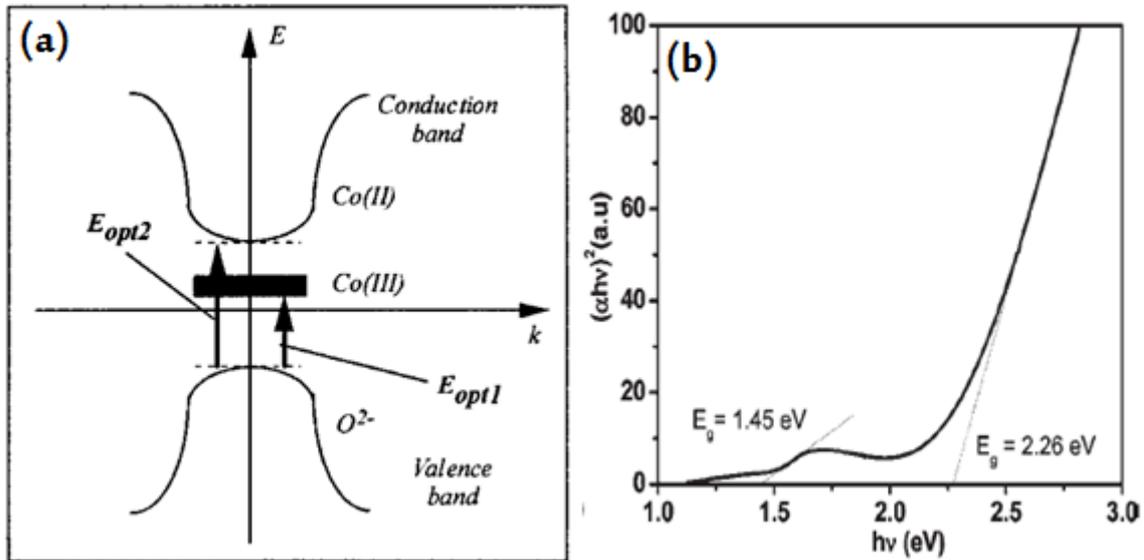


Figure I. 9: (a) Schématisation de la structure de bande de Co_3O_4 [93], (b) Points d'intersection des extrapolations linéaires de $(\alpha hv)^2$ avec l'axe des abscisses pour les films de Co_3O_4 . [94].

I.6.3 Les caractéristiques électriques du L'oxyde de cobalt :

Le Co_3O_4 est un oxyde spinelle, dont la répartition des cations peut être représentée par la formule $Co^{2+}(Co^{3+})_2(O^{2-})_4$. Les ions Co^{2+} sont localisés dans les sites tétraédriques, tandis que les ions Co^{3+} se placent dans les sites octaédriques. Ces deux états d'oxydation peuvent interagir dans une certaine mesure entre les deux sites, expliquant ainsi les propriétés électriques du Co_3O_4 stœchiométrique [95]. La conductivité électrique de Co_3O_4 est principalement attribuée aux porteurs libres de trous et s'explique par le phénomène de saut, ou hopping. Selon Verwey, ces sauts peuvent se produire entre des cations d'un même élément, présentant des états d'ionisation différents d'une unité, et occupant des sites cristallographiques équivalents [94].

Les films minces de Co_3O_4 ont une valeur de résistivité de l'ordre de 10^3 à 10^4 $\Omega.cm$ à la température ambiante [96]. De plus, sa conductivité électrique varie en fonction du mode de fabrication, que ce soit sous forme de film ou de céramique. Des observations ont montré que la conductivité sur films minces peut être jusqu'à quatre fois supérieure à celle observée sous forme de céramiques [94].

I.6.4 Les caractéristiques magnétiques du L'oxyde de cobalt :

Les propriétés magnétiques des ferrites sont expliquées par la théorie du ferrimagnétisme, qui démontre que l'interaction magnétique prédominante est un échange antiferromagnétique entre les ions occupant les sites tétraédriques (Co^{2+}) et les sites octaédriques (Co^{3+}) [97]. Le moment magnétique des ions Co varie en fonction de leur état d'oxydation ainsi que de la symétrie du champ cristallin, ce qui détermine la séparation des états doublet t_{2g} et triplet e_g [98].

Co_3O_4 est paramagnétique à température ambiante. Il devient antiferromagnétique en dessous de la température de Néel (40K), où l'antiferromagnétisme est principalement attribuable à la faiblesse du couplage entre les Co^{2+} les plus proches voisins [97]. Les propriétés magnétiques de Co_3O_4 sont liées au moment magnétique du cation Co^{2+} , dont la valeur est de $\text{Co}^{2+}=3,26 \mu\text{B}$. Ainsi, les cations Co^{2+} se trouvent dans une configuration haut spin en environnement tétraédrique. Cette valeur expérimentale, légèrement supérieure à la valeur théorique du moment magnétique de Co^{2+} (configuration haut spin $S=3/2$), est attribuée à un couplage spin-orbite. Le moment magnétique de Co^{3+} en environnement octaédrique est donné par $\text{Co}^{3+}=0 \mu\text{B}$. Les cations Co^{3+} se trouvent donc en configuration bas spin. L'écart énergétique important (19000 cm^{-1}) entre les niveaux t_{2g} et e_g peut expliquer l'état de spin bas pour les cations Co^{3+} en sites octaédriques. Ainsi, les ions Co^{2+} en environnement tétraédrique sont en configuration haut spin $3d^7$ ($4t_2^3 e$) tandis que les ions Co^{3+} en environnement octaédrique sont en configuration bas spin $3d^6$ ($6t_{2g}^0 e_g$) [94].

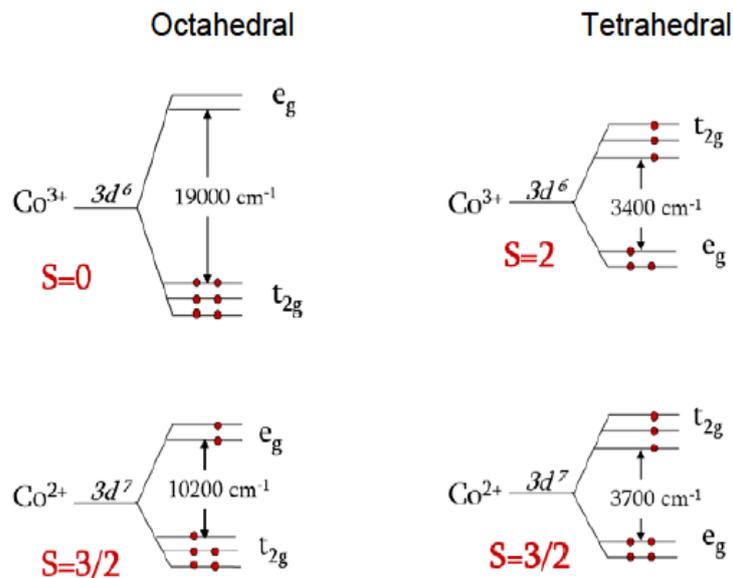


Figure I. 10: Division de bande 3D pour les ions Co^{2+} et Co^{3+} en présence d'un champ cristallin [98].

I.7 Les applications des couches minces TCO's:

Les films minces d'oxyde conducteur transparent (TCO) sont largement utilisés dans diverses applications depuis plus de cinquante ans. Récemment, le TCO a suscité un vif intérêt pour de nombreuses applications. Dans cette section, nous explorerons quelques utilisations cruciales des films minces d'oxydes transparents :

I.7.1 Les cellules photovoltaïques :

Les cellules photovoltaïques (cellules solaires), opèrent en convertissant directement la lumière du soleil en électricité à travers l'effet photovoltaïque. Elles sont reconnues comme l'une des options les plus prometteuses pour un avenir énergétique durable et sans émissions de CO₂, avec le potentiel de relever les défis liés à l'utilisation des combustibles fossiles [27, 99].

L'un des principaux défis des technologies photovoltaïques (PV) réside dans la nécessité de réduire les coûts des matériaux et de traitement, tout en maintenant un rendement élevé. Diverses méthodes sont actuellement étudiées pour fabriquer des cellules à faible coût. Parmi ces stratégies, l'utilisation d'oxydes conducteurs transparents (TCO) en tant que composant intégral de la structure de base du dispositif est explorée [100]. Les TCO remplissent divers rôles, agissant en tant que matériaux de fenêtre [101], électrodes transparentes [102] et couches actives [103] (partie de l'hétérojonction) dans différents types de cellules solaires [99]: silicium amorphe (a-Si), silicium microcristallin (μ c-Si), hétérojonction a-Si/c-Si, CdTe, et hétérojonction TCO/c-Si.

Dans la production de cellules solaires, la stabilité thermique et le coût abordable sont les principaux critères de sélection pour les TCO. Le matériau le plus fréquemment utilisé dans les cellules photovoltaïques est le SnO₂:F, qui sert de revêtement réfléchissant la chaleur et d'électrode transparente pour les cellules solaires à base de silicium amorphe et de tellurure de cadmium [27].

I.7.2 Capture de gaz :

Le capteur est défini comme un dispositif qui reçoit un signal, tel qu'un signal chimique, physique ou biologique, et qui y répond ou le convertit en un signal électrique [104]. Les capteurs de gaz ont suscité une attention significative dans la recherche en raison de leur importance cruciale dans la surveillance des problèmes environnementaux, répondant aux besoins des systèmes physiques, chimiques et biologiques présents dans l'atmosphère terrestre. Ces dernières années, les chercheurs sont appliqués à améliorer la durabilité, la réactivité et la sensibilité des capteurs afin de détecter les gaz ou de surveiller les variations d'un gaz particulier dans l'atmosphère.

Le choix du matériau joue un rôle crucial dans les performances des capteurs de gaz. Les recherches sur les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs se poursuivent

Chapitre I: Revue documentaire des oxydes conducteurs transparents

depuis plusieurs décennies en raison de leurs caractéristiques novatrices telles que la largeur de bande interdite, la conductivité électrique, le type de conductivité, la diffusion de l'oxygène..... etc [105]. Depuis les années 1960 [106], Les oxydes métalliques semi-conducteurs possèdent des caractéristiques telles qu'une forte capacité oxydante, une bonne inertie chimique, un coût modéré, une non-toxicité, une grande surface et des propriétés optiques uniques. Parmi les différents oxydes métalliques semi-conducteurs, on trouve le dioxyde d'étain (SnO_2) [105], le dioxyde de titane (TiO_2) [107], l'oxyde d'indium (III) (In_2O_3) [108], l'oxyde de zinc (ZnO) [109], l'oxyde de nickel (NiO) [110], ont été largement utilisés dans les applications de détection de gaz. Ils permettent la détection de divers analystes réducteurs et oxydants nocifs dans l'environnement, tels que le monoxyde de carbone (CO), le méthane (CH_4), le dioxyde d'azote (NO_2), le sulfure d'hydrogène (H_2S), l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), l'ammoniac (NH_3), l'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), etc.

Le capteur de gaz à oxyde métallique semi-conducteur fonctionne selon le principe de la chimiorésistance. Lorsque la molécule de gaz interagit avec la surface de l'oxyde métallique, elle agit comme un accepteur ou un donneur. Cela modifie la résistivité ou la conductivité électrique de la couche mince. La résistivité de la couche mince semi-conductrice d'oxyde métallique dépend du transporteur majoritaire dans la couche et de la nature de la molécule de gaz, c'est-à-dire si elle est oxydée ou réduite à la température ambiante [111]. Les sites d'adsorption de surface assurent une interaction appropriée des molécules de gaz avec le matériau. Dans le cas du type n (l'électron étant le porteur majoritaire), la surface est généralement appauvrie en électrons par l'apparition d'espèces d'ions d'oxygène (O^- , O^{2-} , etc.), et lors de l'exposition au gaz de détection, ces espèces réagissent avec les molécules de gaz pour rétablir les électrons à la surface, augmentant ainsi la conductivité. La création de ces espèces d'oxygène à la surface est spécifique au matériau et dépend largement de la température. Dans le cas d'un type p (le trou étant le porteur majoritaire), une situation similaire se produit [112]. Le comportement du capteur à couche mince d'oxyde métallique est illustré à la **Figure I. 11**.

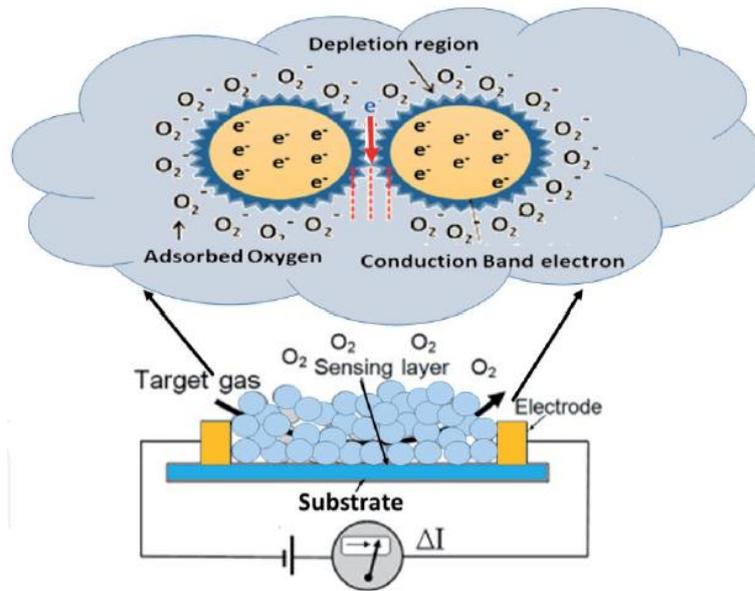


Figure I. 11: Schéma du mécanisme du capteur de gaz à couche mince d'oxyde métallique [112].

I.7.3 La diode électroluminescente organique (DELO):

La diode électroluminescente organique (DELO) est une source de lumière plate qui transforme l'énergie électrique en lumière visible uniforme. Les DELO ont suscité un intérêt croissant de la part des chercheurs depuis leur première mention en 1987 [113]. L'DELO fonctionne comme un dispositif à hétéro-structure, des couches minces organiques comportent typiquement une couche de transport de trous (HTL), une couche d'émission (EML) et une couche de transport d'électrons (ETL) placée entre une anode - généralement constituée d'oxydes conducteurs transparents (TCO) présentant une transmission lumineuse supérieure à 80 % et une résistance de feuille (RS) inférieure à 10 Ω/cm [114]. Parmi les TCO, on peut citer ITO et ZnO, tandis qu'une cathode métallique à faible fonction de travail, telle que le calcium, le magnésium ou le fluorure de lithium-aluminium, complète la structure en sandwich.

Le principe de fonctionnement des DELO est illustré à la **Figure I. 12**. Des trous et des électrons sont injectés à partir d'une anode et d'une cathode, respectivement, lorsqu'une tension est appliquée aux électrodes. Les trous et les électrons injectés (i) migrent à travers diverses couches organiques pour atteindre la LEM, formant des excitons, un état lié de la paire de trous et d'électrons appelé exciton, et (ii) par la suite, un exciton peut se désintégrer par un processus de recombinaison radiative, libérant l'énergie des photons. La couleur émise, y compris la lumière blanche, dépend du choix des matériaux organiques dans la couche émissive [115].

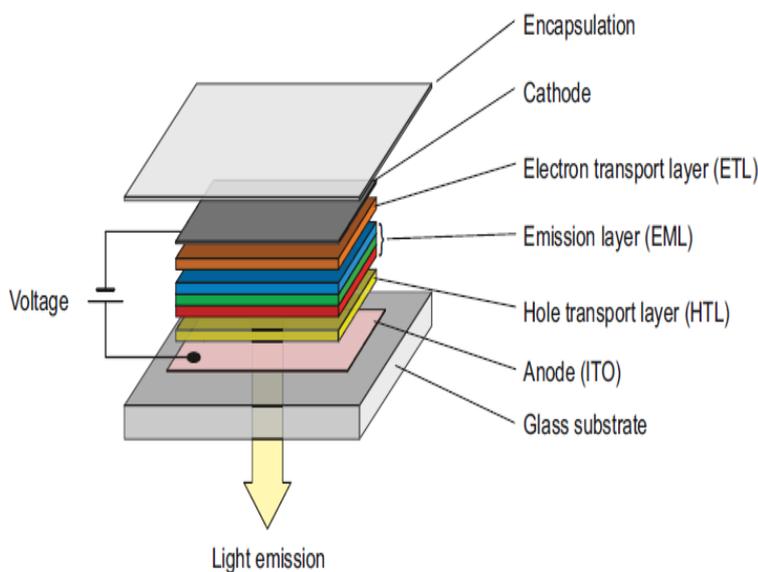


Figure I. 12: Schéma de la structure de base d'une diode électroluminescente organique (DELO) [116].

I.7.4 La photocatalyse:

Actuellement, la pollution de l'eau constitue l'un des principaux défis du monde moderne, avec l'industrialisation généralisée étant principalement responsable d'une pollution environnementale importante causée par divers déchets dangereux et contaminants organiques [117]. Plusieurs études ont été menées pour trouver une méthode efficace et peu coûteuse de dégradation des polluants organiques afin d'éliminer la pollution de l'environnement. L'un de ces procédés prometteurs est la photocatalyse en raison de ses nombreux avantages tels que [118]: Minéralisation complète, Pas de problème d'élimination des déchets, Faible coût, et seules des conditions de température et de pression modérées sont nécessaires.

Le processus de photocatalyse est défini comme la réaction chimique induite par l'absorption de photons par un matériau solide (photocatalyseur), comme illustré dans la **Figure I. 13**. Le principe de la photocatalyse s'explique par la génération de paires électron-trou lorsque le matériau photocatalytique est exposé à une lumière dont l'énergie est égale ou supérieure à celle de la bande interdite du photocatalyseur. Les paires électron-trou formées se dissocient en électrons (e^-) dans la bande de conduction et en trous (h^+) dans la bande de valence. Les e^- et h^+ conduisent ensuite à la réduction et à l'oxydation des molécules adsorbées à la surface du matériau photocatalytique. Néanmoins, une recombinaison électron-trou a souvent lieu, ce qui peut empêcher l'apparition de réactions d'oxydation et de réduction à la surface du matériau photo-catalytique [119].

Ces dernières années, la photocatalyse des semi-conducteurs est devenue l'un des domaines de recherche les plus actifs dans divers domaines tels que la catalyse, la photochimie, l'électrochimie, la chimie inorganique et organique, la chimie physique, la chimie des polymères et la chimie de

l'environnement. Les photocatalyseurs les plus couramment utilisés comprennent TiO_2 [120], Fe_2O_3 [121], ZnO [122], Cu_2O [123], CdS [124], WO_3 [125], et SnO_2 [126]. Ils sont choisis en tant que photo-catalyseurs en raison d'une combinaison favorable de leur structure électronique, de leurs propriétés d'absorption de la lumière, de leurs caractéristiques de transport de charge et de leur durée de vie à l'état excité. L'activité photocatalytique de ces semi-conducteurs est généralement évaluée en surveillant la photo-dégradation de colorants tels que la rhodamine B (RhB), l'orange de méthyle (MO) et le bleu de méthylène (MB) sous une source d'irradiation pouvant être UV, solaire ou visible.

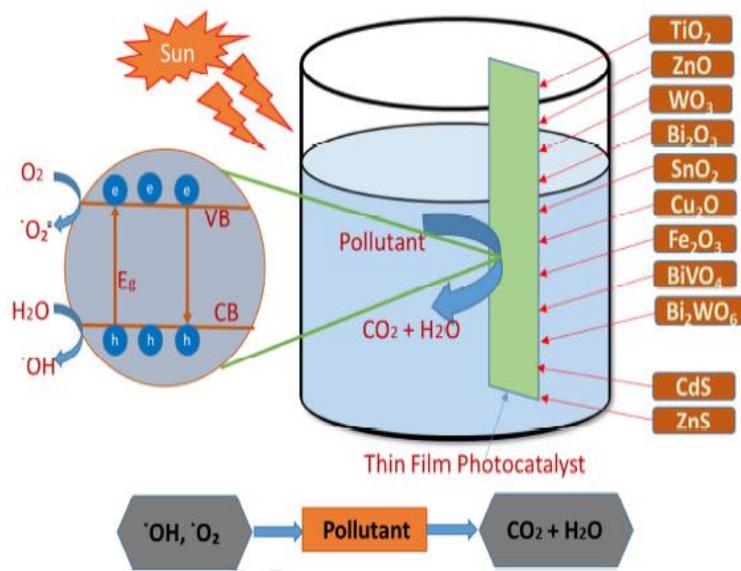


Figure I. 13: Mécanisme photocatalytique de dégradation des polluants organiques en présence d'un semi-conducteur [127].

I.8 Revu des études précédentes sur les couches minces d'oxyde de zinc :

Actuellement, l'un des principaux problèmes auxquels sont confrontées de nombreuses régions du monde est l'approvisionnement en eau potable et en eau courante, en raison de la densité croissante de la population. L'activité industrielle est l'une des principales causes de la pollution de l'environnement, en particulier des ressources en eau, en raison des déchets industriels. Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées peuvent ne pas être entièrement équipées pour traiter les nouveaux polluants résultant des processus industriels [117, 128]. Plusieurs études ont été réalisées pour trouver une méthode efficace et peu coûteuse pour dégrader les polluants organiques. L'activité photo-catalytique est l'une des méthodes permettant de convertir les polluants organiques en molécules simples et inoffensives. Les photo-catalyseurs à semi-conducteurs convertissent l'énergie lumineuse en énergie chimique au cours d'un processus

photochimique. Différents catalyseurs se sont révélés avoir une activité photo-catalytique tels que TiO_2 [120], Fe_2O_3 [121], ZnO [122], Cu_2O [123], CdS [124], WO_3 [125] et SnO_2 [126].



Figure I. 14: Pollution industrielle : Effets sur l'eau et l'environnement.

Récemment, les films minces de ZnO ont suscité une grande attention de la part des chercheurs en tant que photocatalyseurs, car le zinc est un matériau peu coûteux et facilement disponible, ainsi que non toxique [45-47]. Toutefois, sa large bande interdite ($\sim 3,3$ eV) [41-44] constitue un inconvénient majeur pour son utilisation en tant que photo-catalyseur dans la région ultraviolette, ce qui limite son efficacité à des longueurs d'onde plus importantes du spectre. Par conséquent, l'exploitation de l'irradiation solaire en tant que principale source d'énergie pour le développement d'applications pratiques représente un défi pour le ZnO [128]. Des études antérieures ont exploré diverses stratégies, notamment le co-dopage [129], le dopage avec des métaux [130] ou des non-métaux [131, 132] ou le couplage avec des semi-conducteurs à E_g inférieure, afin d'étendre la réponse aux photons des films minces d'oxyde de zinc pur dans la région visible. Le dopage avec des métaux peut élargir la gamme spectrale d'absorption en réduisant l'énergie de la E_g ou en générant des niveaux de sous-gap à l'intérieur du semi-conducteur, augmentant ainsi l'absorption de la lumière visible et améliorant l'activité photocatalytique sous la lumière visible [48, 130, 131].

Par conséquent, plusieurs articles ont rapporté des améliorations des propriétés physiques de ZnO après dopage avec des métaux de transition (MT) par exemple, Fe, Mn, Ni, Al, Co, etc. Les ions cobalt sont considérés comme des matériaux dopants potentiels en raison de leurs propriétés structurales, qui leur permettent d'être incorporés dans le ZnO sans perturber son réseau cristallin. Cette section du chapitre présente une revue des recherches antérieures menées sur les couches minces à base de ZnO .

I.8.2 Le ZnO non dopé:

➤ Lehraki et al (2012) [133] ont étudié l'impact des propriétés de la solution précurseur (acétate, chlorure, et nitrate de zinc) sur la déposition de films minces de ZnO par pyrolyse en spray sur des substrats en verre. L'étude a révélé un lien crucial entre l'énergie de dissociation de la solution initiale et la vitesse de croissance du film, établissant une corrélation linéaire. La tension superficielle de la solution a été identifiée comme un paramètre clé influençant la forme des gouttelettes et, par conséquent, la microstructure. Les films déposés avec de l'acétate de zinc présentaient une surface lisse, un réseau dense et une haute transparence, tandis que les films au chlorure de zinc montraient une cristallinité améliorée mais une transmittance optique plus faible. Cette recherche fournit des informations pour optimiser les processus de dépôt en fonction d'applications spécifiques.

➤ Dans leur étude de 2018, A. Hafdallah et al [134] ont employé la technique de pulvérisation par pyrolyse pour élaborer des films minces de ZnO transparents et conducteurs sur des substrats en verre, avec une concentration de la solution varié de 0,05 à 0,2 M. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé une structure polycristalline avec une orientation prédominante (002), illustrant une intensification du pic à des concentrations de solution plus élevées. L'évaluation optique, réalisée à travers la transmission UV-Visible, a exhibé une remarquable transparence d'environ 80 % dans le spectre UV-Visible. Parallèlement, l'Eg des films a diminué de 3,43 à 3,24 eV avec l'augmentation des concentrations de la solution. Ces conclusions enrichissent notre compréhension des caractéristiques structurelles et optiques des films minces de ZnO, offrant des perspectives précieuses pour des applications dans des domaines tels que l'optoélectronique et la technologie des cellules solaires.

➤ En 2017, A. Hafdallah et al [135] a dirigé une étude portant sur le dépôt de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) à l'aide de pulvérisation par pyrolyse sur des substrats en verre maintenus à une température de 350°C, utilisant de l'acétate de zinc avec une molarité de 0,1M. L'objectif de l'étude était d'explorer l'impact de la distance entre la buse et le substrat sur les propriétés structurelles et optiques des films. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé une orientation préférentielle des films le long de la direction (002) avec une uniformité relative maintenue. La spectrophotométrie UV-Visible a confirmé la possibilité de produire des films transparents de ZnO avec une transmission élevée, allant de 80 à 95% dans le spectre visible. Les valeurs du Eg, déduites des spectres de transmission UV-Visible, ont varié entre 3,21 et 3,25 eV. L'utilisation d'une solution non aqueuse dans la technique de pulvérisation par pyrolyse a démontré une amélioration de la cristallinité avec l'augmentation de la distance entre la buse et le substrat. Les films ont maintenu leur orientation préférentielle (002), et la transparence optique entre 80 et 95%. Notamment, les

valeurs du gap optique obtenues pour différentes distances entre la buse et le substrat correspondent bien aux données de la littérature existante (3,2~3,3 eV).

➤ Dans une étude réalisée par T. Prasada Rao en 2010 [136], les films minces d'oxyde de zinc (ZnO) ont été préparés par la technique de pyrolyse par pulvérisation à différentes températures du substrat ($T_s = 350, 400$ et 450°C) sur des substrats en verre. Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) ont mis en évidence une croissance cristalline orientée de manière aléatoire et la présence de la phase wurtzite du ZnO. Les mesures de spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) ont identifié la présence de Zn^{2+} et d'oxygène chimisorbé dans les films minces. L'observation par microscopie à force atomique (AFM) a révélé une morphologie granulaire et polycristalline, avec une taille de grain augmentant proportionnellement à la température du substrat. Tous les films ont affiché une transmittance d'environ 85 % dans le spectre visible. Les résultats de la photoluminescence (PL) ont souligné une variation significative de l'intensité des pics d'émission en fonction de la T_s . De plus, la résistivité électrique a diminué tandis que la concentration de porteurs a augmenté avec l'accroissement de la température du substrat.

➤ En 2019, W. Daranféd et al. ont déposé des films minces de ZnO sur du verre en utilisant la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique. Ils ont étudié les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques avec des temps de dépôt variables (5-20 min). Tous les films ont révélé une cristallinité décroissante avec une durée de dépôt prolongée, indiquant une transition vers une phase amorphe entre 15 et 20 min, comme confirmé par les diffractogrammes XRD. Les spectres de transmittance ont corroboré cette transformation, révélant une transparence maximale dépassant 80 % dans le spectre visible. Les films minces déposés à 5 et 10 minutes ont manifesté une nature cristalline avec des écarts optiques de 3,17 et 3,28 eV respectivement, se rapprochant des valeurs idéales. L'augmentation observée de la résistivité électrique avec le temps de dépôt peut être attribuée à une concentration accrue d'oxygène dans les films. Les films minces de ZnO déposés en 5 et 10 minutes ont démontré des propriétés structurales, optiques, et électriques prometteuses, suggérant des applications potentielles en tant que fenêtres efficaces pour la fabrication de cellules solaires en couches minces.

I.8.2 ZnO dopé:

➤ T. Srinivasulu et ses collègues [138] ont étudié l'impact de différentes concentrations de dopage au fer (Fe) (de 0 à 6 % atomique). Utilisant la pyrolyse chimique par pulvérisation, ils ont observé une réduction de la cristallinité avec l'augmentation du dopage en Fe, attribuée à la substitution des ions Zn^{2+} par des ions Fe^{3+} dans le réseau de ZnO. L'analyse Raman a confirmé la phase ZnO, tandis que la MEB a révélé des grains irréguliers. La spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) a montré une composition stœchiométrique avec du Fe dans l'état d'oxydation 3+.

L'analyse FTIR a affiché les modes vibrationnels de ZnO sans modes Fe-O. L'analyse optique a révélé une transmittance plus élevée et une bande interdite légèrement accrue pour les films dopés à 1 % atomique en Fe, soutenue par des études de PL. Tous les films dopés au Fe ont présenté un comportement ferromagnétique. En conclusion, le dopage au Fe à 1 % atomique a été identifié comme la concentration optimale, améliorant les propriétés des films de ZnO pour des applications potentielles.

➤ V. A. Owoeye [139] a préparé des films minces de ZnO pure et dopé au Ni par pyrolyse chimique par pulvérisation sur du verre à 300 °C. L'acétate de zinc et l'acétate de nickel ont été utilisés comme précurseurs à des concentrations variables. Le dopage au nickel était compris entre 0 % et 10 %. Les paramètres de dépôt optimisés ont été déterminés. La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford a révélé une teneur en oxygène plus élevée dans les films de ZnO (84 %) que dans les films de Ni-ZnO. Les films de ZnO avaient une épaisseur moindre, tandis que les films de Ni-ZnO présentaient une légère augmentation avec une concentration accrue en Ni²⁺. Les deux films étaient très transparents dans la région UV-visible, avec une transmittance plus élevée pour les films de Ni-ZnO, augmentant en fonction des concentrations de Ni²⁺. Le bord d'absorption du ZnO était inférieur à celui du Ni-ZnO, et la bande interdite optique du ZnO non dopé a légèrement diminué, passant de 3,28 eV à 3,20 eV pour le ZnO dopé au Ni à 10 %.

➤ M. Caglar [140] et ses collègues ont préparé des films minces d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) avec différentes concentrations d'aluminium en utilisant la méthode de pyrolyse par pulvérisation sur des substrats en verre. Les propriétés optiques et structurales ont été étudiées par diffraction des rayons X et caractérisation optique. Les diffractogrammes de DRX indiquent une nature polycristalline pour tous les films, avec une orientation préférentielle le long de l'axe (002). Les calculs des bandes optiques ont montré une diminution des valeurs E_g avec l'augmentation de la concentration de dopage en aluminium. L'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, et les composantes réelles et imaginaires de la constante diélectrique ont également été calculés. Les résultats ont révélé des paramètres optiques cohérents dans la région visible, tandis que dans la région ultraviolette, la concentration de dopage a fortement influencé les propriétés optiques des films minces d'AZO, entraînant une diminution des constantes optiques avec l'augmentation de la concentration de dopage.

➤ Dans l'étude menée par R. Baghdad et ses collègues [141], la microstructure et les propriétés optiques des films de ZnO dopés au Mn, fabriqués par la méthode de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique sous pression atmosphérique, ont été étudiées de manière approfondie. Les mesures de diffraction des rayons X ont suggéré que les atomes de Mn se substituent aux sites de Zn dans le réseau sans altérer la structure wurtzite, bien que les paramètres du réseau présentent de légères

variations en fonction du niveau de dopage. La recherche a également révélé une réduction significative de la taille des grains à l'échelle nanométrique avec le dopage, indiquant ainsi un frein à la croissance des grains. Aucune phase secondaire n'a été observée dans les films de ZnO dopés au Mn, selon le processus de synthèse adopté. Les spectres de diffusion Raman à température ambiante ont mis en évidence un désordre allié de substitution, perceptible dans les formes de raies (élargissement asymétrique). En plus des modes de vibration normaux du ZnO, un mode supplémentaire à environ 524 cm^{-1} a été observé dans les spectres Raman dopés au Mn, attribué aux vibrations locales liées au Mn. L'analyse FTIR a confirmé la formation de ZnO et de ZnO dopé au Mn. La valeur de la bande interdite optique a augmenté de 3,26 eV à 0 % de Mn à 3,29 eV à 5 % de Mn, ce qui est attribué à l'effet Burstein-Moss.

I.8.3 Les couches minces de ZnO dopé au cobalt pour l'application photocatalyses:

➤ O. A. Yildirim et al [48] ont examiné l'effet du dopage au cobalt sur les propriétés des films minces de ZnO, incluant leurs caractéristiques structurales, morphologiques et optiques. Par ailleurs, ils ont analysé l'influence de la variation de la teneur en dopant sur les propriétés photocatalytiques des films exposés à la lumière visible. Leurs résultats ont mis en évidence que les films Co:ZnO présentaient une absorption de la lumière étendue par rapport aux films ZnO non dopés, ce qui se traduisait par une activité photocatalytique très efficace. En effet, après 60 minutes d'exposition à la lumière visible, le film Co: ZnO à 3 % de dopant a démontré une décomposition d'environ 92 % du bleu de méthylène (MB). Ces résultats sont prometteurs pour relever les défis liés à la pollution organique et de l'eau à grande échelle. De plus, les données de recyclage ont suggéré la stabilité du photocatalyseur, facilitant ainsi sa réutilisation et offrant un potentiel pour des applications environnementales et industrielles.

➤ En 2017, H. Sutanto et al [142] ont publié un article de recherche sur l'influence des ions de cobalt sur les films minces de ZnO. Ils ont déposé avec succès des films minces de ZnO pur et de ZnO:Co sur des substrats en verre en utilisant la technique de revêtement par pulvérisation. Ils ont observé que le dopage au cobalt avait un impact sur la cristallinité et la transparence optique du ZnO pur, entraînant une diminution de ces deux paramètres à mesure que la teneur en dopant Co augmentait. De plus, la bande interdite optique des films minces a diminué de 3,2 eV à 3,00 eV avec l'augmentation de la concentration en Co. Ils ont également étudié l'influence du dopage au cobalt sur la performance photocatalytique des films minces de ZnO sous rayonnement solaire en utilisant le bleu de méthylène (MB) comme polluant. De manière remarquable, l'échantillon ZnO:4% Co a démontré une performance supérieure dans la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous irradiation de lumière UV.

Chapitre I: Revue documentaire des oxydes conducteurs transparents

➤ En 2023, A. Latif et al [143] ont fabriqué des films minces nanostructurés de ZnO dopé au Co en utilisant la spray pyrolyses sur un substrat en céramique. Ils ont étudié l'influence du dopage au Co sur la structure, la morphologie et l'activité photocatalytique du ZnO. Le nanophotocatalyseur ZnO dopé au Co a montré une efficacité photocatalytique améliorée par rapport au ZnO pur sous la lumière du soleil. De plus, l'analyse UV-Visible du nanophotocatalyseur a révélé une réduction de l'énergie de la bande interdite de 3,34 à 2,98 eV due au dopage au Co, facilitant la délocalisation des paires électron-trou. La modélisation MB a permis d'atteindre une dégradation maximale du colorant (93 %).

Les références:

[1] Lewis, B. G.; Paine, D. C. Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides. *MRS Bull.* 2000, 25 (8), 22–27. <https://doi.org/10.1557/mrs2000.147>.

[2] Zhang, N.; Sun, J.; Gong, H. Transparent P-Type Semiconductors: Copper-Based Oxides and Oxychalcogenides. *Coatings* 2019, 9 (2), 137. <https://doi.org/10.3390/coatings9020137>.

[3] Bädeker, K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *Ann. Phys.* 1907, 327 (4), 749–766. <https://doi.org/10.1002/andp.19073270409>.

[4] Rupprecht G. Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten. *Zeitschrift für Physik.* 1954 Oct;139(5):504-17. <https://doi.org/10.1007/BF01374559>

[5] Akio Suzuki, A. S.; Tatsuhiko Matsushita, T. M.; Takanori Aoki, T. A.; Yoshitaka Yoneyama, Y. Y.; Masahiro Okuda, M. O. Pulsed Laser Deposition of Transparent Conducting Indium Tin Oxide Films in Magnetic Field Perpendicular to Plume. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001, 40 (4B), L401. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.L401>.

[6] King, P. D. C.; Veal, T. D. Conductivity in Transparent Oxide Semiconductors. *J. Phys.: Condens. Matter* 2011, 23 (33), 334214. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/33/334214>.

[7] Minami, T. Transparent Conducting Oxide Semiconductors for Transparent Electrodes. *Semicond. Sci. Technol.* 2005, 20 (4), S35–S44. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004>.

[8] Minami, T.; Miyata, T.; Yamamoto, T. Work Function of Transparent Conducting Multicomponent Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Surface and Coatings Technology* 1998, 108–109, 583–587. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00592-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00592-1).

[9] Wang, W. L.; Liao, K. J.; Cai, C. Z.; Liu, G. B.; Ma, Y. Influence of Annealing Treatment on the Optical Properties and Structure of Cd₂SnO₄ Thin Films. *Surface and Coatings Technology* 2003, 167 (2–3), 284–287. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00920-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00920-9).

[10] Patil, L. A.; Deo, V. V.; Shinde, M. D.; Bari, A. R.; Patil, D. M.; Kaushik, M. P. Ultrasonically Sprayed Nanostructured Perovskite-Type CdSnO₃ Thin Films for Sensing of CWA Simulants. *IEEE Sensors J.* 2014, 14 (9), 3014–3020. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2014.2313273>.

[11] Deokate, R. J.; Bhosale, C. H.; Rajpure, K. Y. Synthesis and Characterization of CdIn₂O₄ Thin Films by Spray Pyrolysis Technique. *Journal of Alloys and Compounds* 2009, 473 (1–2), L20–L24. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.05.100>.

[12] Satoh, K.; Kakehi, Y.; Okamoto, A.; Murakami, S.; Uratani, F.; Yotsuya, T. Influence of Oxygen Flow Ratio on Properties of Zn₂SnO₄ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005, 44 (1L), L34. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.L34>.

[13] Minami, T.; Sonohara, H.; Shinzo Takata, S. T.; Hirotohi Sato, H. S. Highly Transparent and Conductive Zinc-Stannate Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994, 33 (12A), L1693. <https://doi.org/10.1143/JJAP.33.L1693>.

[14] Minami, T.; Kakumu, T.; Takeda, Y.; Takata, S. Preparation of Transparent Conducting Zn₂In₂O₅ Films by d.c. Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* 1998, 317 (1–2), 326–329. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00548-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00548-8).

[15] Miyata, T.; Hikosaka, T.; Minami, T. High Sensitivity Chlorine Gas Sensors Using Multicomponent Transparent Conducting Oxide Thin Films. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2000, 69 (1–2), 16–21. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00301-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00301-4).

[16] Minami, T.; Miyata, T.; Yamamoto, T. Stability of Transparent Conducting Oxide Films for Use at High Temperatures. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 1999, 17 (4), 1822–1826. <https://doi.org/10.1116/1.581897>.

[17] Minami, T.; Takeda, Y.; Kakumu, T.; Takata, S.; Fukuda, I. Preparation of Highly Transparent and Conducting Ga₂O₃-In₂O₃ Films by Direct Current Magnetron Sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 1997, 15 (3), 958–962. <https://doi.org/10.1116/1.580787>.

[18] Benhamida S. Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-BISKRA, 2018).

[19] Ingram, B. J.; Gonzalez, G. B.; Kammler, D. R.; Bertoni, M. I.; Mason, T. O. Chemical and Structural Factors Governing Transparent Conductivity in Oxides. *J Electroceram* 2004, 13 (1–3), 167–175. <https://doi.org/10.1007/s10832-004-5094-y>.

[20] Luciu I. RF plasma synthesis and characterization of thin films for transparent conductors (Doctoral dissertation, University of Trento), 2012.

[21] Drude, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Ann. Phys.* 1900, 306 (3), 566–613. <https://doi.org/10.1002/andp.19003060312>.

[22] Dekkers JM. Transparent conducting oxides on polymeric substrates by pulsed laser deposition, 2007.

[23] Kim H, Pique A, Horwitz JS, Murata H, Kafafi ZH, Gilmore CM, Chrisey DB. Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices. *Thin solid films*. 2000 Dec 1;377:798-802. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01290-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01290-6)

[24] Stjerna, B.; Olsson, E.; Granqvist, C. G. Optical and Electrical Properties of Radio Frequency Sputtered Tin Oxide Films Doped with Oxygen Vacancies, F, Sb, or Mo. *Journal of Applied Physics* 1994, 76 (6), 3797–3817. <https://doi.org/10.1063/1.357383>.

[25] Bellingham, J. R.; Phillips, W. A.; Adkins, C. J. Intrinsic Performance Limits in Transparent Conducting Oxides. *J Mater Sci Lett* 1992, 11 (5), 263–265. <https://doi.org/10.1007/BF00729407>.

[26] Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *phys. stat. sol. (b)* 1966, 15 (2), 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.

[27] Amini M. First-Principles study of defects in transparent conducting oxide materials (Doctoral dissertation, Universiteit Antwerpen (Belgium), 2014).

[28] Manoj R, Jayaraj MK. Characterisation of transparent conducting thin films grown by pulsed laser deposition and RF magnetron sputtering (Doctoral dissertation, Department of Physics), 2006.

[29] Gerjuoy, E.; Forrester, A. T. Possible Use of Thermal Noise for Low Temperature Thermometry. *Phys. Rev.* 1947, 71 (6), 375–376. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.375>.

[30] Bardeen, J.; Shockley, W. Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals. *Phys. Rev.* 1950, 80 (1), 72–80. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.72>.

[31] Erginsoy C. Neutral impurity scattering in semiconductors. *Physical Review*. 1950 Sep 15;79(6):1013. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.79.1013>

[32] Alkan B. Neutral impurity scattering in semiconductors. *Il Nuovo Cimento D*. 1996 Jul;18:885-8. <https://doi.org/10.1007/BF02457321>

[33] Petritz, R. L. Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films. *Phys. Rev.* 1956, 104 (6), 1508–1516. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.104.1508>.

[34] Ehrenreich, H. Band Structure and Transport Properties of Some 3–5 Compounds. *Journal of Applied Physics* 1961, 32 (10), 2155–2166. <https://doi.org/10.1063/1.1777035>.

[35] Hutson, A. R. Piezoelectric Scattering and Phonon Drag in ZnO and CdS. *Journal of Applied Physics* 1961, 32 (10), 2287–2292. <https://doi.org/10.1063/1.1777061>.

[36] Appel, J. Electron-Electron Scattering and Transport Phenomena in Nonpolar Semiconductors. *Phys. Rev.* 1961, 122 (6), 1760–1772. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.122.1760>.

[37] Jayathilake DS, Peiris TN. Overview on transparent conducting oxides and state of the art of low-cost doped ZnO systems. *SF Journal of Material and Chemical Engineering.* 2018 Jan 26;1(1):1004.

[38] Burstein, E. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. *Phys. Rev.* 1954, 93 (3), 632–633. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.632>.

[39] Dixon, S. C.; Scanlon, D. O.; Carmalt, C. J.; Parkin, I. P. N-Type Doped Transparent Conducting Binary Oxides: An Overview. *J. Mater. Chem. C* 2016, 4 (29), 6946–6961. <https://doi.org/10.1039/C6TC01881E>.

[40] Franken RJ. Transparent conducting oxide contacts and textured metal back reflectors for thin film silicon solar cells. Ph. D. Thesis. 2006.

[41] Janotti A, Van de Walle CG. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on progress in physics.* 2009 Oct 22;72(12):126501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>

[42] Ishikawa, Y.; Shimizu, Y.; Sasaki, T.; Koshizaki, N. Preparation of Zinc Oxide Nanorods Using Pulsed Laser Ablation in Water Media at High Temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 300 (2), 612–615. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.005>.

[43] Hafdallah A, Herissi I, Chergui NE, Kebaili Z, Aida MS, Attaf N. Structural and optical properties of ZnO thin films deposited by pyrolysis spray method: effect of Al doping. *Optics.* 2018;7:68-73.

[44] Jeong, W. J.; Kim, S. K.; Park, G. C. Preparation and Characteristic of ZnO Thin Film with High and Low Resistivity for an Application of Solar Cell. *Thin Solid Films* 2006, 506–507, 180–183. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.213>.

[45] Bhachu, D. S.; Sankar, G.; Parkin, I. P. Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition of Transparent Conductive Zinc Oxide Films. *Chem. Mater.* 2012, 24 (24), 4704–4710. <https://doi.org/10.1021/cm302913b>.

[46] Sharma, S.; Shriwastava, S.; Kumar, S.; Bhatt, K.; Tripathi, C. C. Alternative Transparent Conducting Electrode Materials for Flexible Optoelectronic Devices. *Opto-Electronics Review* 2018, 26 (3), 223–235. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2018.06.004>.

[47] Lyubchyk, A.; Vicente, A.; Alves, P. U.; Catela, B.; Soule, B.; Mateus, T.; Mendes, M. J.; Águas, H.; Fortunato, E.; Martins, R. Influence of Post-Deposition Annealing on Electrical and

Optical Properties of ZnO-Based TCOs Deposited at Room Temperature: Electrical and Optical Properties of ZnO-Based TCOs. *Phys. Status Solidi A* 2016, 213 (9), 2317–2328. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532891>.

[48] Altintas Yildirim, O.; Arslan, H.; Sönmezoğlu, S. Facile Synthesis of Cobalt-Doped Zinc Oxide Thin Films for Highly Efficient Visible Light Photocatalysts. *Applied Surface Science* 2016, 390, 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.069>.

[49] Gong, H.; Hu, J. Q.; Wang, J. H.; Ong, C. H.; Zhu, F. R. Nano-Crystalline Cu-Doped ZnO Thin Film Gas Sensor for CO. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2006, 115 (1), 247–251. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.09.008>.

[50] Panda, S. K.; Jacob, C. Preparation of Transparent ZnO Thin Films and Their Application in UV Sensor Devices. *Solid-State Electronics* 2012, 73, 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2012.03.004>.

[51] Hao, X. T.; Zhu, F. R.; Ong, K. S.; Tan, L. W. Hydrogenated Aluminium-Doped Zinc Oxide Semiconductor Thin Films for Polymeric Light-Emitting Diodes. *Semicond. Sci. Technol.* 2006, 21 (1), 48–54. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/1/009>.

[52] Barquinha, P.; Vila, A. M.; Gonçaves, G.; Pereira, L.; Martins, R.; Morante, J. R.; Fortunato, E. Gallium–Indium–Zinc-Oxide-Based Thin-Film Transistors: Influence of the Source/Drain Material. *IEEE Trans. Electron Devices* 2008, 55 (4), 954–960. <https://doi.org/10.1109/TED.2008.916717>.

[53] Xian, F.; Miao, K.; Bai, X.; Ji, Y.; Chen, F.; Li, X. Characteraction of Ag-Doped ZnO Thin Film Synthesized by Sol–Gel Method and Its Using in Thin Film Solar Cells. *Optik* 2013, 124 (21), 4876–4879. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.02.034>.

[54] Morkoç H, Özgür Ü. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. John Wiley & Sons; 2008 Dec 3.

[55] Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *Journal of Applied Physics* 2005, 98 (4), 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.

[56] Amirtharaj, P. M.; Seiler, D. G. OPTICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTORS.

[57] Li, X. D.; Chen, T. P.; Liu, P.; Liu, Y.; Leong, K. C. Effects of Free Electrons and Quantum Confinement in Ultrathin ZnO Films: A Comparison between Undoped and Al-Doped ZnO. *Opt. Express* 2013, 21 (12), 14131. <https://doi.org/10.1364/OE.21.014131>.

- [58] Birman, J. L. Polarization of Fluorescence in CdS and ZnS Single Crystals. *Phys. Rev. Lett.* 1959, 2 (4), 157–159. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.157>.
- [59] Khelladi, N. B.; Sari, N. E. C. Optical Properties of ZnO Thin Film. *Advances in Materials Sciences* 2013, 13 (1). <https://doi.org/10.2478/adms-2013-0003>.
- [60] Marotel P. Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc (Doctoral dissertation, Université de Grenoble), 2011.
- [61] Moustaghfir A. Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II), 2004.
- [62] Muchuweni E, Sathiaraj TS, Nyakoty H. Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications. *Heliyon.* 2017 Apr 1;3(4). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00285>
- [63] Guermat, N.; Daranféd, W.; Mirouh, K.; Toumiat, Z.; Brabri, H. Investigation of Properties Thin Films ZnO and SnO₂ Prepared with Spray Pyrolysis. In 2019 1st International Conference on Sustainable Renewable Energy Systems and Applications (ICSRESA); IEEE: Tebessa, Algeria, 2019; pp 1–4. <https://doi.org/10.1109/ICSRESA49121.2019.9182484>.
- [64] Meryem, L. Z.; Toudjen, N. E. H.; Aida, M. S.; Aouabdia, N.; Rouabah, S. Growth of Undoped ZnO Thin Films by Spray Pyrolysis: Effect of Precursor Concentration. *J Opt* 2023. <https://doi.org/10.1007/s12596-022-01079-5>.
- [65] Djaaboube, H.; Mammeri, A.; Bouachiba, Y.; Adel TAABOUCHE1; Bouabellou, A.; Hacene SERRAR3; Sekhri, I.; Rahal, B. Optical Properties and Complex Refractive Index of Co Doped ZnO Waveguide Thin Films Elaborated by Spray Pyrolysis; preprint; In Review, 2022. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1513013/v1>.
- [66] Khamis F, Zaggout FN, Degig NM. Optical properties of pure zinc oxide thin films prepared by sol-gel method. *Al-satil.* 2020;14(22):15-27.
- [67] Chaitra, U.; Kekuda, D.; Mohan Rao, K. Effect of Annealing Temperature on the Evolution of Structural, Microstructural, and Optical Properties of Spin Coated ZnO Thin Films. *Ceramics International* 2017, 43 (9), 7115–7122. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.144>.
- [68] Ghanem, M. G.; Badr, Y.; Hameed, T. A.; El Marssi, M.; Lahmar, A.; Wahab, H. A.; Battisha, I. K. Synthesis and Characterization of Undoped and Er-Doped ZnO Nano-Structure Thin Films Deposited by Sol-Gel Spin Coating Technique. *Mater. Res. Express* 2019, 6 (8), 085916. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2750>.

- [69] Ali, D.; Butt, M. Z.; Arif, B.; Al-Sehemi, A. G.; Al-Ghamdi, A. A.; Yakuphanoglu, F. Li Induced Enhancement in c -Axis Orientation and Its Effect on Structural, Optical, and Electrical Properties of ZnO Thin Films. *Mater. Res. Express* 2017, 4 (2), 026405. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa5b68>.
- [70] Alsaad, A. M.; Al-Bataineh, Q. M.; Ahmad, A. A.; Albataineh, Z.; Telfah, A. Optical Band Gap and Refractive Index Dispersion Parameters of Boron-Doped ZnO Thin Films: A Novel Derived Mathematical Model from the Experimental Transmission Spectra. *Optik* 2020, 211, 164641. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164641>.
- [71] Alsaad, A. M.; Ahmad, A. A.; Qattan, I. A.; Al-Bataineh, Q. M.; Albataineh, Z. Structural, Optoelectrical, Linear, and Nonlinear Optical Characterizations of Dip-Synthesized Undoped ZnO and Group III Elements (B, Al, Ga, and In)-Doped ZnO Thin Films. *Crystals* 2020, 10 (4), 252. <https://doi.org/10.3390/cryst10040252>.
- [72] Anwar, M.; Kayani, Z. N.; Hassan, A. An Insight of Physical and Antibacterial Properties of Au-Doped ZnO Dip Coated Thin Films. *Optical Materials* 2021, 118, 111276. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111276>.
- [73] Tsay, C.-Y.; Yu, S.-H. Melioration of Electrical and Optical Properties of Al and B Co-Doped ZnO Transparent Semiconductor Thin Films. *Coatings* 2021, 11 (10), 1259. <https://doi.org/10.3390/coatings11101259>.
- [74] Kılıç, Ç.; Zunger, A. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂. *Phys. Rev. Lett.* 2002, 88 (9), 095501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.095501>.
- [75] Caglar, M.; Ilican, S.; Caglar, Y.; Yakuphanoglu, F. Electrical Conductivity and Optical Properties of ZnO Nanostructured Thin Film. *Applied Surface Science* 2009, 255 (8), 4491–4496. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.055>.
- [76] Yang L. Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu. Université du Littoral Côte d'Opale, 2012.
- [77] Benramache S. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra), 2012.
- [78] Kandalkar, S. G.; Lokhande, C. D.; Mane, R. S.; Han, S.-H. A Non-Thermal Chemical Synthesis of Hydrophilic and Amorphous Cobalt Oxide Films for Supercapacitor Application. *Applied Surface Science* 2007, 253 (8), 3952–3956. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.08.026>.

[79] Moridon, S. N. F.; Salehmin, M. N. I.; Arifin, K.; Minggu, L. J.; Kassim, M. B. Synthesis of Cobalt Oxide on FTO by Hydrothermal Method for Photoelectrochemical Water Splitting Application. *Applied Sciences* 2021, 11 (7), 3031. <https://doi.org/10.3390/app11073031>.

[80] Dhas, C. R.; Venkatesh, R.; Sivakumar, R.; Raj, A. M. E.; Sanjeeviraja, C. Fast Electrochromic Response of Porous-Structured Cobalt Oxide (Co₃O₄) Thin Films by Novel Nebulizer Spray Pyrolysis Technique. *Ionics* 2016, 22 (10), 1911–1926. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1707-0>.

[81] Agbogu AN, Ekwealor AB, Ezema FI. Influence of precursor concentration on structural and optical properties of coxoy thin films. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2014 Jul 1;9(3):1289-96.

[82] Risbud AS, Snedeker LP, Elcombe MM, Cheetham AK, Seshadri R. Wurtzite CoO. *Chemistry of materials*. 2005 Feb 22;17(4):834-8. <https://doi.org/10.1021/cm0481269>.

[83] Redman, M. J.; Steward, E. G. Cobaltous Oxide with the Zinc Blende/Wurtzite-Type Crystal Structure. *Nature* 1962, 193 (4818), 867–867. <https://doi.org/10.1038/193867a0>.

[84] Roca, A. G.; Golosovsky, I. V.; Winkler, E.; López-Ortega, A.; Estrader, M.; Zysler, R. D.; Baró, M. D.; Nogués, J. Unravelling the Elusive Antiferromagnetic Order in Wurtzite and Zinc Blende CoO Polymorph Nanoparticles. *Small* 2018, 14 (15), 1703963. <https://doi.org/10.1002/sml.201703963>.

[85] Ala'Omar HZ. Computational study of cobalt oxide: Nanoparticles, surfaces and thin films supported on metal oxide surfaces/Ala'Omar Hasan Zayed (Doctoral dissertation, University of Malaya), 2018.

[86] Vaz, C. A. F.; Prabhakaran, D.; Altman, E. I.; Henrich, V. E. Experimental Study of the Interfacial Cobalt Oxide in Co₃O₄/a-Al₂O₃(0001) Epitaxial Films. *Phys. Rev. B* 2009, 80 (15), 155457. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155457>.

[87] Chenavas, J.; Joubert, J. C.; Marezio, M. Low-Spin High-Spin State Transition in High Pressure Cobalt Sesquioxide. *Solid State Communications* 1971, 9 (13), 1057–1060. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(71\)90462-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(71)90462-5).

[88] Aggarwal, P.; Goswami, A. An Oxide of Tervalent Nickel. *The Journal of Physical Chemistry* 1961, 65 (11), 2105–2105. <https://doi.org/10.1021/j100828a503>

[89] Cardenas-Flechas, L. J.; Barba-Ortega, J. J.; Joya, M. R. Analysis and Evaluation of Structural Properties of Co₃O₄ Microparticles Obtained at Low Temperature. *Cerâmica* 2022, 68 (385), 52–59. <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683853152>.

[90] Wang J. Low energy electron diffraction studies of transition metal oxide surfaces and films (Doctoral dissertation, Universitäts-und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt), 2005.

[91] Tang, C.-W.; Wang, C.-B.; Chien, S.-H. Characterization of Cobalt Oxides Studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochimica Acta* 2008, 473 (1–2), 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.04.015>.

[92] Farhadi, S.; Safabakhsh, J.; Zaringhadam, P. Synthesis, Characterization, and Investigation of Optical and Magnetic Properties of Cobalt Oxide (Co₃O₄) Nanoparticles. *J Nanostruct Chem* 2013, 3 (1), 69. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-69>.

[93] Barreca, D.; Massignan, C.; Daolio, S.; Fabrizio, M.; Piccirillo, C.; Armelao, L.; Tondello, E. Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition. *Chem. Mater.* 2001, 13 (2), 588–593. <https://doi.org/10.1021/cm001041x>.

[94] Salek G. Elaboration 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 (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier), 2013.

[95] Makhlof, S. A.; Bakr, Z. H.; Aly, K. I.; Moustafa, M. S. Structural, Electrical and Optical Properties of Co₃O₄ Nanoparticles. *Superlattices and Microstructures* 2013, 64, 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.09.023>.

[96] Boureguig, K. M. E.; Tabet-Derraz, H.; Seddik, T. INSIGHT INTO STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF COBALT OXIDE Co₃O₄ THIN FILM. *Surf. Rev. Lett.* 2020, 27 (04), 1950134. <https://doi.org/10.1142/S0218625X19501348>.

[97] Roth WL. Magnetic structures of mno, feo, coo, and nio. *Physical Review.* 1958 Jun 15;110(6):1333. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.1333>

[98] García, M. A.; Jiménez-Villacorta, F.; Quesada, A.; De La Venta, J.; Carmona, N.; Lorite, I.; Llopis, J.; Fernández, J. F. Surface Magnetism in ZnO/Co₃O₄ Mixtures. *Journal of Applied Physics* 2010, 107 (4), 043906. <https://doi.org/10.1063/1.3294649>.

[99] Song D. Zinc oxide TCOs (transparent conductive oxides) and polycrystalline silicon thin-films for photovoltaic applications (Doctoral dissertation, UNSW Sydney), 2005.

[100] Fortunato, E.; Raniero, L.; Silva, L.; Goncalves, A.; Pimentel, A.; Barquinha, P.; Aguas, H.; Pereira, L.; Goncalves, G.; Ferreira, I. Highly Stable Transparent and Conducting Gallium-Doped Zinc Oxide Thin Films for Photovoltaic Applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2008, 92 (12), 1605–1610. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.07.009>.

[101] Martinez MA, Guillen C, Gutiérrez MT, Herrero J. Optimisation of CdS-TCO bilayers for their application as windows in photovoltaic solar cells. *Solar energy materials and solar cells*. 1996 Oct 1;43(3):297-310. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(96\)00014-1](https://doi.org/10.1016/0927-0248(96)00014-1)

[102] Turkoglu, F.; Koseoglu, H.; Ekmekcioglu, M.; Cantas, A.; Ozdemir, M.; Aygun, G.; Ozyuzer, L. Development of ZTO/Ag/ZTO Transparent Electrodes for Thin Film Solar Cells. *J Mater Sci: Mater Electron* 2022, 33 (14), 10955–10964. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08075-2>.

[103] Fleischer, K.; Arca, E.; Shvets, I. V. Improving Solar Cell Efficiency with Optically Optimised TCO Layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2012, 101, 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.01.037>.

[104] Fraden, J. *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications*; Springer International Publishing: Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19303-8>.

[105] Gupta, P.; Rathore, V. *A Comprehensive Review: SnO₂ for Photovoltaic and Gas Sensor Applications*. 2019, 1.

[106] Seiyama, T.; Kato, A.; Fujiishi, K.; Nagatani, M. A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. *Anal. Chem.* 1962, 34 (11), 1502–1503. <https://doi.org/10.1021/ac60191a001>.

[107] Department of Physics, College of Science, University of Anbar, Ramadi, Iraq; Malallah Rzaij, J.; Mohsen Abass, A.; Department of Chemistry, College of Science, Al-Nahrain University, Al-Jaderia, Baghdad, Iraq. Review on: TiO₂ Thin Film as a Metal Oxide Gas Sensor. *J. Chem. Rev.* 2020, 2 (2), 114–121. <https://doi.org/10.33945/SAMI/JCR.2020.2.4>.

[108] Dasari, S. G.; Nagaraju, P.; Yelsani, V.; Tirumala, S.; M V, R. R. Nanostructured Indium Oxide Thin Films as a Room Temperature Toluene Sensor. *ACS Omega* 2021, 6 (27), 17442–17454. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01831>.

[109] Devi, K. R.; Selvan, G.; Karunakaran, M.; Kasirajan, K.; Chandrasekar, L. B.; Shkir, M.; AlFaify, S. SILAR-Coated Mg-Doped ZnO Thin Films for Ammonia Vapor Sensing Applications. *J Mater Sci: Mater Electron* 2020, 31 (13), 10186–10195. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03564-8>.

[110] Dastan, D.; Shan, K.; Jafari, A.; Marszalek, T.; Mohammed, M. K. A.; Tao, L.; Shi, Z.; Chen, Y.; Yin, X.-T.; Alharbi, N. D.; Gity, F.; Asgary, S.; Hatamvand, M.; Ansari, L. Influence of Heat Treatment on H₂S Gas Sensing Features of NiO Thin Films Deposited via Thermal

Evaporation Technique. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2023, 154, 107232. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107232>.

[111] Shankar P, Rayappan JB. Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-A review. *Sci. Lett. J.* 2015 Jan;4(4):126.

[112] Sureshkumar, N.; Dutta, A. Environmental Gas Sensors Based on Nanostructured Thin Films. In *Multilayer Thin Films - Versatile Applications for Materials Engineering*; Basu, S., Ed.; IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.89745>.

[113] Yang, Y.; Huang, Q.; Metz, A. W.; Jin, S.; Ni, J.; Wang, L.; Marks, T. J. Highly Transparent and Conductive CdO Thin Films as Anodes for Organic Light-Emitting Diodes: Film Microstructure and Morphology Effects on Performance. *J. Soc. Inf. Display* 2005, 13 (5), 383. <https://doi.org/10.1889/1.1927728>.

[114] Song, M.-G.; Kim, K.-S.; Yang, H. I.; Kim, S. K.; Kim, J.-H.; Han, C.-W.; Choi, H.-C.; Podo, R.; Kwon, J. H. Highly Reliable and Transparent Al Doped Ag Cathode Fabricated Using Thermal Evaporation for Transparent OLED Applications. *Organic Electronics* 2020, 76, 105418. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105418>.

[115] Podo, R. Organic Light Emitting Diode Devices: An Energy Efficient Solid State Lighting for Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2020, 133, 110043. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110043>.

[116] Brütting, W.; Frischeisen, J.; Schmidt, T. D.; Scholz, B. J.; Mayr, C. Device Efficiency of Organic Light-emitting Diodes: Progress by Improved Light Outcoupling. *Physica Status Solidi (a)* 2013, 210 (1), 44–65. <https://doi.org/10.1002/pssa.201228320>.

[117] Gupta, S. K.; Singh, B.; Nema, A. K.; Pandey, V. C. Integrated Phytoremediation Approaches for Abatement of Aquatic Pollution and Element Recovery. In *Algae and Aquatic Macrophytes in Cities*; Elsevier, 2022; pp 39–64.

[118] Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A. A. C. M. Photocatalytic Degradation for Environmental Applications – a Review. *J of Chemical Tech & Biotech* 2002, 77 (1), 102–116. <https://doi.org/10.1002/jctb.532>.

[119] Rueda-Marquez, J. J.; Levchuk, I.; Fernández Ibañez, P.; Sillanpää, M. A Critical Review on Application of Photocatalysis for Toxicity Reduction of Real Wastewaters. *Journal of Cleaner Production* 2020, 258, 120694. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>.

[120] Diaz-Urbe, C.; Vallejo, W.; Romero, E.; Villareal, M.; Padilla, M.; Hazbun, N.; Munoz-Acevedo, A.; Schott, E.; Zarate, X. TiO₂ Thin Films Sensitization with Natural Dyes Extracted

from *Bactris Guineensis* for Photocatalytic Applications: Experimental and DFT Study. *Journal of Saudi Chemical Society* 2020, 24 (5), 407–416. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.03.004>

[121] Ayed, R. B.; Ajili, M.; Piñeiro, Y.; Rivas, J.; Kamoun, N. T. First Investigation on (Ni, Co) Co-Doping Effects on the Physical Properties of Fe₂O₃ Thin Films for Optoelectronic Applications. *Optik* 2020, 213, 164645. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164645>.

[122] Mirzaeifard, Z.; Shariatnia, Z.; Jourshabani, M.; Rezaei Darvishi, S. M. ZnO Photocatalyst Revisited: Effective Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants Using S-Doped ZnO Nanoparticles under Visible Light Radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59 (36), 15894–15911. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03192>.

[123] Dasineh Khiavi, N.; Katal, R.; Kholghi Eshkalak, S.; Masudy-Panah, S.; Ramakrishna, S.; Jiangyong, H. Visible Light Driven Heterojunction Photocatalyst of CuO–Cu₂O Thin Films for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Nanomaterials* 2019, 9 (7), 1011. <https://doi.org/10.3390/nano9071011>.

[124] Moualkia, H.; Rekhila, G.; Izerrouken, M.; Mahdjoub, A.; Trari, M. Influence of the Film Thickness on the Photovoltaic Properties of Chemically Deposited CdS Thin Films: Application to the Photodegradation of Orange II. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2014, 21, 186–193. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.11.010>.

[125] Hossain, S.; Chu, W.-S.; Lee, C. S.; Ahn, S.-H.; Chun, D.-M. Photocatalytic Performance of Few-Layer Graphene/WO₃ Thin Films Prepared by a Nano-Particle Deposition System. *Materials Chemistry and Physics* 2019, 226, 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.026>.

[126] Haya, S.; Brahmia, O.; Halimi, O.; Sebais, M.; Boudine, B. Sol–Gel Synthesis of Sr-Doped SnO₂ Thin Films and Their Photocatalytic Properties. *Mater. Res. Express* 2017, 4 (10), 106406. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8deb>.

[127] Pedanekar, R. S.; Shaikh, S. K.; Rajpure, K. Y. Thin Film Photocatalysis for Environmental Remediation: A Status Review. *Current Applied Physics* 2020, 20 (8), 931–952. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.006>.

[128] Vallejo, W.; Cantillo, A.; Salazar, B.; Diaz-Urbe, C.; Ramos, W.; Romero, E.; Hurtado, M. Comparative Study of ZnO Thin Films Doped with Transition Metals (Cu and Co) for Methylene Blue Photodegradation under Visible Irradiation. *Catalysts* 2020, 10 (5), 528. <https://doi.org/10.3390/catal10050528>.

[129] Akhtar, J.; Tahir, M. B.; Sagir, M.; Bamufleh, H. S. Improved Photocatalytic Performance of Gd and Nd Co-Doped ZnO Nanorods for the Degradation of Methylene Blue. *Ceramics International* 2020, 46 (8), 11955–11961. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.234>.

[130] Vallejo, W.; Cantillo, A.; Díaz-Urbe, C. Methylene Blue Photodegradation under Visible Irradiation on Ag-Doped ZnO Thin Films. *International Journal of Photoenergy* 2020, 2020, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2020/1627498>.

[131] Poongodi, G.; Mohan Kumar, R.; Jayavel, R. Influence of S Doping on Structural, Optical and Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO Thin Films. *Ceramics International* 2014, 40 (9), 14733–14740. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.062>.

[132] Rajbongshi, B. M.; Ramchiary, A.; Samdarshi, S. Influence of N-Doping on Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles under Visible Light Irradiation. *Materials Letters* 2014, 134, 111–114. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.073>.

[133] Lehraki, N.; Aida, M. S.; Abed, S.; Attaf, N.; Attaf, A.; Poulain, M. ZnO Thin Films Deposition by Spray Pyrolysis: Influence of Precursor Solution Properties. *Current Applied Physics* 2012, 12 (5), 1283–1287. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.03.012>.

[134] Hafdallah A, Guedri A, Aida MS, Attaf N. Effect of Solution Concentration in the Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films. *Diffusion Foundations*. 2018 Oct 5;18:113-7. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.18.113>

[135] Hafdallah, A. Effect of the Nozzle-Substrate Distance on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique. *NANO* 2017, 5 (6), 87. <https://doi.org/10.11648/j.nano.20170506.12>.

[136] Prasada Rao, T.; Santhosh Kumar, M. C.; Safarulla, A.; Ganesan, V.; Barman, S. R.; Sanjeeviraja, C. Physical Properties of ZnO Thin Films Deposited at Various Substrate Temperatures Using Spray Pyrolysis. *Physica B: Condensed Matter* 2010, 405 (9), 2226–2231. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.02.016>.

[137] Daranfede, W.; Guermat, N.; Bouchama, I.; Mirouh, K.; Dilmi, S.; Saeed, M. Effect of the Deposition Times on the Properties of ZnO Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis for Optoelectronic Applications. *Journal of Nano-and Electronic Physics* 2019, 11 (6). <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/75361>

[130] Srinivasulu, T.; Saritha, K.; Reddy, K. T. R. Synthesis and Characterization of Fe-Doped ZnO Thin Films Deposited by Chemical Spray Pyrolysis. *Modern Electronic Materials* 2017, 3 (2), 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.001>.

[139] Owoeye, V. A.; Ajenifuja, E.; Adeoye, E. A.; Osinkolu, G. A.; Popoola, A. P. Microstructural and Optical Properties of Ni-Doped ZnO Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Technique. *Mater. Res. Express* 2019, 6 (8), 086455. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab26d9>.

[140] Caglar M, Ilican S, Caglar Y, Yakuphanoglu F. The effects of Al doping on the optical constants of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2008 Sep;19:704-8. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9386-2>

[141] Baghdad, R.; Kharroubi, B.; Abdiche, A.; Bousmaha, M.; Bezzerrouk, M. A.; Zeinert, A.; El Marssi, M.; Zellama, K. Mn Doped ZnO Nanostructured Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method. *Superlattices and Microstructures* 2012, 52 (4), 711–721. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.06.023>.

[142] Sutanto, H.; Wibowo, S.; Hadiyanto; Arifin, M.; Hidayanto, E. Photocatalytic Activity of Cobalt-Doped Zinc Oxide Thin Film Prepared Using the Spray Coating Technique. *Mater. Res. Express* 2017, 4 (7), 076409. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7310>.

[143] Latif, A.; Mohsin, M.; Bhatti, I. A.; Tahir, A. A.; Hussain, M. T.; Iqbal, J. Experimental and Ab Initio Studies of Co-Doped ZnO Nanophotocatalyst Thin Films for Dye Mineralization. *RSC Adv.* 2023, 13 (50), 35003–35016. <https://doi.org/10.1039/D3RA04491B>.

Chapitre II

Les méthodes de dépôt et de
caractérisations des couches minces

Chapitre II : Les méthodes de dépôt et de caractérisations des couches minces

II.1 La définition générale de la couche mince :

Les couches minces sont un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. Qui sont déposées sur un autre matériau qu'est nommée substrat pour modifier leurs propriétés et donner des nouvelles propriétés [1], elles sont principalement utilisées dans de nombreux applications tels que, Diode électroluminescente (DEL) ou en anglais Light-emitting diode (LED) [2], Cellule photo-voltaïque [3], les batteries Lithium-Ion [4], Couche Anti Reflet (ARC) [5], Protection Corrosion et anti-oxydante [6, 7] et Les revêtements biocompatibles [8]etc.

Pour former une couche mince sur un substrat il faut passé par trois étapes principales, **Figure II. 1** présente ces étapes.

- **Synthèse des espèces à déposer nucléation:** soit sous forme gazeuse (évaporation) ou sous forme liquide (solution).
- **Transport de ces espèces de la source vers le substrat :** condensation (pour la forme gazeuse) ou étalement (pour la forme liquide).
- **Dépote et Croissance de la couche sur la surface de substrat :** Adsorption, Désorption, diffusion.

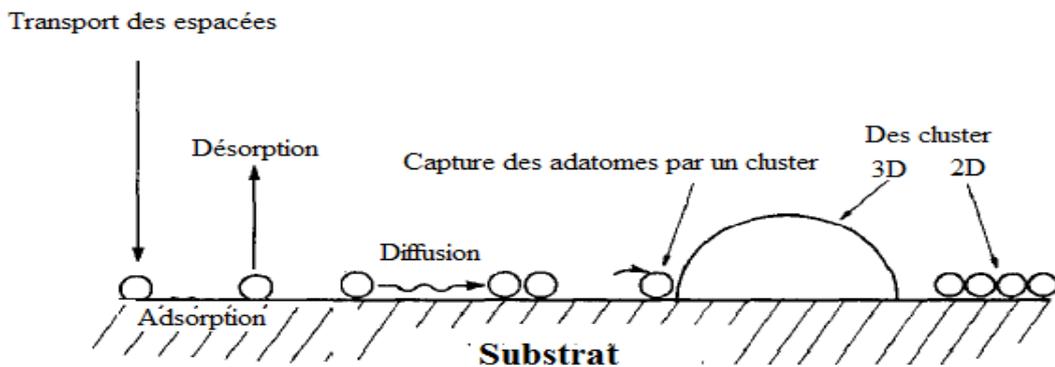


Figure II. 1 : Schéma du mécanisme de formation d'une couche mince à la surface du substrat [9].

Il existe trois mécanismes de la croissance de couche mince Selon les interactions entre les atomes du substrat et les atomes du dépôt [9]:

- La croissance bidimensionnelle de Frank Vander Merve.
- La croissance tridimensionnelle de Volmer Weber.
- La croissance de Stranski Krastanov.

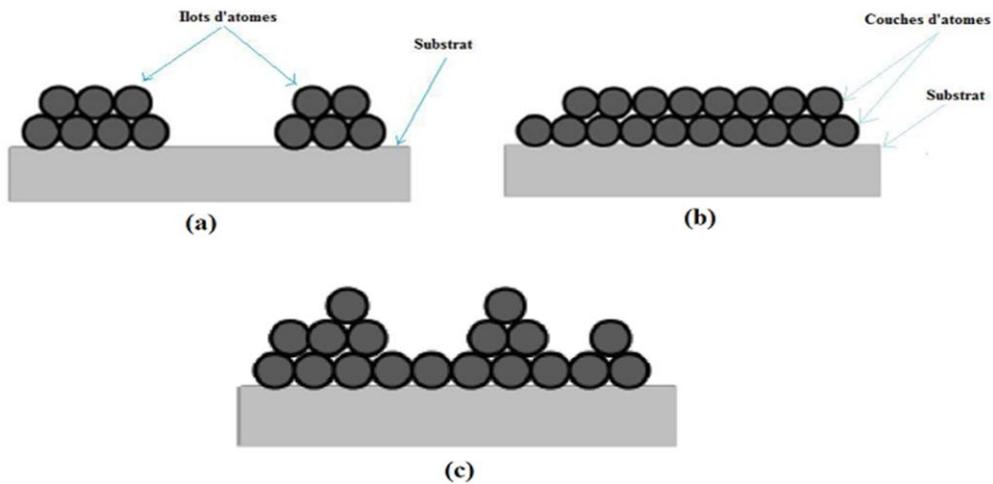


Figure II. 2 : les trois mécanismes de croissance (a) tridimensionnelle, (b) bidimensionnelle et (c) Stranski Krastanov [10].

II.2 Les méthodes de dépôt:

Les films minces sont produits par diverses méthodes sur différents substrats, et la méthode de dépôt a une influence importante sur la qualité des films. Plusieurs techniques ont été développées et utilisées pour produire des films minces. En termes de processus de dépôt, ces techniques peuvent être classées en deux catégories : le dépôt physique et le dépôt chimique [11].

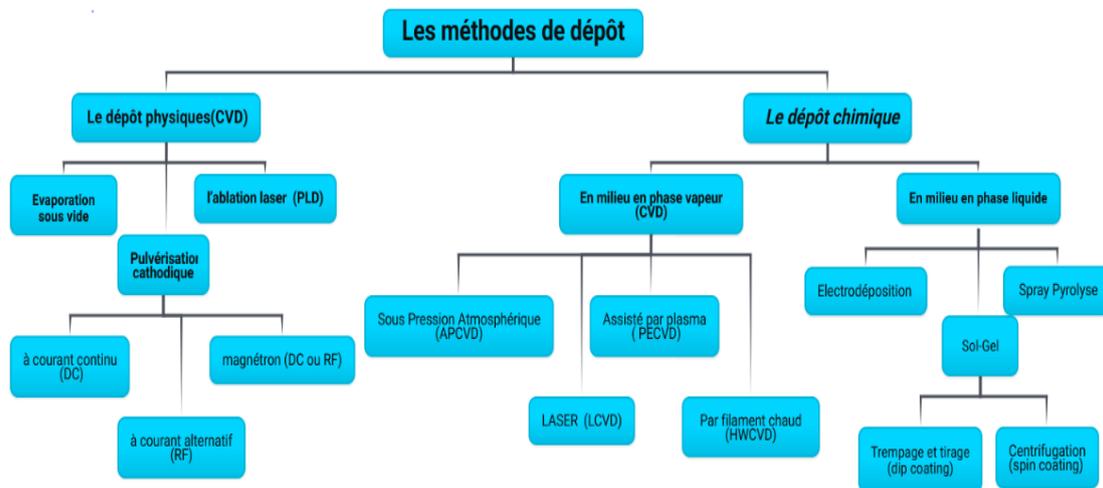


Figure II. 3 : La classification des méthodes de dépôt.

Dans notre étude, nous appliquons une méthode de dépôt chimique en phase liquide (spray pyrolyse) pour déposer des films minces de ZnO. Ce procédé a été choisi en raison de son faible coût, de l'absence de vide, de la vitesse de dépôt élevée et du contrôle aisé de l'épaissement sur une grande surface. Dans les sections suivantes, nous décrivons le fonctionnement de ces procédés.

II.2.1 Le dépôt de Sol gel :

Sol-Gel est une abréviation des termes la solution gélification, la première polymérisation sol-gel a été réalisée par le chimiste français J. J. Ebelmen en 1845, qui a rapporté la formation d'un matériau transparent. Celui-ci résultait de l'hydrolyse lente d'un ester d'acide silicique, après des dizaines d'années de recherche et de développement, Geffcen et Berger ont développé un procédé sol-gel pour la fabrication de couches d'oxyde sur des verres industriels en combinant des précurseurs contenant des métaux. Au début des années 1960, le scientifique allemand H. Schroeder a utilisé le Butylate de titane ($\text{Ti}(\text{OBU})_4$) pour déposer une couche transparente sur des surfaces en verre pour améliorer leur indice de réfraction [12]. La méthode sol-gel est une méthode populaire et utile sur le plan industriel, car elle permet de produire une variété de formes spéciales à partir de l'état de gel à une température comprise entre 70°C et 320°C, avec une grande homogénéité (99,99% de pureté) , Un certain nombre de produits sont fabriqués par voie sol-gel sur la base de ces exemples: nano-poudres, Les couches minces, matériel composites, les fibres, hydrogel et membranes [13, 14].

L'idée fondamentale du processus sol-gel implique l'hydrolyse et la condensation de précurseurs chimiques. Les types de précurseurs les plus couramment utilisés comprennent les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures, ...) et les composés organométalliques (alcoxydes, acétates, ...). Ce processus permet de transformer un liquide en un matériau solide à travers des réactions chimiques de polymérisation à basse température. La polymérisation des précurseurs conduit à la formation d'un réseau solide tridimensionnel stable, ce qui amène le système à l'état de gel. Ensuite, l'étape de séchage est cruciale pour obtenir des couches minces de xérogel. Enfin, un traitement thermique permet la densification des couches, produisant ainsi un matériau de haute qualité [10, 15]. Les couches minces peuvent être élaborées selon deux méthodes sol-gel : centrifugation (Spin Coating) ou immersion et extraction (Dip Coating).

II.2.1.1 La centrifugation (Spin Coating) :

La méthode de dépôt par centrifugation consiste à former une couche mince à partir d'une solution contenant les espèces à déposer dans un solvant volatil. La solution est déposée au centre de la surface d'un substrat monté sur un spin coater, puis le support portant le substrat est mis en rotation (généralement entre 300 et 4000 tr/min). Les forces centrifuges induisent un amincissement de la couche, l'élimination de l'excès de solution et l'évaporation rapide du solvant [16] (**Figure II. 4**).

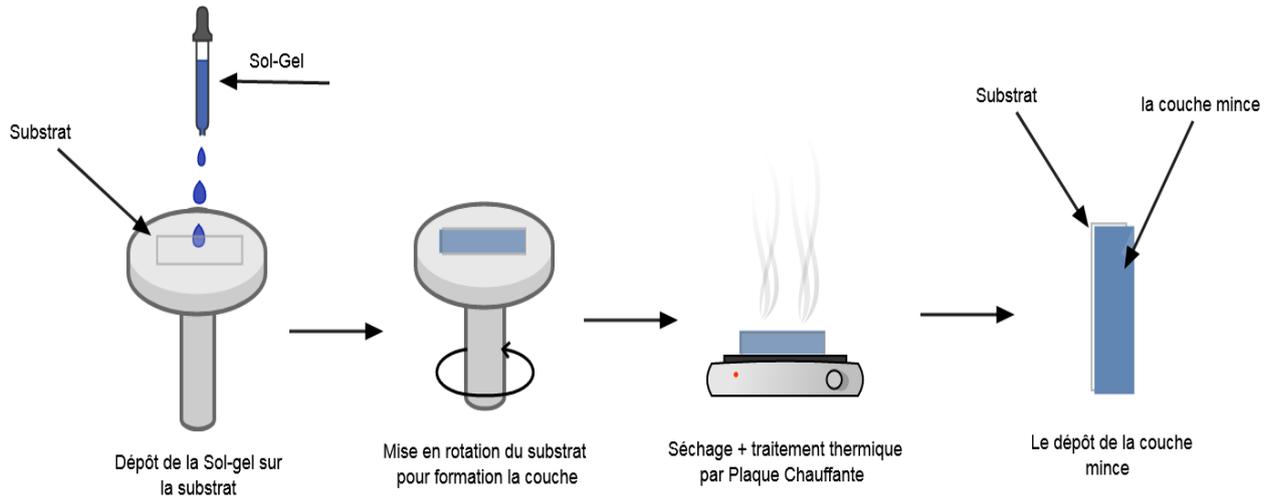


Figure II. 4: le principe du dépôt par la méthode de centrifugation.

Meyerhofer [17] a proposé un modèle prenant en compte plusieurs paramètres intervenant dans le processus de dépôt, tels que la viscosité de la solution (η), la vitesse de rotation (ω), la densité de la solution (ρ), la vitesse d'évaporation (e), la concentration du soluté (c), où l'épaisseur (d) est déterminée par l'équation suivante :

$$d = \frac{1}{(1-c)^{1/3}} \times \left(\frac{3 \times \eta \times e}{2 \times \rho \times \omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 1})$$

Les opérations de revêtement par centrifugation (spin coating) présentent de nombreux avantages sont [18]:

- L'absence de variables de processus couplées, ce qui facilite le contrôle du revêtement.
- La possibilité de modifier facilement la d du film en changeant la ω ou en passant à une viscosité différente.
- La capacité du film à devenir progressivement plus uniforme à mesure qu'il s'amincit, et si le film devient complètement uniforme pendant le processus de revêtement, il le restera pendant toute la durée du processus.
- Il s'agit d'un système peu coûteux et rapide à utiliser.
- L'utilisation d'une faible quantité de produit chimique pour déposer sur de grandes surfaces.

II.2.1.2 Trempage et tirage (ou dip coating) :

La méthode de trempage et d'essorage repose sur l'immersion du substrat dans un bain contenant une solution sol-gel du précurseur à déposer, suivi de son retrait à une vitesse constante dans un environnement humidifié contrôlé à température ambiante. Ce processus de trempage et d'essorage

Chapitre II : Les méthodes de dépôt et de caractérisations des couches minces

est répété plusieurs fois pour obtenir des couches minces d'épaisseur acceptable. Après chaque cycle de trempage et d'essorage, la couche mince doit être séchée pour évaporer le solvant (alcool et eau). Enfin, le substrat revêtu est soumis à un recuit dans un four, où la température est progressivement portée à celle correspondant à l'oxyde et à la nature du substrat, afin d'obtenir une couche cristallisée de haute qualité [10, 19-21]. Les trois étapes de dépôt par trempage et tirage sont représentées à la **Figure II. 5**.

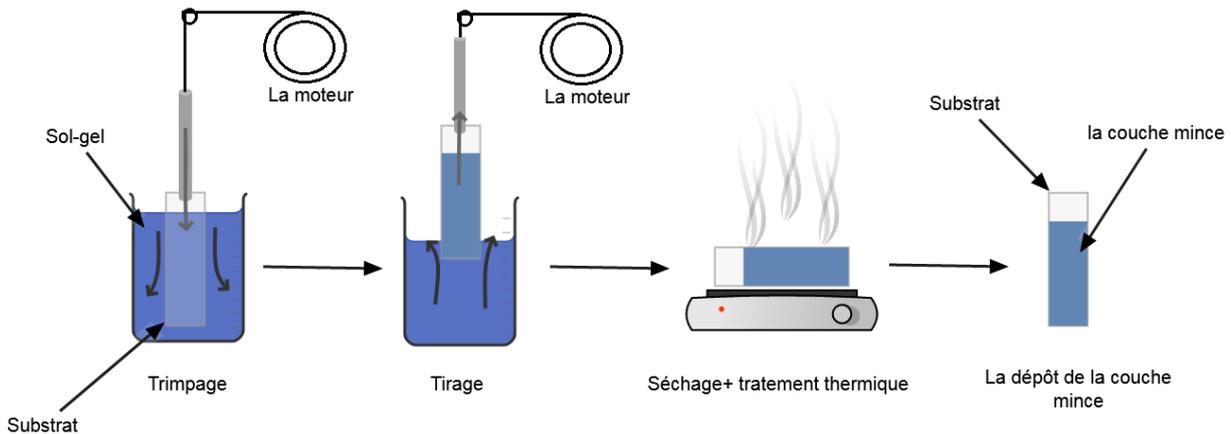


Figure II. 5: les trois étapes de dépôt par trempage et tirage.

Cette méthode de dépôt permet d'obtenir une couche mince uniforme et de déposer sur de grandes surfaces des deux côtés du substrat en un seul trempage. Dans la zone de dépôt, diverses forces influencent l'épaisseur de la couche mince déposée tel que [13]:

- La force de la gravité.
- Traînée visqueuse vers le haut sur le liquide par le substrat en mouvement.
- Force causée par la tension superficielle dans un ménisque à courbure concave.
- La force du liquide de la couche limite arrivant sur la zone de dépôt.
- Gradient de tension superficielle et gradient de pression aux points disjoints et conjoints.

L'épaisseur (d) de la couche déposée et dépend on la vitesse de retrait et la viscosité, l'épaisseur obtenue peut être calculée avec la relation suivante [13]:

$$d = C \times \left(\frac{v \times \eta}{\rho \times g} \right)^{1/2} \quad (\text{II. 2})$$

Où : v est la vitesse de tirage.

η : La densité de solution.

g : La constante de gravité.

ρ : La densité de la solution.

C : Une constante.

II.2.2 Le dépôt par pulvérisation pyrolytique (Spray Pyrolyse) :

Le principe de la méthode Pulvérisation Pyrolytique est vaporisé la solution de précurseur et puis projetée par atomiseur sur un substrat chauffé pour permit l'activation thermique de la réaction chimique entre les atomes qui on veut déposer et la surface de substrat, le dépôt peut être réalisée sous vide ($\approx 10^{-6}$ Torr) [22] ou à l'air [23]. La pulvérisation de solution peut être manuelle [24], ultrasonore s'appelle (Spray Ultrasonique) [23] ou par un compresseur [25]. Lors du dépôt d'un film, de nombreux paramètres doivent être pris en compte, notamment la température du substrat, la vitesse de pulvérisation, le temps de pulvérisation et la distance entre le substrat et la buse de pulvérisation. La **Figure II. 6** représente l'utilisation Le montage expérimental de Pulvérisation Pyrolytique.

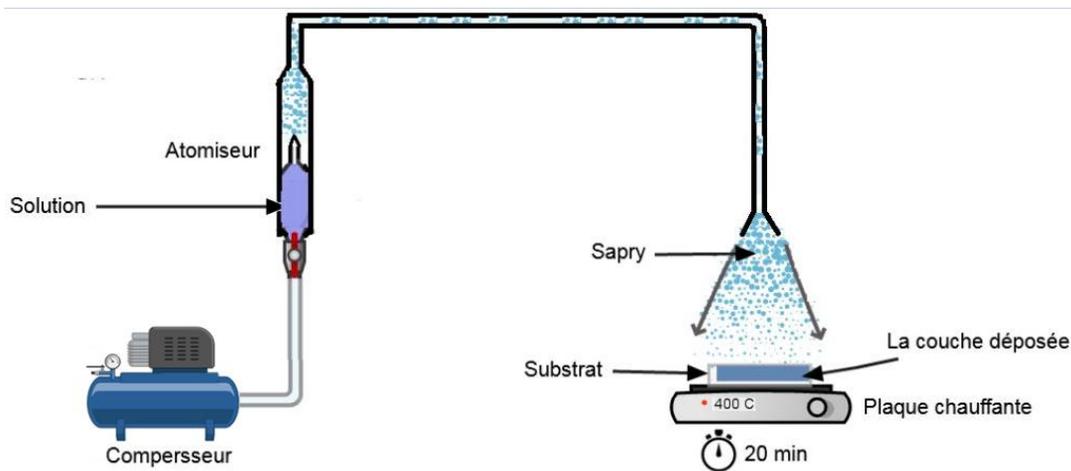


Figure II. 6: Le principe de La technique de dépôt par la méthode de Pulvérisation Pyrolytique.

Le facteur physique le plus critique est la température de substrat, qui est permit l'activation thermique de la réaction chimique entre les atomes qui on veut déposer et la surface de substrat. En 1978, J. C. Viguié et J. Spiter [26] ont proposé un diagramme décrit la création des couches par la méthode Spray pyrolyse par proposé les différents modes de décomposition (La pyrolyse) de l'aérosol sur un diagramme en fonction de la température du substrat (**Figure II. 7**).

Schéma A : Les gouttes de solvant du précurseur éclaboussent sur le substrat chaud, le solvant s'évapore et décompose ensuite laisse un précipité sec à l'état solide qui forme une couche de produit. Dans ce cas le dépôt prend du temps et l'épaisseur de la couche mince croît, de plus la couche devenir poreuse et des craquelures apparaissent [27].

Chapitre II : Les méthodes de dépôt et de caractérisations des couches minces

Schéma B : Le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface, et le précipité tombe sur la surface où il subit une décomposition suivie de réactions chimiques pour former la couche de matériau.

Schéma C : Lorsque le solvant se vaporise sous forme de gouttelette en approchant du substrat, le solide fond et se vaporise (ou se sublime), et la vapeur résultante se diffuse vers le substrat où elle subit une réaction hétérogène. Ce processus est connu sous le nom de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Schéma D : aux températures les plus élevées, le composé se vaporise avant d'atteindre le substrat et la réaction chimique a lieu dans la Phase de vapeur (phase homogène).

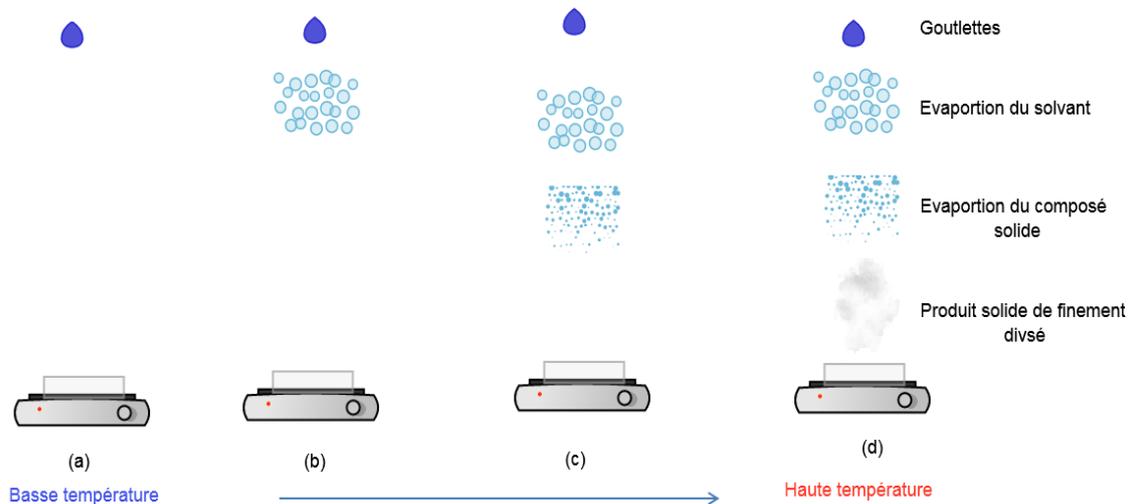


Figure II. 7: Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température [26].

L'avantage de la dépôt de Spray Pyrolyse est peut préparer de grandes zones de couches pour les applications technologiques malgré la simplicité de ses équipements, ce qui le rend important dans la domaine industrielle, et il peut préparer haute qualité des couches avec la possibilité de contrôler les épaisseurs et la qualité par les paramètres de processus tels que : distance entre l'orifice de la buse et la surface du substrat, forme et dimensions de la buse, précurseur matériau et concentration, débits de gaz et de solution, durée de pulvérisation et température du substrat.

II.3 Les méthodes de la caractérisation :

Les méthodes d'analyse les plus fréquemment employées pour caractériser les films minces sont regroupées en fonction de leur nature (structurale, optique, thermique, électrique, etc.) :

II.3.1 La diffraction des rayons X (DRX):

La DRX est un outil précieux pour caractériser la structure cristalline des matériaux. Cette méthode ne requiert pas de préparation spécifique des échantillons, car elle est non destructive [28]. Le mécanisme de la diffraction des rayons X est la diffusion élastique d'atomes disposés dans un réseau périodique [29], comme le montre la **Figure II. 8(a)**. Selon la loi de Bragg (éq: I.1), un faisceau de rayons X monochromatiques incident sur l'échantillon est diffracté à certains angles spécifiques par l'échantillon ; la source de rayons X est un tube cathodique. La **Figure II. 8(b)** illustre Le DRX utilisé dans notre travail. 1. Le pic de diffraction peut être visualisé en enregistrant le signal à l'aide d'un détecteur approprié. Pour identifier les composés et les phases cristallisées, des bases de données spécifiques indexent ces pics, comme celles des cartes de données JCPDS ou des données ICSD [28, 30].

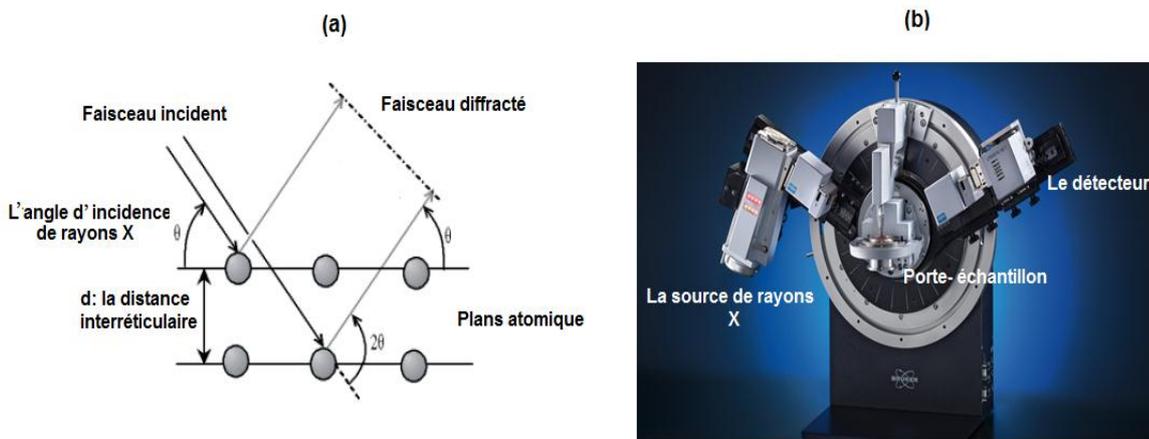


Figure II. 8: (a) principe de la diffraction des rayons X [30], (b) Le DRX utilisé dans notre travail.

Les propriétés structurales suivent le DRX :

II.3.1.1 La distance interréticulaire d_{hkl} :

La valeur d_{hkl} de la distance interréticulaire des plans atomique sont calculé par la relation de Bragg (I.1) [31]:

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

On suppose :

n : nombre propre L'ordre de la réflexion.

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

d_{hkl} : la distance interréticulaire (h, k et l sont des indices de Miller).

Θ : L'angle entre la surface plane de l'échantillon et les rayons X incidents.

II.3.1.2 Le paramètre cristallin a, b, c, et V:

Les paramètres cristallins des différents systèmes cristallographiques peuvent être déterminés en utilisant l'équation suivante [31]:

Pour les systèmes cubiques :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (\text{II. 4})$$

$$v = a^3 \quad (\text{II. 5})$$

Pour les systèmes Tétragonale (quadratique) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II. 6})$$

$$v = a^2 \times c \quad (\text{II. 7})$$

Pour les systèmes Hexagonale :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II. 8})$$

$$v = \frac{\sqrt{3} \times a^2 \times c}{2} \quad (\text{II. 9})$$

Pour les systèmes Orthorhombique :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II. 10})$$

$$v = a \times b \times c \quad (\text{II. 11})$$

II.3.1.3 La taille moyenne des cristallites D:

D est calculé par la formula de Scherrer [31]:

$$D(\text{nm}) = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II. 12})$$

Où :

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, Θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur ((FWHM)) du pic de croissance préférentielle exprimée en radian.

II.3.1.4 Microdéformation :

La micro-strain est définie par les changements d'espacement d , qui sont causés par l'apparition de contraintes internes au cours du processus de dépôt. Les conditions de dépôt peuvent provoquer une croissance aléatoire des cristaux, ce qui entraîne des contraintes résiduelles internes qui provoquent des déformations pendant la cristallisation du film. Dans ce cas, la micro-strain mesure la distribution des constantes de réseau causée par les imperfections cristallines ³². Peut être calculé par autre formule [32, 33]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (\text{II. 13})$$

Où :

θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur ((FWHM)) du pic de croissance préférentielle exprimée en radian.

III.4.2.2 La densité de dislocation δ :

La densité de dislocations (δ) revêt une importance capitale car elle résulte des imperfections du réseau liées au décalage entre le réseau du substrat et le film mince de la nanostructure, ainsi qu'à la présence d'impuretés [34, 35]. Elle est définie comme la longueur des lignes de dislocation par unité de volume (lignes/m²), et peut être déterminée en utilisant l'expression proposée par Williamson et Smallman en 1956 [36]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II. 14})$$

où D est La taille moyenne des cristallites.

II.3.2 Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est un outil puissant utilisé pour recueillir des informations sur la structure et les vibrations des molécules. Le mérite de sa découverte revient à C.V. Raman en 1928 [37]. La méthode de spectroscopie est basée sur un processus de diffusion inélastique, où les photons diffusés ont une fréquence différente de celle du photon incident en raison des variations des propriétés de vibration et de rotation. La différence entre les fréquences des photons incidents et diffusés et appelée décalage Raman. Lorsque l'énergie des photons diffusés est inférieure à celle des photons incidents, la diffusion est appelée diffusion de Stokes. Inversement, lorsque l'énergie des photons diffusés est supérieure à celle du photon incident, la diffusion est appelée diffusion anti-Stokes [38].

Le spectromètre Raman se compose généralement de plusieurs éléments. Tout d'abord, une source de lumière monochromatique est utilisée pour l'excitation. Ensuite, un équipement optique

Chapitre II : Les méthodes de dépôt et de caractérisations des couches minces

est utilisé pour amener le faisceau laser sur l'échantillon et recueillir la lumière diffusée. Un spectromètre est utilisé pour analyser la lumière diffusée et un détecteur est utilisé pour collecter le signal [37, 39], comme le montre la **Figure II. 9**. Le principe de mesure d'un spectromètre Raman consiste à irradier l'échantillon avec un faisceau laser de longueur d'onde monochromatique dans la gamme du visible au proche infrarouge, qui interagit avec les molécules de l'échantillon. La lumière incidente est diffusée dans toutes les directions par la molécule de l'échantillon. La lumière diffusée qui a subi une diffusion inélastique est séparée en différentes longueurs d'onde par l'élément dispersif. Le détecteur analyse ensuite les différentes lumières de longueurs d'onde et d'intensités différentes et les convertit en spectre final [40]. Le résultat de la mesure est un spectre Raman, qui représente l'intensité en fonction du nombre d'ondes sur un graphique.

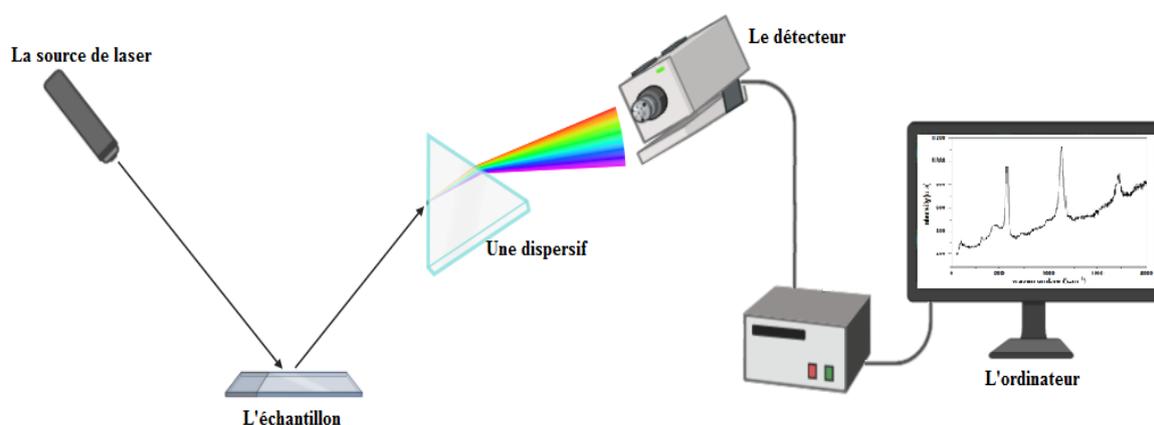


Figure II. 9 : Schéma du principe de mesure dans un spectromètre Raman.

II.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

L'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est un type de spectroscopie vibrationnelle utilisé pour identifier les groupes fonctionnels dans les molécules. Elle détecte efficacement les vibrations dans les matières organiques et inorganiques, que l'échantillon soit à l'état gazeux, solide ou liquide. Le principe fondamental de la spectroscopie FTIR consiste à analyser l'absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon étudié [41]. Le mode vibrationnel du spectre FTIR est généré par les atomes des molécules de l'échantillon qui vibrent sous l'effet de l'énergie thermique du rayonnement infrarouge, ce qui fait entrer les molécules en résonance les unes avec les autres. Par conséquent, lorsque le rayonnement électromagnétique infrarouge traverse l'échantillon, il peut absorber certaines fréquences et transmettre le reste. Une partie de la lumière peut également être réfléchie vers la source. Parmi toutes les fréquences qu'il reçoit, l'échantillon chimique peut absorber des fréquences spécifiques qui correspondent aux modes de vibration moléculaire et laisser passer le reste (lumière transmise). Le détecteur révèle les valeurs des fréquences absorbées en détectant les fréquences transmises. Dans le spectre de transmission, les fréquences qui ont été absorbées sont

Chapitre II : Les méthodes de dépôt et de caractérisations des couches minces

représentées par des bandes d'absorption [42]. La gamme d'énergie vibratoire de la plupart des molécules correspond à la gamme infrarouge comprise entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} [41, 43].

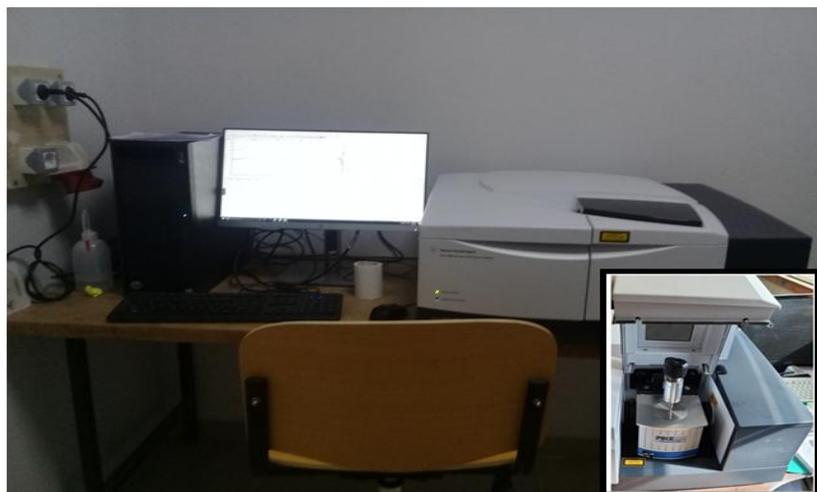


Figure II. 10 : Agilent Cary 600 Series FTIR Spectromètres utilisé dans notre travail.

II.3.2 La microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument le plus utilisé pour examiner et analyser la morphologie de la microstructure de surface et les caractéristiques de la composition chimique des matériaux avec des images de surface tridimensionnelles à très haute résolution et un champ de profondeur accru [44, 45]. Il s'agit d'une méthode efficace pour analyser les matériaux organiques et inorganiques de l'ordre du nm au μm . Grâce à sa capacité de grossissement élevée, le MEB peut produire des images précises de divers matériaux jusqu'à un grossissement de 1 000 000x [46].

Le principe du microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons dirigé sur l'échantillon pour produire une image en détectant et en recueillant les électrons secondaires émis et rétrodiffusés à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires (SED) et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSD). Pour réaliser ce processus de balayage, un faisceau d'électrons d'une énergie comprise entre 10 et 30 KeV est appliqué par l'intermédiaire d'un canon à électrons à filament de tungstène [47]. Les électrons émis sont ensuite dirigés vers une série de lentilles appelées bobines de balayage, qui compriment le spot et concentrent le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'image est formée point par point en lignes droites jusqu'à ce qu'une trame rectangulaire soit produite sur la surface de l'échantillon. En outre, le microscope électronique à balayage comprend généralement un détecteur de spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) pour la détection de la composition élémentaire, l'évaluation des matériaux, l'identification et l'identification de la contamination des substances à des concentrations d'au moins 0,1 % [48]. Le rayon X est généré lorsque le faisceau d'électrons pénètre et interagit avec le volume situé sous la surface de l'échantillon. Il décélère et la

Chapitre II : Les méthodes de dépôt et de caractérisations des couches minces

perte d'énergie de l'électron est émise sous la forme d'un photon. Ces photons ont donc des énergies propres aux éléments de l'échantillon. Le détecteur EDS est chargé de séparer les caractéristiques des rayons X des différents éléments de l'échantillon en un spectre d'énergie. Ce spectre est ensuite analysé par le logiciel du système EDS afin de déterminer l'amplitude d'un élément spécifique. Enfin, les cartes de composition chimique des éléments peuvent être déterminées qualitativement et quantitativement [49].

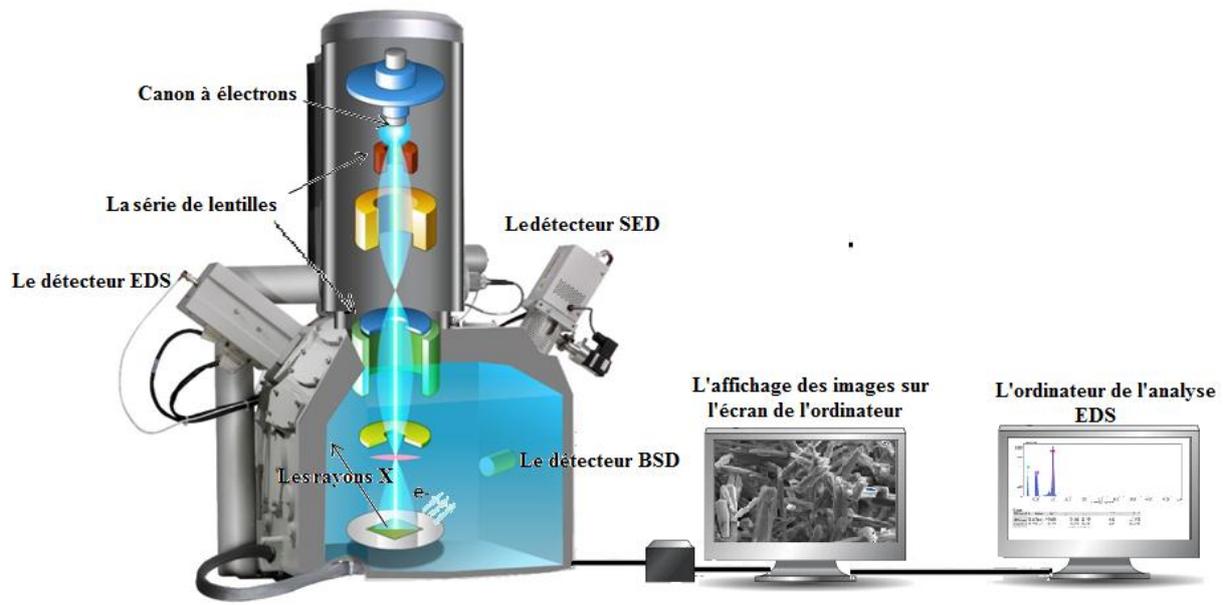


Figure II. 11 : Schéma d'un microscope électronique à balayage [49].

II.3.2 Microscopie à Force Atomique (AFM) :

La microscopie à force atomique (AFM) est une méthode très efficace pour obtenir des images de diverses surfaces, telles que les polymères, les céramiques, les composites, le verre et les échantillons biologiques. Cette technique consiste à mesurer les forces au niveau atomique [50]. L'échantillon est placé sur une platine et observé à l'aide d'un cantilever muni d'une pointe acérée. Ensuite, on déplace le cantilever à pointe acérée sur la surface, en la balayant ligne par ligne pour mesurer l'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon. En général, le cantilever est fabriqué en silicium ou en nitrure de silicium avec un rayon de pointe de l'ordre du nanomètre [51]. Lorsque la pointe se déplace, un faisceau laser brille sur son revêtement réfléchissant et se reflète sur un écran photo-détecteur, enregistrant ses mouvements verticaux et horizontaux. Lorsque la pointe rencontre des bosses ou des dépressions, elle dévie de sa position initiale, ce qui entraîne le déplacement du faisceau laser. Le photo-détecteur détecte ce mouvement et l'envoie à un circuit amplificateur à gain élevé. Après amplification et conversion en un signal exploitable, les données sont envoyées à l'ordinateur pour créer une topographie de la surface de l'échantillon en 3D sur la base des signaux reçus pendant toute la durée du balayage [51-54].

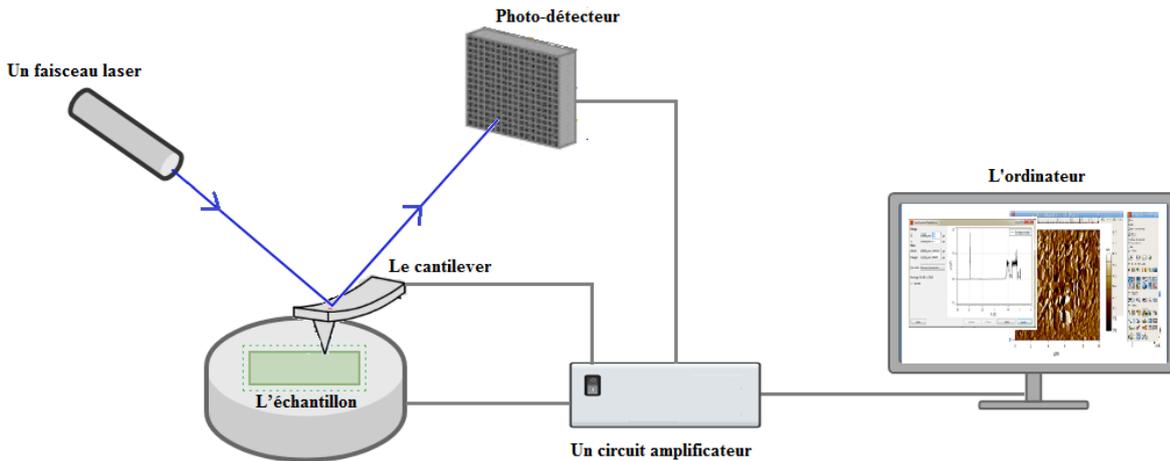


Figure II. 12 : schéma du fonctionnement d'un microscope de force atomique.

II.3.2 Les propriétés optiques

II.3.6.1 La spectroscopie ultraviolet-visible (spectrophotomètre UV-Vis) :

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est une méthode analytique qui mesure la quantité de lumière UV ou visible absorbée, transmise ou réfléchie par un échantillon par rapport à une référence dans les régions ultraviolette (200-380 nm) et visible (380-800 nm). Il s'agit d'une technique largement utilisée dans de nombreux domaines scientifiques en raison de sa rentabilité, de sa simplicité, de sa polyvalence, de sa non-destructivité et de son applicabilité à divers matériaux, y compris les films, les poudres, les solides et les liquides. Elle constitue un outil précieux pour la caractérisation des matériaux [55].

Le spectrophotomètre UV-Vis fonctionne en émettant de la lumière à partir d'une source lumineuse qui peut émettre de la lumière sur une large gamme de longueurs d'onde. UV-Vis appareils utilisent deux lampes pour l'éclairage : une lampe au tungstène pour la lumière visible et une lampe au deutérium pour la lumière UV [56]. L'instrument passe de l'une à l'autre lors de la mesure. La lumière de la lampe pénètre dans le monochromateur, qui disperse la lumière et sélectionne la longueur d'onde spécifique choisie par l'opérateur pour la mesure. Le faisceau lumineux de la longueur d'onde sélectionnée passe alternativement à travers l'échantillon et le long du chemin de référence. Les faisceaux lumineux de l'échantillon et de la référence traversent le compartiment cellulaire, qui se compose d'un espace de référence et d'un espace d'échantillon. Les deux faisceaux lumineux convergent vers le détecteur, qui convertit la lumière en un signal électronique lisible. En général, les détecteurs sont basés sur des revêtements photoélectriques ou des semi-conducteurs. Lorsqu'ils sont exposés à la lumière, les semi-conducteurs génèrent un courant électrique proportionnel à l'intensité de la lumière. Une fois le courant électrique généré par le détecteur utilisé, le signal est reconnu et transmis à un ordinateur ou à un écran [57, 58].

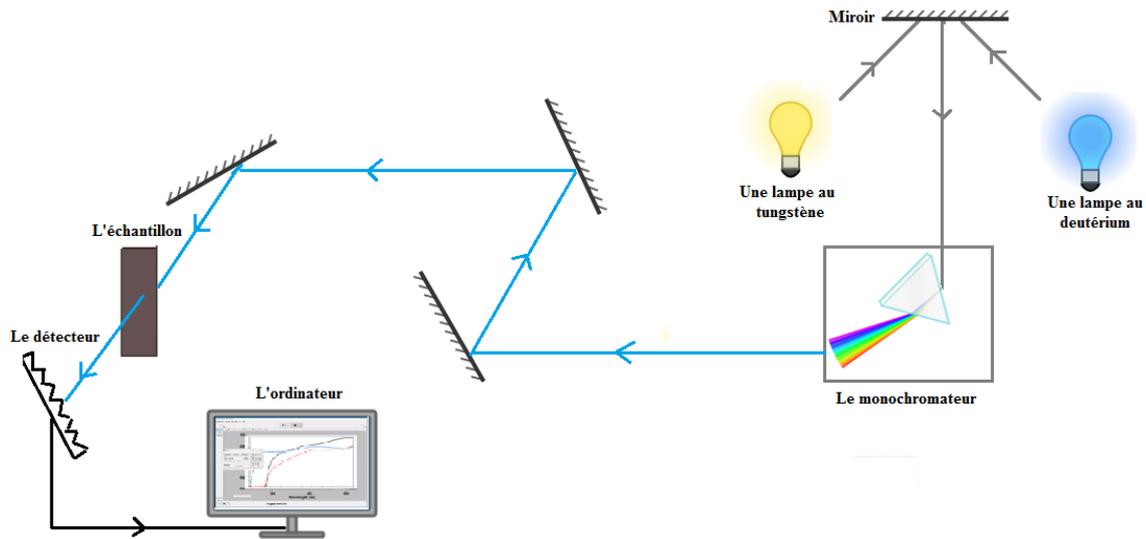


Figure II. 13 : Schéma du spectrophotomètre UV-Vis.

II.3.6.1.2 Coefficient d'absorption α :

Lorsque la lumière traverse des films minces, elle subit un processus au cours duquel une certaine quantité de son énergie est réfléchie, une partie est absorbée et le reste est transmis. Ce phénomène résulte de l'interaction entre la lumière incidente et la structure du film, ce qui entraîne des effets d'interférence. Il est essentiel de comprendre le comportement de la lumière dans les couches minces car il a des applications importantes dans plusieurs domaines. Les caractéristiques d'absorption d'un matériau sont déterminées par son coefficient d'absorption alpha (α), qui représente la partie absorbée. Dans les films minces, le coefficient d'absorption peut varier en fonction de l'épaisseur et de la longueur d'onde et est étroitement lié à ses propriétés structurales [59]. On peut se baser sur les spectres de transmission et appliquer la loi de Beer-Lambert pour déterminer les valeurs du coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{II. 15})$$

Où T est la transmittance et t est l'épaisseur de l'échantillon.

II.3.6.1.3 Énergie de gap E_g :

En physique des semi-conducteurs, la bande interdite désigne l'énergie minimale requise pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Diverses méthodes ont été développées et mises en œuvre pour dériver des valeurs précises pour E_g à partir des spectres d'absorption optique des semi-conducteurs et des solides amorphes [60]. La relation de Tauc est un outil précieux pour déterminer l'énergie de la bande interdite dans divers matériaux [61]:

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

Chapitre II : Les méthodes de dépôt et de caractérisations des couches minces

Où α est le coefficient d'absorption, $h\nu$ est le photon énergie, $n=2, 3, 1/2$ and $1/3$ pour indirect autorisé, indirect transitions interdites, directes autorisées et directes interdites, respectivement. La valeur n pour la transition spécifique peut être déterminée par le meilleur ajustement linéaire dans l'absorption inférieure Région.

II.3.6.2 La photoluminescence (PL) :

La photoluminescence est couramment utilisée dans l'étude des matériaux semi-conducteurs pour mieux comprendre leur structure électronique, leurs propriétés optiques et leur photochimie. Elle est sensible et non destructive, ce qui permet aux chercheurs de recueillir des informations sur les lacunes et les défauts d'oxygène à la surface [62]. Lorsqu'une substance absorbe un photon dont l'énergie est supérieure à l'énergie de sa bande interdite, les électrons de la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction. Lorsque les électrons reviennent à leur état normal, l'énergie supplémentaire est libérée sous forme de lumière (processus radiatif) ou n'est pas émise (processus non radiatif). L'énergie de la lumière émise (photoluminescence) est déterminée par la différence de niveaux d'énergie entre les deux états des électrons pendant la transition. Dans les semi-conducteurs, la transition radiative la plus courante se produit entre les états des bandes de conduction et de valence, la différence d'énergie étant connue sous le nom de bande interdite. Les transitions radiatives dans les semi-conducteurs peuvent également impliquer des défauts localisés ou des niveaux d'impureté, ce qui permet de déterminer la concentration de défauts ou d'impuretés spécifiques par l'analyse du spectre PL. La photoluminescence est donc essentielle pour déterminer la bande interdite, la pureté, la qualité cristalline et les niveaux d'impuretés des matériaux semi-conducteurs [63]. La figure présente un schéma de la configuration du spectromètre PL. La configuration comprend une source laser, des lentilles optiques, un porte-plaque d'échantillons et le spectromètre PL. La source laser émet un faisceau laser vers le miroir optique, qui réfléchit le faisceau vers l'échantillon. Certains électrons sont stimulés à des niveaux d'énergie plus élevés au contact de l'échantillon. Ces électrons reviennent à leur niveau d'énergie de base en émettant un rayonnement que le spectromètre PL détecte à des longueurs d'onde spécifiques correspondant à la différence d'énergie entre les niveaux d'énergie. Le spectromètre PL sépare la lumière émise en composantes de longueur d'onde et enregistre l'intensité du spectre d'émission de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde [64].

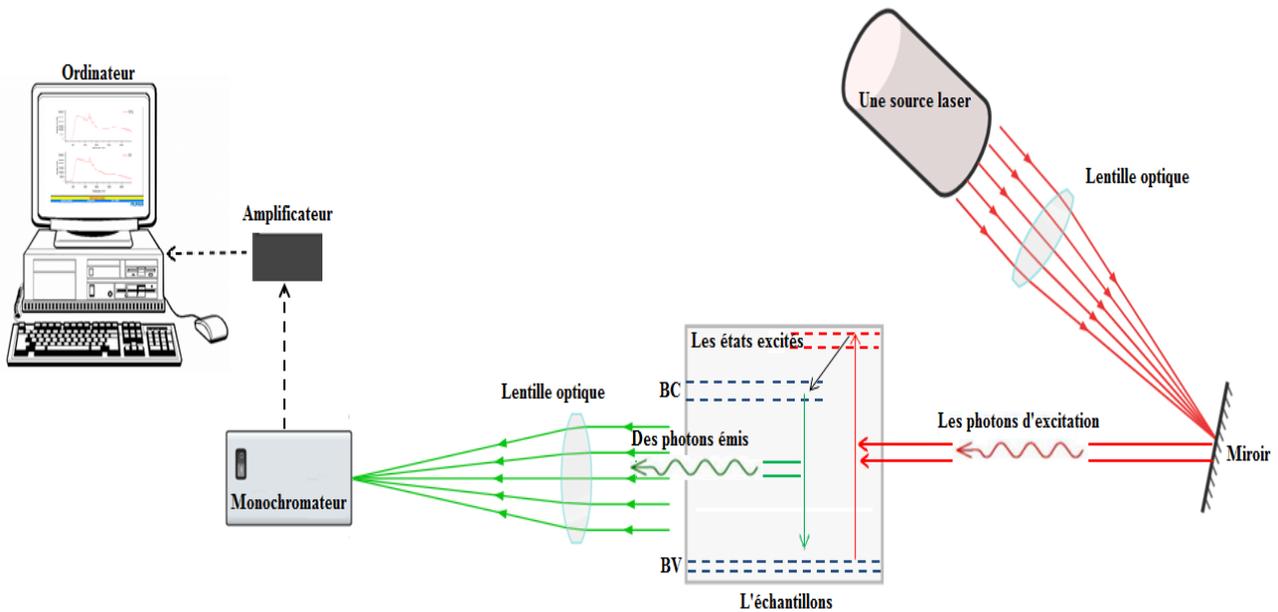


Figure II.14 : Schéma du montage de spectroscopie de PL.

II.3.2 Les propriétés électriques :

II.3.7.1 Effet Hall:

En 1879, Edwin Hall a découvert l'effet Hall en étudiant la force exercée sur les particules chargées soumises à un champ électrique E_{ext} et magnétique externe B_{ext} [65]. Le principe de l'effet Hall stipule que lorsqu'une plaque conductrice est connectée à un circuit d'alimentation en courant continu, elle est traversée par un courant. Les porteurs de charge suivent une trajectoire presque rectiligne et créent un champ magnétique, même en l'absence de champ magnétique externe. Lorsqu'un aimant est placé perpendiculairement au flux de courant, le champ magnétique des porteurs de charge est déformé, ce qui perturbe le flux direct des porteurs de charge. Cette force qui modifie la direction du flux de porteurs de charge est appelée force de Lorentz F_B . L'élément de Hall subit alors une distribution asymétrique de la densité de charge en raison d'une force perpendiculaire à la fois à la ligne de visée et au champ magnétique B_z appliqué, créant un champ électrique E_y qui s'oppose à la migration d'autres porteurs de charge tel que représenté sur la figure. Il en résulte un potentiel électrique stable, appelé tension de Hall (V_H), dû à la charge la plus longue [66].

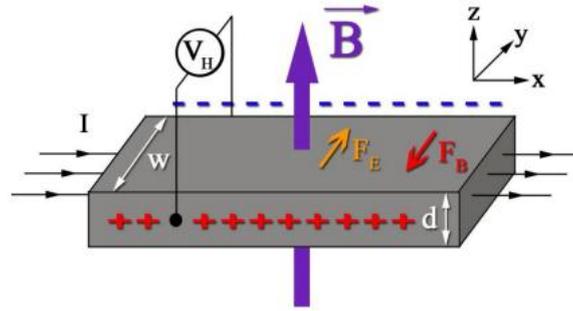


Figure II. 15 : Représentation schématique de l'effet Hall [66].

La tension de Hall V_H étant proportionnelle à la fois au courant électrique I_x au champ magnétique B_z et d l'épaisseur du échantillon don introduit un coefficient R_H appelé coefficient de Hall tel que [65, 66]:

Pour une conduction par électrons : semi-conductor de type n

$$R_H = -\frac{1}{eN} = -\frac{dV_H}{I_x B_z} \quad (\text{II. 19})$$

Pour une conduction par trous : semi-conductor de type p

$$R_H = \frac{1}{ep} = \frac{dV_H}{I_x B_z} \quad (\text{II. 20})$$

Avec n et p les concentrations de porteurs correspondantes (en at.cm^{-3})

La concentration du porteur N en présence est donnée par la relation :

$$N = -\frac{r}{eR_H} \quad (\text{II. 21})$$

La mobilité μ (cm^2/Vs), une mesure de la facilité avec laquelle un porteur se déplace dans le matériau, est donnée par:

$$\mu = \frac{\sigma}{eN} = -\frac{R_H}{r\rho} \quad (\text{II. 22})$$

II.3.7.2 La méthode des quatre pointes :

La sonde à quatre points est un dispositif utilisé pour mesurer la résistance d'un matériau semi-conducteur ou d'une fine couche d'un matériau métallique. Elle se compose de quatre sondes : deux sont destinées à mesurer le courant électrique et les deux autres mesurent la tension lorsqu'elles sont appliquées à l'échantillon testé. Le principe d'une sonde colinéaire à quatre points est illustré à la **Figure II. 16**. Le courant traverse la paire de sondes extérieure et un voltamètre à très haute impédance mesure la chute de tension dans la paire intérieure. Cette chute de tension "V" se produit principalement à la surface du semi-conducteur en raison du courant "I" qui traverse l'échantillon [67]. Dans ce cas, l'épaisseur de l'échantillon (w) doit être inférieure à la distance entre les sondes

(S) dans la feuille épaisse car les sondes extérieures ont une superposition de courant à leurs extrémités, $R=V/2I$ [68].

$$\rho = \frac{\pi.w}{\ln(2)} \times \left(\frac{V}{I}\right) \quad (\text{II. 23})$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II. 24})$$

Où : w est l'épaisseur de la couche conductrice du spécimen, i est l'intensité du courant, V est la tension, ρ est la résistivité et σ est la conductivité.

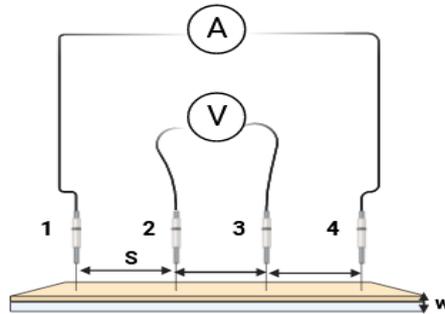


Figure II. 16 : Principe de la détermination de La résistivité par la méthode de 4 pointes.

II.3.2 Le Magnétomètre à échantillon vibrant:

L'analyse du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) est un outil utile qui permet de comprendre les propriétés magnétiques des matériaux. Elle est largement utilisée dans les domaines de la science des matériaux, de la physique et de l'ingénierie. Le processus d'analyse VSM consiste à placer l'échantillon dans des bobines de détection et à les maintenir à l'angle souhaité. Un mouvement sinusoïdal est imprimé à la composante vibrante de l'échantillon, ce qui entraîne une modification du champ magnétique de l'échantillon. Cette modification du champ magnétique génère un champ électrique dans une bobine, conformément à la loi d'induction de Faraday.

Une magnétisation M sera induite si l'échantillon est placé dans un champ magnétique uniforme H. Avant le début du test, l'électro-aimant est activé. Si l'échantillon est magnétique, il deviendra d'autant plus magnétique que le champ produit sera important. Dès que la vibration commence, un champ magnétique H apparaît autour de l'échantillon. Les changements dans la synchronisation du mouvement induisent des changements de flux magnétique qui, à leur tour, induisent une tension dans les bobines de détection proportionnelle à la magnétisation de l'échantillon. Le logiciel convertit ensuite les variations du signal en valeurs et représente graphiquement l'aimantation M en fonction de l'intensité du champ magnétique H, ce qui est souvent appelé une boucle d'hystérésis [69-71].

Chapitre II : Les méthodes de dépôt et de caractérisations des couches minces

Le schéma du système est illustré à la **Figure II. 17**. Le système comprend une tête de vibration verticale attachée à une tige qui maintient l'échantillon à sa base. Un électro-aimant crée un champ magnétique horizontal dans l'espace de l'échantillon. Les bobines de captation sont placées entre l'échantillon et les pôles de l'électro-aimant. Les bobines détectent le signal, qui est ensuite transmis par un câble coaxial à un amplificateur de verrouillage réglé sur la fréquence de vibration de l'échantillon. Le système est géré par un ordinateur qui permet de faire varier le champ magnétique créé par l'électro-aimant et de mesurer le signal produit par les bobines de captation. Cette méthode permet d'enregistrer les courbes d'aimantation à température ambiante [72].

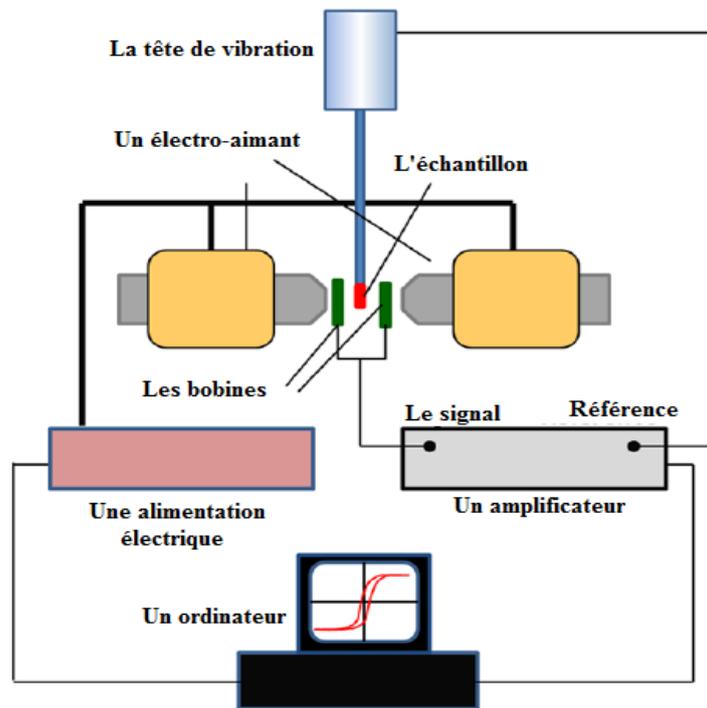


Figure II. 17 : Le schéma du système du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) [72].

Les références:

[1] Hafdallah, A. Étude Du Dopage Des Couches Minces de ZnO Élaborées Par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister En Physique, Laboratoire Des Couches Minces et Interfaces. Faculté des sciences exactes, département des sciences exactes, Université Mentouri, Constantine 2007.

[2] Baek, S.-D.; Kwon, D.-K.; Kim, Y. C.; Myoung, J.-M. Violet Light-Emitting Diodes Based on p-CuI Thin Film/n-MgZnO Quantum Dot Heterojunction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12 (5), 6037–6047. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18507>.

[3] Efaz, E. T.; Rhaman, M. M.; Imam, S. A.; Bashar, K. L.; Kabir, F.; Mourtaza, M. E.; Sakib, S. N.; Mozahid, F. A. A Review of Primary Technologies of Thin-Film Solar Cells. *Eng. Res. Express* 2021, 3 (3), 032001. <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ac2353>.

[4] Qi, Z.; Wang, H. Advanced Thin Film Cathodes for Lithium Ion Batteries. *Research* 2020, 2020, 2020/2969510. <https://doi.org/10.34133/2020/2969510>.

[5] Ji, C.; Liu, W.; Bao, Y.; Chen, X.; Yang, G.; Wei, B.; Yang, F.; Wang, X. Recent Applications of Antireflection Coatings in Solar Cells. *Photonics* 2022, 9 (12), 906. <https://doi.org/10.3390/photonics9120906>.

[6] Dorri, S.; Palisaitis, J.; Greczynski, G.; Petrov, I.; Birch, J.; Hultman, L.; Bakhit, B. Oxidation Kinetics of Overstoichiometric TiB₂ Thin Films Grown by DC Magnetron Sputtering. *Corrosion Science* 2022, 206, 110493. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110493>.

[7] Dias, V. M.; Chiappim, W.; Fraga, M. A.; Maciel, H. S.; Marciano, F. R.; Pessoa, R. S. Atomic Layer Deposition of TiO₂ and Al₂O₃ Thin Films for the Electrochemical Study of Corrosion Protection in Aluminum Alloy Cans Used in Beverage. *Mater. Res. Express* 2020, 7 (7), 076408. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aba557>.

[8] Rajan, S. T.; Arockiarajan, A. A Comprehensive Review of Properties of the Biocompatible Thin Films on Biodegradable Mg Alloys. *Biomed. Mater.* 2023, 18 (1), 012002. <https://doi.org/10.1088/1748-605X/aca85b>.

[9] Reichelt K. Nucleation and growth of thin films. *Vacuum*. 1988 Jan 1;38(12):1083-99.

[10] Hocine S. Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain (Doctoral dissertation, université 20 aout 1955), 2015.

[11] Perednis, D.; Gauckler, L. J. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *J Electroceram* 2005, 14 (2), 103–111. <https://doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>.

[12] Dimitriev Y, Ivanova Y, Iordanova R. History of sol-gel science and technology. *Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy*. 2008 May;43(2):181-92.

- [13] Brinker CJ. GW Scherer Sol-gel science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic, San Diego, CA. 1990:21-28.
- [14] Bokov, D.; Turki Jalil, A.; Chupradit, S.; Suksatan, W.; Javed Ansari, M.; Shewael, I. H.; Valiev, G. H.; Kianfar, E. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering* 2021, 2021, 1–21. <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>.
- [15] Rahmane S. laboration et caracterisation de couches minces par spray pyrolyse et pulverisation magnetron (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra), 2008.
- [16] Grunenwald A. Dépôt et caractérisation de couches minces diélectriques poreuses à porosité ordonnée obtenues par voies sol-gel et plasma (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier), 2011.
- [17] Meyerhofer, D. Characteristics of Resist Films Produced by Spinning. *Journal of Applied Physics* 1978, 49 (7), 3993–3997. <https://doi.org/10.1063/1.325357>.
- [18] Sahu, N.; Parija, B.; Panigrahi, S. Fundamental Understanding and Modeling of Spin Coating Process: A Review. *Indian J Phys* 2009, 83 (4), 493–502. <https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009-z>.
- [19] Mourad, A. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium obtenues par voie sol gel. (2010).
- [20] Adnane D, Bensaha R. Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie Sol-Gel (Doctoral dissertation, Université Frères Mentouri-Constantine 1), 2005.
- [21] Benelmadjat, H.; Boudine, B. Elaboration et Caractérisation de Matériaux Cristallins Ou Amorphes Pures et Dopés. 2011.
- [22] Mohammad, M. T.; Hashim, A. A.; Al-Maamory, M. H. Highly Conductive and Transparent ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique. *Materials Chemistry and Physics* 2006, 99 (2–3), 382–387. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.11.009>.
- [23] Lee, J.-H.; Park, B.-O. Characteristics of Al-Doped ZnO Thin Films Obtained by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Effects of Al Doping and an Annealing Treatment. *Materials Science and Engineering: B* 2004, 106 (3), 242–245. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.09.040>.
- [24] Zaier, A.; Oum El Az, F.; Lakfif, F.; Kabir, A.; Boudjadar, S.; Aida, M. S. Effects of the Substrate Temperature and Solution Molarity on the Structural Opto-Electric Properties of ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2009, 12 (6), 207–211. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2009.12.002>.
- [25] Rozati, S. M.; Akesteh, Sh. Characterization of ZnO:Al Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis Technique. *Materials Characterization* 2007, 58 (4), 319–322. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.05.012>.

[26] Viguié, J. C.; Spitz, J. Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures. *J. Electrochem. Soc.* 1975, 122 (4), 585–588. <https://doi.org/10.1149/1.2134266>.

[27] Bouchouareb K. Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS₂. mémoire de magister, univ. Mohamed Boudiaf Oran, 2015.

[28] Chinnappa L. Investigation of the effects of certain crucial process parameters on the solar cell related optical and electrical properties of doped tin oxide films fabricated using a low cost spray technique, (Doctoral dissertation, Université Bharathidasan University), 2015.

[29] Helary, D.; Darque-Ceretti, E.; Bouquillon, A.; Aucouturier, M.; Monge, G. Contribution de la diffraction de rayons X sous incidence rasante à l'étude de céramiques lustrées. *arsci* 2003, 27 (1), 115–122. <https://doi.org/10.3406/arsci.2003.1047>.

[30] Serna F, Lagneau J, Carpentier JM. La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. *Chim. Nouv.* 2014 Oct:1-2.

[31] Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, 2d ed.; Addison-Wesley series in metallurgy and materials; Addison-Wesley Pub. Co: Reading, Mass, 1978.

[32] Alsaad, A. M.; Ahmad, A. A.; Al-Bataineh, Q. M.; Bani-Salameh, A. A.; Abdullah, H. S.; Qattan, I. A.; Albataineh, Z. M.; Telfah, A. D. Optical, Structural, and Crystal Defects Characterizations of Dip Synthesized (Fe-Ni) Co-Doped ZnO Thin Films. *Materials* 2020, 13 (7), 1737. <https://doi.org/10.3390/ma13071737>.

[33] Boukhachem, A.; Boughalmi, R.; Karyaoui, M.; Mhamdi, A.; Chtourou, R.; Boubaker, K.; Amlouk, M. Study of Substrate Temperature Effects on Structural, Optical, Mechanical and Opto-Thermal Properties of NiO Sprayed Semiconductor Thin Films. *Materials Science and Engineering: B* 2014, 188, 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.06.001>.

[34] Ivanova, T.; Harizanova, A.; Koutzarova, T.; Vertruyen, B. Study of ZnO Sol–Gel Films: Effect of Annealing. *Materials Letters* 2010, 64 (10), 1147–1149. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.02.033>.

[35] Abdulrahman, A. F.; Barzinjy, A. A.; Hamad, S. M.; Almessiere, M. A. Impact of Radio Frequency Plasma Power on the Structure, Crystallinity, Dislocation Density, and the Energy Band Gap of ZnO Nanostructure. *ACS Omega* 2021, 6 (47), 31605–31614. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04105>.

[36] Williamson, G. K.; Smallman, R. E. III. Dislocation Densities in Some Annealed and Cold-Worked Metals from Measurements on the X-Ray Debye-Scherrer Spectrum. *Philosophical Magazine* 1956, 1 (1), 34–46. <https://doi.org/10.1080/14786435608238074>.

[37] Das, R. S.; Agrawal, Y. K. Raman Spectroscopy: Recent Advancements, Techniques and Applications. *Vibrational Spectroscopy* 2011, 57 (2), 163–176. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.08.003>.

- [38] Schumm M. ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures (Doctoral dissertation, Universität Würzburg), 2009.
- [39] Le Pevelen, D. D. NIR FT-Raman. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Elsevier, 2017; pp 98–109. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12150-X>.
- [40] Bumbrah, G. S.; Sharma, R. M. Raman Spectroscopy – Basic Principle, Instrumentation and Selected Applications for the Characterization of Drugs of Abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences* 2016, 6 (3), 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001>.
- [41] Peak, D. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Encyclopedia of Soils in the Environment* 2005, 4, 80–85.
- [42] Mathlouthi, M. Bases de l'infrarouge à transformée de Fourier et applications aux sucres. 1998.
- [43] Gueye, M. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés: cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).
- [44] Zhou, W.; Apkarian, R. P.; Wang, Z. L.; Joy, D. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy.
- [45] Alunni-Perret, V.; Muller-Bolla, M.; Laugier, J.-P.; Lupi-Pégurier, L.; Bertrand, M.-F.; Staccini, P.; Bolla, M.; Quatrehomme, G. Scanning Electron Microscopy Analysis of Experimental Bone Hacking Trauma. *J. Forensic Sci.* 2005, 50 (4), 1–6. <https://doi.org/10.1520/JFS2003213>.
- [46] Vernon-Parry, K. D. Scanning Electron Microscopy: An Introduction. *III-Vs Review* 2000, 13 (4), 40–44. [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X).
- [47] Schroder, D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization*, 1st ed.; Wiley, 2015. <https://doi.org/10.1002/0471749095>.
- [48] Abd Mutalib, M.; Rahman, M. A.; Othman, M. H. D.; Ismail, A. F.; Jaafar, J. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. In *Membrane Characterization*; Elsevier, 2017; pp 161–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>.
- [49] Mohammed A, Abdullah A. Scanning electron microscopy (SEM): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania 2018 Nov 7 (Vol. 2018, pp. 7-9)*.
- [50] Meyer E, Heinzelmann H, Grütter P, Jung T, Hidber HR, Rudin H, Güntherodt HJ. Atomic force microscopy for the study of tribology and adhesion. *Thin Solid Films.* 1989 Dec 10;181(1-2):527-44. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90522-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90522-1)
- [51] Shinato, K. W.; Huang, F.; Jin, Y. Principle and Application of Atomic Force Microscopy (AFM) for Nanoscale Investigation of Metal Corrosion. *Corrosion Reviews* 2020, 38 (5), 423–432. <https://doi.org/10.1515/correv-2019-0113>.

[52] Gaillard C, Cathala B. Etude par microscopie à force atomique de l'organisation coeur-couronne de nanoparticules hétéroxylanes-lignine de synthèse, modèles de parois végétales lignifiées, 2009.

[53] Albertini D, Piednoir A. Acheter un microscope à force atomique (AFM). Photoniques. 2018.

[54] Shi X, Qing W, Marhaba T, Zhang W. Atomic force microscopy-Scanning electrochemical microscopy (AFM-SECM) for nanoscale topographical and electrochemical characterization: Principles, applications and perspectives. *Electrochimica Acta*. 2020 Feb 1;332:135472. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135472>

[55] Iwaya, Y.; Wakui, T. Introduction to Model UH4150AD UV-Vis-NIR Spectrophotometer. 2017.

[56] Diffey, B. L. Sources and Measurement of Ultraviolet Radiation. *Methods* 2002, 28 (1), 4–13. [https://doi.org/10.1016/S1046-2023\(02\)00204-9](https://doi.org/10.1016/S1046-2023(02)00204-9).

[57] Vanalakar, S. A. Chemical Synthesis of Cds, ZnO and CdS Sensitized ZnO Thin Films and Their Characterization for Photo-Electrochemical Solar Cells, (Doctoral dissertation, Shivaji University), 2010.

[58] Picollo, M.; Aceto, M.; Vitorino, T. UV-Vis Spectroscopy. *Physical Sciences Reviews* 2019, 4 (4), 20180008. <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>.

[59] Sharma P, Katyal SC. Optical Study of Chalcogenide Glasses using UV-VIS NIR Spectroscopy (Doctoral dissertation, Jaypee University of Information Technology, Solan, HP), 2008.

[60] Gao, X.; Wachs, I. E. Investigation of Surface Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts by UV-vis-NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104 (6), 1261–1268. <https://doi.org/10.1021/jp992867t>.

[61] Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *phys. stat. sol. (b)* 1966, 15 (2), 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.

[62] Liqiang, J.; Yichun, Q.; Baiqi, W.; Shudan, L.; Baojiang, J.; Libin, Y.; Wei, F.; Honggang, F.; Jiazhong, S. Review of Photoluminescence Performance of Nano-Sized Semiconductor Materials and Its Relationships with Photocatalytic Activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2006, 90 (12), 1773–1787. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.11.007>.

[63] Chung, C. K. synthesis, characterizations and applications of metal-oxide nanostructures, 2008.

- [64] Alshehawy, A. M.; Mansour, D.-E. A.; Ghali, M.; Lehtonen, M.; Darwish, M. M. F. Photoluminescence Spectroscopy Measurements for Effective Condition Assessment of Transformer Insulating Oil. *Processes* 2021, 9 (5), 732. <https://doi.org/10.3390/pr9050732>.
- [65] Allison, A. J.; Barnwell, D. C.; Colon, J. R. Determining Carrier Concentration of Si-Doped GaN Using DC Hall Effect. 2022.
- [66] Severac F. Jonctions ultra-minces p+/n pour MOS ultimes: étude de l'impact des défauts cristallins sur la mobilité et l'activation du bore (Doctoral dissertation, Toulouse 3), 2009.
- [67] Li JC, Wang Y, Ba DC. Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four-point probe technique. *Physics Procedia*. 2012 Jan 1;32:347-55. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.568>
- [68] Waremra, R. S.; Betaubun, P. Analysis of Electrical Properties Using the Four Point Probe Method; EDP Sciences, 2018; Vol. 73, p 13019. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20187313019>
- [69] Adeyeye, A. O.; Shimon, G. Growth and Characterization of Magnetic Thin Film and Nanostructures. In *Handbook of Surface Science*; Elsevier, 2015; Vol. 5, pp 1–41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62634-9.00001-1>.
- [70] Nasrollahzadeh, M.; Atarod, M.; Sajjadi, M.; Sajadi, S. M.; Issaabadi, Z. Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications. In *Interface Science and Technology*; Elsevier, 2019; Vol. 28, pp 199–322. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7>.
- [71] Grössinger, R. characterisation of hard magnetic materials. *journal of electrical engineering* 2008, 59 (7).
- [72] Lopez-Dominguez, V.; Quesada, A.; Guzmán-Mínguez, J. C.; Moreno, L.; Lere, M.; Spottorno, J.; Giacomone, F.; Fernández, J. F.; Hernando, A.; García, M. A. A Simple Vibrating Sample Magnetometer for Macroscopic Samples. *Review of Scientific Instruments* 2018, 89 (3), 034707. <https://doi.org/10.1063/1.5017708>.

Chapitre 3

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction:

Dans ce chapitre, nous visons à présenter les méthodes de production de films minces et à examiner les résultats obtenus par leur caractérisation structurale, morphologique, optique, électrique et magnétique à l'aide de diverses techniques de caractérisation. En conclusion de ce chapitre, nous analysons les effets du dopage aux ions cobalt et des systèmes mono et bicouche couche $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ sur l'activité photocatalytique des films de ZnO sous irradiation solaire. Le contenu de ce chapitre est structuré autour de trois sections distinctes :

Partie 1 : décrit la procédure et la configuration de pulvérisation thermo-chimique utilisées pour préparer les films dans cette étude.

Partie 2 : étudie l'influence de deux paramètres : le temps de dépôt et le dopage des ions cobalt, ainsi que la recherche sur les hétérojonctions $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ et $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$.

Partie 3 : analyse des effets du dopage et de l'hétérojonction sur l'activité photocatalytique de couches minces de ZnO sous irradiation solaire.

III.2 Procédure expérimentale : mise en œuvre et méthodologie:

III.2.1 Le dispositif de pulvérisation thermo-chimique:

La composante expérimentale de cette étude a été réalisée au sein du laboratoire de Physique des Rayonnements et des Surfaces des Plasmas (LRPPS) de l'Université Kasdi-Merbah-Ouargla afin de produire des films en utilisant la technique de pulvérisation par pyrolyse. La **Figure III. 1** présente le dispositif de pulvérisation thermo-chimique employé pour la préparation de films minces. Les principaux composants de l'installation expérimentale sont:

- Support de substrat : une plaque contenant les socles en verre est utilisée, permettant ainsi le chauffage du support par effet Joule. La température peut être réglée par un dispositif de contrôle de température connecté au thermocouple.
- Nébuliseur : cet appareil transforme une solution sous pression d'air en spray.
- Régulateur de température : il agit pour maintenir la température choisie à la surface du substrat.
- Chauffage électrique : il augmente la température des socles en verre au niveau requis.
- Compresseur d'air : il propulse la solution dans l'atomiseur.

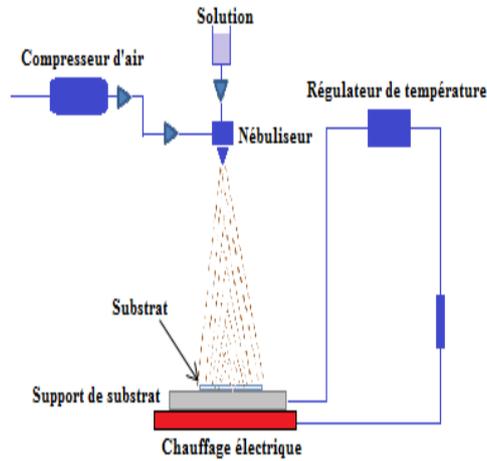


Figure III. 1 : Système de Pulvérisation Thermique et Chimique.

Dans cette étude, les films minces ont été déposés sur les substrats à l'aide de la technique de pyrolyse par pulvérisation. Le mécanisme fondamental de cette technique, permettant la création de films purs, implique la liaison d'ions métalliques avec des ions oxygène présents dans l'air. Ce processus est suivi par leur dépôt sur la surface du substrat en verre, un phénomène influencé par la température du substrat. C'est à ce stade que se produit le dépôt des films. Il est à noter que cette technique de pulvérisation est conditionnée par divers facteurs, parmi lesquels :

- Les types de précurseurs.
- La nature du substrat.
- Le taux de dépôt.
- La température du substrat.
- La distance entre le substrat et le dispositif de pulvérisation.

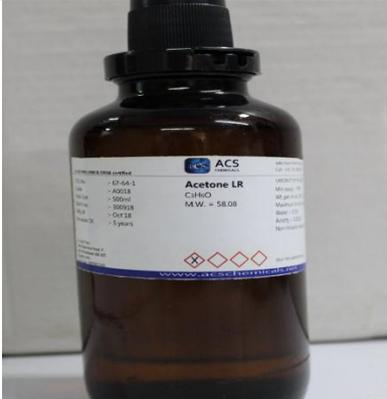
III.2.2 Produits chimiques et matériaux employés pour la préparation:

Le processus d'élaborations des couches minces s'articule autour des étapes suivantes :

- Fournir des précurseurs des matériaux.
- Préparer et nettoyer des substrats.
- Préparation des solutions chimiques de précurseurs des matériaux.
- Dépôt des matériaux souhaités sur les substrats.

Les produits chimiques utilisés pour la préparation des couches minces dans notre étude sont répertoriés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III. 1: Les produits chimiques utilisés dans les élaborations.

 <p>L'acétate de zinc dihydraté</p>	 <p>Chlorure de cobalt hexahydraté</p>	 <p>Méthanol</p>
<p>$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 219,51 g/mol</p>	<p>$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 237,93 g/mol</p>	<p>CH_3OH 32,04 g/mol.</p>
 <p>Acide acétique</p>	 <p>Acétone</p>	 <p>Substrat</p>
<p>CH_3COOH 60,05 g/mol</p>	<p>C_3H_6O 58,08 g/mol</p>	<p>Glass Slide Microscope CAT.NO.7105P</p>

Comme mentionné précédemment, le choix du substrat représente un facteur crucial pouvant influencer la qualité des films minces. Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour un substrat en verre, comme indiqué dans le **Tableau III. 1**. La présence de contaminants en surface peut perturber les réactions chimiques et/ou la diffusion des atomes. Par ailleurs, la contamination des substrats peut aboutir à la formation de vides et de porosités dans les couches déposées. Par conséquent, une préparation et un nettoyage minutieux des substrats, ainsi que le travail dans une atmosphère stérile autant que possible, sont nécessaires pour prévenir toute contamination de la solution et éliminer les impuretés des substrats. Ces conditions sont essentielles pour garantir l'obtention de couches homogènes. Avant le processus de dépôt, les substrats sont nettoyés selon les étapes décrites ci-dessous.

1. Laver les bases en verre à l'eau distillée pendant 10 min.
2. Nettoyer avec du méthanol pour éliminer graisses et impuretés.
3. Plonger dans l'acétone pendant 15 min.
4. Sécher avec un séchoir électrique pour éviter la contamination.

III.2.3 La préparation des échantillons:

III.2.3.1 Contrôle des paramètres du dépôt:

Les conditions expérimentales de dépôt peuvent fortement influencer la cinétique de croissance et l'homogénéité de la couche mince. Parmi ces conditions, le temps de dépôt joue un rôle essentiel dans la procédure de dépôt. Dans notre travail, nous étudions l'impact du temps de dépôt sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films minces de ZnO. Les échantillons ont été déposés selon la méthode de pyrolyse par pulvérisation nébulisée sur les substrats à la température de 350 °C. Pour préparer les échantillons de ZnO, nous avons préparé une solution de précurseur avec une concentration de 0,1 M en dissolvant une quantité spécifique d'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Nous utilisons une balance pour mesurer la quantité désirée (m), et la formule utilisée pour le calcul est donnée par :

$$m = M \cdot C \cdot V \quad (1)$$

Ici, C représente la concentration de la solution, V le volume de la solution et M la masse moléculaire du précurseur.

Après avoir mesuré la quantité désirée (m) du précurseur, nous le dissolvons dans un mélange d'eau désionisée et de méthanol dans un rapport 1:1. Par un agitateur magnétique, nous remuons la solution pendant 30 minutes. Pendant le processus d'agitation, nous ajoutons des gouttes d'acide acétique au milieu du temps d'agitation, jusqu'à l'obtention d'une solution claire et homogène.

Après la préparation de la solution, on a placé le substrat sur le chauffage électrique de l'appareil de pyrolyse par nébulisation. Le substrat passe progressivement de la température ambiante à 350°C. L'atomiseur a immédiatement initié le processus de pulvérisation, en effectuant des mouvements de va-et-vient sur la surface du substrat jusqu'à ce que la minuterie s'arrête au bout de 5 minutes et la distance entre la buse de pulvérisation et la surface a été maintenue à 10 cm, tandis que le débit a été réglé à 0,5 ml/min. La solution pulvérisée a conduit à la formation de la couche de ZnO.

Une fois le processus de dépôt terminé, le chauffage électrique est éteint et le substrat est laissé dessus jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante. Cela permet aux films déposés de subir pleinement le processus d'oxydation et de croissance cristalline et d'éviter toute rupture potentielle du substrat en verre due aux différences de température. L'ensemble du processus est répété pour des durées de 10 minutes, 15 minutes et 20 minutes.

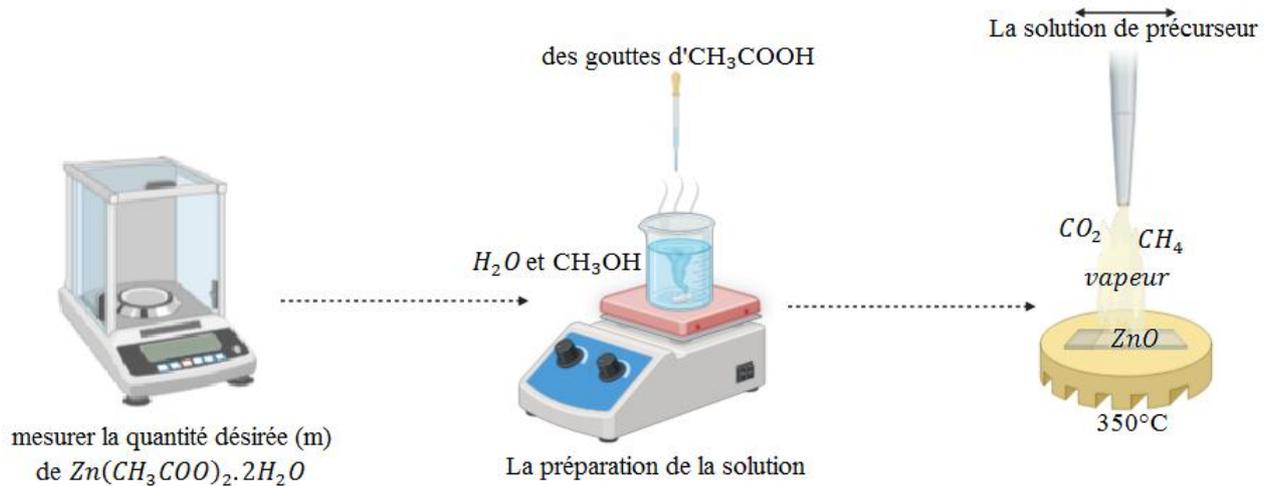


Figure III. 2 : Les phases de la procédure de dépôt.

III.2.3.2 L'effet de dopage du cobalt (Co):

On a étudié l'impact du dopage au cobalt sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et magnétiques des films de ZnO. Pour préparer les échantillons de ZnO, nous avons créé deux solutions de précurseurs avec une concentration de 0,1 M en dissolvant des quantités spécifiques d'acétate de zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) et de chlorure de cobalt hexahydraté ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$). De la même manière, nous avons préparé les solutions dopées. Pour la préparation des solutions dopées, la solution d'acétate de zinc a été combinée avec du chlorure de cobalt (II) hexahydraté, permettant d'obtenir des solutions présentant des concentrations atomiques fixes de Co à 0, 2, 4 et 6 at. %. La solution obtenue a été appliquée par pulvérisation sur un substrat en verre préchauffé à $350^\circ C$ pendant 20 minutes.

III.2.3.3 Système mono et bicouche de ZnO et Co_3O_4 :

Après l'optimisation de la couche mince de ZnO par le dopage au cobalt, notre intérêt s'est porté sur la fabrication de systèmes mono et bicouches de ZnO et Co_3O_4 par la synthèse pyrolyse par pulvérisation nébulisée. Dans un premier temps, nous avons réalisé la croissance des couches minces de ZnO sur un substrat en verre préchauffé à $400^\circ C$ pendant 20 minutes. Ensuite, une étude détaillée de la synthèse des hétérojonctions de ZnO recouvertes par une couche mince de Co_3O_4 a été entreprise. La présence des deux semi-conducteurs a été confirmée suite à une série de caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques. Dans cette étude, nous avons également mis en évidence l'effet de la modification de la structure de ZnO par l'utilisation d'un système bicouche sur les propriétés physico-chimiques de l'hétérojonction, dans le but d'améliorer le rendement photocatalytique.

En ce qui concerne la nomenclature des films sur substrat, les échantillons ont été désignés comme suit : Z pour l'oxyde de zinc, ZC pour les films bicouches avec de l'oxyde de zinc sur de l'oxyde de cobalt, et CZ pour les films bicouches avec de l'oxyde de cobalt sur de l'oxyde de zinc.

III.3 Résultats et discussion:

III.3.1 L'impact du temps de déposition sur les propriétés physiques des couches minces de ZnO :

III.3.1.1 L'analyse de diffraction du rayons-X (DRX):

Les différentes courbes de DRX des films minces de ZnO pour différents temps de dépôt sont illustrées dans la **Figure III. 3**. Tous les films présentent des pics de diffraction de positions de 2θ disposé comme suit ; $34,835^\circ$, $36,704^\circ$, $48,015^\circ$ et $63,335^\circ$, qui correspondent respectivement aux plans cristallins (002), (101), (102) et (103). Ces résultats indiquent que les films déposés possèdent d'une structure wurtzite hexagonale du groupe spatial P6₃ mc (186), lesquels correspondent parfaitement par les données ICSD (No : 98-016-6354). De plus, la **Figure III. 3** illustre que plan cristallin (002) présentent le pic le plus intense cela signifie la croissance de ce dernier dans la direction de l'axe c . Cela implique que l'axe c de la cellule hexagonale devrait être exposé sur le substrat, entraînant la formation de cristallites colonnaires perpendiculaires, comme évoqué dans des travaux antérieurs [1, 2]. On observe aussi que, qu'avec l'augmentation de temps de dépôt de 5 à 20 minutes, l'intensité du pic de diffraction lié au plan (002) augmente progressivement, et le pic devient plus fin. Cette observation indique une amélioration de la qualité de la cristallisation des couches minces, confirmant également par les résultats rapportés par F. Khedhiri et al [3].

Pour obtenir plus d'informations sur l'impact du temps de dépôt sur les propriétés structurales, les paramètres a et c de tous les échantillons déposés ont été calculés à partir des positions des pics (100) et (002), respectivement, en utilisant l'équation suivante [4]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin(\theta)} \quad (\text{III. 1})$$

et

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (\text{III. 2})$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), θ est l'angle de diffraction.

Le **Tableau III.2** affiche les valeurs estimées des paramètres de réseau a , c , et du volume cellulaire V pour l'ensemble des films déposés. Ces calculs montrent des variations légères en fonction de l'augmentation du temps de dépôt, dues à la similarité de position du pic dans tous les échantillons.

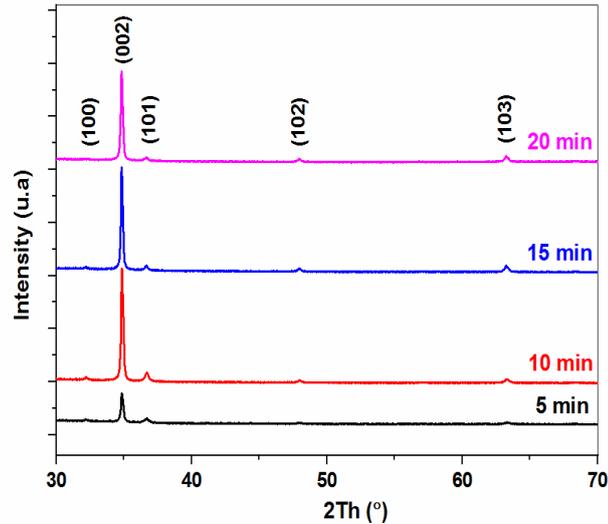


Figure III. 3 : diffractogrammes DRX des échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.

De plus, les tailles moyennes des cristallites en le long des plans cristallins (002) ont été évaluées à l'aide de l'équation de Scherrer [4]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{III. 3})$$

Où β est la largeur totale à la moitié de la hauteur maximale (the full width at half maximum (FWHM)), et θ est l'angle de Bragg du pic (002). Les tailles moyennes des cristallites des films sont répertoriées dans le **Tableau III. 2**. Les valeurs moyennes de la taille des cristallites (D) augmentent ont fur à mesure que le temps de dépôt augmente, passant de 49 nm à 63 nm, respectivement.

La déformation (the strain) μ_c a été estimée par la formule [5]. Les résultats sont résumés dans le **Tableau III. 2**.

$$\mu_c = \left(\frac{c_0 - c_s}{c_s} \right) 100\% \quad (\text{III. 4})$$

Où c_0 représente la constante de réseau standard ($c_0 = 5,201 \text{ \AA}$) du ZnO de référence (valeur théorique), et c_s est la valeur mesurée de la constante de réseau des films de ZnO.

Les valeurs de microdéformation (the microstrain) sont calculées à l'aide de l'équation suivante (éq.5) [6]:

$$\zeta = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad (\text{III. 5})$$

Comme on peut le voir, une déformation par compression est obtenue pour tous les échantillons déposés. La valeur la plus élevée est observée pour l'échantillon déposé à 5 min.

Tableau III. 2 : les valeurs de les paramètres structurels du les échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.

Temps de dépôt (min)	La position ($2\theta^\circ$) de pic (002)	Les valeurs des paramètres structurels			D (nm)	μ_c (%)	$\zeta(10^{-2})$
		a (Å)	c(Å)	V(Å ³)			
5	34.835	3.207	5.147	45.842	49.103	-1.043	0.246
10	34.843	3.206	5.146	45.815	73.635	-1.064	0.164
15	34.819	3.208	5.149	45.892	73.630	-0.998	0.164
20	34.815	3.204	5.150	45.787	63.103	-0.986	0.192

III.3.1.2 L'analyse de La spectroscopie FTIR:

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) constitue une méthode analytique efficace pour examiner les liaisons vibrationnelles des films minces synthétisés. La **Figure III. 4 (a)** représente les spectres FTIR de toutes les couches minces de ZnO dans la plage de 400 à 3000 cm^{-1} à température ambiante. On observe des liaisons vibrationnelles dans tous les spectres, correspondant à la vibration Zn-O dans la structure wurtzite de l'oxyde de zinc. Comme illustré dans la **Figure III. 4 (b)**, ces liaisons sont localisées dans la région de 400-500 cm^{-1} , confirmant la présence de ZnO dans la phase cristalline, comme précédemment démontré par d'autres études [7, 8].

De plus, les échantillons présentent des bandes larges à 760 cm^{-1} , 900 cm^{-1} , 2099 cm^{-1} , 2337 cm^{-1} , 2845 cm^{-1} et 2923 cm^{-1} . Ces bandes sont associées aux groupes fonctionnels Zn-OH, CO₂ et C-H. Elles apparaissent due à de la existence du groupe mono-acétate en tant que produit précurseur, ainsi que de l'influence de l'humidité atmosphérique et de l'air extérieur [9-11].

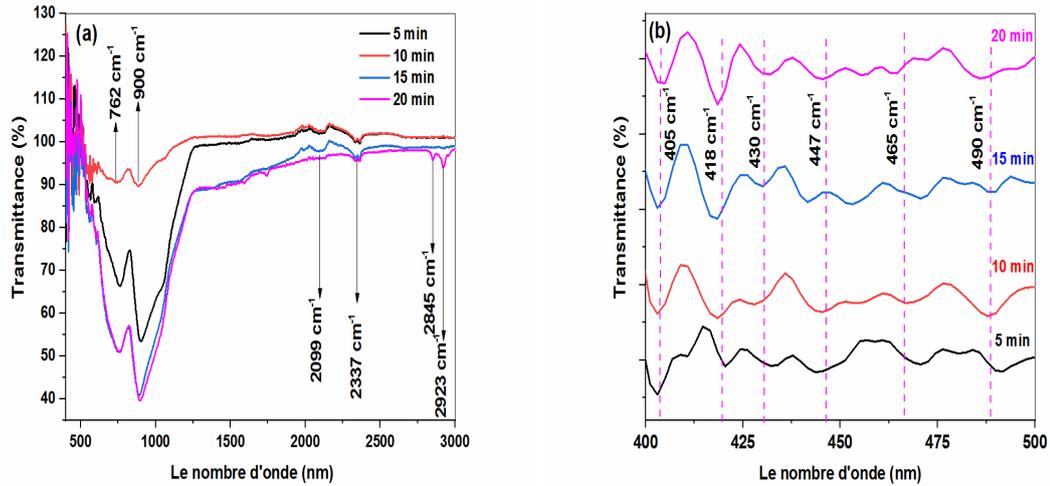


Figure III. 4 : Spectres FT-IR des échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.

III.3.1.3 Les propriétés morphologiques (MEB):

Des images MEB des échantillons de ZnO préparés avec différents temps de dépôt sont présentées dans la **Figure III. 5**. Les images MEB révèlent une microstructure de flocons très dense, avec peu de vides apparents et une surface uniforme pour tous les échantillons. De plus, un spectromètre EDX a été utilisé pour estimer les compositions quantitatives des éléments des matériaux. La **Figure III. 6** présente le spectre EDX de toutes les couches minces de ZnO préparées, mettant clairement en évidence l'existence de pics liés aux éléments Zn, O, Si et Ca. L'apparition des éléments Si et Ca a été observée et expliquée par N. Abiram et al [6], qui ont indiqué que ces éléments provenaient du solvant, de la solution précurseur, du substrat, etc.

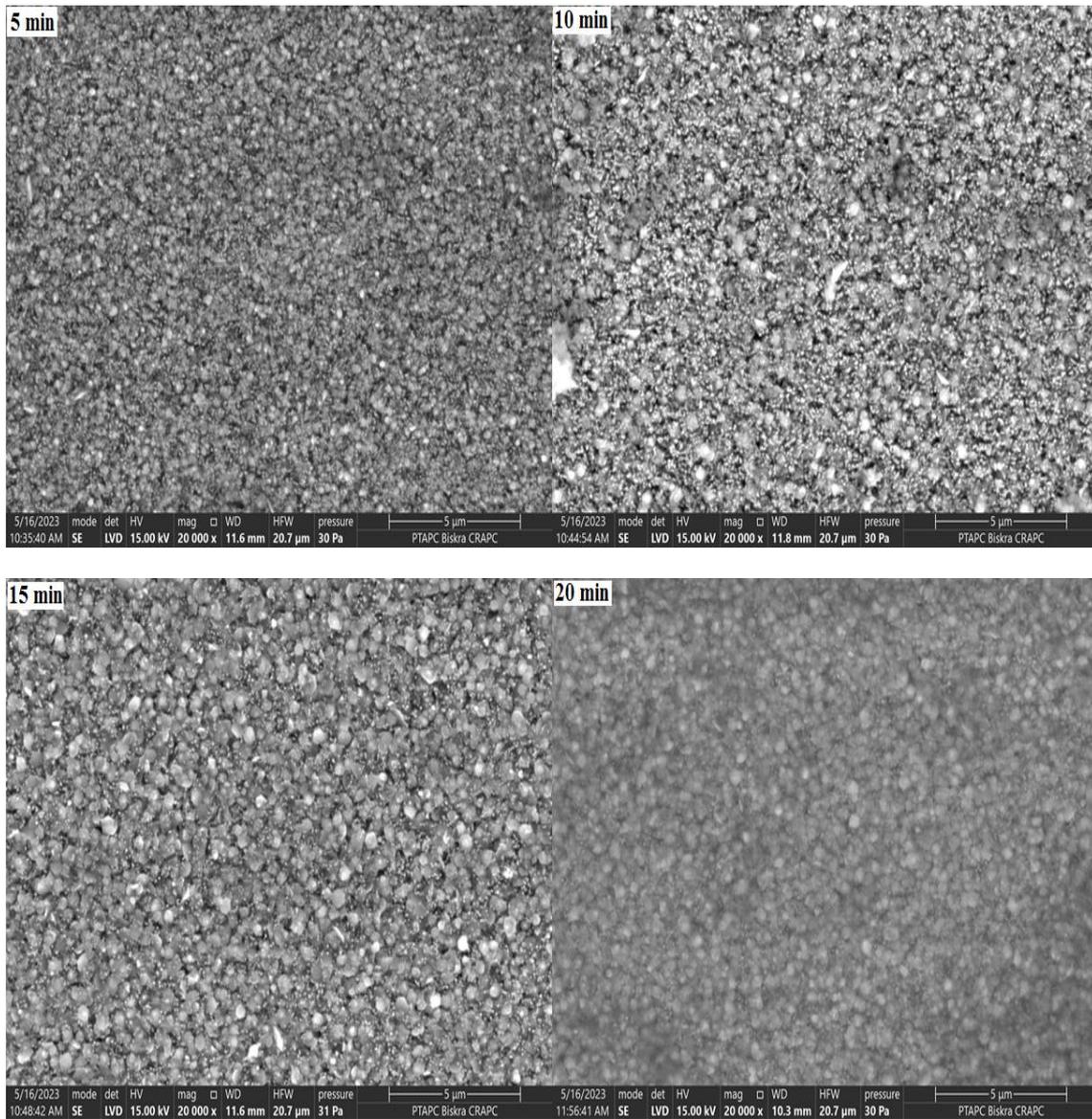


Figure III. 5 : Images SEM des échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.

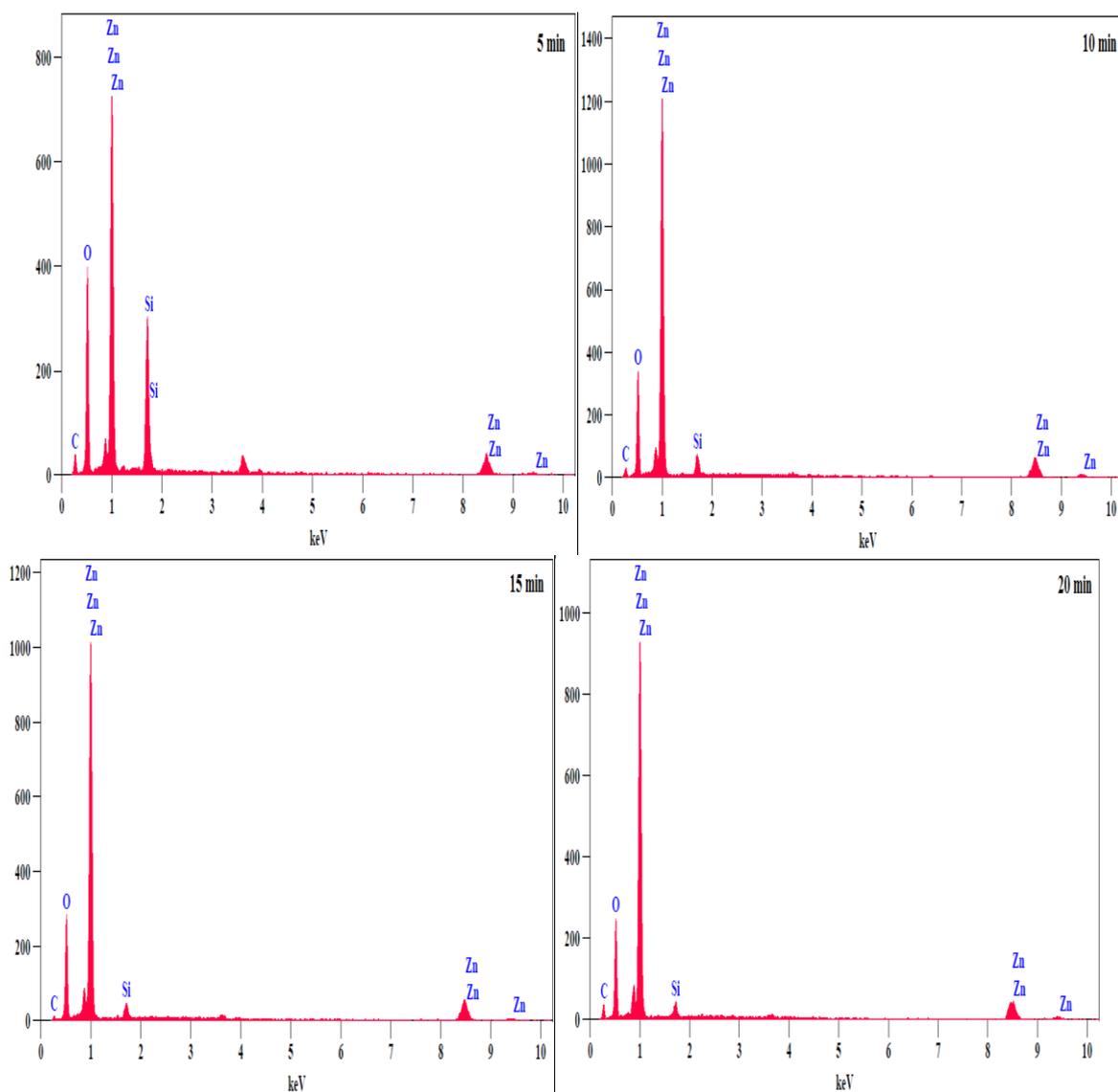


Figure III. 6 : Spectre EDX des échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.

III.3.1.4 L'analyse de la Photoluminescence (PL):

Les spectres de photoluminescence (PL) à température ambiante des films de ZnO à différents moments de dépôt sont représentés à La **Figure III. 7 (a)**, avec une longueur d'onde d'excitation fixée à $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm, dans la plage de longueurs d'onde de 350 à 620 nm. Des pics d'émission sont observés à différentes λ , à 389 nm (3,188 eV), on identifie un pic provenant de la recombinaison excitonique, correspondant à l'émission proche du bord de bande (NBE) [12] de l'oxyde de zinc. D'autres pics d'émission sont repérés à 408, 449, 467, 481 et 492 nm. Le pic violet à ~ 408 nm (3,032 eV) est attribuable à la transition électronique entre la bande de conduction et le niveau V_{Zn} [13]. L'émission bleue à 449 nm (2,762 eV) provient de la transition électronique des niveaux Z_{ni} aux niveaux V_{Zn} [14]¹⁴. Une autre émission bleue, vers ~ 467 nm (2,655 eV), peut résulter de la transition électronique des niveaux V_{O} aux niveaux de la bande de valence [13]. Les

émissions bleu-vert centrées à 481 nm (2,578 eV) et 492 nm (2,520 eV) peuvent être attribuées à la transition entre le niveau V_O et O_i [15].

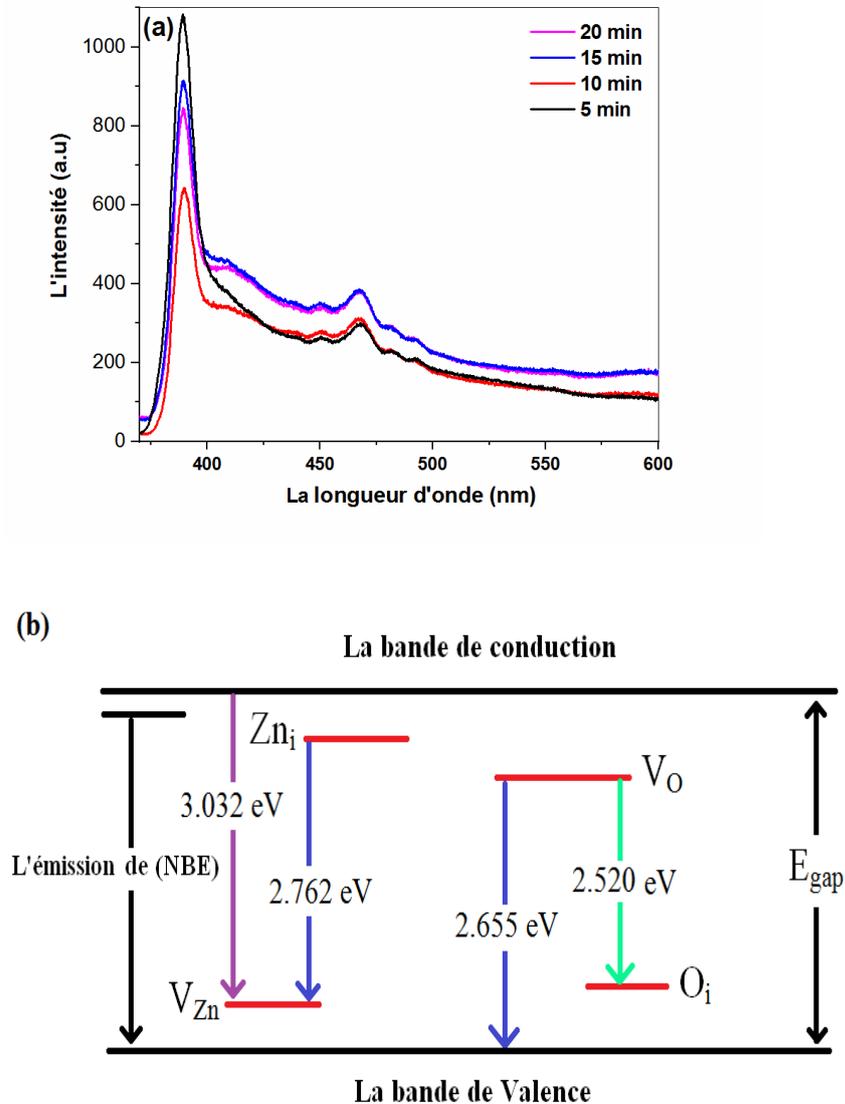


Figure III. 7 : (a) Spectres de photoluminescence des échantillons de ZnO à divers temps de dépôt, (b) la schématique du diagramme de bande d'énergie proposé.

III.3.1.5 L'analyse de la spectroscopie UV-Visible :

La **Figure III. 8** représente les spectres de transmission des films minces de ZnO déposés à différents moments. Il est évident que tous les films minces montrent une transparence élevée dans la plage des longueurs d'onde visibles, avec une transparence moyenne variant de 80 % à 69 % en fonction de temps de dépôt. De plus, une tendance observable indique une diminution de la transparence optique avec l'augmentation du temps de dépôt. Cette réduction de la transmission optique peut être attribuée aux variations de l'épaisseur du film, à l'effet structurel, à l'accroissement

de la diffusion de la lumière en raison d'une augmentation de la rugosité de la morphologie de la surface, de la densité des défauts et du déficit en oxygène [16-19].

Le coefficient d'absorption est estimé à l'aide de l'équation de Beer-Lambert :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{III. 6})$$

Où T est la transmittance optique et d l'épaisseur de l'échantillon, estimée à l'aide de l'équation suivante [20]:

$$d = \frac{m}{A \cdot \rho} \quad (\text{III. 7})$$

Où A est la surface effective de l'échantillon, m est la masse de l'échantillon et ρ est la densité de l'oxyde de zinc en vrac ($5,6 \text{ g/cm}^3$).

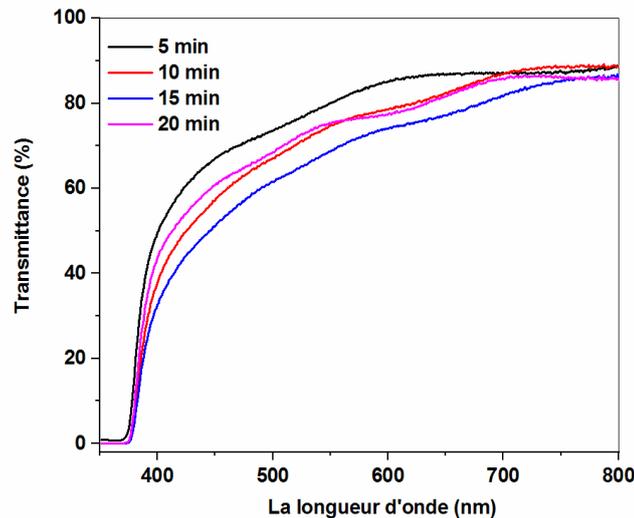


Figure III. 8 : Le spectre de transmittance des films minces de ZnO à différents Temps de dépôt.

L'énergie de la bande interdite (E_g) a été estimée à l'aide de la relation de Tauc, Equation. (III. 8) [21]:

$$\alpha h\nu = A \cdot (h\nu - E_g)^n \quad (\text{III. 8})$$

Ici, $h\nu$ représente l'énergie du photon, α représente le coefficient d'absorption, A est une constante et n détermine le processus de conversion. Comme l'énergie de la bande interdite du film nanostructure de ZnO présente une transition optique directe, n est égal à $1/2$ [22]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A \cdot (h\nu - E_g) \quad (\text{III. 9})$$

Les valeurs de l'énergie de bande interdite (E_g) sont déterminées en traçant une droite reliant les régions linéaires de $(\alpha hv)^2$ par rapport à hv sur l'axe des x, comme illustré dans la **Figure III.9**. Le **Tableau III. 3** présentes les valeurs calculées d' E_g . Il est important de noter que toutes les valeurs d' E_g des échantillons sont inférieures à la valeur globale de ZnO, établie à 3,37 eV. Il est intéressant de dire que, les valeurs d' E_g restent relativement dans la plage de 3,241 à 3,270 eV. Cet écart de valeurs conduit une stabilité remarquable de l'énergie de bande interdite malgré les différences entre les échantillons.

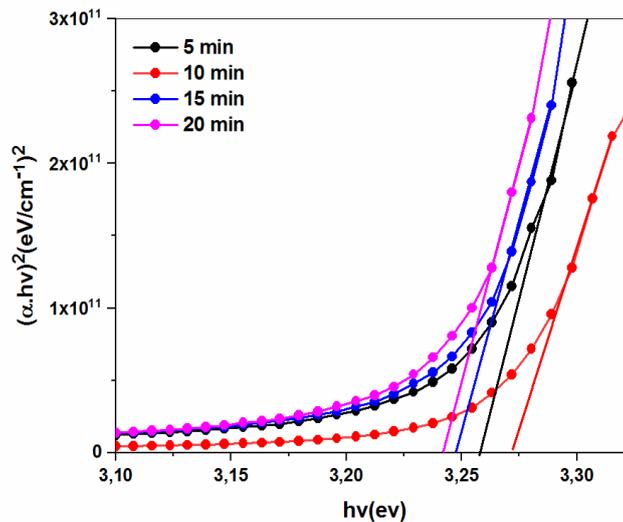


Figure III. 9 : Tracés de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour les échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.

Les équations suivantes (10) et (11), respectivement, sont utilisées pour calculer le coefficient d'extinction (k) et l'indice de réfraction (n) [6, 21]:

$$k = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (\text{III. 10})$$

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4 \cdot R}{(1-R)^2} - K^2} \quad (\text{III. 11})$$

Où R , α , et λ sont respectivement la réflectance, le coefficient d'absorption et la longueur d'onde des films minces. **Figure III. 10** présentes les graphiques de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour toutes les couches minces de ZnO. Les valeurs de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) collectées à 550 nm pour tous les échantillons sont répertoriées dans le **Tableau III. 3**. Il est observé que les constantes (n) et (k) augmentent légèrement avec l'augmentation de temps de dépôt.

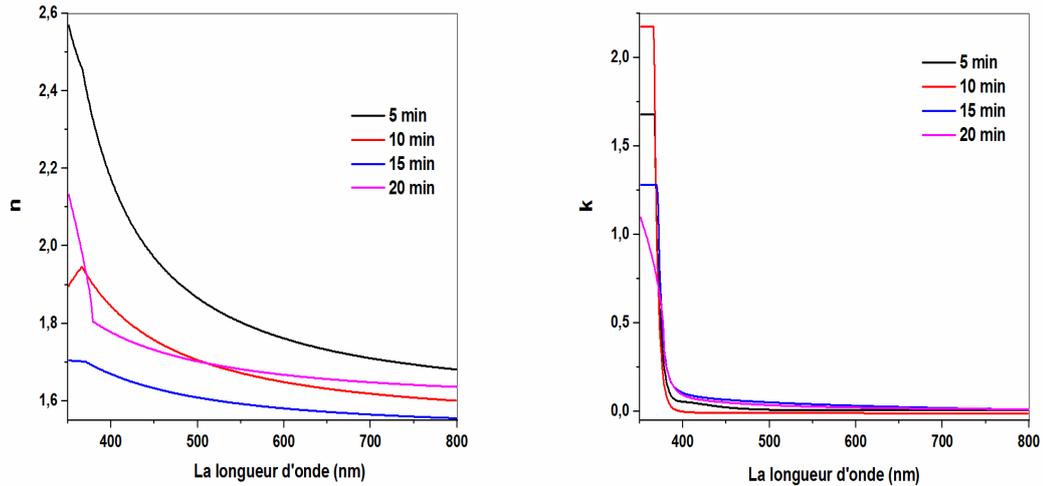


Figure III. 10 : n et k en fonction de λ dès les échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.

Les équations suivantes ont été utilisées pour calculer ε_1 et ε_2 , les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique complexe, respectivement [18, 23] :

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda) \quad (\text{III. 12})$$

$$\varepsilon_1(\lambda) = n^2(\lambda) + K^2(\lambda) \quad (\text{III. 13})$$

$$\varepsilon_2(\lambda) = 2n(\lambda)K(\lambda) \quad (\text{III. 14})$$

Où ε_1 et ε_2 représentent les parties réelles et imaginaires les paramètres diélectriques La variation du constant diélectrique des échantillons en fonction de la longueur d'onde est illustrée dans la **Figure III. 11**. Pour tous les échantillons, on observe que les valeurs de ε_1 , correspondant à la partie réelle, diminuent avec l'augmentation du temps de dépôt, restant approximativement constantes dans la région visible. De manière similaire, la partie imaginaire, ε_2 , présente une diminution abrupte à partir de 350 nm avec l'augmentation de l'énergie des photons. Il est notable que la variation des constantes diélectriques peut être directement liée à la taille des cristallites [24, 25].

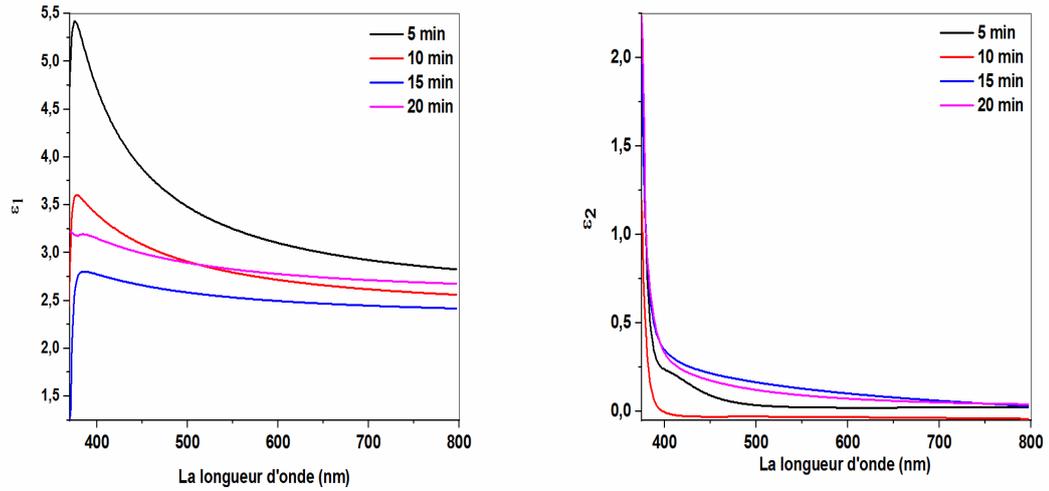


Figure III. 11 : ϵ_1 et ϵ_2 en fonction de λ des échantillons de ZnO à divers temps de dépôt.

Tableau III. 3: les valeurs de d , E_g , n , k , ϵ_1 et ϵ_2 ont été calculés.

Temps de dépôt (min)	d (nm)	E_g (eV)	N (550nm)	K (550nm)	ϵ_1 (550nm)	ϵ_2 (550nm)
5	197,181	3,255	1,802	0,006	3,248	0,023
10	219,018	3,270	1,671	0,009	2,793	0,031
15	300,014	3,249	1,592	0,040	2,533	0,129
20	456,69	3,241	1,681	0,027	2,827	0,091

III.3.1 L'impact du dopage par cobalt (Co) sur les propriétés physiques des couches minces de ZnO:

III.3.2.1 Les propriétés structurales :

III.3.2.1.1 L'analyse de diffraction du rayons-X (DRX):

La **Figure III. 12 (a)** illustre les diffractogrammes de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO dopées à différentes concentrations de Co. tous les films présentent des pics de diffraction correspondant à la structure hexagonale wurtzite de ZnO. Aucun signal de diffraction provenant du cobalt ou de ses composés n'est détecté dans tous les films déposés, ce qui indique que les atomes de cobalt sont introduits en tant que dopants dans la matrice de ZnO. De plus, tous les échantillons présentent un pic (002) significatif démontrant une croissance de l'orientation préférentielle de l'axe c élevée perpendiculairement à la surface du substrat [26]. Comme le montre la figure 1b, l'intensité du pic (002) diminue on fur à mesure avec le l'augmentation de dopage apar Co, ce qui indique une dégradation de la qualité cristalline des échantillons. Une tendance similaire a également été observée par Demirselcuk et Bilgin [27].

Les constantes de réseau a et c ont été estimées à partir des positions des pics (100) et (002), respectivement, en utilisant les équations (1) et (2). Les résultats sont résumés dans le **Tableau III. 4**.

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta} \quad (\text{III. 15})$$

et

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (\text{III. 16})$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), θ est l'angle de diffraction.

Comme on peut le constater, que le paramètre c n'est pas sensible au dopage au Co. Cependant, le paramètre a et le volume de la cellule V unitaire augmentent avec le dopage au Co jusqu'à 4% ensuite une diminution pour les autres concentrations. Cela pourrait être dû au remplacement des sites de vacance de zinc V_{zn} dans le ZnO non dopé par des atomes de Co. La diminution de ces paramètres pour des concentrations de dopage plus élevées pourrait être attribuée à la détérioration de la qualité cristalline. La substitution de Zn^{2+} par Co^{2+} dans les films minces de ZnO dopé au Co a été récemment rapportée par L. K. Gaur et al [28].

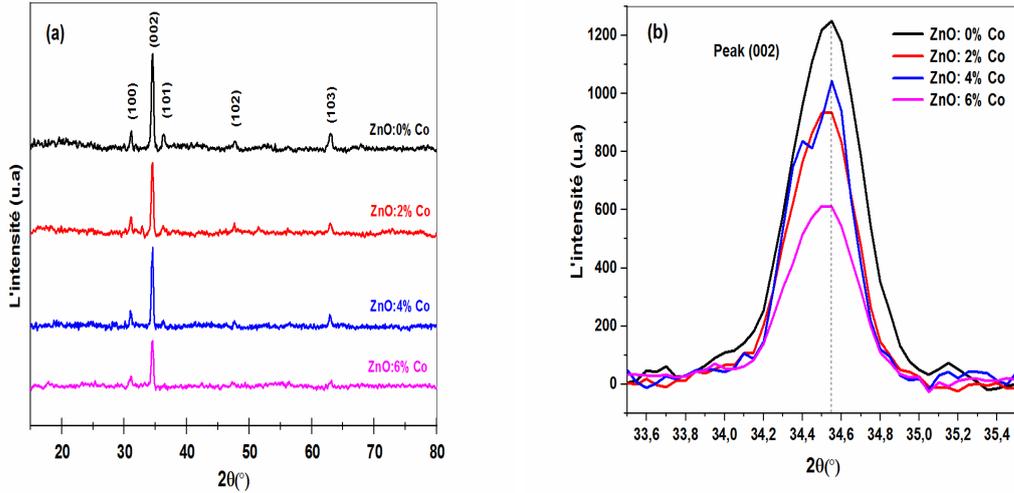


Figure III. 12 : (a) DRX des échantillons de ZnO pur et dopés au Co, (b) zoom sur la région angulaire autour du pic (002).

Les données de DRX ont été utilisées pour calculer la taille moyenne des cristallites (D) à l'aide de l'équation de Scherrer [29]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{III. 17})$$

Où β est la largeur totale à la moitié de la hauteur maximale (the full width at half maximum (FWHM)), et θ est l'angle de Bragg du pic (002). Comme le montre dans le **Tableau III. 4**, la taille moyenne des cristallites (D) augmente de 21 à 22,3 nm lorsque le niveau de dopage au Co passe de 0 à 4 %, puis diminue à 22,4 nm pour l'échantillon dopé à 6 %, ce qui est corrélé à la déformation du réseau hôte de ZnO lorsque la concentration en ions Co^{2+} augmente. Zia et al [29] ont rapporté un effet similaire.

La déformation (the strain) μ_c a été estimée à l'aide de la formule [5]. Les résultats sont résumés dans le **Tableau III. 4**.

$$\mu_c = \left(\frac{c_0 - c_s}{c_s} \right) 100\% \quad (\text{III. 18})$$

Où c_0 représente la constante de réseau standard ($c_0 = 5,201 \text{ \AA}$) du ZnO de référence (valeur théorique), et c_s est la valeur mesurée de la constante de réseau des films de ZnO.

Les valeurs de microdéformation (the microstrain) sont calculées à l'aide de l'équation suivante (éq.5) [6]:

$$\zeta = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad (\text{III. 19})$$

Comme on peut le voir, une déformation par compression est obtenue pour tous les échantillons déposés. La valeur la plus élevée est observée pour l'échantillon dopé à 4 % de Co.

Tableau III. 4 : Les paramètres structuraux des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.

La Concentration de Co wt.%	La position (2 θ) de pic (002)	Les valeurs des paramètres structuraux			D (nm)	μ_c (%)	$\zeta(10^{-2})$
		a (Å)	c(Å)	V(Å ³)			
0%	34.524	3.244	5.192	47.307	21.089	-0.177	0.579
2%	34.501	3.250	5.195	47.522	22.985	-0.113	0.531
4%	34.496	3.265	5.196	47.974	23.418	-0.098	0.521
6%	34.499	3.249	5.195	47.487	22.392	-0.108	0.545

III.3.2.1.2 L'analyse de la spectroscopie RAMAN :

Dans le but d'étudier l'impact de l'incorporation de cobalt sur leur microstructure et leurs modes vibrationnels pour les films minces de ZnO, la spectroscopie Raman ont été utilisé. Théoriquement, les réseaux d'oxyde de zinc de type wurtzite, avec le groupe spatial P63mc, présentent les phonons optiques suivants au point Γ de la zone de Brillouin [56]: $\Gamma_{opt}=A_1+E_1+2E_2+2B_1$, où A_1 , E_1 sont des modes polaires. En outre, les modes B_1 sont des modes silencieux. Les modes actifs Raman et infrarouge se divisent en E_1L et A_1T pour une propagation perpendiculaire à l'axe c et en E_1T et A_1L pour une propagation parallèle [30]. Seuls les modes E_2 (E_2 (low) et E_2 (high)) sont non polaires et actifs uniquement dans le domaine Raman. Les modes E_2 (low) sont dus aux vibrations du sous-réseau de zinc du cristal de ZnO, tandis que les modes E_2 (high) sont liés aux vibrations de l'oxygène [31].

La **Figure III. 13 (a)** montre les spectres Raman des couches de ZnO non dopées et dopées au Co. Les pics observés à 105, 317, 729 et 997 cm^{-1} correspondent respectivement à E_2 (low), au second ordre E_2 (high)- E_2 (low), E_2 (high), A_1 (LA+TO) et A_1 (2TO). Pour une meilleure compréhension des modes de vibration des films de ZnO, nous avons utilisé la méthode de déconvolution pour décomposer les spectres Raman en fonctions de forme lorentzienne, comme il est démontré dans la **Figure III. 13 (b)**. Le **Tableau III. 5** illustre que les modes Raman des échantillons de ZnO correspondent bien à ceux rapportés dans des travaux antérieurs [30, 32-36]. De plus, le **Tableau III. 6** révèle que lorsque le niveau de dopage au Co augmente, l'intensité du pic de vibration de tous les échantillons diminue et se déplace vers des nombres d'ondes plus élevés. La réduction de l'intensité des pics Raman est en accord avec l'analyse DRX.

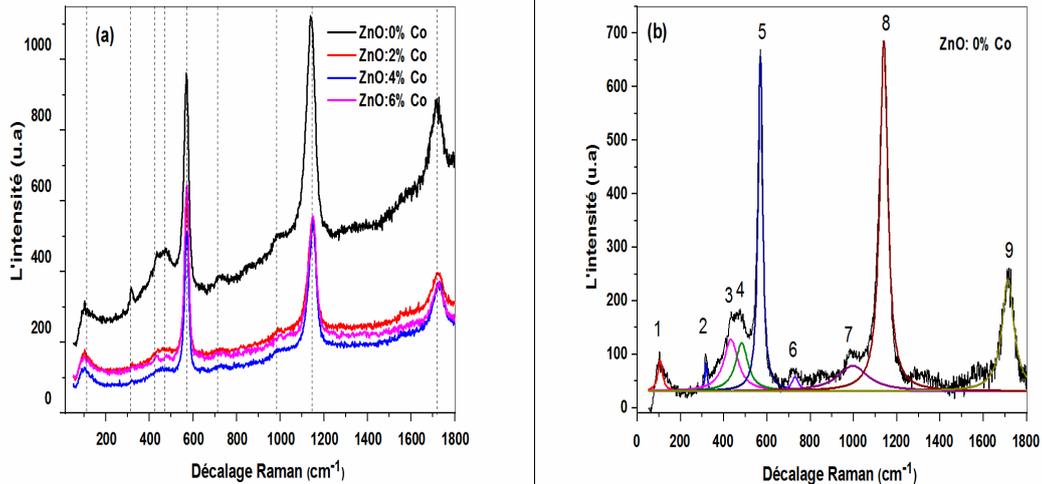


Figure III. 13: (a) Spectres Raman des échantillons de ZnO pur et dopé au Co à divers niveaux, (b) Spectre Raman de l'échantillon pur et sa déconvolution lorentzienne.

Tableau III. 5 : les positions des pics Raman du ZnO non dopé et de ceux rapportés dans la littérature.

No	Les modes	La position des pics (cm ⁻¹)						
		ZnO: 0% Co	Ref [32]	Ref [30]	Ref [34]	Ref [35]	Ref [33]	Ref [36]
01	E2(low)	105	101	99	99	98	-	-
02	E2(high)-E2(low)	317	332	333	331	-	332	321
03	E2(high)	433	437	438	439	437	437	-
04	A1(2LA)	483	-	483	484	-	-	-
05	1A1(LO)	569	574	574	569	574	578	569
06	A1(LA+TO)	729	-	723	725	-	-	-
07	A1(2TO)	997	990	980	984	-	-	-
08	2A1(LO)	1139	1160	1158	1154	1147	1154	1138
09	3A1(LO)	1714	-	-	-	-	1733	1708

Tableau III. 6 : La position des modes Raman des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.

N°	Process	La position des pics (cm ⁻¹)			
		ZnO: 0% Co	ZnO: 2% Co	ZnO: 4% Co	ZnO: 6% Co
01	E ₂ (low)	105	102	101	98
02	E ₂ (high)-E2(low)	317	314	317	-
03	E ₂ (high)	433	432	-	430
04	A ₁ (2LA)	483	-	-	478
05	1A ₁ (LO)	569	571	571	572
06	A ₁ (LA+TO)	729	724	-	-
07	A ₁ (2TO)	997	988	-	-
08	2A ₁ (LO)	1139	1145	1146	1150
09	3A ₁ (LO)	1714	1720	1127	1723

III.3.2.1.3 L'analyse de FTIR:

La spectroscopie FTIR est une méthode utile pour étudier les propriétés de composition, et de vibration des matériaux. Les spectres FTIR de toutes les couches minces de ZnO sont présentés dans la **Figure III. 14**. Tous les échantillons présentent des bandes larges allant de 430 cm^{-1} à 500 cm^{-1} correspondant à la vibration Zn-O dans la structure wurtzite de ZnO. Le même résultat a été rapporté par Elilarassi et al [8]. La bande autour de 2366 cm^{-1} représente un groupe fonctionnel de la vibration de la molécule de CO_2 dans l'air. On observe qu'avec l'augmentation de dopage par Co, de nouvelles bandes de vibrations apparaissent à $\sim 669, 761, \text{ et } 898\text{ cm}^{-1}$. Elles sont associées à la vibration caractéristique de $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ dans la structure cristalline de Co_3O_4 [37] et aux modes de vibration Co-O-Co et O-Co-O [38], respectivement.

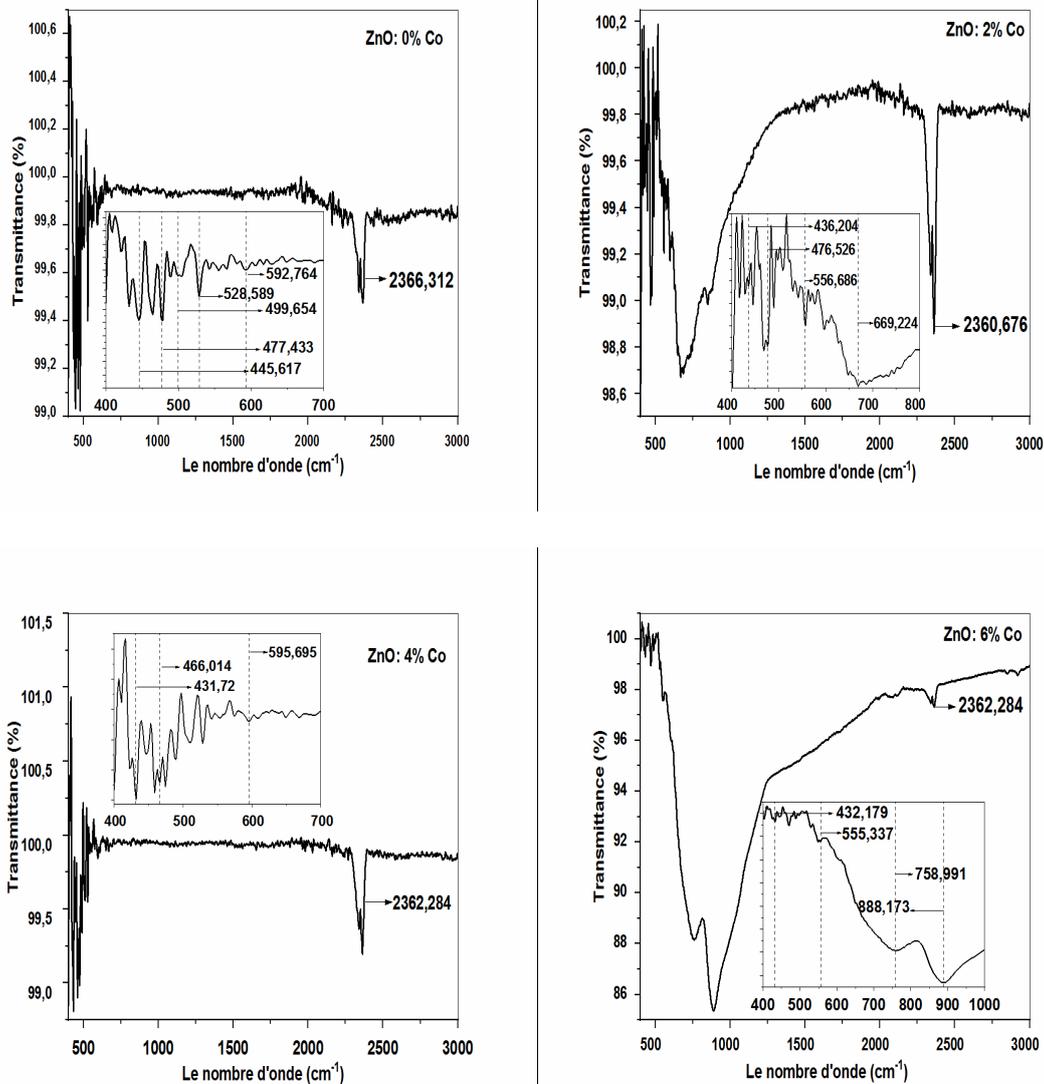


Figure III. 14 : Spectres FT-IR des échantillons de ZnO pur et dopés au Co.

III.3.2.2 Les propriétés morphologiques :

III.3.2.2.1 L'observation du microscope électronique à balayage (MEB):

La **Figure III. 15 (a-d)** représente les images FE-SEM des couches minces préparées. Ces images montrent une microstructure en flocons très dense et peu de pore apparents avec une surface uniforme. Cependant, lorsque le dopage par Co augmente, comme le montre la **Figure III. 15 (c-d)**, la morphologie de la surface change et présente une distribution de structures en forme de pétales dispersées sur toute la surface du film, avec des hexagones alignés perpendiculairement et une morphologie légèrement poreuse.

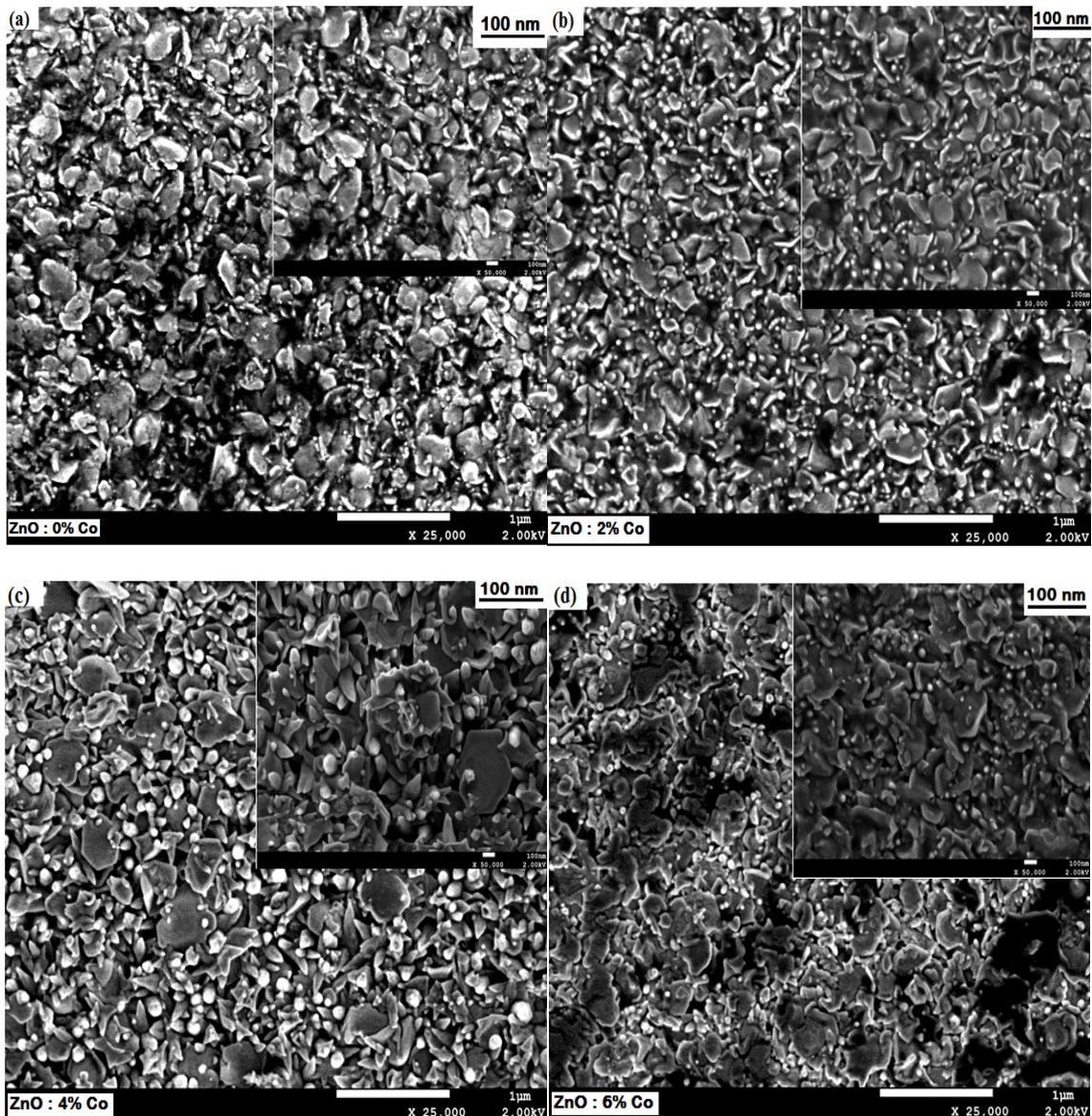


Figure III. 15 : Images FE-SEM des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.

Le spectromètre EDX a été utilisé pour déterminer la composition élémentaire quantitative des matériaux. Les spectres EDS des couches minces de ZnO non dopées et dopées par cobalt sont

présentés dans la **Figure III. 16**. On peut clairement observer la présence des pics correspondant aux éléments suivants ; Zn, O, Si, Ca et Co. Cela signifie que le dopage de la structure ZnO avec des ions cobalt a réussi. L'émergence des éléments Si et Ca a été observée et expliquée par Abiram et al [6]. Ils ont indiqué que ces éléments provenaient du solvant, de la solution précurseur et du substrat. Le **Tableau III. 7** représente le pourcentage atomique (at %) et le pourcentage massique (wt %) des éléments dans les échantillons. Les pourcentages sont égaux à la valeur nominale pour le film préparé avec un dopage au Co de 2 %, alors qu'ils sont inférieurs pour les dopages au Co de 4 et 6 %.

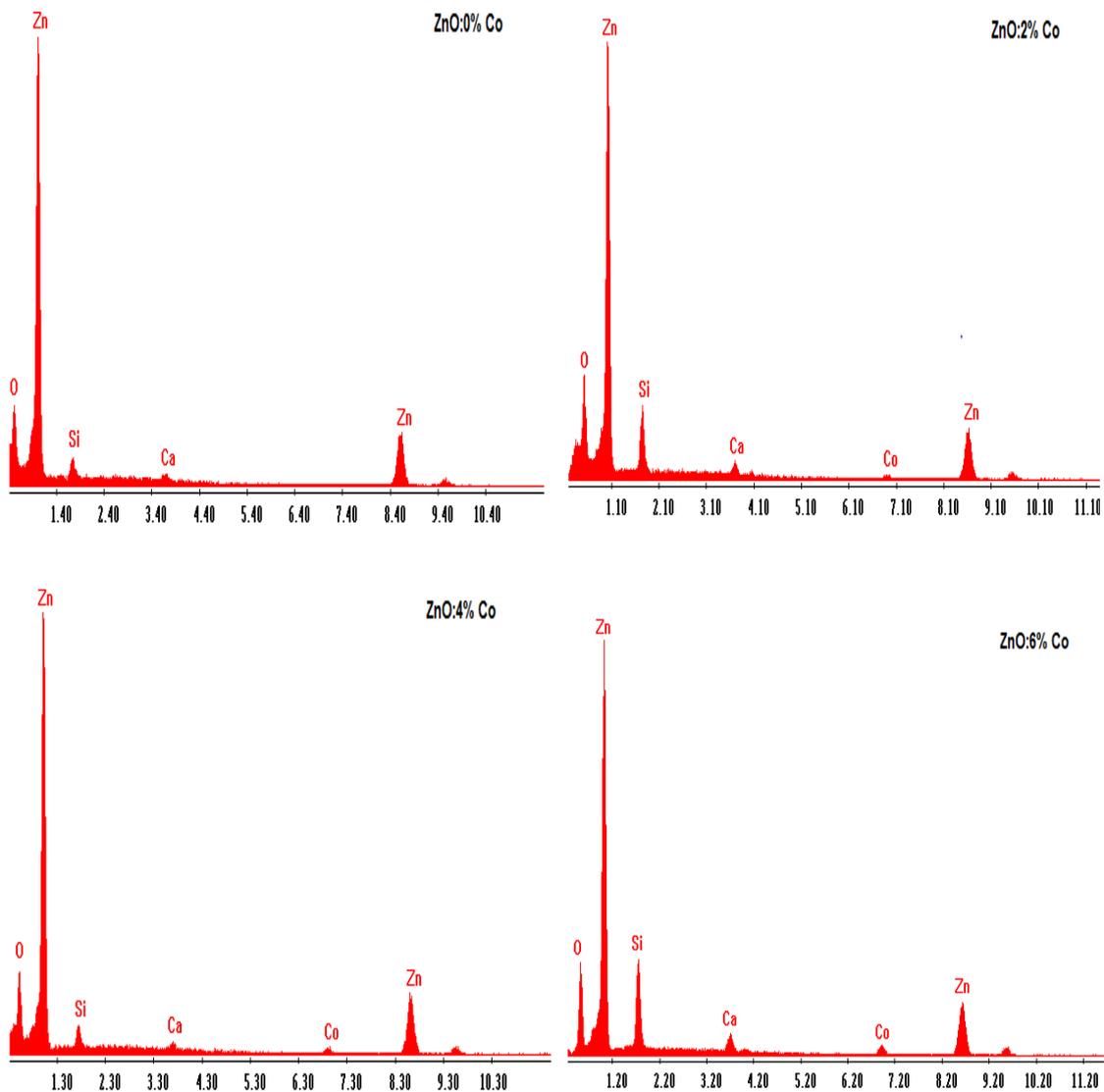


Figure III. 16 : Spectre EDX des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.

Tableau III. 7 : Compositions atomiques et en pourcentage de poids des éléments estimés pour les échantillons de ZnO pur et dopé au Co.

Les éléments	0% Co		2% Co		4% Co		6% Co	
	Wt %	At %						
O (K)	30.43	61.63	31.56	60.07	27.47	58.25	30.55	60.80
Si (K)	5.19	5.99	11.83	12.83	5.08	6.14	7.13	8.09
Ca (K)	1.46	1.18	2.08	1.58	1.43	1.21	1.75	1.39
Co (K)	00.00	00.00	2.11	1.09	2.43	1.40	3.99	2.16
Zn (K)	62.92	31.20	52.43	24.43	63.58	33.00	56.58	27.56
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

III.3.2.2.2 L'observation du microscope à Force Atomique (AFM):

La **Figure III. 17** montre les images AFM en 2D des films déposés, ou le balayage sur une surface de $100 \mu\text{m}^2$. Les images révèlent que tous les échantillons présentent des grains structurés en colonnes uniformément répartis sur la surface du substrat. En outre, des grains d'agglomération apparaissent à la surface du film avec l'augmentation du dopage au Co, rendant la surface plus rugueuse. Ceci est en corrélation avec l'épaisseur du film et la taille des grains. **Tableau. 8** montre les tailles moyennes des grains déterminées. Il existe une relation entre la concentration en ions Co et la taille des grains. Sur la base de la littérature, Velusamy et al [39] ont associé ce comportement aux étapes de nucléation, de croissance et de coalescence du processus de cristallisation pendant le dépôt des couches.

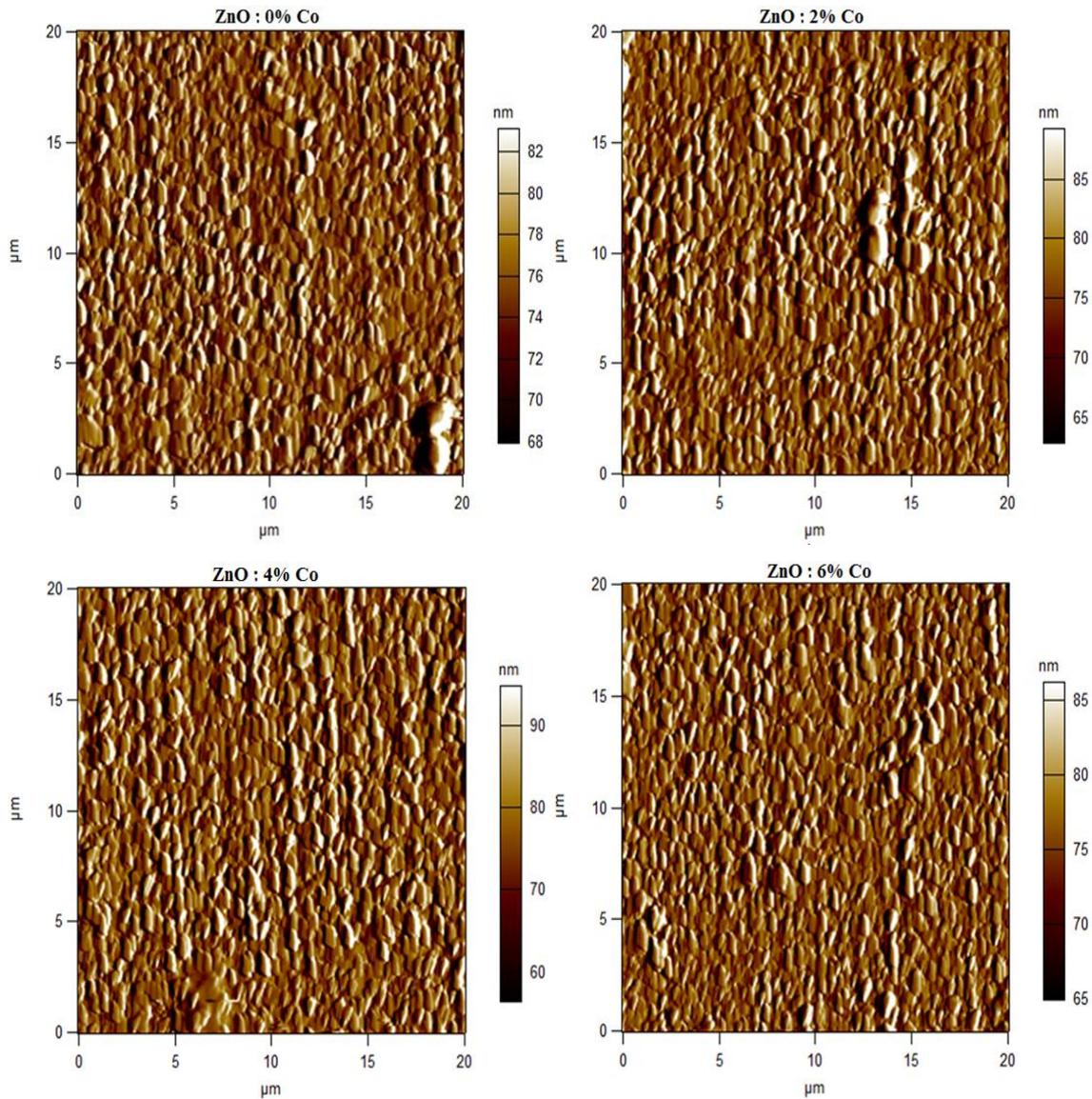


Figure III. 17 : Images AFM 2D des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.

La rugosité de la surface a été estimée à partir de deux paramètres d'amplitude : la rugosité quadratique moyenne (RMS) et la rugosité moyenne (Ra). Le paramètre RMS indique la qualité optique de la surface est généralement utilisé dans les tests optiques. Le paramètre Ra représente la divergence absolue moyenne des irrégularités de rugosité par rapport à la ligne moyenne sur une longueur d'échantillonnage donnée. Ce paramètre explique les variations de hauteur mais ne fournit aucune information sur la forme des irrégularités de la surface [5]. Il convient de noter que les valeurs RMS sont plus significatives que les valeurs Ra [40-44]. Le **Tableau III. 8** présente les paramètres d'amplitude Ra, RMS et G pour tous les films obtenus par AFM. Il est évident dans le tableau que lorsque la concentration en Co augmente de 0 % à 6 %, les valeurs Ra, RMS et G augmentent également. Des résultats similaires ont également été mentionnés dans la littérature [16, 27].

Tableau III. 8 : Les paramètres de rugosité pour les échantillons de ZnO pur et dopé au Co.

ZnO: Co ratio	R _a (nm)	RMS (nm)	G (nm)	d (nm)
0%	9,107	11,675	83,42	184,374
2%	16,935	21,592	94,21	236,726
4%	23,723	30,011	86,46	213,168
6%	13,328	17,056	90,96	227,242

III.3.2.3 Les propriétés optiques:

III.3.2.3.1 L'analyse de la spectroscopie UV-Visible :

Les spectres de transmittance de tous les films minces déposés avec différents niveaux de dopage par cobalt sont illustrés à la **Figure III. 18**. Tous les échantillons présentent une transparence élevée dans le domaine visible, avec une moyenne de 72% à 89%. De plus, lorsque le niveau de dopage au cobalt augmente, la transparence optique diminue. Plusieurs facteurs contribuent à la diminution de la transparence, notamment l'épaisseur du film, l'impact structural, l'augmentation de la diffusion de la lumière due à la rugosité de la surface, la densité des défauts et le manque d'oxygène [16, 17, 20, 45]. On constate que les spectres de transmittance des échantillons dopés présentent trois bandes d'absorption à 567 nm, 612 nm et 659 nm. Ces bandes sont causées par les transitions électroniques $4A_2(F) \rightarrow 2A_1(G)$, $4A_2(F) \rightarrow 4A_1(P)$ et $4A_2(F) \rightarrow 2E(G)$, respectivement. Elles résultent de la présence d'ions cobalt dans le cristal tétraédrique [16, 27, 46].

Le coefficient d'absorption est estimé à l'aide de l'équation de Beer-Lambert :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{III. 20})$$

Où T est la transmittance optique et d l'épaisseur de l'échantillon, estimée à l'aide de l'équation suivante [20]:

$$d = \frac{m}{A \cdot \rho} \quad (\text{III. 21})$$

Où A est la surface effective de l'échantillon, m est la masse de l'échantillon et ρ est la densité de l'oxyde de zinc en vrac (5,6 g/cm³).

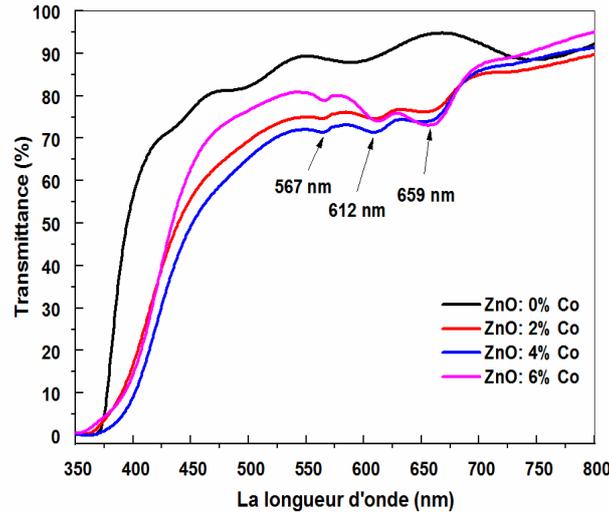


Figure III. 18 : Le spectre de transmittance des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.

L'énergie de la bande interdite (E_g) a été estimée à l'aide de la relation de Tauc, Eq. (III. 22) [21]:

$$\alpha h\nu = A. (h\nu - E_g)^n \quad (\text{III. 22})$$

Ici, $h\nu$ représente l'énergie du photon, α représente le coefficient d'absorption, A est une constante et n détermine le processus de conversion. Comme l'énergie de la bande interdite du film nanostructure de ZnO présente une transition optique directe, n est égal à $1/2$ [22]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A. (h\nu - E_g) \quad (\text{III. 23})$$

Sur la base du graphique de la **Figure III. 19**, nous avons déterminé les valeurs E_g en créant une ligne droite pour les sections linéaires de $(\alpha h\nu)^2$. Le **Tableau III. 9** résume les valeurs E_g . Lorsque la concentration de Co augmente, la valeur E_g change légèrement, allant de 3,308 à 3,296 eV. Cette légère déviation peut être causée par l'échange entre la bande électronique dans le ZnO et les électrons d localisés des ions Co^{2+} [19, 47].

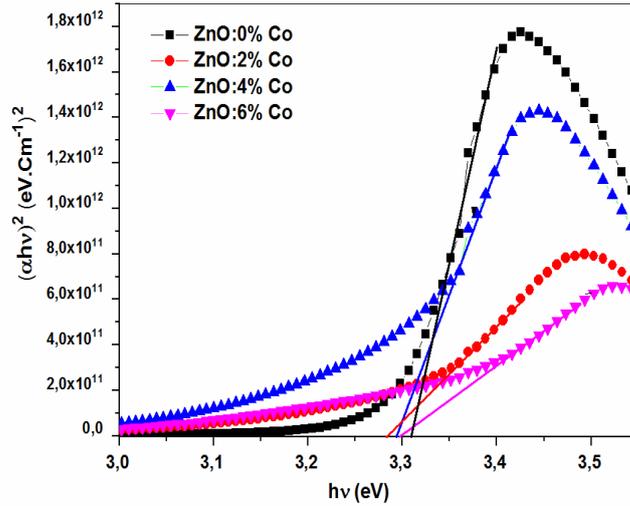


Figure III. 19 : Tracés de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour les échantillons de ZnO pur et dopé au Co.

Les équations suivantes (III. 24) et (III. 25), respectivement, sont utilisées pour calculer le coefficient d'extinction (k) et l'indice de réfraction (n) [6, 21]:

$$k = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (\text{III. 24})$$

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4 \cdot R}{(1-R)^2} - K^2} \quad (\text{III. 25})$$

Où R , α , et λ sont respectivement la réflectance, le coefficient d'absorption et la longueur d'onde des films minces. Les courbes de n et k en fonction de la longueur d'onde de toutes les couches minces sont représentées dans la **Figure III. 20**. Les valeurs de n et k de tous les échantillons à 550 nm sont répertoriées dans le **Tableau III. 9**. Il montre que n et k augmentent légèrement avec l'augmentation de la concentration du dopage Co. Ce comportement peut être lié à l'accumulation d'un plus grand nombre d'atomes de Co dopants dans le ZnO.

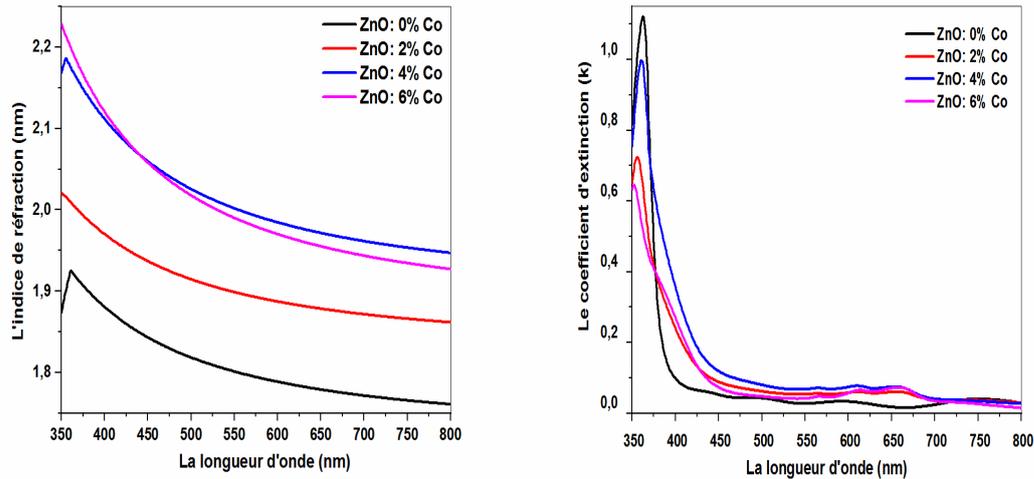


Figure III. 20 : n et k en fonction de λ des échantillons des films minces de ZnO pur et dopé au Co.

Les équations suivantes ont été utilisées pour calculer ε_1 et ε_2 , les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique complexe, respectivement [18, 23]:

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda) \quad (\text{III. 26})$$

$$\varepsilon_1(\lambda) = n^2(\lambda) + K^2(\lambda) \quad (\text{III. 27})$$

$$\varepsilon_2(\lambda) = 2n(\lambda)K(\lambda) \quad (\text{III. 28})$$

Les constantes diélectriques ε_1 et ε_2 des échantillons déposés sont représentées à la **Figure III. 21**. Il a été constaté que dans le domaine UV, la partie réelle, ε_1 , augmentait avec le niveau de dopage Co. Cependant, dans le domaine visible, ε_1 augmente avec le dopage au Co jusqu'à 4 % et diminue ensuite pour une concentration de Co plus élevée. ε_2 augmente brusquement dans le domaine UV pour atteindre un maximum à 375 nm et diminue ensuite brusquement dans la partie visible, où il reste légèrement constant.

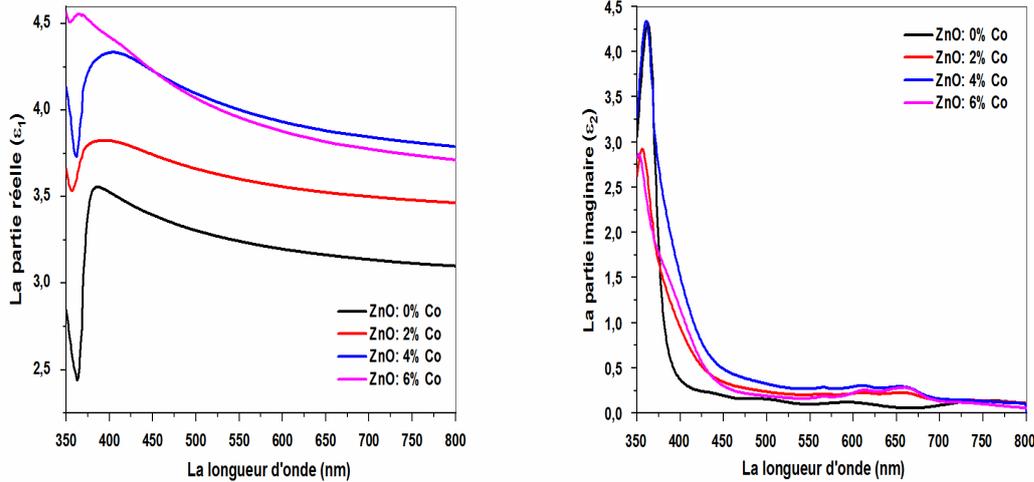


Figure III. 21 : ϵ_1 et ϵ_2 en fonction de λ des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.

Tableau III. 9: d , E_g , n , k , et ρ ont été calculés.

La Concentration de Co wt. %	d (nm)	E_g (eV)	N (550nm)	K (550nm)	ρ ($\Omega.cm$)
0%	184,374	3,308	1,801	0,027	$2,557.10^3$
2%	236,726	3,284	1,899	0,053	$4,870.10^8$
4%	213,168	3,294	2,002	0,067	$1,788.10^5$
6%	227,242	3,296	1,990	0,041	$5,320.10^5$

III.3.2.3.2 L'analyse de la Photoluminescence (PL):

La Figure III. 22 montre les spectres PL des films minces de ZnO non dopé et dopé par Co enregistrés sous une longueur d'onde d'excitation de 350 nm. Nous pouvons observer dans le spectre PL du film mince de ZnO non dopé le pic d'émission de bord de bande proche (NBE) à 389 nm provenant de la recombinaison excitonique et trois bandes à 409, 450 et 467 nm [48, 49]. L'émission violette est due à la transition électronique de la bande de conduction vers le V_{Zn} [13]. L'émission bleue à 450 nm est attribuée à la transition électronique des niveaux Z_{ni} vers V_{Zn} [12, 14]. Cependant, l'émission à environ 467 nm résulte de la transition des électrons des niveaux V_O vers la bande de valence [13].

Il est apparu clairement que le dopant Co entraîne l'extinction des émissions UV et violettes et l'augmentation de l'émission bleue à 467 nm. De plus, l'émission bleue augmente avec l'augmentation en Co pour atteindre un maximum à 4 % de dopage et diminue ensuite jusqu'à son intensité minimale pour l'échantillon dopé à 6 %. La diminution de l'émission totale du ZnO dopé au Co à 6 % est liée à la dégradation de la qualité des cristaux, comme l'illustre dans la section DRX. Cependant, l'extinction de la bande violette pour l'échantillon dopé est liée à la diminution drastique de la densité de V_{zn} . En outre, l'augmentation de l'émission bleue à 467 nm pour l'échantillon

dopé à 2 et 4 % est due à l'augmentation de la densité Vo. On peut conclure qu'après le dopage avec des atomes de Co, certains atomes de Co occupent les sites Zn vacants et d'autres se lient aux atomes d'oxygène pour former des liaisons O-Co-O ou Co-O-Co, ce qui est en accord avec l'analyse DRX et FTIR.

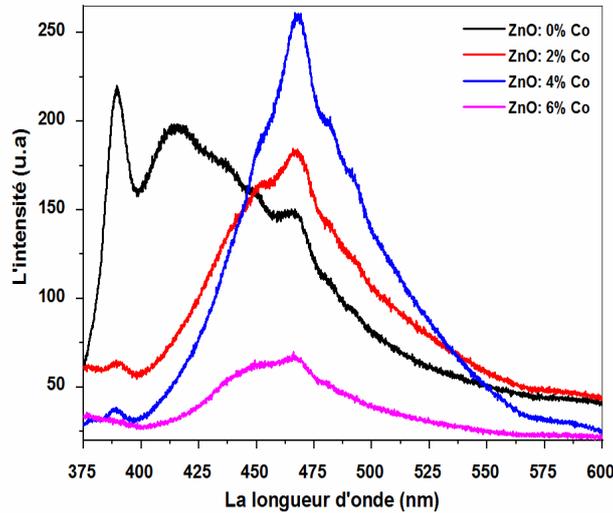


Figure III. 22: le spectre de PL des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.

III.3.2.4 Les propriétés électriques :

La résistivité électrique de toutes les couches a été mesurée à l'aide de la technique de la sonde à courant continu à quatre points (**Tableau III. 9**). Il est évident que la résistivité est plus élevée que celle du ZnO pur. Cette observation est attribuée aux imperfections du réseau, telles que les lacunes, les défauts interstitiels et les impuretés atomiques. Des résultats similaires ont été observés pour les films minces de ZnO non dopé par Malek et al [50]. Il a été remarquée qu'avec l'augmentation du niveau de dopage au Co, la résistivité électrique passe de $2,5 \times 10^3$ à $5,3 \times 10^5$ ($\Omega.cm$) respectivement et atteint une valeur maximale ($4,87 \times 10^8 \Omega.cm$) pour l'échantillon dopé par Co à 2%.

III.3.2.5 Les propriétés magnétiques (VSM):

Les caractéristiques magnétiques de tous les échantillons ont été évaluées à l'aide de magnétomètres à microsens dans des champs allant de -25000 à +25000 Oe. Le graphique illustré à la **Figure III. 23** montres le comportement de l'aimantation (M) du ZnO non dopé et dopé par cobalt lorsqu'il est soumis à un champ magnétique appliqué (H). Comme le montre la **Figure III. 23**, tous les échantillons présentent une boucle d'hystérésis magnétique, ce qui prouve le comportement ferromagnétique. Un élargissement des boucles d'hystérésis se produit lorsque la

concentration en Co augmente. Ce résultat montre que le comportement ferromagnétique domine également dans les films de ZnO dopés par Co. Une observation similaire de la nature ferromagnétique a été rapportée dans la littérature [51-53].

Plusieurs chercheurs ont discuté des origines du comportement ferromagnétique dans le ZnO dopé aux métaux de transition. Les raisons possibles sont l'effet combiné du Co-V_{Zn} sur les défauts structuraux intrinsèques [54] et le remplacement des ions Zn par des ions Co dans le réseau ZnO sans aucune distorsion [54]. D'après les résultats DRX et Raman, il n'y a pas de phases secondaires d'oxyde de cobalt dans les échantillons. En même temps, l'analyse FTIR a montré une trace de vibration Co_3O_4 dans l'échantillon de ZnO dopé au Co à 6 %. Cela peut expliquer son comportement ferromagnétique (forme en S de la boucle d'hystérésis), bien que cette raison ne soit pas encore suffisamment convaincante au vu des résultats de la DRX.

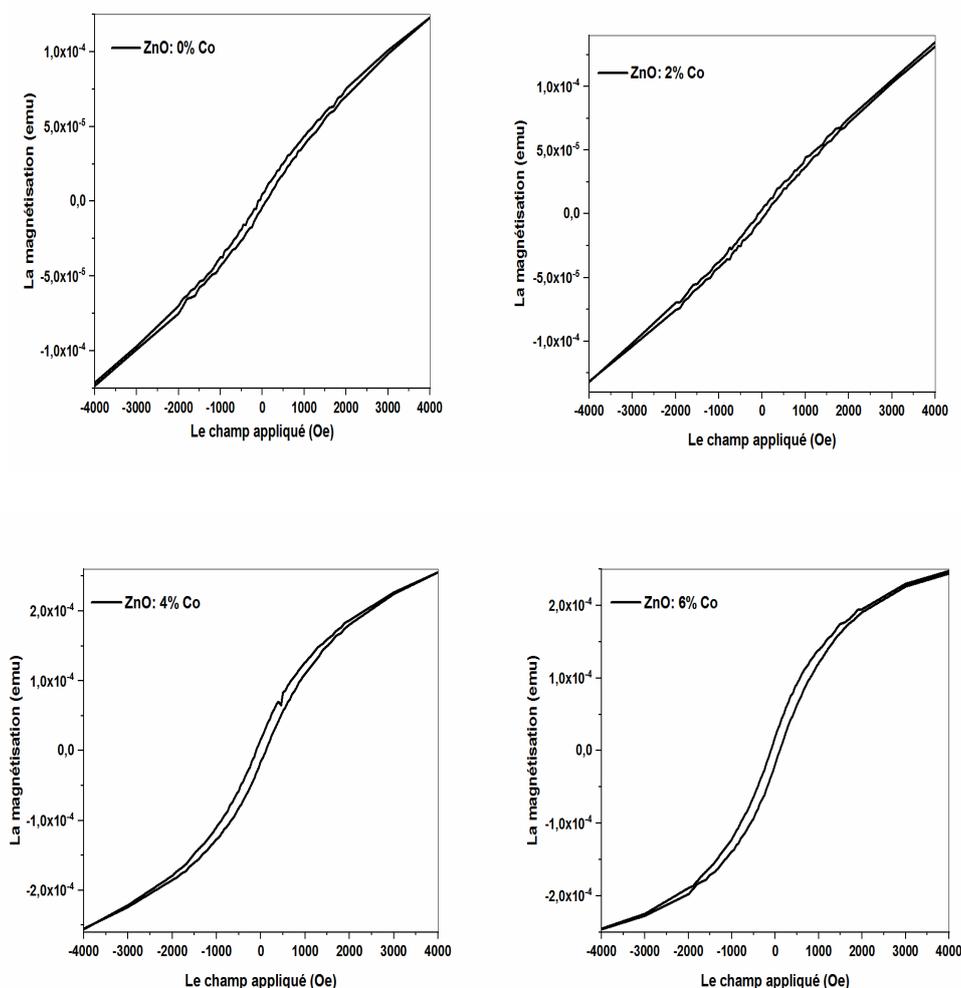


Figure III. 22 : Boucles d'hystérésis dans la zone de faible champ des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.

Le **Tableau III. 10** énumère les constantes magnétiques déterminées à partir de la boucle d'hystérésis, y compris l'aimantation de saturation (M_s), la rétentivité (M_r), et la coercivité (H_c). Les résultats montrent que M_s et H_c augmentent puis diminuent avec l'augmentation de la concentration en Co. Cette augmentation de M_s et H_c en augmentant la teneur en Co de (0 % à 4 %) peut être causée par la nature magnétique et anisotrope du cobalt. Cependant, lorsque la concentration de dopage au Co atteint la concentration 6 %, les (M_s) et les (H_c) sont réduits. La même observation ont été confirmée par Di Trolio et al [17]. Ils ont attribué ce comportement à la concentration plus élevée d'ions cobalt, qui favorise la distribution aléatoire d'ions Co couplés antiferro-magnétiquement dans les atomes voisins les plus proches.

Tableau III. 10 : Les paramètres magnétiques des échantillons de ZnO pur et dopé au Co.

La Concentration de Co wt.%	M_s (emu)	M_r (emu)	H_c (Oe)
0	$589,957.10^{-6}$	$4,396.10^{-6}$	86,266
2	$674,766.10^{-6}$	$3,220.10^{-6}$	83,570
4	$621,353.10^{-6}$	$15,790.10^{-6}$	109,630
6	$390,249.10^{-6}$	$18,914.10^{-6}$	97,15

III.3.3 Système mono et bicouche de l'oxyde de cobalt/ l'oxyde de zinc :

III.3.3.1 L'analyse de diffraction du rayons-X (DRX):

Les diffractogrammes des films minces Z, ZC et CZ sont présentés dans la **Figure III. 24**. Les pics de diffraction correspondant à la couche d'oxyde de zinc (Z), à la bicouche oxyde de zinc/oxyde de cobalt (ZC) et à la bicouche oxyde de cobalt/oxyde de zinc (CZ) révèlent une structure hexagonale de type wurtzite (groupe spatial P63mc), comme indiqué par le code de référence ICSD 98-015-4487. Aucune phase secondaire, telle que le sel gemme cubique CoO ou le spinelle Co_3O_4 , n'a été observée dans les modèles bicouches.

Les résultats des analyses suggèrent que la couche supérieure d'oxyde de cobalt pourrait être amorphe, étant donné l'absence de pics de diffraction distincts pour l'oxyde de cobalt. En fait, tous les pics détectés dans le motif CZ correspondent à la couche de base de ZnO. Des recherches antérieures ont démontré que les films minces d'oxyde de cobalt déposés sur des substrats en verre présentaient une structure amorphe, attribuée à l'épaisseur inférieure des films minces, qui se situait en deçà de la sensibilité de l'instrument de diffraction des rayons X [55-57].

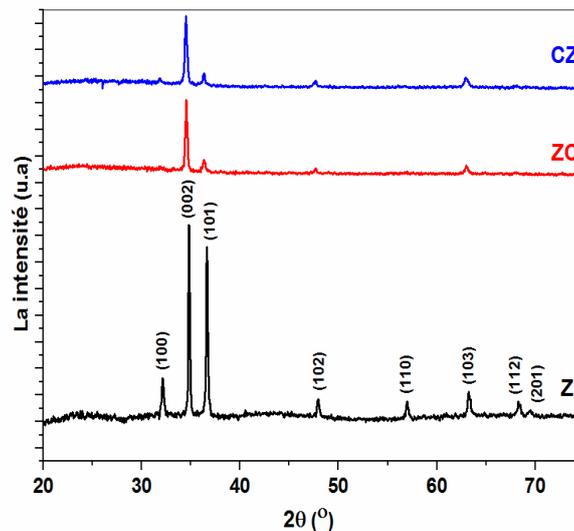


Figure III. 24: diffractogrammes DRX de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).

De plus, une croissance préférentielle le long de l'orientation (002) a été observée dans tous les modèles, indiquant que les échantillons sont orientés le long de l'axe C [58]. En se basant sur les données de diffraction des rayons X, les paramètres cristallographiques a et c sont calculés à l'aide des équations suivantes [4]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin(\theta)} \quad (\text{III. 29})$$

et

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (\text{III. 30})$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), θ est l'angle de diffraction. les résultats démontrent une concordance satisfaisante entre les valeurs de a , c et du volume cellulaire V obtenues et les valeurs standard, à savoir $a=3,251 \text{ \AA}$, $c=5,204 \text{ \AA}$ et $V=47,63 \text{ \AA}^3$ (ICSD 98-015-4487). De plus, la formule de Sherrer est utilisée pour estimer la taille moyenne des cristallites de tous les échantillons à partir de la largeur de la ligne de pic (002) [4]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{III. 31})$$

Où β est la largeur totale à la moitié de la hauteur maximale (the full width at half maximum (FWHM)), et θ est l'angle de Bragg du pic (002). Les tailles moyennes des cristallites des films sont répertoriées dans le **Tableau III. 11**.

La déformation (the strain) μ_c a été estimée à l'aide de la formule [5]. Les résultats sont résumés dans le **Tableau III. 11**.

$$\mu_c = \left(\frac{c_0 - c_s}{c_s} \right) 100\% \quad (\text{III. 32})$$

Où c_0 représente la constante de réseau standard ($c_0 = 5,201 \text{ \AA}$) du ZnO (valeur de référence), et c_s est la valeur mesurée de la constante de réseau des films de ZnO.

Les valeurs de microdéformation (the microstrain) sont calculées à l'aide de l'équation suivante (éq.5) [6] :

$$\zeta = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad (\text{III. 33})$$

Comme on peut le voir, une déformation par compression est obtenue pour tous les échantillons déposés. La valeur la plus élevée est observée pour l'échantillon ZC.

Tableau III. 11 : Les valeurs des paramètres structuraux des échantillons la monocouche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).

L'échantillon	La position ($2\theta^\circ$) de pic (002)	Les valeurs des paramètres structuraux			D (nm)	μ_c (%)	$\zeta (10^{-2})$
		a (Å)	c(Å)	V(Å ³)			
Z	34.793	3.214	5.153	46.091	63.099	-0.927	0.192
ZC	34.538	3.230	5.190	46.903	44.152	-0.219	0.276
CZ	34.742	3.243	5.160	46.997	73.615	-0.786	0.165

III.3.3.2 L'analyse de La spectroscopie FTIR:

Afin d'explorer les modes d'absorption des films, nous avons recouru à l'analyse par spectroscopie FTIR à température ambiante. Les spectres correspondants sont illustrés dans la **Figure III. 25 (a)**, couvrant la plage de 400 à 2500 cm^{-1} . Les spectres FTIR des échantillons présentent des similitudes marquées dans la plage de 800 à 2500 cm^{-1} , avec une absorbance à large bande à 2360 cm^{-1} , attribuable au groupe fonctionnel du dioxyde de carbone (CO_2) généré par l'influence de l'air et de l'humidité atmosphérique [59, 60]. Dans tous les échantillons, des modes de vibration de la structure de wurtzite ZnO sont observés dans la plage de 400 cm^{-1} à 500 cm^{-1} [8]. De plus, les spectres des films oxyde de cobalt/oxyde de zinc et oxyde de zinc/oxyde de cobalt révèlent cinq bandes d'absorption distinctes autour de 538 cm^{-1} , 567 cm^{-1} , 611 cm^{-1} , 627 cm^{-1} et 689 cm^{-1} , comme présenté dans la **Figure III. 25 (b)**. Selon des études antérieures [59-61], ces bandes sont attribuées aux sites octaédriques de l'ion Co^{3+} et tétraédriques de l'ion Co^{2+} dans le réseau d'oxyde de cobalt.

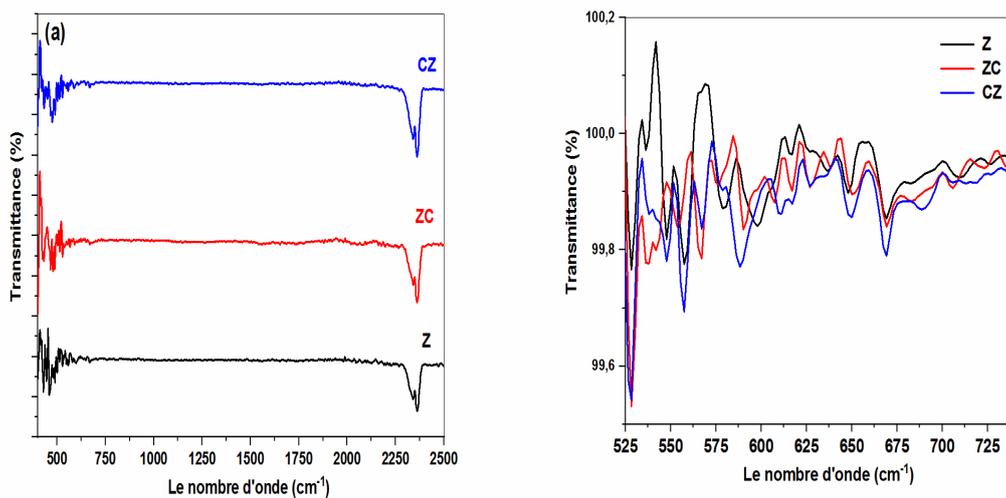


Figure III. 25: les spectres FT-IR de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).

III.3.3.3 Les propriétés morphologiques :

III.3.3.3.1 L'observation du microscope électronique à balayage (MEB):

Pour une compréhension approfondie de la microstructure des couches minces élaborées, il est essentiel d'explorer leur morphologie de surface. Afin d'analyser ces caractéristiques microscopiques, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB). Comme illustré dans **Figure III. 26**, les images MEB de Z, ZC et CZ révèlent des flocons dans une microstructure cohérente avec une surface uniforme. Les images des couches minces ZC dévoilent également une morphologie poreuse avec des groupes de clusters dispersés de manière aléatoire. Selon la

recherche, une morphologie poreuse peut interagir avec la lumière incidente, provoquant une forte diffusion et réflexion, entraînant une faible transmission et une couleur grise [6, 45].

Par ailleurs, les compositions des films minces ont été évaluées par une analyse au spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Les spectres EDX des films minces Z, ZC et CZ sont présentés dans la **Figure III. 26**; ces spectres révèlent la présence de pics associés aux éléments Zn, O, Si et Ca, confirmant également la présence de Co dans les échantillons bicouches, indiquant ainsi le succès du dépôt des films minces d'oxyde de cobalt. Bien que l'apparition des pics de Si et Ca ait été observée et expliquée, elle pourrait être attribuée au substrat, à la solution précurseur, à la pression ambiante du gaz, etc.

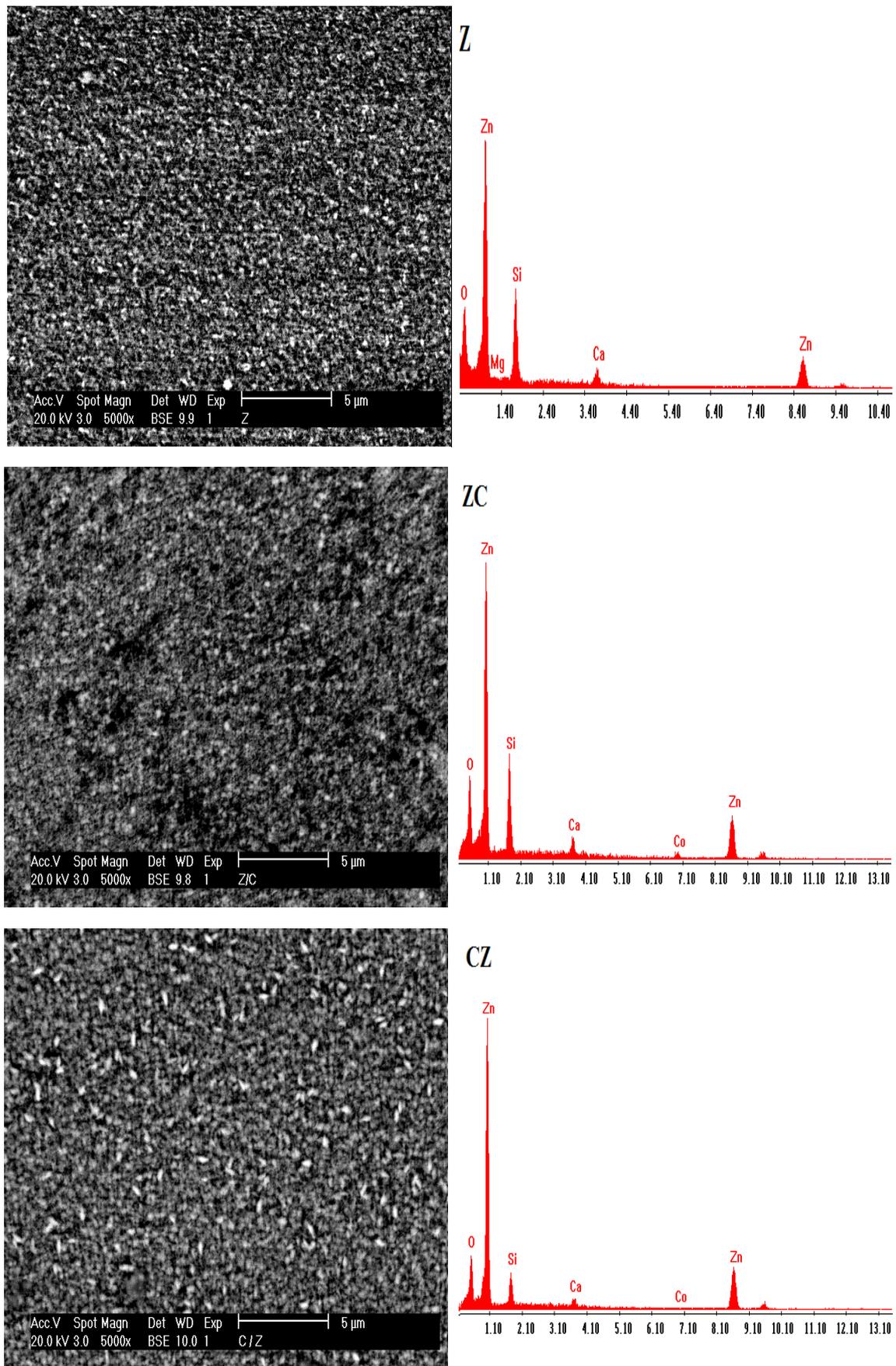


Figure III. 26: Images SEM et les Spectre EDX de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).

Tableau III. 12 : Compositions atomiques et en pourcentage de poids des éléments estimés pour les films minces.

Les éléments	Z		ZC		CZ	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
O (K)	35.51	59.81	35.04	59.43	26.13	54.83
Si (K)	19.24	18.47	22.81	22.03	9.39	11.22
Ca (K)	3.28	2.20	3.89	2.64	2.48	2.08
Co (K)	00.00	00.00	0.67	0.31	0.53	0.30
Zn (K)	41.97	19.52	37.58	15.60	61.47	31.57
Total	100	100	100	100	100	100

III.3.3.4.1 L'observation du microscope à Force Atomique (AFM):

La rugosité de la surface représente une propriété cruciale, influençant sur la qualité et les phénomènes de diffusion de la lumière à la surface des couches. Ces aspects ont un impact significatif sur les performances des dispositifs optoélectroniques [16, 62]. La **Figure III. 27** représente des images micrographiques en 2D des films minces Z, ZC et CZ, obtenues avec une zone de numérisation fixé d'une surface de $10 \times 10 \mu\text{m}$. Les images micrographiques 2D de la Figure mettent en évidence que les échantillons bicouches exhibent des grains allongés distribués uniformément à la surface du substrat, avec des agrégats de grains accroissant la rugosité de la surface du film mince. En comparaison avec Z simple, on observe clairement que ces échantillons simples présentent moins de grains allongés, ce qui contribue à une diminution de la rugosité.

La rugosité de la surface est corrélée à la taille des grains (G) et aux amas de grains agglomérés, résultant du processus de croissance par nucléation et coalescence lors du dépôt du film mince [39]. De plus, la rugosité du film est évaluée à partir de la moyenne de rugosité (Ra) et des paramètres de rugosité quadratique moyenne (RMS). Les tailles de grains (G), ainsi que les valeurs de Ra et RMS de tous les échantillons, sont répertoriées dans le **Tableau III. 13**. Il est notable que les bicouches simples présentent les valeurs les plus élevées pour Ra, RMS et G.

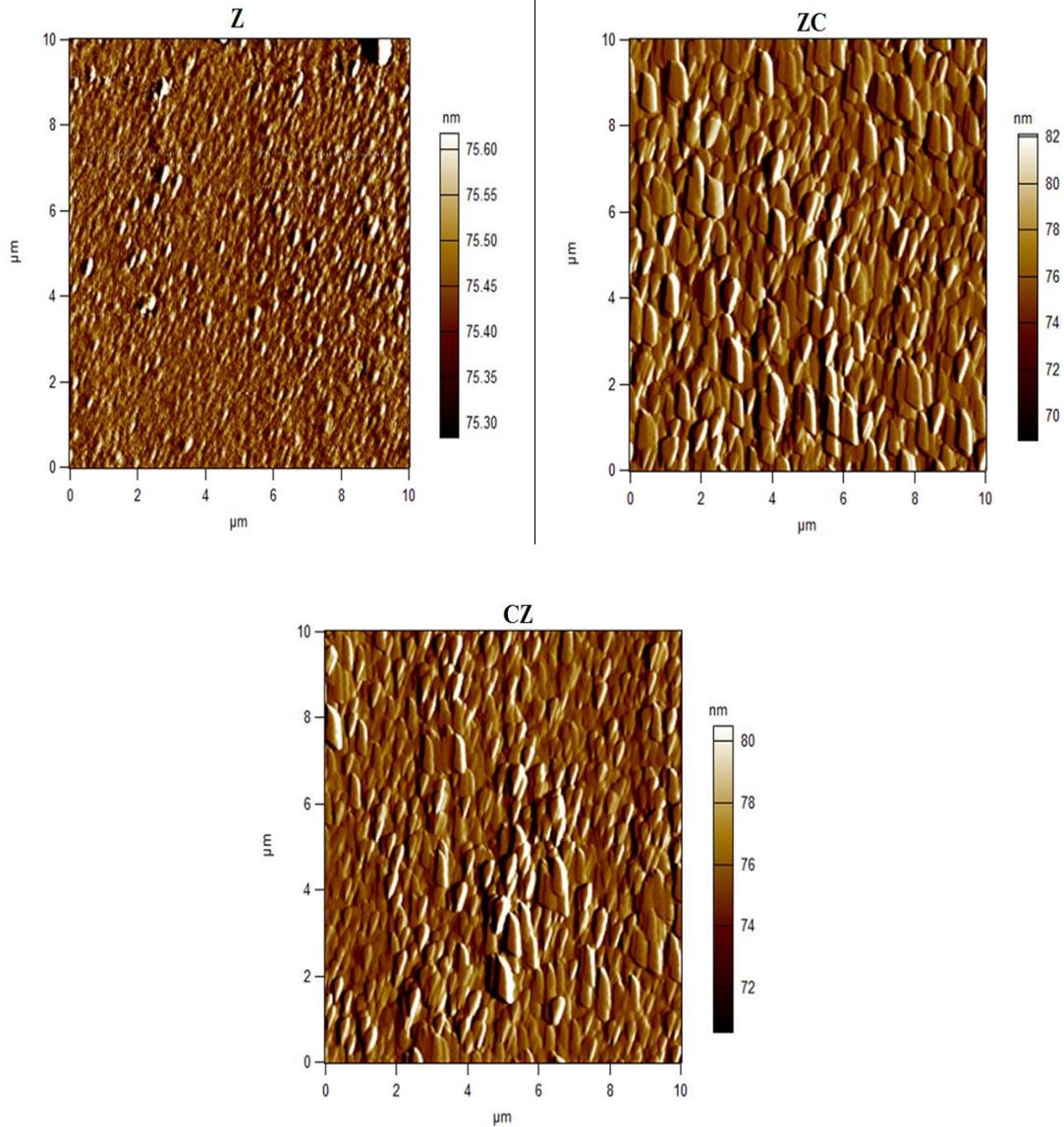


Figure III. 27 : les images 2D-AFM de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).

Tableau III. 13 : Les paramètres de rugosité pour la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).

L'échantillon	R _a (nm)	RMS (nm)	G(nm)
Z	11,419	14,682	50,764
ZC	12,9473	17,111	69,477
CZ	18.021	21.587	80,028

III.3.3.4 Les propriétés optiques :

III.3.3.4.1 L'analyse de la Photoluminescence (PL):

Pour examiner les états énergétiques des impuretés et les défauts présents dans les films minces, nous avons employé l'analyse de photoluminescence. Les spectres de photoluminescence (PL) ainsi que les spectres PL déconvolués par des fonctions gaussiennes pour tous les films minces sont

présentés dans la **Figure III. 28**, avec une longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{ex} = 325 \text{ nm}$) à température ambiante. Conformément au tableau, les pics d'émission déconvolués des spectres PL couvrent la gamme ultraviolette, violette, bleue, verte-bleue, verte et verte-jaune. Selon des études antérieures, les pics d'émission dans la région ultraviolette résultent de la recombinaison d'excitations libres, provoquant une émission près des bords de bande (NBE). Pour ce qui est de la région visible, les pics d'émission sont attribués à des impuretés et des défauts présents dans les films minces, tels que des lacunes en oxygène, du zinc interstitiel et du cobalt interstitiel [63-65]. Comparativement à l'oxyde de zinc simple, les échantillons bicouches présentent des positions de pic légèrement différentes. Il est notable que les pics d'émission UV et vert-bleu disparaissent lorsque le ZC est utilisé, de même que le pic d'émission verte avec le ZC. De plus, des pics vert-jaune font leur apparition dans l'échantillon CZ, comme illustré dans le **Tableau III. 14**.

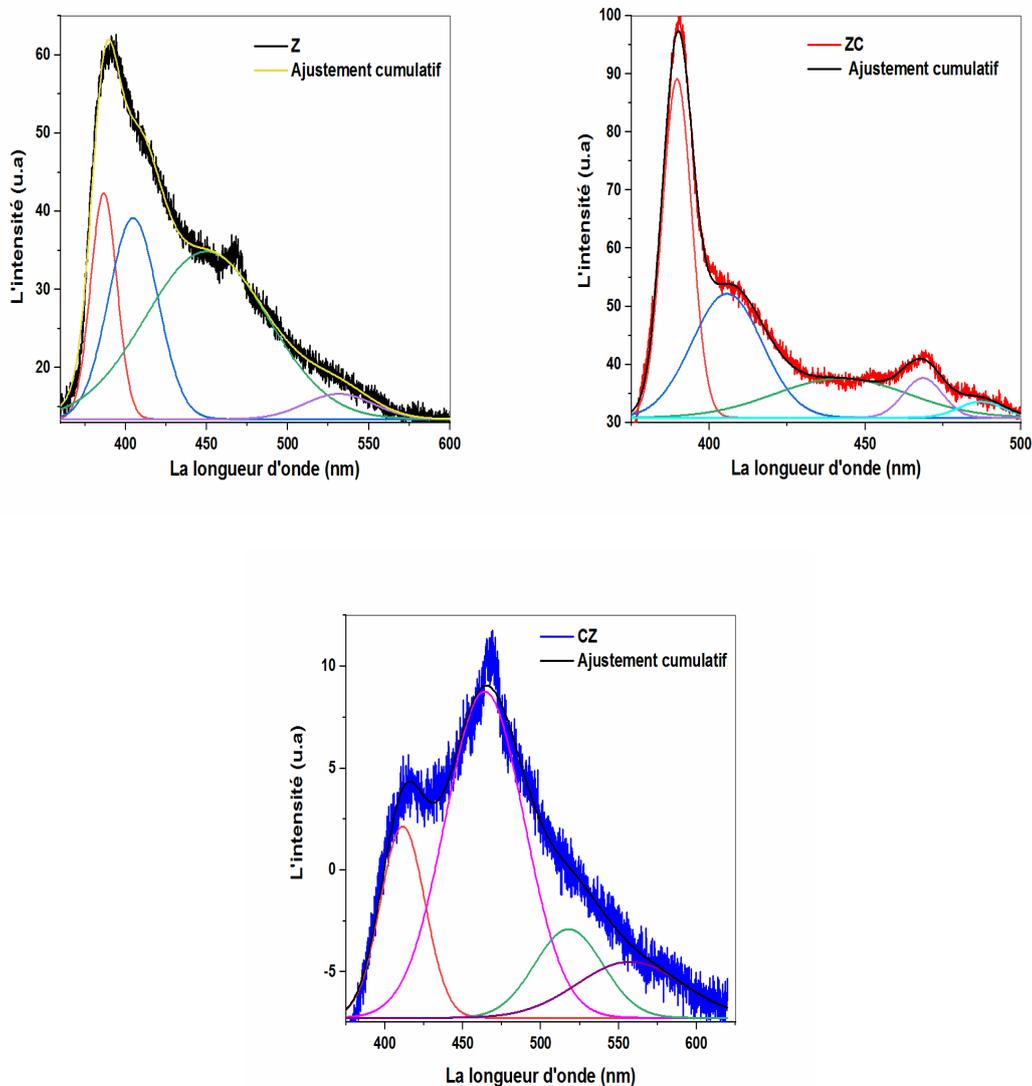


Figure III. 28: le spectre de photoluminescence de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ) et sa déconvolution gaussien.

Tableau III. 14: les Bandes d'émission PL observées dans tous les échantillons.

L'émission de PL	Z	ZC	CZ
Ultra-violet	387	388	-
Violet	405	406	411
Bleu	450	442	-
Bleu	-	469	464
Vert-bleu	-	487	-
Vert	532	-	518
Vert-jaune	-	-	557

III.3.3.4.2 L'analyse de la spectroscopie UV-Visible :

L'analyse optique des couches Z, des bicouches ZC et des bicouches CZ ont été effectuée au moyen de spectroscopie UV-Vis à température ambiante. La **Figure III. 29** illustre les spectres de transmission optique T (%) de tous les films minces, couvrant la plage de longueurs d'onde de 300 à 800 nm. Les spectres révèlent que tous les échantillons présentent une transmission élevée dans la région visible, avec des transparences moyennes respectives de 81 %, 67 % et 77 % pour Z, ZC et CZ respectivement.

Conformément aux recherches antérieures, les réductions de transparence optique peuvent être imputées aux variations d'épaisseur du film, aux effets structuraux, ainsi qu'à l'augmentation de la diffusion de la lumière due à l'accroissement de la rugosité de la morphologie de la surface, et à la densité des défauts. De manière additionnelle, l'analyse des spectres de transmission de l'échantillon CZ révèle une transmission élevée près du bord de la bande de 300 à 400 nm. Ce comportement a également été observé par F. N. C. Anyaegbunam et C. Augustinen [66] en 2018 lors de leur étude des films minces de Co_3O_4 déposés par la technique de dépôt par bain chimique.

Le coefficient d'absorption est estimé à l'aide de l'équation de Beer-Lambert :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{III. 34})$$

Où T est la transmittance optique et d l'épaisseur de l'échantillon, estimée à l'aide de l'équation suivante [20]:

$$d = \frac{m}{A \cdot \rho} \quad (\text{III. 35})$$

Où A est la surface effective de l'échantillon, m est la masse de l'échantillon et ρ est la densité de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de cobalt, respectivement établies à (5,6 g/cm^3 et 6,44 g/cm^3).

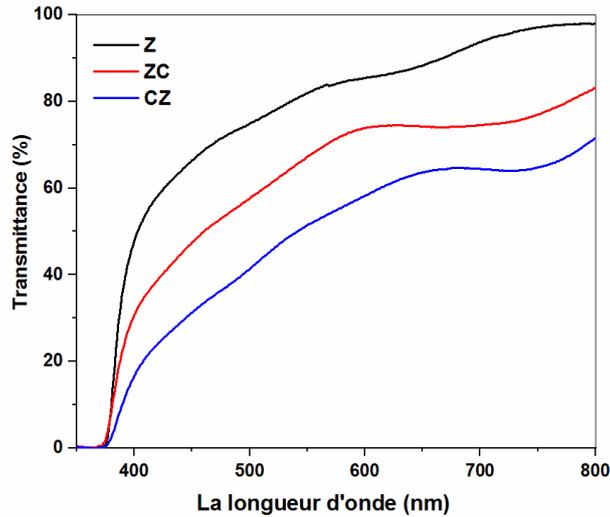


Figure III. 29 : Le spectre de transmittance de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).

L'énergie de la bande interdite (E_g) a été estimée à l'aide de la relation de Tauc, équation (III.

36) [21]:

$$\alpha h\nu = A. (h\nu - E_g)^n \quad (\text{III. 36})$$

Où α représente le coefficient d'absorption, $h\nu$ est l'énergie des photons, A est une constante, E_g est la bande interdite optique, et n décrit le processus de conversion avec une valeur égale à $1/2$ pour les transitions optiques directes. Les valeurs des bandes interdites sont déterminées en traçant une ligne droite vers les régions linéaires de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$ sur l'axe des x , comme illustré dans la **Figure III. 30**. En étendant les courbes pour Z et ZC, la plage d'intersections de l'axe des x se situe approximativement entre 3 eV et 3,35 eV. En revanche, les extrapolations de la courbe pour CZ comportent deux régions de ligne droite autour de 2 eV à 2,4 eV et de 1,5 eV à 1,7 eV, suggérant ainsi que le film CZ possède deux bandes interdites directes autorisées. Conformément à D. Barreca et C. Massignan (2001) [67], la double bande interdite dans les films minces d'oxyde de cobalt est provoquée par deux transitions inter-bandes dans les oxydes de type spinelle $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$ et $O^{2-} \rightarrow Co^{2+}$, respectivement.

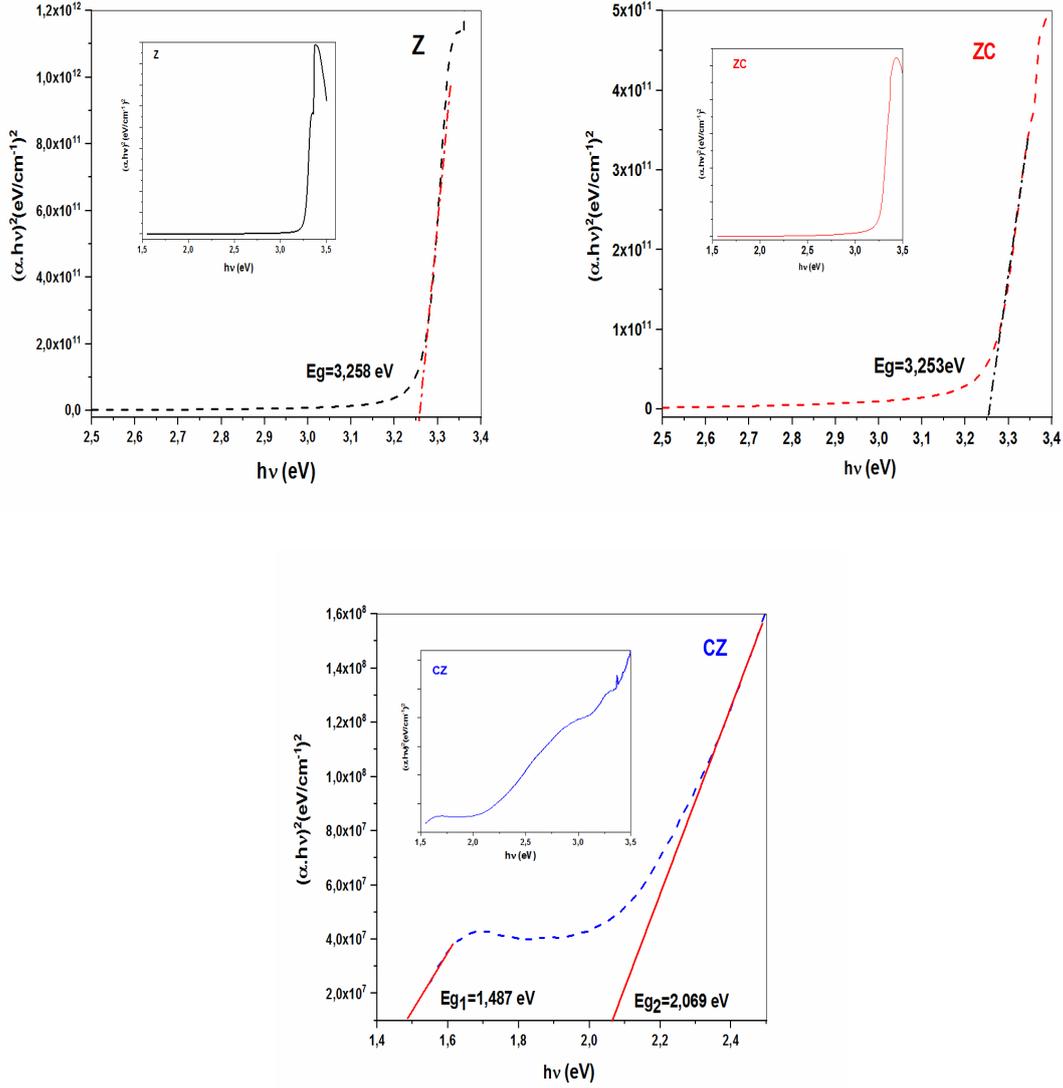


Figure III. 30 : Tracés de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).

Les équations suivantes, sont utilisées pour calculer le coefficient d'extinction (k), l'indice de réfraction (n), les parties réelle (ε_1) et imaginaire (ε_2) de la constante diélectrique complexe ε [6, 18, 21, 23]:

$$k = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (\text{III. 37})$$

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4 \cdot R}{(1-R)^2} - K^2} \quad (\text{III. 38})$$

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda) \quad (\text{III. 39})$$

$$\varepsilon_1(\lambda) = n^2(\lambda) + K^2(\lambda) \quad (\text{III. 40})$$

$$\varepsilon_2(\lambda) = 2n(\lambda)K(\lambda) \quad (\text{III. 41})$$

Où R , α , et λ sont respectivement la réflectance, le coefficient d'absorption et la longueur d'onde des films minces. La **Figure III. 31** est représentées la valeur de les constantes n , k , ϵ_1 et ϵ_2 de tous les échantillons à 550 nm. Les échantillons en bicouches présentent la valeur maximale de l'indice de réfraction ainsi que la partie réelle ϵ_1 , en opposition au coefficient d'extinction et à la partie imaginaire ϵ_2 .

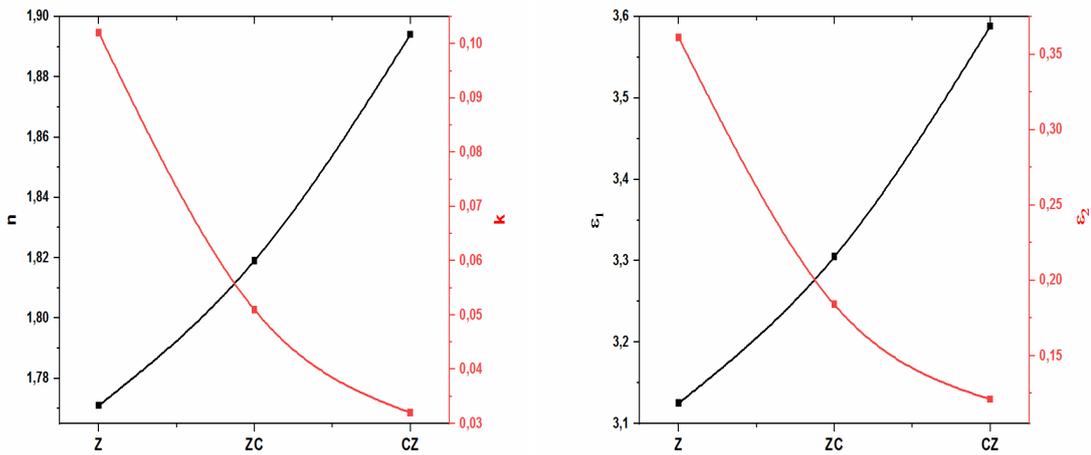


Figure III. 31: Les constantes n , k , ϵ_1 et ϵ_2 de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).

II.3.7.2 Les propriétés électriques :

Pour de déterminer les propriétés électriques de nos échantillons, nous avons réalisé des mesures à effet de Hall en utilisant un système de mesure (VER 3.51.5) et la méthode Van der Pauw à température ambiante. Ces techniques nous ont permis de quantifier la résistivité et le coefficient de Hall pour chaque échantillon. À l'aide de ces données, nous avons pu estimer d'autres paramètres électriques tels que la conductivité (σ), la concentration de porteurs (n), et la mobilité de Hall (μ_H), en appliquant les équations suivantes aux valeurs de résistivité (ρ) et de coefficient de Hall (R_H) [68]:

$$n = \frac{1}{R_H \cdot q} \quad (\text{III. 42})$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{III. 43})$$

$$\mu_H = \frac{1}{\rho \cdot q \cdot n} \quad (\text{III. 44})$$

Tableau III. 15 présente les valeurs résultantes de la concentration de porteurs (n), de la résistivité (ρ), de la mobilité de Hall (μ_H), de la conductivité (σ), et du coefficient de Hall moyen (R_H) des films minces Z, ZC, et CZ. J. Allison et al⁶⁸ ont prouvé que le type de porteur peut être

déterminé par le signe du coefficient de Hall, un coefficient de Hall positif indiquant un semi-conducteur de type p, tandis qu'un coefficient négatif indique un semi-conducteur de type n. Sur cette base (voir le tableau 5), les échantillons Z et ZC appartiennent à des semi-conducteurs de type n, et l'échantillon CZ appartient à des semi-conducteurs de type p. D'un autre côté, la valeur de la résistivité électrique obtenue pour ZC est supérieure aux valeurs de Z et CZ. Selon des études antérieures, la résistivité électrique est liée aux imperfections du réseau, telles que les lacunes, les défauts interstitiels, les atomes d'impuretés dans le cristal du réseau [55, 69], et les paramètres de dépôt [70-72]. Des résultats similaires ont été observés pour les films minces de ZnO par M. F. Malek et al [50]. De plus, les valeurs obtenues de conductivité électrique et de résistivité pour les films minces CZ concordent bien avec les valeurs rapportées pour les films minces d'oxyde de cobalt déposés sur un substrat en verre [55, 59, 71].

Tableau III. 15 : les valeurs obtenues de concentration de porteurs (n), de résistivité (ρ), de mobilité de Hall (μ_H), de conductivité (σ) et de coefficient de Hall moyen (R_H) des couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).

	n (Cm^{-3})	ρ ($\Omega. \text{cm}$)	μ_H (cm/V.S)	σ ($1/\Omega. \text{cm}$)	R_H (cm^{-3}/C)
Z	$-2,06.10^{12}$	$5,790.10^5$	5,23	$1,727.10^{-6}$	$-3.028.10^6$
ZC	$-2,971.10^{11}$	$5,399.10^7$	$3,935.10^{-1}$	$1,873.10^{-8}$	$-2.101.10^7$
CZ	$6,332.10^{11}$	$1,582.10^5$	$6,233.10^1$	$6,322.10^{-6}$	$9,885.10^6$

III.4 L'application d'activité photocatalytique :

La photocatalyse consiste à une accélération d'une réaction chimique grâce à l'absorption de photons par un catalyseur. Les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [73]:

1. Transfert des molécules de la phase liquide vers la surface à travers la couche.
2. Adsorption en surface de photocatalyseur
3. Réaction de la molécule adsorbée
 - 3.1. Absorption des photons par le catalyseur.
 - 3.2. Création d'électrons et de trous photo-induits.
 - 3.3. Réactions de transfert d'électrons (formation de radicaux, réactions de surface.....).
4. Désorption des produits de réaction
5. Élimination de la production finale en phase fluide.

Généralement la réaction photo-catalise peut être décrite comme une réaction d'oxydo-réduction catalysée par le matériau catalyseur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs [74].

III.4.1 Détails expérimentaux :

Dans cette partie expérimentale, des essais photo-catalytiques ont été effectués sur les couches minces de la série d'oxyde de zinc dopé au cobalt, ainsi que sur la série de systèmes monocouche et bicouche d'oxyde de cobalt/oxyde de zinc que nous avons précédemment élaborés. Le colorant choisi pour cette étude est le bleu de méthylène, une substance cationique basique largement employée comme indicateur coloré redox, colorant histologique ou antiseptique. De plus, il est souvent utilisé comme molécule modèle de polluant en raison de sa réactivité relativement similaire aux polluants aromatiques en raison de sa structure moléculaire.

Pour cela nous avons suivi, par spectrophotométrie d'UV-Visible, la dégradation d'une solution de concentration 5 mg. L⁻¹ de Bleu de Méthylène (BM) sous l'irradiation solaire. L'ensemble est mis sous agitation douce afin d'homogénéiser la solution et maintenir les conditions constantes d'adsorption/désorption durant l'irradiation visible.

Avant l'irradiation, le système est maintenu dans le l'obscurité pendant 30 min afin d'obtenir un équilibre d'adsorption du BM à la surface du photo-catalyseur. Aucune variation significative du BM n'a été observée durant cette étape de stabilisation, quelle que soit la nature des échantillons analysés. Après cette étape l'ensemble est irradié. Les mesures cinétiques ont été réalisées à

température ambiante. Le chronomètre est déclenché au début d'irradiation. La conversion du bleu de méthylène est mesurée au cours du temps par spectroscopie UV-visible.

III.4.2 Résultats photocatalytiques

III.4.2.1 L'impact du dopage au cobalt sur les couches minces de ZnO:

La **Figure III. 32** montre les spectres d'absorption de la photo-dégradation du bleu de méthylène (MB) des couches minces élaborées sous irradiation solaire. Nous avons constaté que les propriétés photo-catalytiques des couches minces contenant des dopants étaient supérieures à celles des échantillons de ZnO pur. Une étude rapportée par Lu et al [75] explique que les films minces de ZnO dopés au cobalt présentent une préférence photo-catalytique plus élevée en raison des bandes d'absorption des transitions électroniques trouvées dans la bande interdite de l'oxyde de zinc. Le déplacement des niveaux donneur et accepteur dans la structure hôte de ZnO a été attribué aux ions de cobalt. En outre, l'amélioration de l'activité catalytique peut être attribuée à la taille plus petite des grains des films dopés au cobalt par rapport aux films de ZnO purs ; par conséquent, la surface d'adsorption est plus grande [76], ce qui peut également être corrélé à l'augmentation de la surface spécifique, qui crée davantage de sites d'adsorption actifs et de centres de réaction photo-catalytique. En général, les sites actifs sont concentrés dans les échantillons ayant une surface spécifique plus élevée, ce qui se traduit par une capacité d'adsorption accrue [77].

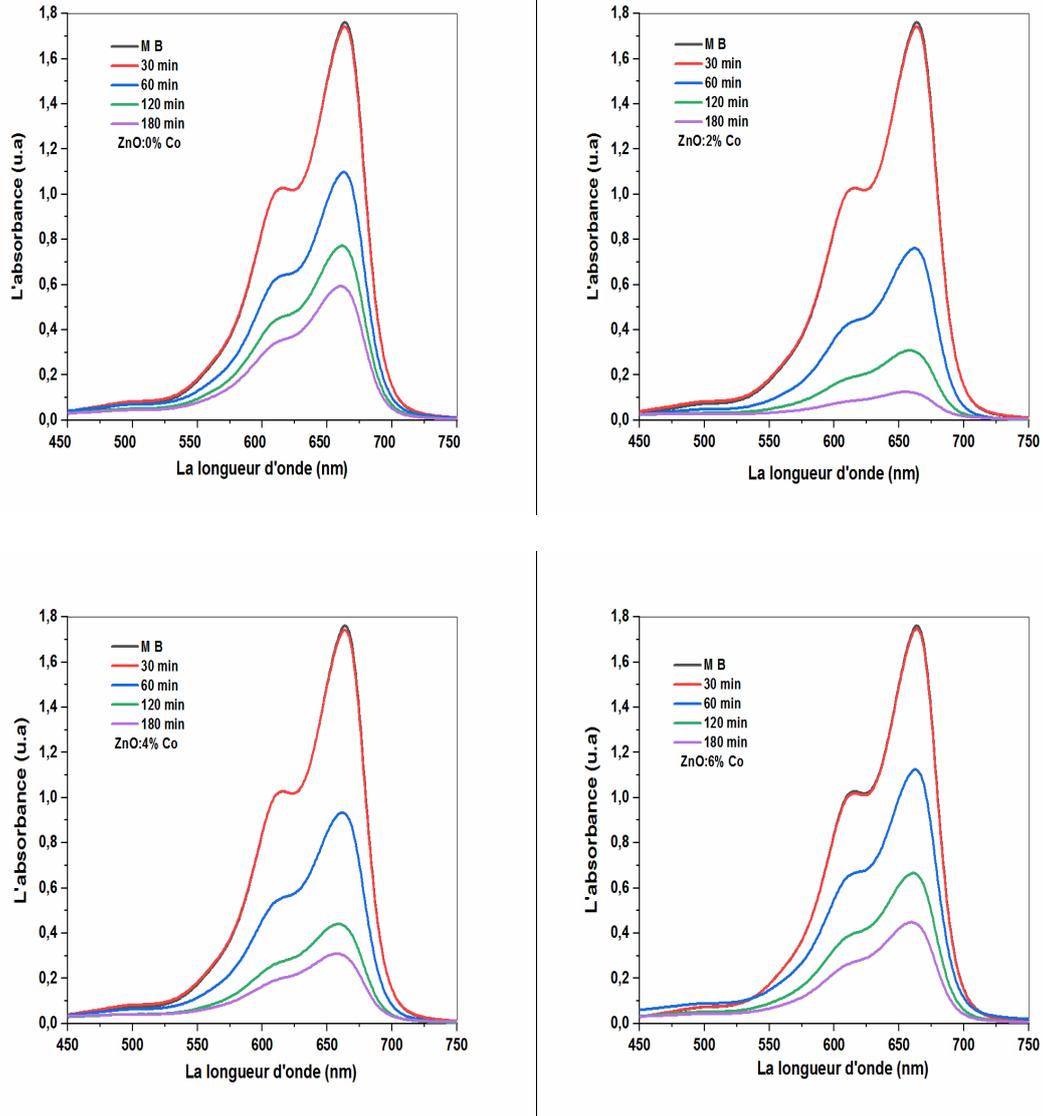


Figure III. 32 : le spectre UV-Vis de la dégradation du MB sous la lumière du soleil pour les échantillons de ZnO pur et dopé au Co.

Les courbes de l'évolution temporelle et de l'efficacité de la photo-dégradation de tous les films minces sont présentées dans les **Figure III. 33 (a, b)** ; où l'efficacité de la photo-dégradation du colorant bleu de méthylène ($\eta\%$) est calculée à la longueur d'onde d'absorption maximale en utilisant l'équation suivante [78]:

$$\eta\% = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100\% \quad (\text{III. 45})$$

Où A_t est l'absorbance du bleu de méthylène à chaque temps d'excitation, et A_0 est l'absorbance initiale du colorant. D'après la **Figure III. 33 (a)**, il est clair que l'échantillon contenant 2 % de Co subit une dégradation rapide de la MB sur la même durée ; cela peut être attribué à l'énergie de la bande interdite de l'échantillon contenant 2 % de Co, plus petite que celle des autres échantillons. Par conséquent, la dégradation de la MB est plus évidente dans les couches minces de ZnO : (Co

2%), (Co 4%), (Co 6%) et ZnO pur respectivement. Les couches minces de ZnO dopées avec 2 % et 4 % de Co ont une absorption élevée et une faible transparence dans le domaine visible.

L'efficacité de la photo-dégradation est de 66 %, 93 %, 83 % et 75 % pour les échantillons de ZnO : (Co 0 %, 2 %, 4 % et 6 %) respectivement. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par S. Ben Ameer et al ⁷⁹. L'activité photocatalytique accrue observée dans les matériaux dopés peut être attribuée à plusieurs facteurs. Premièrement, la structure dopée des films réduit la résistance à la diffusion du bleu de méthylène cible, ce qui facilite la pénétration à l'intérieur du film et la migration des polluants à l'intérieur. Deuxièmement, l'augmentation de la surface spécifique entraîne la création de sites réactifs accessibles plus importants [77].

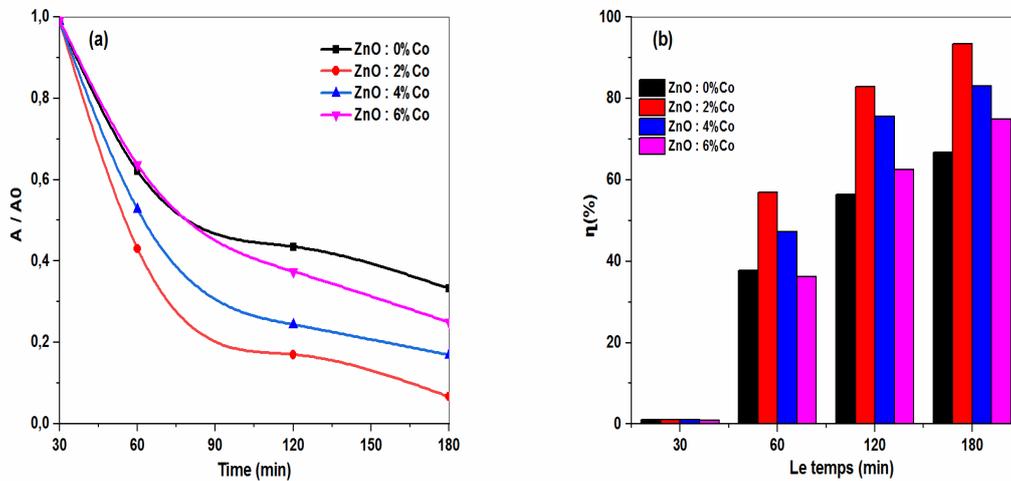


Figure III. 33 : (a) Evolution temporelle de la dégradation et (b) Efficacité de la photo-dégradation ($\eta\%$) de MB sous irradiation solaire pour les films minces de ZnO non dopés et dopés par Co.

III.4.2.2 Système mono et bicouche de l'oxyde de cobalt/ l'oxyde de zinc :

Afin d'évaluer l'activité de photo-catalyse des couches minces sous l'irradiation naturelle de la lumière solaire, nous avons utilisé une solution colorante de bleu de méthylène (MB). Les expériences ont été menées de la manière suivante : le photo-catalyseur, d'une superficie de $2 \times 2 \text{ cm}^2$, a été disposé dans un bécher contenant 50 ml de solution MB (5 mg/l). Pour atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption pour chaque échantillon, la solution a été agitée magnétiquement dans l'obscurité pendant 30 minutes avant l'exposition au soleil. Après une heure d'irradiation, 4 ml de la solution MB ont été analysés par spectroscopie d'absorption UV-Visible. L'efficacité de la photo-dégradation du colorant bleu de méthylène ($\eta\%$) a été calculée à la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\text{max}}=664 \text{ nm}$ ⁸⁰ en utilisant l'équation (18) :

$$\eta\% = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100\% \quad (\text{III. 46})$$

Où A_t représente l'absorbance réelle du bleu de méthylène à chaque instant d'excitation, et A_0 est l'absorbance initiale du colorant. Sur la **Figure III. 34**, les spectres de photo-dégradation du bleu de méthylène (MB) sont présentés pour les couches minces Z, ZC et CZ lorsqu'elles sont exposées à la lumière naturelle du soleil. Tous les échantillons manifestent une activité photo-catalytique, et l'échantillon CZ se distingue par ses performances supérieures.

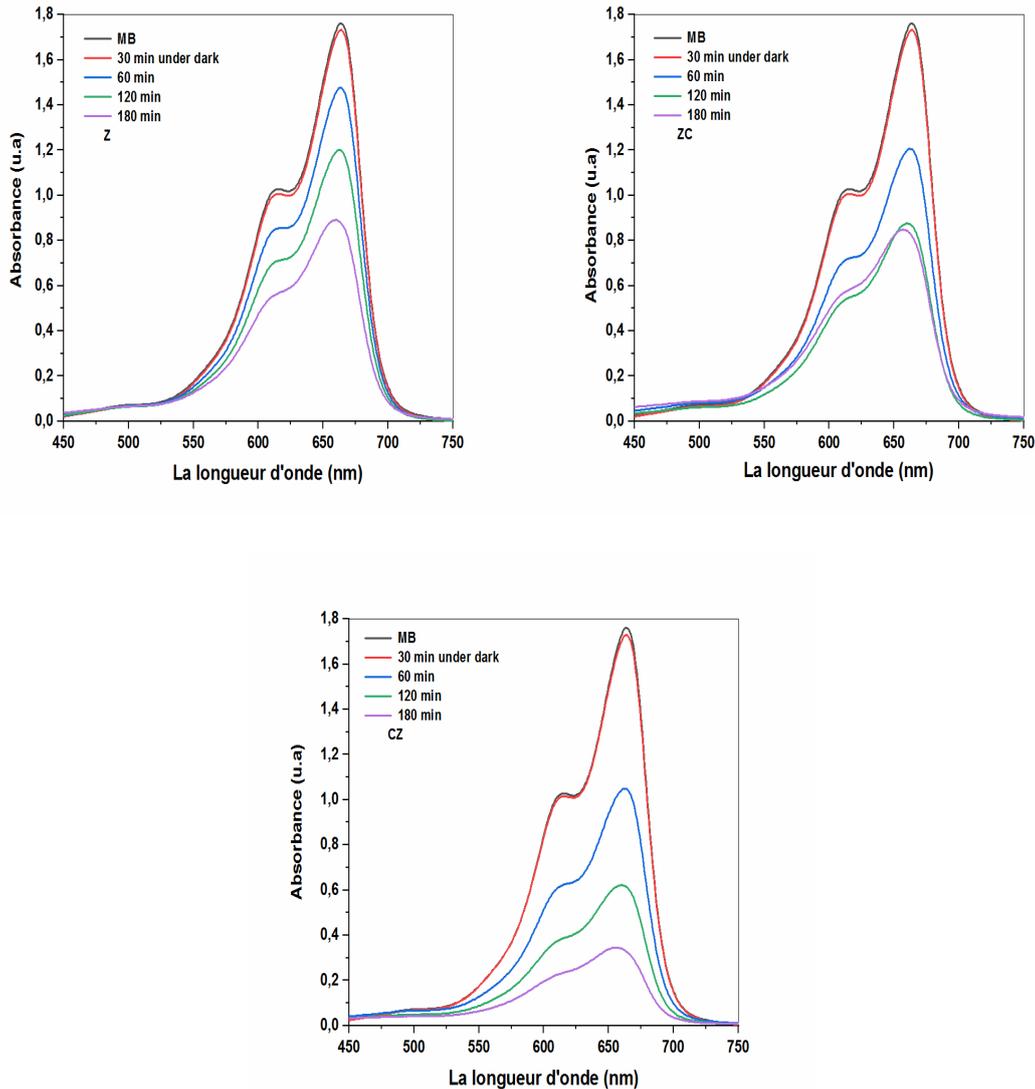


Figure III. 34 : le spectre UV-Vis de la dégradation du MB sous la lumière du soleil pour la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).

De plus, l'évolution temporelle **Figure III. 35. (a)** met en évidence la dégradation rapide du MB pour l'échantillon CZ. La forte activité photo-catalytique de l'échantillon CZ peut s'expliquer par le caractère amorphe de l'oxyde de cobalt recouvrant la couche supérieure, ainsi que la présence de particules à grains plus gros. Ces caractéristiques engendrent davantage de défauts et de joints de

grains en surface, créant ainsi plus de sites catalytiques disponibles pour adsorber les molécules de bleu de méthylène. Ceci conduit à une efficacité de photo-dégradation plus élevée pour le colorant [81]. Comme illustré dans la **Figure III. 35. (b)**, les valeurs d'efficacité de photo-dégradation pour Z, ZC et CZ sont respectivement de 50 %, 54 % et 81 %.

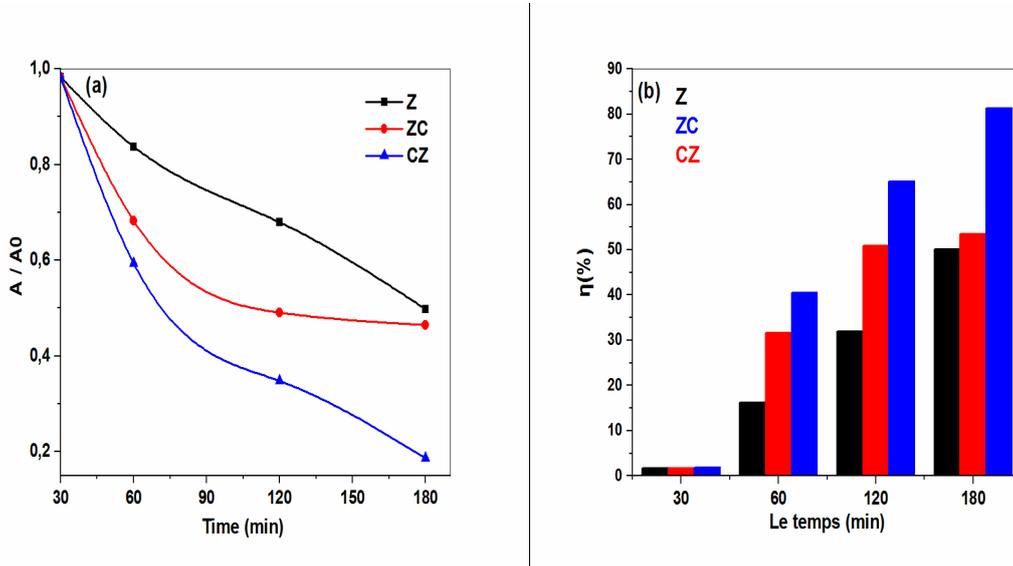


Figure III. 35: (a) Evolution temporelle de la dégradation et (b) Efficacité de la photo-dégradation ($\eta\%$) de MB sous irradiation solaire de la couche mince de Z et les bicouches minces (ZC et CZ).

Selon l'étude menée par C. Ravi Dhas et al [81], les niveaux d'énergie et la bande interdite des semi-conducteurs d'oxyde métallique ont un impact significatif sur les processus photo catalytiques. Sur cette base, nous avançons que lorsque le film mince de CZ est exposé à la lumière naturelle du soleil, deux formes de transfert de charge se produisent, confirmées par la spectroscopie UV-visible en raison de la double bande interdite dans les films minces d'oxyde de cobalt. De plus, comparée à l'énergie de bande nécessaire pour produire une paire électron-trou dans les échantillons Z et ZC, l'énergie requise pour les transitions $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$ et $O^{2-} \rightarrow Co^{2+}$ pour générer des paires électron-trou (e^- et h^+) est significativement inférieure. Cette différence dans les besoins énergétiques explique pourquoi l'échantillon CZ présente des performances de photo-dégradation plus élevées que les échantillons Z et ZC.

III.4.3 Le mécanisme proposé pour la photo-dégradation de la MB:

La **Figure III. 36** montre le mécanisme proposé pour la dégradation photocatalytique de la MB dans les films minces, qui se produit par l'excitation des électrons du niveau donneur vers la bande de conduction (CB) après l'absorption de la lumière du soleil, ce qui crée des paires électron-trou (e^- , h^+). Par la suite, les trous (h^+) peuvent former des radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) à partir de l'eau (H_2O) par des réactions d'oxydation, et les électrons (e^-) dans la bande de conduction créent des anions radicaux oxydes (O_2^-) par des réactions de réduction. Les radicaux réactifs décomposent les

composés organiques de la MB en CO_2 et autres minéraux, comme le montrent les équations suivantes [82, 83]:

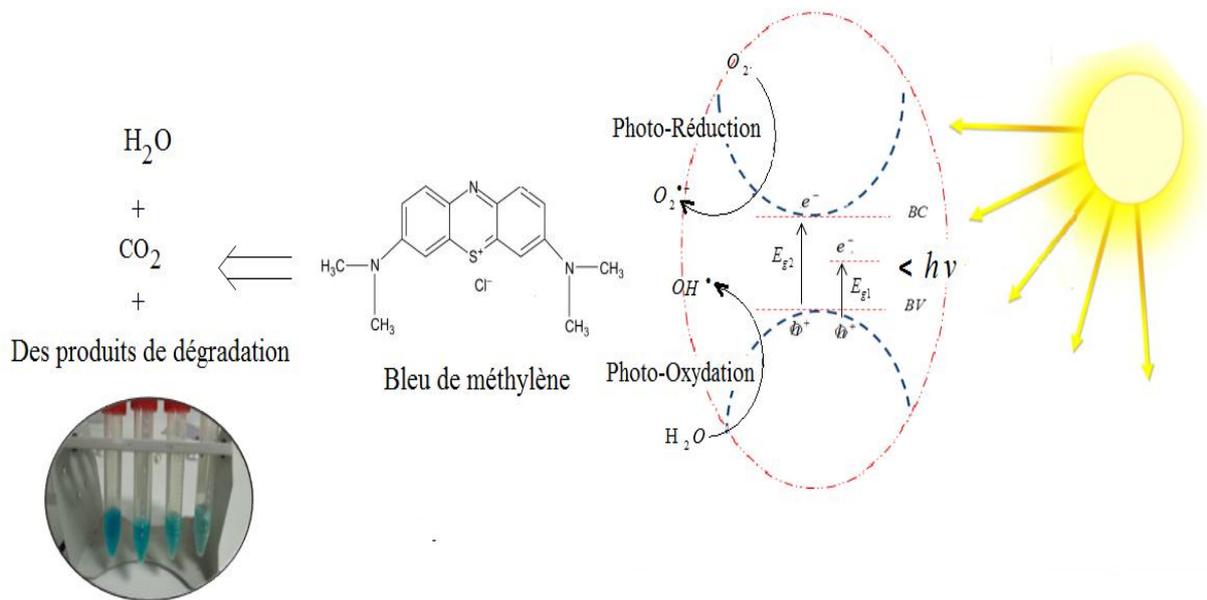
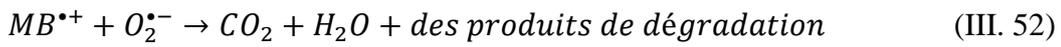
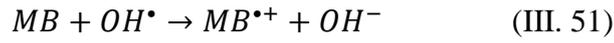
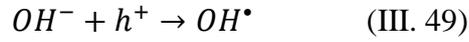
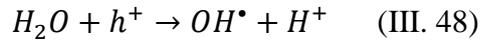
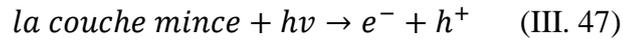


Figure III. 36: Schéma proposé pour dégrader le MB à l'aide du photocatalyseur CZ sous la lumière du soleil.

Les références:

- [1] Malek, M. F.; Mamat, M. H.; Khusaimi, Z.; Sahdan, M. Z.; Musa, M. Z.; Zainun, A. R.; Suriani, A. B.; Md Sin, N. D.; Abd Hamid, S. B.; Rusop, M. Sonicated Sol–Gel Preparation of Nanoparticulate ZnO Thin Films with Various Deposition Speeds: The Highly Preferred c-Axis (002) Orientation Enhances the Final Properties. *Journal of Alloys and Compounds* 2014, 582, 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.202>.
- [2] Rusu, D. I.; Rusu, G. G.; Luca, D. Structural Characteristics and Optical Properties of Thermally Oxidized Zinc Films. *Acta Phys. Pol. A* 2011, 119 (6), 850–856. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.119.850>.
- [3] Khediri, F.; Hafdallah, A.; Bouhelal, M. Effect of Deposition Time on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis. 397, 7.
- [4] Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, 2d ed.; Addison-Wesley series in metallurgy and materials; Addison-Wesley Pub. Co: Reading, Mass, 1978.
- [5] Benramache, S.; Benhaoua, B. Influence of Substrate Temperature and Cobalt Concentration on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Technique. *Superlattices and Microstructures* 2012, 52 (4), 807–815. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.06.005>.
- [6] Abirami, N.; Arulanantham, A. M. S.; Wilson, K. S. J. Structural and Magnetic Properties of Cobalt Doped ZnO Thin Films Deposited by Cost Effective Nebulizer Spray Pyrolysis Technique. *Mater. Res. Express* 2020. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6e27>.
- [7] Kayani, Z. N.; Saleemi, F.; Batool, I. Effect of Calcination Temperature on the Properties of ZnO Nanoparticles. *Appl. Phys. A* 2015, 119 (2), 713–720. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9019-1>.
- [8] Elilarassi, R.; Chandrasekaran, G. Preparation and Optical Characterization of ZnO Thin Film for Optoelectronic Applications. In *2009 International Conference on Emerging Trends in Electronic and Photonic Devices & Systems*; IEEE: Varanasi, 2009; pp 497–499. <https://doi.org/10.1109/ELECTRO.2009.5441056>.
- [9] Becheri, A.; Dürr, M.; Lo Nostro, P.; Baglioni, P. Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles: Application to Textiles as UV-Absorbers. *J Nanopart Res* 2008, 10 (4), 679–689. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9318-3>.
- [10] Taufiq, A.; Ulya, H. N.; Utomo, J.; Sunaryono; Hidayat, N.; Susanto, H.; Mufti, N.; Munasir; Soontaranon, S. Structural, Optical, and Antifungal Characters of Zinc Oxide Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018, 1093, 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1093/1/012001>.

- [11] Vafaei, M.; Ghamsari, M. S. Preparation and Characterization of ZnO Nanoparticles by a Novel Sol–Gel Route. *Materials Letters* 2007, 61 (14–15), 3265–3268. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.089>.
- [12] Sabri, N. S.; Yahya, A. K.; Talari, M. K. Emission Properties of Mn Doped ZnO Nanoparticles Prepared by Mechanochemical Processing. *Journal of Luminescence* 2012, 132 (7), 1735–1739. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.02.020>.
- [13] Mahroug, A.; Boudjadar, S.; Hamrit, S.; Guerbous, L. Structural, Morphological and Optical Properties of Undoped and Co-Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol–Gel Process. *J Mater Sci: Mater Electron* 2014, 25 (11), 4967–4974. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2259-6>.
- [14] Elilarassi, R.; Chandrasekaran, G. Influence of Co-Doping on the Structural, Optical and Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized Using Auto-Combustion Method. *J Mater Sci: Mater Electron* 2013, 24 (1), 96–105. <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0893-4>.
- [15] Mahamuni, S.; Borgohain, K.; Bendre, B. S.; Leppert, V. J.; Risbud, S. H. Spectroscopic and Structural Characterization of Electrochemically Grown ZnO Quantum Dots. *Journal of Applied Physics* 1999, 85 (5), 2861–2865. <https://doi.org/10.1063/1.369049>.
- [16] Altintas Yildirim, O.; Arslan, H.; Sönmezoğlu, S. Facile Synthesis of Cobalt-Doped Zinc Oxide Thin Films for Highly Efficient Visible Light Photocatalysts. *Applied Surface Science* 2016, 390, 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.069>.
- [17] Di Trolio, A.; Testa, A. M.; Amore Bonapasta, A. Ferromagnetic Behavior and Magneto-Optical Properties of Semiconducting Co-Doped ZnO. *Nanomaterials* 2022, 12 (9), 1525. <https://doi.org/10.3390/nano12091525>.
- [18] Mrabet, C.; Kamoun, O.; Boukhachem, A.; Amlouk, M.; Manoubi, T. Some Physical Investigations on Hexagonal-Shaped Nanorods of Lanthanum-Doped ZnO. *Journal of Alloys and Compounds* 2015, 648, 826–837. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.009>.
- [19] Bhat, S. V.; Deepak, F. L. Tuning the Bandgap of ZnO by Substitution with Mn²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺. *Solid State Communications* 2005, 135 (6), 345–347. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.05.051>.
- [20] Benhamida S. Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-BISKRA), 2018.
- [21] Arif, Mohd.; Shkir, Mohd.; AlFaify, S.; Sanger, A.; Vilarinho, P. M.; Singh, A. Linear and Nonlinear Optical Investigations of N:ZnO/ITO Thin Films System for Opto-Electronic Functions. *Optics & Laser Technology* 2019, 112, 539–547. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.11.006>.
- [22] Hafdallah A, Guedri A, Aida MS, Attaf N. Effect of Solution Concentration in the Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films. *Diffusion Foundations*. 2018 Oct 5;18:113-7.

- [23] Sakr GB, Yahia IS, Fadel M, Fouad SS, Romčević N. Optical spectroscopy, optical conductivity, dielectric properties and new methods for determining the gap states of CuSe thin films. *Journal of alloys and compounds*. 2010 Oct 8;507(2):557-62. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.022>
- [24] Ashokkumar M, Muthukumar S. Effect of Ni doping on electrical, photoluminescence and magnetic behavior of Cu doped ZnO nanoparticles. *Journal of Luminescence*. 2015 Jun 1;162:97-103. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.02.019>
- [25] Ashokkumar, M.; Muthukumar, Sjj. Electrical, Dielectric, Photoluminescence and Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles Co-Doped with Co and Cu. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2015, 374, 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.023>
- [26] Khan, Z. R.; Khan, M. S.; Zulfequar, M.; Shahid Khan, M. Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method. *MSA* 2011, 02 (05), 340–345. <https://doi.org/10.4236/msa.2011.25044>.
- [27] Demirselcuk, B.; Bilgin, V. Ultrasonically Sprayed ZnO:Co Thin Films: Growth and Characterization. *Applied Surface Science* 2013, 273, 478–483. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.065>.
- [28] Gaur, L. K.; Gairola, P.; Gairola, S. P.; Mathpal, M. C.; Kumar, P.; Kumar, S.; Kushavah, D.; Agrahari, V.; Aragon, F. F. H.; Soler, M. A. G.; Swart, H. C. Cobalt Doping Induced Shape Transformation and Its Effect on Luminescence in Zinc Oxide Rod-like Nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds* 2021, 868, 159189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159189>.
- [29] Zia, A.; Shah, N. A.; Ahmed, S.; Khan, E. U. The Influence of Cobalt on the Physical Properties of ZnO Nanostructures. *Phys. Scr.* 2014, 89 (10), 105802. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/10/105802>.
- [30] Cuscó, R.; Alarcón-Lladó, E.; Ibáñez, J.; Artús, L.; Jiménez, J.; Wang, B.; Callahan, M. J. Temperature Dependence of Raman Scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* 2007, 75 (16), 165202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165202>.
- [31] Schumm, M. ZnO-Based Semiconductors Studied by Raman Spectroscopy: Semimagnetic Alloying, Doping, and Nanostructures, Würzburg, 2009. urn:nbn:de:bvb:20-opus-37045.
- [32] Calleja, J. M.; Cardona, M. Resonant Raman Scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* 1977, 16 (8), 3753–3761. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.3753>.
- [32] Phan, T. L.; Vincent, R.; Cherns, D.; Nghia, N. X.; Ursaki, V. V. Raman Scattering in Me-Doped ZnO Nanorods (Me = Mn, Co, Cu and Ni) Prepared by Thermal Diffusion. *Nanotechnology* 2008, 19 (47), 475702. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/47/475702>.

- [34] Šćepanović, M.; Grujić-Brojčin, M.; Vojisavljević, K.; Bernik, S.; Srećković, T. Raman Study of Structural Disorder in ZnO Nanopowders: Raman Study of Structural Disorder in ZnO Nanopowders. *J. Raman Spectrosc.* 2010, 41 (9), 914–921. <https://doi.org/10.1002/jrs.2546>.
- [35] Vinogradov, V. S.; Dzhagan, V. N.; Zavaritskaya, T. N.; Kucherenko, I. V.; Mel'nik, N. N.; Novikova, N. N.; Janik, E.; Wojtowicz, T.; Plyashechnik, O. S.; Zahn, D. R. T. Optical Phonons in the Bulk and on the Surface of ZnO and ZnTe/ZnO Nanowires in Raman Spectra. *Phys. Solid State* 2012, 54 (10), 2083–2090. <https://doi.org/10.1134/S1063783412100332>.
- [36] Zhu, X.; Wu, H.-Z.; Qiu, D.-J.; Yuan, Z.; Jin, G.; Kong, J.; Shen, W. Photoluminescence and Resonant Raman Scattering in N-Doped ZnO Thin Films. *Optics Communications* 2010, 283 (13), 2695–2699. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.03.006>.
- [37] Latha, K. P.; Prema, C.; Sundar, S. M. Synthesis and Characterization of Cobalt Oxide Nanoparticles. *JNST* 2018, 4 (5), 475–477. <https://doi.org/10.30799/jnst.144.18040504>.
- [38] Haq, S.; Abbasi, F.; Ben Ali, M.; Hedfi, A.; Mezni, A.; Rehman, W.; Waseem, M.; Khan, A. R.; Shaheen, H. Green Synthesis of Cobalt Oxide Nanoparticles and the Effect of Annealing Temperature on Their Physiochemical and Biological Properties. *Mater. Res. Express* 2021, 8 (7), 075009. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac1187>.
- [39] Velusamy P, Babu RR, Ramamurthi K, Dahlem MS, Elangovan E. Highly transparent conducting cerium incorporated CdO thin films deposited by a spray pyrolytic technique. *RSC advances.* 2015;5(124):102741-9.
- [40] Gadelmawla, E. S.; Koura, M. M.; Maksoud, T. M. A.; Elewa, I. M.; Soliman, H. H. Roughness Parameters. *Journal of Materials Processing Technology* 2002, 123 (1), 133–145. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00060-2).
- [41] Kaya, S.; Ozturk, O.; Arda, L. Roughness and Bearing Analysis of ZnO Nanorods. *Ceramics International* 2020, 46 (10), 15183–15196. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.055>.
- [42] Kumar BR, Rao TS. AFM studies on surface morphology, topography and texture of nanostructured zinc aluminum oxide thin films. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures.* 2012 Oct 1;7(4):1881-9.
- [43] Leach, R. Surface Topography Characterisation. In *Fundamental Principles of Engineering Nanometrology*; Elsevier, 2014; pp 241–294. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-7753-2.00008-6>.
- [44] Mbamara US, Olofinjana B, Lorenzo-Martin C, Ajayi OO, Obiajunwa EI, Ajayi EO. Surface statistical topographical properties of ZnO: N thin films deposited by MOCVD. *J NanoSci NanoEng.* 2015;1:18-22.

[45] Mrabet, C.; Ben Amor, M.; Boukhachem, A.; Amlouk, M.; Manoubi, T. Physical Properties of La-Doped NiO Sprayed Thin Films for Optoelectronic and Sensor Applications. *Ceramics International* 2016, 42 (5), 5963–5978. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.144>.

[46] Bhatti, K. P.; Malik, V. K.; Chaudhary, S. Cobalt Substituted ZnO Thin Films: A Potential Candidate for Spintronics. *J Mater Sci: Mater Electron* 2008, 19 (8–9), 849–854. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9501-4>.

[47] Kim, K. J.; Park, Y. R. Spectroscopic Ellipsometry Study of Optical Transitions in Zn_{1-x}CoxO Alloys. *Applied Physics Letters* 2002, 81 (8), 1420–1422. <https://doi.org/10.1063/1.1501765>.

[48] Li, M.; Xu, J.; Chen, X.; Zhang, X.; Wu, Y.; Li, P.; Niu, X.; Luo, C.; Li, L. Structural and Optical Properties of Cobalt Doped ZnO Nanocrystals. *Superlattices and Microstructures* 2012, 52 (4), 824–833. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.07.014>.

[49] Li, P.; Wang, S.; Li, J.; Wei, Y. Structural and Optical Properties of Co-Doped ZnO Nanocrystallites Prepared by a One-Step Solution Route. *Journal of Luminescence* 2012, 132 (1), 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.08.019>.

[50] Malek MF, Zakaria N, Sahdan MZ, Mamat MH, Khusaimi Z, Rusop M. Electrical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel technique. In 2010 International Conference on Electronic Devices, Systems and Applications 2010 Apr 11 (pp. 384-387). IEEE. <https://doi.org/10.1109/ICEDSA.2010.5503037>

[51] Jing, C.; Jiang, Y.; Bai, W.; Chu, J.; Liu, A. Synthesis of Mn-Doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductors in the Presence of Ethyl Acetoacetate under Solvothermal Conditions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2010, 322 (16), 2395–2400. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.02.044>.

[52] Dimri, M. C.; Khanduri, H.; Kooskora, H.; Subbi, J.; Heinmaa, I.; Mere, A.; Krustok, J.; Stern, R. Ferromagnetism in Rare Earth Doped Cerium Oxide Bulk Samples: Ferromagnetism in Rare Earth Doped Cerium Oxide Bulk Samples. *Phys. Status Solidi A* 2012, 209 (2), 353–358. <https://doi.org/10.1002/pssa.201127403>.

[53] Fabbiyola, S.; Kennedy, L. J.; Aruldoss, U.; Bououdina, M.; Dakhel, A. A.; Judith Vijaya, J. Synthesis of Co-Doped ZnO Nanoparticles via Co-Precipitation: Structural, Optical and Magnetic Properties. *Powder Technology* 2015, 286, 757–765. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.08.054>.

[54] Sasikala Devi, A. A.; Roqan, I. S. The Origin of Room Temperature Ferromagnetism Mediated by Co–V Zn Complexes in the ZnO Grain Boundary. *RSC Adv.* 2016, 6 (56), 50818–50824. <https://doi.org/10.1039/C6RA11607H>.

[55] Martínez-Gil, M.; Cabrera-German, D.; Pintor-Monroy, M. I.; García-Valenzuela, J. A.; Cota-Leal, M.; De La Cruz, W.; Quevedo-Lopez, M. A.; Pérez-Salas, R.; Sotelo-Lerma, M. Effect

of Annealing Temperature on the Thermal Transformation to Cobalt Oxide of Thin Films Obtained via Chemical Solution Deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2020, 107, 104825. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104825>.

[56] Kandalkar, S. G.; Gunjekar, J. L.; Lokhande, C. D.; Joo, O.-S. Synthesis of Cobalt Oxide Interconnected Flacks and Nano-Worms Structures Using Low Temperature Chemical Bath Deposition. *Journal of Alloys and Compounds* 2009, 478 (1–2), 594–598. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.095>.

[57] Unuma, H.; Saito, Y.; Watanabe, K.; Sugawara, M. Preparation of Co₃O₄ Thin Films by a Modified Chemical-Bath Method. *Thin Solid Films* 2004, 468 (1–2), 4–7. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.02.107>.

[58] Khan, Z. R.; Khan, M. S.; Zulfeqar, M.; Shahid Khan, M. Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method. *MSA* 2011, 02 (05), 340–345. <https://doi.org/10.4236/msa.2011.25044>.

[59] Victoria, S. G.; Ezhil Raj, A. M.; Ravidhas, C. An Insight in the Structural, Morphological, Electrical and Optical Properties of Spray Pyrolysed Co₃O₄ Thin Films. *Materials Chemistry and Physics* 2015, 162, 852–859. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.015>.

[60] Farhadi, S.; Safabakhsh, J.; Zaringhadam, P. Synthesis, Characterization, and Investigation of Optical and Magnetic Properties of Cobalt Oxide (Co₃O₄) Nanoparticles. *J Nanostruct Chem* 2013, 3 (1), 69. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-69>.

[61] Manickam, M.; Ponnuswamy, V.; Sankar, C.; Suresh, R.; Mariappan, R.; Chandrasekaran, J. The Effect of Solution pH on the Properties of Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Nebulizer Spray Pyrolysis Technique. *Int. J. Thin Fil. Sci. Tec.* 2016, 5 (3), 155–161. <https://doi.org/10.18576/ijfst/050302>.

[62] Kuo, C.-C. Surface Roughness Characterization of Al-Doped Zinc Oxide Thin Films Using Rapid Optical Measurement. *Optics and Lasers in Engineering* 2011, 49 (7), 829–832. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2011.03.003>.

[63] Al-Tuwirqi, R.; Al-Ghamdi, A. A.; Aal, N. A.; Umar, A.; Mahmoud, W. E. Facile Synthesis and Optical Properties of Co₃O₄ Nanostructures by the Microwave Route. *Superlattices and Microstructures* 2011, 49 (4), 416–421. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.12.010>.

[64] Jang, G.-S.; Ameen, S.; Akhtar, M. S.; Shin, H.-S. Cobalt Oxide Nanocubes as Electrode Material for the Performance Evaluation of Electrochemical Supercapacitor. *Ceramics International* 2018, 44 (1), 588–595. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.217>.

[65] Djurišić, A. B.; Leung, Y. H. Optical Properties of ZnO Nanostructures. *Small* 2006, 2 (8–9), 944–961. <https://doi.org/10.1002/sml.200600134>.

[66] Anyaegbunam FN, Augustine C. A study of optical band gap and associated urbach energy tail of chemically deposited metal oxides binary thin films. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2018 Jul 1;13(3):847-56.

[67] Barreca, D.; Massignan, C.; Daolio, S.; Fabrizio, M.; Piccirillo, C.; Armelao, L.; Tondello, E. Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition. Chem. Mater. 2001, 13 (2), 588–593. <https://doi.org/10.1021/cm001041x>.

[68] Allison, A. J.; Barnwell, D. C.; Colon, J. R. Determining Carrier Concentration of Si-Doped GaN Using DC Hall Effect. 2022.

[69] Akbar, S.; Hasanain, S. K.; Abbas, M.; Ozcan, S.; Ali, B.; Shah, S. I. Defect Induced Ferromagnetism in Carbon-Doped ZnO Thin Films. Solid State Communications 2011, 151 (1), 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.10.035>.

[70] Shinde, V. R.; Gujar, T. P.; Lokhande, C. D.; Mane, R. S.; Han, S.-H. Mn Doped and Undoped ZnO Films: A Comparative Structural, Optical and Electrical Properties Study. Materials Chemistry and Physics 2006, 96 (2–3), 326–330. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.045>.

[71] Turan, E.; Zeybekoğlu, E.; Kul, M. Effects of Bath Temperature and Deposition Time on Co₃O₄ Thin Films Produced by Chemical Bath Deposition. Thin Solid Films 2019, 692, 137632. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137632>.

[72] Maqsood, A.; Islam, M.; Ikram, M.; Salam, S.; Ameer, S. Synthesis, Characterization and Hall Effect Measurements of Nanocrystalline ZnO Thin Films. KEM 2012, 510–511, 186–193. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.510-511.186>.

[73] Herrmann, J.-M. Photocatalysis Fundamentals Revisited to Avoid Several Misconceptions. Applied Catalysis B: Environmental 2010, 99 (3–4), 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>.

[74] Molinari, R.; Argurio, P.; Lavorato, C. Review On Reduction And Partial Oxidation of Organics In Photocatalytic (Membrane) Reactors. COC 2013, 17 (21), 2516–2537. <https://doi.org/10.2174/13852728113179990063>.

[75] Lu, Y.; Lin, Y.; Wang, D.; Wang, L.; Xie, T.; Jiang, T. A High Performance Cobalt-Doped ZnO Visible Light Photocatalyst and Its Photogenerated Charge Transfer Properties. Nano Res. 2011, 4 (11), 1144–1152. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0163-4>.

[76] Vallejo, W.; Cantillo, A.; Díaz-Urbe, C. Methylene Blue Photodegradation under Visible Irradiation on Ag-Doped ZnO Thin Films. International Journal of Photoenergy 2020, 2020, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2020/1627498>.

[77] Landolsi, Z.; Ben Assaker, I.; Nunes, D.; Fortunato, E.; Martins, R.; Chtourou, R.; Ammar, S. Enhanced Electrical and Photocatalytic Properties of Porous TiO₂ Thin Films Decorated with Fe₂O₃ Nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2020, 31, 20753–20773. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04588-w>

[78] Mimouni, R.; Souissi, A.; Madouri, A.; Boubaker, K.; Amlouk, M. High Photocatalytic Efficiency and Stability of Chromium-Indium Codoped ZnO Thin Films under Sunlight Irradiation for Water Purification Development Purposes. *Current Applied Physics* 2017, 17 (8), 1058–1065. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.03.025>.

[79] Ben Ameer, S.; BelHadjltaief, H.; Duponchel, B.; Leroy, G.; Amlouk, M.; Guermazi, H.; Guermazi, S. Enhanced Photocatalytic Activity against Crystal Violet Dye of Co and In Doped ZnO Thin Films Grown on PEI Flexible Substrate under UV and Sunlight Irradiations. *Heliyon* 2019, 5 (6), e01912. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01912>.

[80] Warang, T.; Patel, N.; Fernandes, R.; Bazzanella, N.; Miotello, A. Co₃O₄ Nanoparticles Assembled Coatings Synthesized by Different Techniques for Photo-Degradation of Methylene Blue Dye. *Applied Catalysis B: Environmental* 2013, 132–133, 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.040>.

[81] Ravi Dhas, C.; Venkatesh, R.; Jothivenkatachalam, K.; Nithya, A.; Suji Benjamin, B.; Moses Ezhil Raj, A.; Jeyadheepan, K.; Sanjeeviraja, C. Visible Light Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B and Direct Red Using Cobalt Oxide Nanoparticles. *Ceramics International* 2015, 41 (8), 9301–9313. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.238>.

[82] Thi, V. H.-T.; Lee, B.-K. Effective Photocatalytic Degradation of Paracetamol Using La-Doped ZnO Photocatalyst under Visible Light Irradiation. *Materials Research Bulletin* 2017, 96, 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.04.028>.

[83] Poongodi, G.; Mohan Kumar, R.; Jayavel, R. Influence of S Doping on Structural, Optical and Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO Thin Films. *Ceramics International* 2014, 40 (9), 14733–14740. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.062>.

Conclusion général

Conclusion générale:

Ce travail de thèse a porté sur l'élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) par la technique Spray nébuliseur sur des substrats en verre. Ce travail a également inclus l'effet de dopage par cobalt (Co) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et magnétiques des films minces de ZnO et pour l'application, nous avons traité l'effet photocatalytique sous irradiation solaire en utilisant des systèmes monocouches et bicouches d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de cobalt (Co_3O_4). Les points suivants résument les résultats significatifs obtenus :

➤ **Effet de temps de dépôt :** nous avons focalisé notre étude sur l'optimisation des paramètres de temps de dépôt dans la méthode Spray nébuliseur afin de produire des films minces de haute qualité. Ces films ont été préparés pour différents temps de dépôt (5, 10, 15, 20 minutes). Ensuite, ils ont été soumis à une analyse par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), microscopie électronique à balayage (SEM) et spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX), photoluminescence (PL) et spectroscopie UV-Vis. Cette analyse complète visait à étudier l'influence des paramètres de temps de dépôt sur les propriétés des films minces de ZnO.

✚ Tous les diffractogrammes de diffraction des rayons X à différents moments du dépôt montrent une structure polycristalline avec une orientation de croissance préférentielle sur le plan (002).

✚ La spectroscopie FTIR a confirmé que les liaisons vibrationnelles dans l'échantillon correspondent à la structure Wurzite du ZnO.

✚ Les films minces démontrent une haute transparence optique dans la région visible, avec une moyenne allant de 80 % à 69 %.

✚ L'énergie de la bande interdite calculée (E_g) montre un décalage vers le rouge avec l'augmentation du temps de dépôt.

✚ Les valeurs estimées de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) se situent entre 1,802 et 1,681 pour n , et entre 0,006 et 0,027 pour k .

✚ Les valeurs des parties réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de la constante diélectrique varient respectivement de 3,248 à 2,827 pour ϵ_1 , et de 0,023 à 0,091 pour ϵ_2 .

✚ L'intensité de la photoluminescence varie en fonction du temps de dépôt lors de la Spray nébuliseur.

➤ **Effet de dopage par cobalt (Co) :** il consistait à améliorer les propriétés physiques des films minces de ZnO en les dopant avec du cobalt (0%, 2%, 4% et 6%). Ces films ont déposés avec succès sur des substrats en verre par la méthode Spray nébuliseur. Dans cette section, nous avons mené une étude approfondie sur l'influence des ions Co sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et magnétiques, et avons testé l'activité de photocatalyse des échantillons sous irradiation solaire.

✚ Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) démontrent que tous les échantillons présentent une structure hexagonale Wurtzite de ZnO.

✚ La taille des cristallites de tous les échantillons préparés a été estimée à environ 21,08 à 22,39 nm.

✚ Le spectre Raman confirme l'incorporation d'ions Co^{2+} dans la structure hôte de ZnO.

✚ L'analyse FTIR a révélé une influence significative du dopage au cobalt sur les bandes de vibration des échantillons de ZnO.

✚ Les images obtenues par MEB-FESEM ont révélé une microstructure composée de flocons denses avec une distribution de structures en forme de pétales réparties sur toute la surface du film.

✚ Les études EDX ont confirmé la présence de pics associés aux éléments Zn, O et Co.

✚ L'étude AFM a révélé que l'échantillon de ZnO dopé au cobalt présente des grains structurés en colonnes et une rugosité de surface plus élevée avec l'augmentation de la teneur en Co.

✚ Tous les films préparés présentent une bonne transparence optique dans le domaine visible.

✚ L'énergie de la bande interdite calculée a diminué de 3,308 à 3,296 eV en fonction de la concentration de dopage en cobalt.

✚ Les spectres de photoluminescence à température ambiante révèlent une diminution de l'émission UV avec le dopage au cobalt et une augmentation de l'émission bleue.

✚ Toutes les couches minces de ZnO sont ferromagnétiques.

✚ Tous les échantillons présentent une activité photocatalytique, et l'échantillon ZnO: 2% Co montre la plus haute efficacité photocatalytique pour la dégradation du colorant bleu de méthylène sous l'éclairage naturel du soleil.

➤ **Effet photocatalitique de système mono couche et bicouche :** consiste à nous concentrer sur les systèmes monocouche et bicouche d'oxyde de zinc et d'oxyde de cobalt en tant que photocatalyseurs. Nous préparons une couche d'oxyde de zinc (Z), une couche d'oxyde de zinc sur oxyde de cobalt (ZC), et une couche d'oxyde de cobalt sur oxyde de zinc (CZ) en utilisant la technique de pyrolyse par nébulisation à une température de 400 °C sur un substrat en verre.

✚ Les pics de diffraction de Z, ZC et CZ correspondent à la structure hexagonale Wurtzite, et aucune phase secondaire n'a été détectée, telle que le CoO cubique ou le Co₃O₄ spinelle.

✚ La spectroscopie FTIR révèle cinq bandes d'absorption situées à 538 cm⁻¹, 567 cm⁻¹, 611 cm⁻¹, 627 cm⁻¹ et 689 cm⁻¹, correspondant aux sites octaédriques de l'ion Co³⁺ et tétraédriques de l'ion Co²⁺ dans le réseau Co₃O₄.

✚ Les images MEB de Z, ZC et CZ révèlent des flocons présentant une microstructure cohérente avec une surface uniforme.

✚ Les spectres du spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie confirment la présence de pics associés à l'élément Co dans les échantillons bicouches.

✚ Tous les échantillons présentent une transmission élevée dans la région visible, avec des transparences moyennes de 81 %, 67 % et 77 % pour Z, ZC et CZ, respectivement.

✚ En prolongeant les courbes $(\alpha h\nu)^2$ pour Z et ZC, les valeurs sur l'axe des abscisses varient d'environ 3 eV à 3,35 eV.

✚ Le résultat obtenu pour le film CZ révèle la présence de deux bandes interdites directes E_g, induites par deux transitions inter-bandes dans les oxydes de type spinelle : O²⁻ → Co³⁺ et O²⁻ → Co²⁺.

✚ Les échantillons Z et ZC sont classés comme des semi-conducteurs de type n, tandis que l'échantillon CZ est un semi-conducteur de type p. En outre, les valeurs de résistivité électrique obtenues sont respectivement de 5,790 x 10⁵ Ω.cm, 5,399 x 10⁷ Ω.cm et 1,582 x 10⁵ Ω.cm pour les échantillons Z, ZC et CZ.

✚ Le CZ simple présente une photodégradation élevée du colorant bleu de méthylène sous irradiation solaire naturelle, avec une efficacité (η%) de 81 %.

Enfin, le travail accompli a clairement montré que les films ZnO élaborés par la méthode Spray nébuliseur sont de bonne qualité cristalline et possèdent des caractéristiques physiques très compatibles avec celles rapportées dans la littérature.

Les points suivants abordent le développement et la poursuite de la déposition des films ZnO en prévision de leurs applications futures:

Investigation du traitement de recuit : discutez les éventuels changements des propriétés des matériaux, telles que la cristallinité ou la concentration en défauts, et leur impact potentiel sur l'activité photocatalytique. Soulignez l'importance de comprendre les mécanismes sous-jacents qui sous-tendent ces changements.

Optimisation du dépôt de l'oxyde de cobalt : détaillez les paramètres expérimentaux à explorer dans le re-dépôt de l'oxyde de cobalt, y compris la méthode de placement, la température de dépôt,

la concentration de la solution et la source d'ions de cobalt. Discutez de la justification derrière chaque paramètre et comment les variations peuvent affecter les propriétés du matériau résultant. Envisagez de mener des expériences préliminaires pour évaluer la faisabilité et identifier les conditions optimales.

Concentration sur les films minces co-dopés ZnO : clarifiez les propriétés optoélectroniques spécifiques des films minces de ZnO visées pour une amélioration par co-dopage. Discutez des stratégies potentielles pour atteindre ces améliorations, telles que le contrôle des concentrations de dopants ou la sélection de co-dopants appropriés. Mettez en avant les applications potentielles des films minces améliorés, telles que dans les diodes électroluminescentes ou les revêtements conducteurs transparents.

Publications:

Bergoug Sadia, Abderrahim Achouri, Soufiane Benhamida, Amar Manseri, Hakim Belkhalifa, Zoubaida Landolsi, Adel Taabouche, Abdelyamine Naitbouda, and Azeddine Chelouche. "**Tailoring of physical properties and photo-catalytic activity of nanostructured ZnO thin films: The role of cobalt doping**". Physica B: Condensed Matter 674 (2024): 415586. Available online: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.415586>

Communications:

S. Bergoug, A. Achouri and S. Benhamida, Effect of Deposition time on the Optical Properties of Co₃O₄ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis method, Proceedings of 1st National Conference of Materials sciences And Engineering, (MSE'22). MSE'22 / Université Kasdi Abbes Lagrou - Khenchela/28-29 Juin 2022.

Sadia BERGOUG, Soufiane BENHAMIDA, Abderrahim ACHOURI, Abdelyamine Naitbouda, Amar Mansri, Hakim BELKHALFA, Youcef RAHMANI, Azeddine CHELOUCHE and Abdelhafid SOUCI, Yazid MESSAOUDI, Mohamed Redha KHELLADI, Investigation of the optical properties of Fe-doping ZnO thin films, 1st International Conference on Renewable Materials and Energies ICRME22 October 26-27, 2022, Ouargla, ALGERIA.

Sadia BERGOUG, Abderrahim ACHOURI, Soufiane BENHAMIDA, Hakim BELKHALFA, Youcef RAHMANI, Azeddine CHELOUCHE and Abdelhafid SOUCI, The effect of iron doping on the optical properties of ZnO thin films, 1st International Conference on Chemical Maters and Environment Preservation IC-CMEP'22 February 22 – 23, 2022, Ouargla, ALGERIA.

Benhamida Soufiane, Benhaoua Boubaker, **Bergoug Sadia**, Preparation and Characterization of nano-structured NiO thin films deposited via spray pyrolysis technique, The national conference on Energy Systems, Environment, Plasma and Materials "ESEPM2020", MESTEL Laboratory, University of Ghardaia.

Résumé

Notre thèse avait pour objectif d'améliorer l'efficacité de la photo-dégradation des films minces d'oxyde de zinc. Pour ce faire, nous avons exploré des systèmes bicouches composés de ZnO dopé au cobalt et de Co_3O_4 . De plus, nous avons optimisé la méthode de dépôt en examinant l'impact du temps de dépôt et en mettant en œuvre un processus de pyrolyse par pulvérisation nébulisée à faible coût. Les résultats obtenus indiquent que :

❖ L'analyse par diffraction des rayons X des films déposés à différents moments a révélé une structure hexagonale de type Wurtzite, avec un alignement préférentiel le long de l'axe c. L'examen au microscope électronique à balayage (MEB) a mis en évidence une microstructure uniforme et dense constituée de paillettes, présentant un nombre minimal de vides. Les spectres EDX ont corroboré la présence des éléments Zn, O, Si et Ca. Ces films se sont avérés hautement transparents, avec des émissions UV intenses accompagnées de cinq bandes visibles. Par ailleurs, des durées de dépôt plus longues ont entraîné une légère réduction de la bande interdite, passant de 3,270 à 3,241 eV.

❖ Les échantillons de ZnO, qu'ils soient dopés au cobalt ou non, ont exhibé une structure hexagonale de type wurtzite ainsi qu'une microstructure dense en flocons. Le dopage au cobalt a induit une diminution de la transparence de l'ordre de 26 % et a légèrement réduit la largeur de la bande interdite (E_g), tout en favorisant le comportement ferromagnétique et en augmentant la résistivité électrique. De plus, le dopage au cobalt a renforcé l'efficacité photo-catalytique du ZnO sous l'exposition à la lumière solaire, l'échantillon dopé à 2 % de Co exhibant la plus grande efficacité de photo-dégradation du bleu de méthylène (MB), atteignant environ 93 %.

❖ La bicouche $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ révèle une structure hexagonale de type wurtzite pour le ZnO, sans présence de phase secondaire de Co_3O_4 . Les propriétés optiques de tous les échantillons ont été scrutées, mettant en évidence que le matériau bicouche $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ présente deux régions de bandes interdites directes E_g : l'une autour de 2 eV à 2,4 eV et l'autre entre 1,5 eV et 1,7 eV. Par ailleurs, les valeurs de résistivité électrique obtenues pour le ZnO, le $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ et le $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ sont respectivement de $5,790 \times 10^5$, $5,399 \times 10^7$ et $1,582 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Le $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ a démontré une photodégradation de 81% après 180 minutes d'irradiation.

Les mots-clés : ZnO, Co_3O_4 , systèmes bicouches, dopage au cobalt, pyrolyse par pulvérisation, photodégradation, irradiation solaire.

Abstract:

Our thesis aimed to improve the photo-degradation efficiency of Zinc oxide thin films. We used Cobalt doping ZnO, and Co₃O₄ bilayer systems. We also optimized the deposition method by studying the effect of deposition time and using a low-cost nebulized spray pyrolysis process. The obtained results show that:

❖ X-ray diffraction analysis on films deposited at different times revealed a hexagonal wurtzite structure with alignment along the c-axis. SEM analysis showed uniform dense flake microstructure and minimal voids. EDX spectra confirmed the presence of Zn, O, Si, and Ca elements. The films exhibited high transparency and intense UV emissions with five visible bands. Longer deposition times led to a slight decrease in the band gap from 3.270 to 3.241 eV.

❖ Both Co-doped and undoped ZnO samples had a hexagonal wurtzite structure and a densely flaked microstructure. Co-doping decreased transparency by 26% and slightly reduced the band gap (E_g) while increasing ferromagnetic behavior and electrical resistivity. Co-doping also improved the photo-catalytic efficiency of ZnO under sunlight, with the sample doped at 2% Co showing the highest photo-degradation efficiency of methylene blue (MB), about 93%.

❖ The Co₃O₄/ZnO bilayer has a ZnO hexagonal wurtzite structure without any secondary phase of Co₃O₄. The optical properties of all the samples have been studied, revealing that the Co₃O₄/ZnO bilayer material has two direct allowed band gap E_g regions, one around 2 eV to 2.4 eV and the other around 1.5 eV to 1.7 eV. Additionally, the electrical resistivity values obtained for ZnO, ZnO/ Co₃O₄, and Co₃O₄/ZnO are $5,790 \times 10^5$, $5,399 \times 10^7$, and $1,582 \times 10^5$ $\Omega \cdot \text{cm}$, respectively. The Co₃O₄/ZnO showed 81% photo-degradation after 180 minutes of irradiation.

Key words: ZnO, Co₃O₄, bilayer systems, Cobalt doping, spray pyrolysis, photo-degradation, and sunlight irradiation.

