

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA  
FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES  
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

## THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

Spécialité : GENIE MECANIQUE

Par

**Abderrezak Gharbi**

THÈME

---

**Synthèse de matériaux nano-composites par voie  
solaire et leurs applications dans l'environnement**

---

Soutenue publiquement le 19/06/2022 devant le jury:

ABDELKRIM Mourad	M.C.A.	Université de Ouargla	Président
BENRAMACHE Said	Professeur	Université de Biskra	Rapporteur
BELLOUFI Abderrahim	Professeur	Université de Ouargla	Co-Rapporteur
BELAHSEN Okba	Professeur	Université de Biskra	Examineur
DIHA Abdellah	M.C.A.	Université de Tebbessa	Examineur
HELAL Yazid	M.C.A.	Université de Ouargla	Examineur

### Remerciements.

Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant de m'avoir donné la foi, l'amour et la force pour accomplir ce travail.

Mes remerciements très particuliers s'adressent à mon directeur de thèse, Monsieur **Said Benramache**, professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences de L'Université Mohamed Khaider Biskra, qui a assuré la direction de mon travail à travers ses orientations et son aide dans la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur **Abderrahim Belloufi** Professeur au département de génie mécanique de la Faculté des sciences appliquées de l'université de Kasdi Merbah Ouargla.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Abdelkrim Mourad**, MCA à l'Université de Kasdi Merbah Ouargla, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse. Aussi, je remercie sincèrement Monsieur **Okba Belahssen** Professeur à l'Université de Tebbessa, Monsieur **Diha Abdellah**, MCA à l'Université de Biskra, Monsieur **Helale Yazide**, MCA à l'Université de Kasdi Merbah Ouargla, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.

Je remercie Monsieur **Aziez Zeddouri** Professeur au département de géologie de la Faculté des Hydrocarbures de l'université de Kasdi Merbah Ouargla, pour son aide et ses encouragements pendant toutes les travaux de cette thèse. **Fellah Lahcene**, MCA à l'Université de Kasdi Merbah Ouargla

Enfin je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

---

# Dédicace.

*Je dédie ce travail :*

*À ma mère, décédée il y a cinq ans et qui serait  
contente d'apprendre que son fils a enfin terminé  
le travail qu'il avait commencé.*

*À mon père, décédé il y a quelques mois et qui  
serait aussi content d'apprendre que son fils a  
enfin terminé le travail qu'il avait commencé.,*

*À mon épouse, pour sa compréhension*

*À ma fille, Malak Al Rahman.*

*À mon fils Abdul Rahim.*

*À ma petite fille, Farah.*

*À tous mes frères et sœurs.*

*À toutes mes nièces et neveux.*

*À toute ma famille.*

*À tous mes amis.*

*À tous ceux qui m'ont aimé, m'aiment et  
m'aimeront pour moi-même, je dédie ce modeste  
travail.*

## **Table des matières**

<b>Remerciements</b> .....	A
<i>Dédicace</i> .....	B
Table des matières.....	I
Liste des figures.....	IV
Liste des tableaux.....	VI
Nomenclature.....	VII
Introduction générale.....	1
<i>Chapitre I. Étude et réalisation d'un concentrateur solaire.</i>	
I.1. Introduction.....	5
I.2. Etude théorique des concentrateurs solaires.....	6
I.2.1. Principe de fonctionnement du concentrateur.....	6
I.2.2. Conversion de l'énergie solaire.....	7
I.2.3. Les concentrateurs solaires de formes paraboliques.....	7
I.2.3.1. Géométrie du concentrateur solaire parabolique.....	7
I.2.3.2. Composition d'un concentrateur solaire parabolique.....	8
I.3. Expérimentation.....	12
I.4. Mesures réalisées.....	14
I.4.1. Détermination de la distance focale (f).....	16
I.4.2. Temps réel correspond au temps solaire au cours de l'année.....	16
I.4.3. Détermination de la position optimale.....	17
I.4.4. Détermination de la température maximale.....	17
I.4.5. Mesure de la température 03 jours par mois pendant une année.....	18
<i>Chapitre II. Etat de l'art des couches minces et les techniques d'élaboration.</i>	
II.1. Introduction.....	19
II.2. Oxyde de nickel NiO.....	19
II.2.1. Mécanisme de formation d'oxyde de nickel.....	19
II.2.2. Propriétés de l'oxyde de Nickel.....	20
II.2.2.1. Propriétés structurales.....	20
II.2.2.2. Propriétés optiques.....	20
II.2.2.3. Structure électronique de bande.....	20
II.2.2.4. Propriétés électriques.....	21
II.3. Oxyde de cobalt Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	22
II.3.1 Mécanisme de formation d'oxyde de cobalt Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	23
II.3.2. Propriétés de l'oxyde de cobalt.....	23

---

II.3.2.1. Propriétés structurales. ....	24
II.3.2.2. Propriétés optiques. ....	24
II.4. Oxyde de zinc ZnO. ....	24
II.4.1. Mécanisme de formation d'oxyde de Zinc.....	25
II.4.2. Propriétés de l'oxyde de Zinc.....	25
II.4.2.1. Propriétés structurales. ....	25
II.4.2.2. Propriétés optiques. ....	26
II.4.2.3. Structure électronique de bande. ....	26
II.4.2.4. Propriétés électriques. ....	27
II.5. Techniques d'élaboration des couches minces.....	28
II.5.1. Notion de couche mince.....	28
II.5.2. Élaboration des couches minces.....	28
II.5.2.1. La source (solutions de départ). ....	29
II.5.2.2. Le transport (générations de gouttelettes) ....	30
II.5.2.3. Le dépôt (réaction chimique sur le substrat) ....	30
II.5.2.4. L'analyse. ....	30
II.5.3. Méthodes de dépôts des couches minces. ....	30
II.5.3.1. Dépôts chimiques (Chemical Vapor Deposition. CDV). ....	31
II.5.3.2. Dépôts physiques (physical Vapor Deposition. PVD). ....	38
II.6. Conclusion.....	41
<i>Chapitre III. Élaboration et caractérisation des films minces NiO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.</i>	
III.1. Introduction.....	42
Matériels utilisés. ....	43
III.2. Préparation des solutions. ....	43
III.2.1. L'oxyde de nickel. ....	43
III.2.2. L'oxyde cobalt. ....	45
III.2.3. L'oxyde de zinc.....	45
III.2.4. Dopage au zinc.....	46
III.2.5. Préparation des solutions dopées. ....	46
III.3. Élaboration et caractérisation des nanomatériaux en films minces.....	47
III.3.1. Montage expérimental et méthode de dépôt utilisées. ....	47
III.3.2. Dépôt des couches.....	48
III.4. Caractérisation des films minces en NiO et Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	49
III.4.1. Caractérisation structurale.....	50
III.4.2. Caractérisation optique. ....	55

---

---

III.4.3. Caractérisation électrique.....	58
III.5. Conclusion. ....	62
<i>Chapitre IV. Résultats et discussions.</i>	
IV.1. Introduction.....	63
IV.2. Les mesures solaires. ....	63
IV.3. Caractérisation structurale. ....	68
IV.3.1. L'effet de dopage de ZnO sur l'oxyde de nickel et sur l'oxyde de cobalt.....	69
VI.3.1.1. L'orientation préférentielle de texture TC(hkl). ....	73
VI.3.1.2. Les paramètres des mailles et distances interréticulaire d(hkl).....	74
VI.3.1.3. Les tailles des grains $D$ , les densités de dislocation $\delta$ et les déformation $\epsilon$ . ...	75
VI.3.2. L'effet de la température d'élaboration sur l'oxyde de cobalt.....	77
VI.3.2.1. L'orientation préférentielle TC(hkl). ....	79
VI.3.2.2. Les paramètres des mailles et les distances interréticulaires d. ....	80
VI.3.2.3 Les tailles des grains $D$ . ....	80
VI.3.2.5. Détermination des densités de dislocation $\delta$ et les déformation $\epsilon$ .....	82
VI.4. Caractérisations optiques. ....	83
VI.4.1. L'effet de dopage de ZnO sur l'oxyde de nickel et sur l'oxyde de cobalt.....	83
III.4.1.1. Calcule de la bande interdite. ....	85
VI.4.1.2. Calcule des paramètres d'Urbach (Eu). ....	86
VI.4.2. L'effet de la température d'élaboration sur l'oxyde de cobalt.....	88
VI.4.1.1. Calcule de la bande interdite.....	88
VI.4.2.2. Calcule des paramètres d'Urbach (Eu). ....	90
VI.5. Caractérisations électriques. ....	91
VI.5.1. L'effet de dopage de ZnO sur l'oxyde de nickel et sur l'oxyde de cobalt.....	92
VI.5.2. L'effet de la température d'élaboration sur l'oxyde de cobalt.....	93
VI.6. Conclusion. ....	95
Conclusion générale.....	96
Bibliographies.....	98
Annexe. I.....	115
Annexe. II. Fichiers JPCDS.....	125
Annexe. III.....	129

---

**Liste des figures.**

Figure I.1: Concentrateur solaire parabolique. ....	6
Figure I.2: Système optique d'une surface parabolique . ....	6
Figure I.3: La géométrie du concentrateur solaire parabolique . ....	8
Figure I.4: Faisceau solaire sur le plan focal. . ....	9
Figure I.5: Paraboloïde de révolution . ....	9
Figure I.6: Catégories des Absorbteurs.....	10
Figure I.7: Image elliptique sur le plan focal . ....	11
Figure I.8: Concentrateurs paraboliques.....	13
Figure I.9: Construction de la parabole.....	13
Figure I.10: Absorbteur.....	13
Figure I.11: Concentrateur.....	14
Figure I.12: Système de poursuite.....	14
Figure I.13: Boussole.....	15
Figure I.14: Compas d'inclinaison.....	15
Figure I.15: Thermocouple type – (PHYWE - M*AN)-.....	15
Figure I.16: Position du thermocouple.....	15
Figure II.1: Maille cristalline du dioxyde de nickel . ....	19
Figure II.2: Structure de bandes spin polarisé de NiO suivant les principales directions de symétrie . ....	21
Figure II.3: Structure cristalline du chlorure de cobalt . ....	22
Figure II.4: Structure cristalline de l'oxyde de zinc . ....	24
Figure II.5: Représentation des structures de ZnO . ....	25
Figure II.6: Structure de bandes spin polarisé de ZnO suivant les principales directions de symétrie . ....	27
Figure II.7: Applications des couches minces . ....	28
Figure II.8: Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces . ....	29
Figure II.9: Les différentes techniques de dépôts de couches minces . ....	31
Figure II.10: Principe général du procédé Spray pyrolyse . ....	33
Figure II.11: description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse . ....	33
Figure II.12: Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt . ....	36
Figure II.13: Principe de dépôt de couches minces par voie Sol-Gel . ....	36
Figure II.14: Exemple d'un procédé d'électrodéposition de cuivre.....	37
Figure II.15: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser . ....	39
Figure II.16: Méthodes de chauffages en évaporation thermique . ....	39
Figure II.1: Principe d'installation de dépôt par pulvérisation. ....	40
Figure III.1: Montage expérimental utilisé. ....	42
Figure III.2: Outils de préparation. ....	43
Figure III.3: Préparation d'oxyde de nickel.....	44
Figure III.4: Préparation du l'oxyde cobalt Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	45
Figure III.5: Préparation d'oxyde de zinc.....	45
Figure III.6: Exemple de préparation de solution de (NiO) <sub>x-1</sub> (ZnO) <sub>x</sub> .....	46

Figure III.7: Nébuliseur (Compresseur).....	47
Figure III.8: Aérographe (Guanajuato).....	47
Figure III.9: Porte substrat. ....	48
Figure III.10: Couche mince en oxyde de nickel et en oxyde de cobalt. ....	49
Figure III.11: Diffractomètre des rayons X. ....	50
Figure III.12: Représentation schématique de la diffraction par rayons X . ....	51
Figure III.13: Schéma d'un diffractomètre à compteur . ....	52
Figure III.14: Diffraction par un cristal tourné selon l'angle de Bragg . ....	53
Figure III.15: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible . ....	56
Figure III.16: Spectrophotométrie UV-visible.....	56
Figure III.19: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes . ....	58
Figure III.18: système Ecopia HMS-3000.....	59
Figure III.19: Exemple de calcul de l'épaisseur d'une couche mince $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	61
Figure IV.1: Mesure de 02/02/2019 au 04/02/2019.....	63
Figure IV.2: Mesure de 05/02/2019 au 07/02/2019.....	64
Figure IV.3: Périodes de l'azimut à $0^\circ$ au cours de l'année. ....	64
Figure IV.4: Température maxi en fonction de l'azimut le 01 Mai 2019.....	65
Figure IV.5: Température maxi en fonction de l'azimut le 03 Mai 2019.....	65
Figure IV.6: Variation de la température du concentrateur pendant la journée de 24/05/2019. ....	66
Figure IV.7: Variation de la température du concentrateur la journée de 26/05/2019.....	67
Figure IV.8: Variation de la température du concentrateur en fonction de la température ambiante et de la vitesse du vent du 05 pour chaque mois. ....	68
Figure IV.9: Exemple d'illustration montrant la définition de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X de NiO. ....	68
Figure IV.10: Diffractogramme des rayons X des couches minces NiO pour des fractions ( $x=0$ , $x=0.05$ et $x=0.1$ ) de ZnO. ....	71
Figure IV.11: Diffractogramme des rayons X des couches minces $\text{Co}_3\text{O}_4$ pour des fractions ( $x=0$ , $x=0.05$ et $x=0.1$ ) de ZnO. ....	72
Figure IV.12: L'orientation préférentielle TC(hkl) de $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ . ....	73
Figure IV.13: L'orientation préférentielle TC(hkl) de $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ . ....	74
Figure IV.14: Variation des tailles de grain $D$ , des densités de dislocation $\delta$ et des déformations $\epsilon$ de NiO en fonction du dopage ZnO. ....	76
Figure IV.15: Variation des tailles de grain $D$ , des densités de dislocation $\delta$ et des déformations $\epsilon$ de $\text{Co}_3\text{O}_4$ en fonction du dopage ZnO.....	76
Figure IV.16: Paramètres acoustiques des couches minces $\text{Co}_3\text{O}_4$ en fonction de la température. ....	78
Figure IV.17: Paramètres acoustiques des couches minces $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopé 0.1 de ZnO en fonction de la température. ....	78
Figure IV.18: L'orientation préférentielle TC(hkl) de $\text{Co}_3\text{O}_4$ non dopé en fonction de la température d'élaboration. ....	79
Figure IV.19: Variation des tailles de grain ( $D_{hkl}$ ) de $\text{Co}_3\text{O}_4$ en fonction de la température d'élaboration. ....	81
Figure IV.20: Variation des tailles de grain ( $D_{hkl}$ ) de $\text{Co}_3\text{O}_4$ dopé 10% de ZnO en fonction de la température d'élaboration.....	81



Figure IV.21: Variation de densités de dislocation $\delta$ et la déformation $\epsilon$ en fonction de la température d'élaboration. ....	82
Figure IV.22: Variation de densités de dislocation $\delta$ et la déformation $\epsilon$ dopé 10% de ZnO en fonction de la température d'élaboration. ....	82
Figure IV.23: L'absorbance de NiO et de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopé ZnO. ....	94
Figure IV.24: Détermination des gaps optiques de NiO et de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	85
Figure IV.25: Variation des gaps optiques de NiO et de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	86
Figure IV.26: Détermination des paramètres d'Urbach (Eu) de NiO et de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	87
Figure IV.27: Variation des paramètres d'Urbach (Eu) de NiO et de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	87
Figure IV.28: L'absorbance de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction de la température d'élaboration. ....	89
Figure IV.29: Détermination des gaps optiques de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	90
Figure IV.30: Détermination des paramètres d'Urbach (Eu) de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	90
Figure IV.31: Variation des paramètres d'Urbach (Eu) de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	91
Figure IV.32: Variation des conductivités et résistivités électriques en fonction de l'épaisseur de NiO. ....	92
Figure IV.33: Variation des conductivités et résistivités électriques en fonction de l'épaisseur de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	92
Figure IV.34: Variation des conductivités électriques en fonction de la température de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> non dopé. ....	94
Figure IV.35: Variation des conductivités électriques en fonction de la température de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopé. ....	94
Figure 1.1: Température maxi et l'azimut en fonction du temp mesurées entre (le 01 Mai 2019 et 06 Mai 2019). ....	118
Figure 1.2: Variation de la température en fonction de la température ambiante et de la vitesse du vent pendant 06 jour (du 20 Avril 2019 au 25 Avril 2019). ....	122
Figure 1.3: Variation de la température du concentrateur en fonction de la température ambiante et de la vitesse du vent du 15 pour chaque mois. ....	124
Figure 3. 1 : L'orientation préférentielle TC(hkl) de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> non dopé en fonction de la température d'élaboration. ....	129
Figure 3. 2 : L'orientation préférentielle TC(hkl) de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopé en fonction de la température d'élaboration. ....	129
Figure 3. 3 : Variation de la tension et du courant électrique de l'oxide de nickel non dopé en fonction de dopage. ....	130
Figure 3. 4 : Variation de la tension et du courant électrique de l'oxide de cobalt dopé en fonction de dopage. ....	130
Figure 3. 5 : Variation de la tension et du courant électrique de l'oxide de cobalt non dopé en fonction de la température. ....	131
Figure 3. 3 : Variation de la tension et du courant électrique de l'oxide de cobalt dopé en fonction de la température. ....	131

**Liste des tableaux.**

Tableau I.1: Géométrie d'un concentrateur parabolique.....	8
Tableau I.2: Géométrie du concentrateur parabolique réalisé. ....	13
Tableau I.3: Jour type recommandé pour chaque mois [37].....	17
Tableau. II.1: Propriétés cristallographiques de NiO [45]. ....	20
Tableau. II.2: Quelques propriétés électriques de NiO [51, 52]. ....	21
Tableau. II.3: Quelques propriétés électriques de ZnO [83, 84]. ....	27
Tableau III.1: Propriétés physiques du NiO [44, 128]. ....	44
Tableau III.2: Propriétés physiques du Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [72].....	- 44 -
Tableau III.3: Propriétés physiques du ZnO [72].....	- 44 -
Tableau III.4: Préparation des solutions dopées. ....	46
Tableau VI.1: Les paramètres acoustiques de (NiO) <sub>x</sub> (ZnO) <sub>x-1</sub> . ....	69
Tableau VI.2: Les paramètres acoustiques de (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (ZnO) <sub>x-1</sub> . ....	69
Tableau VI.3: Les paramètres acoustiques de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (T).....	77
Tableau VI. 4. Résultats optiques des couches minces élaborées.....	85
Tableau VI.5: Résultats optiques des couches minces élaborées.....	88
Tableau VI.6: Résultats électrique NiO et de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopées de ZnO. ....	91
Tableau VI.7: Résultats électriques de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction de la température.....	93
Tableau 1.1: Mesure de 02/02/2019 au 04/02/2019.....	115
Tableau 1.2: Mesure de 05/02/2019 au 07/02/2019.....	115
Tableau 1.3: Temps réel correspond au temps solaire au cours de l'année. ....	116
Tableau 1.4: Hauteur et l'azimuth du soleil (entre 09 Heure du matin et 16Heure du soir).117	
Tableau 1.5: Températures au niveau du foyer (entre 09 Heure du matin et 17 Heure du soir). .....	119
Tableau 1.6: Températures au niveau du foyer du 26 Avril 2019 au 28 Avril 2019. ....	121
Tableau 1.7: Mesures de 03 jours par mois. ....	123

## Nomenclature.

Symbole	Description	Unité
A	Constante dépendant de la mobilité électron-trou	
A <sub>a</sub>	Surface de la section transversale	mm <sup>2</sup>
a, b, c	Paramètres de maille cristalline	Å°
A <sub>x</sub>	Surface d'ouverture	mm <sup>2</sup>
AZ	Azimuth du soleil	[°]
B	Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,	nm
B	Champ magnétique	Tesla
B <sub>c</sub>	Bande de conduction	
B <sub>v</sub>	Bande de valence	
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Oxyde de cobalt	
C <sub>ij</sub>	Constantes élastiques	
CFC	Cubique à face centré	
CPV	Conversion photovoltaïque	
CDV	Dépôts chimiques (Chemical Vapor Deposition)	
D	Diamètre moyen du grain	nm
d	Diamètre de la parabole	mm
d <sub>hld</sub>	Distance entre les plans interarticulaires	Å°
e	Épaisseur	mm
E <sub>g</sub>	Énergie du gap optique	ev
E <sub>c</sub>	Énergie de conduction	ev
E <sub>geff</sub>	Énergie effective du gap optique	ev
E <sub>U</sub>	Energie d'Urbach	eV
E <sub>v</sub>	Énergie de valence	ev
f	Distance focale	mm
F	Point focal	mm
I <sub>h</sub>	Courant électrique	mA
JCPDS	Fichiers DRX	
h	Courbe parabolique	mm
hkl	Plans interarticulaires du réseau cristallin	
hν	Énergie des photons incidents	ev
(hkl)	Intensité relative de pic (hkl)	
HS	Hauteur du soleil	[°]
I <sub>0</sub> (hkl)	Intensité standard du pic (hkl)	
LCVD	Dépôts laser chimiques	
N	Indicateur de transition de gap directe ou indirecte.	
n	Nature des porteurs libres (électrons)	
n	Entier qui représente l'ordre du mode de diffraction.	
n <sub>1</sub> , n <sub>2</sub>	Indice de réfraction de la couche.	
NiO	Oxyde de nickel	
P	Rayon parabolique	mm
p	Nature des porteurs libres (trous)	
PECVD	Dépôts chimiques de plasma	
PVD	Dépôts physiques (physical Vapor Deposition.).	
q	Charge électrique	C
r	Rayon	mm
R <sub>m</sub>	Résistance moyenne	Ω
S	Longueur de l'arc	mm

s	Indice de réfraction du substrat.	
T	Température	°C
T	Transmittance	%
Ta	Température ambiante	°C
Tc	Température maximale du concentrateur	°C
TC	Orientation préférentielle	
TM1, TM2	Transmissions maxima.	
Tm1, Tm2	Transmissions minima.	
UHV	Ultra-High-Vacuum	
Uh	Tension Hall	V
Uhm	Tension Hall moyenne	V
Um	Tension mesurée	V
Vv	Vitesse du vent	Km/h
VF	Distance du sommet au foyer	mm
X	Distance	mm
x	Fraction volumique	
ZnO	Oxyde de zinc	
$\alpha$	Angle de maille cristalline	deg
$\alpha_0$	Constant d'intégration	
$\beta$	Angle de maille cristalline	deg
$\theta$	l'angle d'incidence des rayons X	rad
$\lambda$	Longueur d'onde du faisceau incident	Å
$\gamma$	Angle de maille cristalline	deg
$\sigma$	Conductivités électriques	( $\Omega \cdot \text{CM}$ ) <sup>-1</sup>
$\Delta H_f$	Enthalpie de formation	kJ/mol
$\varepsilon_{zz}$	Déformation interne	nm
$\psi$	Angle d'ouverture	deg
$\mu$	Mobilité électronique	cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
$\xi_0$	Demi-angle sous-tendu par le soleil	deg
$\rho$	Résistivités électriques	$\Omega \cdot \text{cm}$

## *Introduction générale.*

## **Introduction générale.**

Au XXI<sup>ème</sup> siècle, la capacité à concevoir, élaborer et utiliser les matériaux à l'échelle nanométrique est devenue l'un des moteurs majeurs dans la technologie : d'une part, la demande de la société en fonctions nouvelles, en nouveaux produits, et d'autre part, en optimisation de produits existants, et en ruptures technologiques industrielles, nécessite un développement constant de matériaux nouveaux. Les nanomatériaux sont donc en amont de toutes les autres nanotechnologies. Car en élaborant les matériaux à une échelle nanométrique on peut modifier fortement leurs propriétés et améliorer ainsi leurs performances, y compris leur capacité à être recyclés ou dégradés après utilisation. Il est même devenu possible de créer de nouveaux matériaux avec de nouvelles propriétés.

En effet, l'idée d'appliquer des nanomatériaux à des systèmes mécaniques, et industriels a été étudiée par des chercheurs de différentes disciplines.

La recherche et le développement de films minces ont permis de conclure que différentes classes de matériaux présentent un intérêt particulier pour différentes applications. L'oxyde de nickel présente un intérêt particulier parce que le matériau a récemment été utilisé dans des appareils électroniques, des fenêtres intelligentes écoénergétiques, des rétroviseurs automobiles, des vitrages de construction et des cellules hétérojonctions solaires. L'oxyde de nickel (NiO) est l'oxyde de métal de transition le plus étudié et qui figure parmi les matériaux de stockage des ions bon marché.

Le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est un véritable indice pour l'oxydation du cobalt, du méthane et d'autres hydrocarbures et pour la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}$  ainsi qu'un électro-catalyseur prometteur pour l'évolution et la réduction de l'oxygène et pour la production de chlore [1, 2]. Les oxydes de cobalt peuvent être préparés par décomposition thermique d'un certain nombre de sels (hydroxyde, carbonate, nitrate, oxalate, etc.).

La littérature indique que des films minces de NiO, de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de ZnO ont été produits par un certain nombre de techniques, et par plusieurs chercheurs. Ceux-ci incluent l'évaporation sous vide, la pyrolyse spray (pyrolyse par pulvérisation), la technique sol-gel, l'évaporation par faisceau d'électrons, les pulvérisations cathodiques, le dépôt chimique, et l'ablation par laser. La plupart des rapports traitant des aspects structurels de ces films [3], soulignent l'effet de la température du substrat sur la propriété électro-chromique, la durabilité cyclique, la morphologie de surface et

la propriété de détection des films, la réponse électronique lors de la commutation potentielle et le degré de coloration ainsi que de leur utilisation pratique dans les cellules électrochimiques et photovoltaïques [4].

L'oxyde de nickel (NiO) possède une structure très voisine de celle du chlorure de sodium (cubique à faces centrées), le paramètre de maille est de 4.17 Å [5]. C'est un oxyde de métal de transition, semiconducteur VIII-VI de type p [6], et antiferromagnétique avec une large bande interdite de 3.7 eV utilisé dans le domaine des fenêtres électro-chromiques [7]. Park et al, ont obtenu des couches minces de NiO et Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O sur des substrats en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par la technique de spray pyrolyse en utilisant une solution d'acétate de nickel et d'acétate de zinc dissous dans un solvant mélange de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO [8].

Le travail de D.-T. Nguyen concerne l'utilisation d'un oxyde comme couche tampon à l'interface électrode/semi-conducteur organique dans une cellule photovoltaïque afin d'en augmenter le rendement et la durée de vie. Il porte dans son étude sur l'optimisation de couches minces de NiO déposées par pulvérisation cathodique réactive DCMS et HiPIMS. Il a montré que les conditions de décharge telles que la pression, puissance et pourcentage de gaz réactif jouent un rôle déterminant sur la qualité des films de NiO. L'écart à la stœchiométrie permettant d'augmenter la conductivité mais diminuant la transmittance [9].

L'influence des conditions opératoires sur la composition et la morphologie. des films minces en cobalt a été montrés par Garavaglia et al [10]. Des couches de 2 µm d'épaisseurs de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont obtenues sur supports en quartz ou en titane, par pulvérisation réactive d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt.

Dans ce contexte, et pour répondre aux besoins scientifiques et industriels, nos travaux visent à développer et exploiter l'énergie solaire pour la réalisation des couches mince d'oxydes métalliques NiO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, dopés par ZnO, et non dopés, par la technique de **spray pyrolyse** et leurs caractérisations par l'étude de la variation de leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques. Ce type de produit (couches minces), a besoin des températures élevées (dans certain cas dépasse 400°C), pour se cristalliser.

Ce travail est réalisé au niveau du laboratoire des énergies renouvelables – Faculté des Hydrocarbures et des Energies renouvelables et de Science de la terre et de l'univers - **Université de Kasdi Merbah Ouargla**.

Nous avons structuré la présente thèse en quatre chapitres :

**Chapitre I : *Étude et réalisation des concentrateurs solaires***. Cette partie se compose de deux axes principaux. Le premier axe précise l'étude théorique des concentrateurs solaires, c'est l'état de l'art des concentrateurs solaires. Le deuxième axe est consacré à l'étude pratique des concentrateurs solaires, il précise toutes les étapes de réalisation du concentrateur thermique.

**Chapitre II : *Etat de l'art des couches minces et les techniques d'élaboration***. Ce chapitre est consacré à la description des films minces, et plus particulièrement à base de l'oxyde de nickel, l'oxyde de cobalt et l'oxyde de zinc. La préparation de différentes solutions utilisées pour l'élaboration et le dopage des films minces et, les différentes méthodes et techniques utilisées dans le dépôt. Nous étudierons aussi en détail la technique de déposition des couches minces par **spray pyrolyse**, méthode que nous avons choisie pour développer nos couches minces.

**Chapitre III : *Élaboration et caractérisation des films minces NiO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>***. Dans ce chapitre, nous présenterons en détail tous les expériences et analyses réalisées. Nous présenterons la préparation des différents solutions utilisées pour l'élaboration et le dopage des films minces (préparation des oxydes de NiO, de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et de ZnO). Nous présenterons aussi l'application de la technique de Spray pyrolyse et l'exploitation du concentrateur solaire pour l'échauffement des substrats de nos films. Après l'élaboration des films, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, où nous présenterons en détail les analyses effectuées sur les films élaborées. La Diffraction des Rayons X (DRX) pour la caractérisation structurale, la spectroscopie UV-visible pour la caractérisation optique et le principe de l'effet Hall pour la caractérisation électrique.

**Chapitre IV : *Discussions et résultats***. Dans ce chapitre, nous présenterons tous les résultats des analyses de caractérisation réalisées sur les échantillons (les propriétés structurales, optiques et électriques). Nous présenterons aussi les discussions des différents résultats trouvés, et les comparaisons avec les résultats des différents auteurs



qui travaillent sur des axes similaires. En plus des quatre chapitres, une conclusion générale présente les principaux résultats trouvés et la liste des références bibliographiques est suivie des annexes qui viennent clôturer le manuscrit.

*Chapitre I. Étude et réalisation d'un  
concentrateur solaire.*

## I.1. Introduction.

L'énergie solaire, en tant que, la principale énergie renouvelable, devrait remplacer les hydrocarbures pour satisfaire la demande en énergie de l'humanité, ce qui donne accès à des sources d'énergie fiables et abondantes [11]. Cette énergie peut être transformée directement en énergie électrique (Conversion photovoltaïque CPV) ou en énergie thermique (Conversion photo-thermique T). Le rayonnement solaire à spectre complet est d'abord concentré sur le photovoltaïque, puis converti en électricité photovoltaïque et en chaleur perdue. Cette chaleur dissipée d'un système photovoltaïque peut également être utilisée comme un système photo-thermique, le refroidissement et d'autres applications liées au chauffage pour des processus domestiques et industriels. Carlo Renno [12] a proposé un système hybride solaire photovoltaïque / thermique à concentration (CPV / T) avec récupération de la chaleur résiduelle. De même, Coventry et al [13] ont conçu et fabriqué un banc d'essai sur le CPV / T, les résultats mesurés montrent que la chaleur perdue à 58% provenant de l'énergie photovoltaïque peut être récupérée pour produire de l'eau chaude sanitaire. Le rendement total de l'utilisation de l'énergie solaire peut dépasser 50% dans ce type de système hybride. La conversion photo-thermique peut être transformée en chaleur à basse température, par des capteurs planes, ou en chaleur à des températures élevées dans le cas des concentrateurs solaires de formes paraboliques (révolution parabolique) [14]. Ces dispositifs comportent généralement une surface réfléchissante. Ces surfaces sont des formes paraboliques destinées à concentrer l'énergie solaire sur une surface absorbante, ce qui permet d'avoir une forte augmentation de chaleur (Figure.I.1). L'avantage d'un tel procédé est de pouvoir atteindre des températures élevées adaptées au chauffage de l'eau (production d'eau stérilisée [15] et de vapeur d'eau), aux cuisines solaires et à la production d'électricité par les moteurs Stirling [16].

Les films minces, et plus particulièrement à base de NiO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et ZnO se transforment dans un champ de température varie entre 300°C et 400° C [17], pour cette raison nous avons choisi les concentrateurs solaires sous formes paraboliques (la conversion thermodynamique de l'énergie solaire de ces systèmes dépasse 600°C [18]), selon la position et la période d'utilisation. L'énergie solaire est très abondante et dépasse de loin les besoins énergétiques

de la population mondiale actuelle. Il est gratuit et accessible à tous par son apparence décentralisée. Il atteint l'utilisateur sans risque de pollution ou de déchets dangereux.

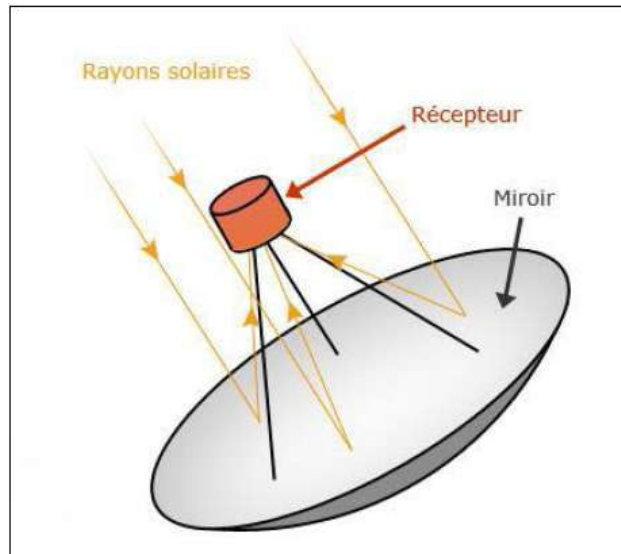


Figure I.1: Concentrateur solaire parabolique. [19]

## I.2. Etude théorique des concentrateurs solaires.

### I.2.1. Principe de fonctionnement du concentrateur.

L'idée d'utiliser une surface parabolique vient du fait qu'elle est stigmatique pour les points sur son axe situés à l'infini.

Conformément aux lois de la réflexion, tout rayonnement lumineux parallèle à la parabole est reflété par la parabole selon une ligne passant devant le foyer [20]. Par conséquent, la parabole focalise tous les rayons réfléchis par un foyer ponctuel (Figure I.2).

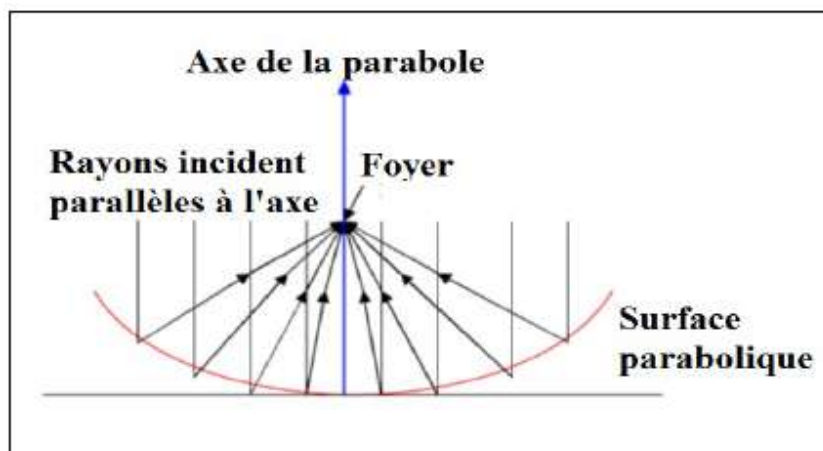


Figure I.2: Système optique d'une surface parabolique [21].

### I.2.2. Conversion de l'énergie solaire.

L'énergie solaire peut être convertie à l'aide de convertisseurs appropriés en d'autres formes d'énergie telles qu'électrique, mécanique, thermique, etc. Dans ce cas, nous nous intéressons qu'à la conversion thermique. Les concentrateurs solaires paraboliques, ont été utilisés pendant longtemps, car ils garantissent un niveau élevé de température et de puissance [16].

### I.2.3. Les concentrateurs solaires de formes paraboliques.

La concentration géométrique est définie comme le rapport entre la surface du collecteur (S) du concentrateur obtenue par projection orthogonale de la surface de la directrice dans un plan perpendiculaire au rayonnement et la surface de la directrice dans un plan perpendiculaire au rayonnement et le récepteur de surface du convertisseur [22].

Une parabole est donc l'ensemble des points d'une droite D, appelée directrice de la parabole, perpendiculaire à l'axe (OZ), passant par l'axe X (- F) et le point focal F (Figure I.3).

#### I.2.3.1. Géométrie du concentrateur solaire parabolique.

Tout rayon lumineux parallèle à l'axe (OZ) sera dévié de la surface réfléchissante du paraboloïde vers le point F de la coordonnée X (F) représentant la distance focale.

Une parabole est le lieu d'un point qui se déplace de sorte que ses distances par rapport à une ligne fixe et à un point fixe soient égales. Ceci est illustré à la figure I.3, où la ligne fixe est appelée (directrice) et le point fixe F, (le focus). Notons que la longueur FR est égale à la longueur RD. La ligne verticale sur la directrice est appelée (l'axe de la parabole), elle passe par le foyer F. La parabole coupe donc son axe en un point (V) appelé sommet, situé exactement à mi-chemin entre le foyer et la directrice. Lorsque l'origine est décalée vers le foyer F, comme cela est souvent le cas dans les études optiques, avec le sommet à gauche de l'origine, l'équation d'une parabole devient :

$$y^2 = 4 \cdot f(x + f) \quad (\text{I.1})$$

Où f, la distance focale (c'est la distance VF du sommet au foyer).

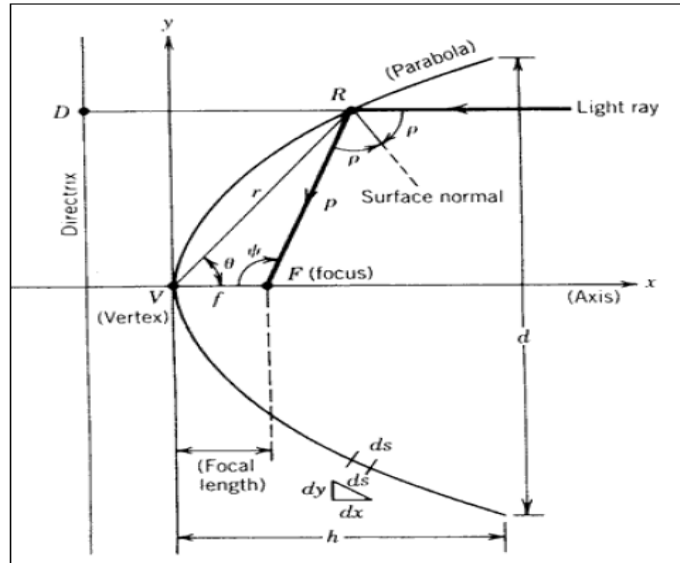


Figure I.3: La géométrie du concentrateur solaire parabolique [23].

D'après William et Stine, [23], on peut simplifier la géométrie du concentrateur parabolique sur le tableau I.1.

Tableau I.1: Géométrie d'un concentrateur parabolique.

Désignation	Formule mathématique
La distance focale (f),	$y^2 = 4 \cdot f(x + f)$
Le rayon parabolique	$P = \frac{2f}{1 + \cos\psi}$ ; $\psi = 2P$
La courbe parabolique	$h = \frac{d^2}{16f}$
L'angle d'ouverture	$\tan\psi = \frac{1}{(d/8h) - (2h/d)}$ $\tan\psi = \frac{(f/d)}{2(f/8hd) - (2h/d)}$
La longueur de l'arc S	$S = \left[ \frac{d}{2} \sqrt{\left[ \frac{4h}{d} \right]^2 + 2} \right] + 2f \cdot \text{Ln} \left[ \frac{4h}{d} \sqrt{\left[ \frac{4h}{d} \right]^2 + 1} \right]$
Surface d'ouverture	$A_x = \frac{1}{4} \pi \cdot d^2$

### I.2.3.2. Composition d'un concentrateur solaire parabolique

D'après plusieurs auteurs [24-27], le concentrateur parabolique, est composé des éléments suivants :

1. Réflecteur
2. Absorbeur
3. Support
4. Le système de poursuite
5. Le miroir

### - Réflecteur

Pour déterminer l'équation du facteur de concentration géométrique, nous procédons comme suit: Considérons un paraboloïde qui approche le stigmatisme (petit diamètre du paraboloïde et faible angle d'incidence [28]), en point I, il reçoit un faisceau d'angle lumineux conique  $\varepsilon$  (Figure I.4). L'équation du paraboloïde de révolution comme représentée sur la figure I.5 en coordonnées cartésiennes avec axe de symétrie z est la suivante [23, 26].

$$Y^2 = 4f \cdot x. + 4f^2 \quad (I.2)$$

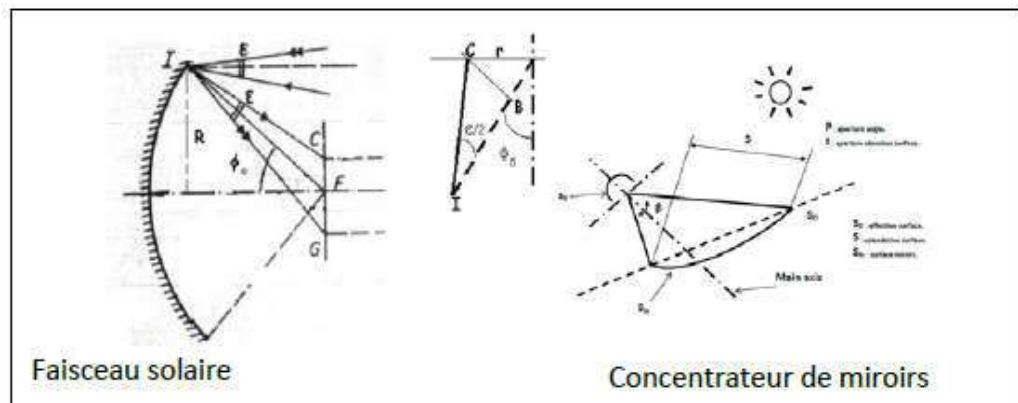


Figure I.4: Faisceau solaire sur le plan focal.[29, 30].

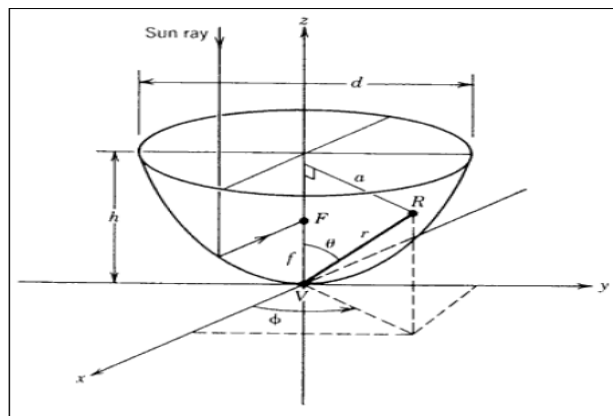


Figure I.5: Paraboloïde de révolution[23].

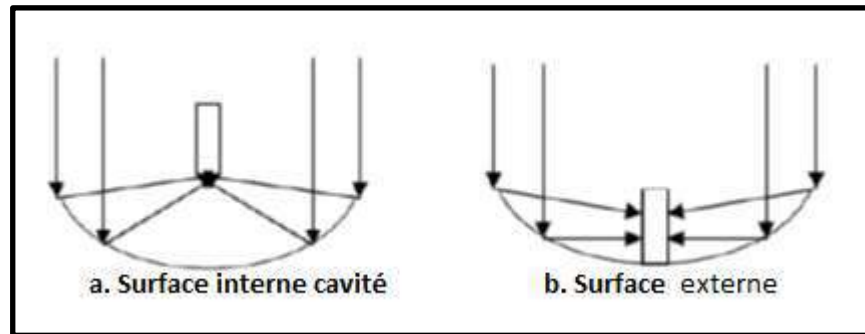
### - Absorbeur.

Les technologies solaires à concentration permettent de transformer le rayonnement solaire en chaleur à un niveau de température jusqu'à 2000 °C, à l'aide d'un absorbeur (récepteur) solaire, en fonction de leur surface de transfert, on classe les récepteurs solaires en 2 catégories [31]:

1- Surface externe (Figure I.6.b) : Il y a plusieurs configurations possibles : plane, cylindrique, conique ou sphérique, dépendantes de la répartition, de l'intensité du flux, de la température et de l'application.

2- Surface interne ou cavité (Figure I.6.a) : Ce type de récepteur est bien adapté pour le cas où l'intensité du flux et la température de travail sont élevées. Le flux énergétique concentré entre dans le récepteur par l'ouverture dont la surface est généralement 5 à 10 fois inférieure à celle de la surface de transfert dans la cavité. La surface du récepteur doit avoir les caractéristiques suivantes [32]:

- Une bonne conductivité et diffusion thermique.
- Un facteur d'absorption aussi voisin que possible de l'unité.
- Une bonne résistance chimique.



**Figure I.6:** Catégories des Absorbeurs.

### Dimensions de l'Absorbeur.

Lorsque la parabole est alignée vers le soleil, la réflexion des rayons forme une image circulaire (tache solaire) centrée au point focal sous forme d'ellipse (Figure I.7). La réflexion des rayons forme une image circulaire (tache solaire) centrée au point focal sous forme d'ellipse. Le petit rayon ( $s$ ) et le grand rayon ( $r$ ) de l'ellipse sont indiqués d'après Steinfeld, et Palumbo [24] comme:

$$s = \frac{f \cdot \xi_0}{1 + \cos \psi} \quad (\text{I.3})$$

$$r = \frac{f \cdot \xi_0}{(1 + \cos \psi) \cdot \cos \psi} \quad (\text{I.4})$$

Avec.

$\xi_0$ : demi-angle sous-tendu par le soleil.

$\psi$ : Angle de mesure.

$r$ : rayon.



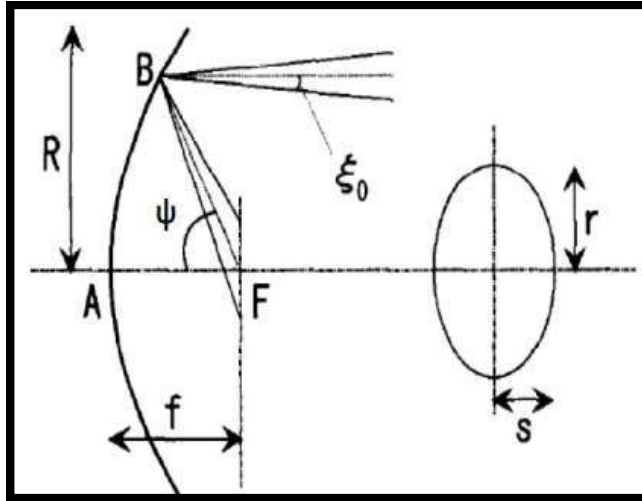


Figure I.7: Image elliptique sur le plan focal [33].

#### -Support.

C'est une barre en acier, de section tubulaire, installée sur un bâti fixe, permet au concentrateur de tourner suivant les six degrés de libertés constituant l'espace pour suivre le soleil lorsqu'il se déplace dans le ciel, à l'intermédiaire du système de poursuite (Figure I.11).

#### -Le système de poursuite.

C'est le mécanisme qui permet de diriger le concentrateur dans tous les sens (Figure I.12).

#### -Le miroir.

Un miroir en optique est une surface réfléchissante. Un miroir est le plus souvent un élément verre de forme de particulière dont une des faces est traitée de manière à réfléchir la lumière incidente mais peut aussi être une surface réfléchissante seule.

Il existe plusieurs types de miroirs : les miroirs métalliques et les miroirs en verre avec une couche réfléchissante métallique ou un traitement multicouche.

##### a. Les miroirs métalliques.

On les obtient par polissage d'un métal. En réduisant la rugosité on augmente la réflectivité. En effet, plus une surface est rugueuse, plus la réflexion sur celle-ci est diffuse [34].

On sait fabriquer de tels miroirs depuis l'Antiquité, bien que les techniques de polissage se soient améliorées depuis un alliage composé de deux tiers de cuivre et un tiers d'étain a notamment été utilisé dans les premiers

télescopes à miroir. On obtenait alors des réflectivités pouvant aller jusqu'à 70% [35].

#### **b. Les miroirs en verre.**

Le support est ici en verre, et est poli jusqu'à obtenir la forme souhaitée (plan, sphère, parabole, ...). On dépose ensuite une fine couche métallique réfléchissante. Les miroirs utilisés en optique (astronomie, interférométrie) sont en général réalisés par dépôt du métal sur la face avant. Ainsi la lumière ne traverse pas le verre, qui ne sert que de support. Ceci permet d'éviter tout problème lié à la réfraction ou la dispersion, la traversée du verre pouvant introduire des distorsions et des pertes d'énergie lumineuse [36].

#### **c. Les miroirs multicouches.**

Au lieu de déposer une unique couche métallique, on peut également déposer une superposition de plusieurs couches minces et modifier les propriétés réfléchitives de l'ensemble en jouant sur leurs épaisseurs et les matériaux utilisés.

### **I.3. Expérimentation.**

Notre système est composé d'un concentrateur parabolique (Figure I.8) muni d'un système de suivi du soleil à deux axes d'articulation et une tige filetée (Figure I.12). Le concentrateur tourne suivant les deux plans qui constituent l'espace autour des axes d'articulation, par la manipulation de la tige filetée (les dimensions sont représentées sur le tableau I.2). Ce dispositif est installé au niveau du laboratoire de l'Énergie Solaire situé à la faculté des hydrocarbures, des énergies renouvelables et des sciences de la terre et de l'univers, **Université Kasdi Merbah - Ouargla**.

Des miroirs de 3mm d'épaisseur sont coupés et collés sur la surface concave par la silicone sur une simple antenne satellite de forme parabolique que nous avons utilisé comme un concentrateur solaire (Figure I.9). Le métal de l'absorbeur doit avoir une bonne conductivité ; nous avons choisi le cuivre (360W/0K.m<sup>2</sup>) comme un dispositif absorbant. C'est une plaque cylindrique de 100mm de diamètre, il est muni d'un trou central pour la fixation sur une tige filetée, suivant la distance focale (Figure I.10).

**Tableau I.2:** Géométrie du concentrateur parabolique réalisé.

Désignation	Valeurs
Diamètre de la parabole	$d = 1860 \text{ mm}$
La distance focale (f),	$F = 820 \text{ mm}$
Le rayon parabolique p	$P = 109.33 \text{ mm}$
La courbe parabolique h	$h = 2637 \text{ mm}$
L'angle d'ouverture $\psi$	$\psi = 60^\circ$
La longueur de l'arc S	$5126.23 \text{ mm}$
La surface de la section transversale	$Aa = 2717164 \text{ mm}^2$
Diamètre du récepteur.	Diamètre $d = 2.2\text{m}$
Profondeur de récepteur.	Profondeur $h = 10 \text{ cm}$

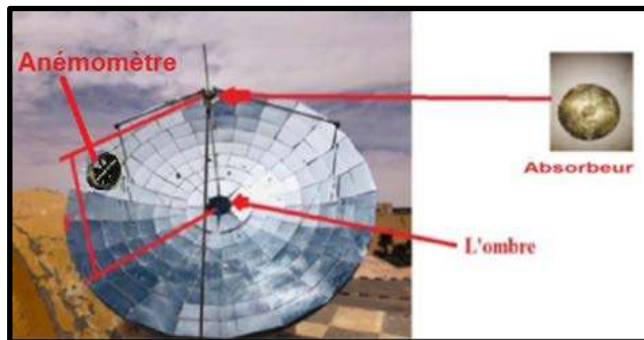
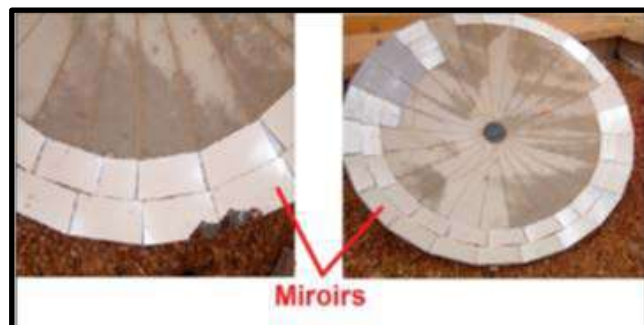
**Figure I.8:** Concentrateurs paraboliques.**Figure I.9:** Construction de la parabole.**Figure I.10:** Absorbeur



Figure I.11: Concentrateur.

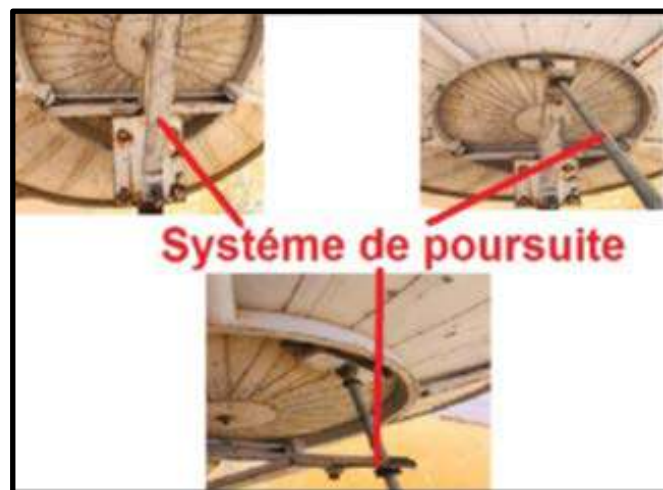


Figure I.12: Système de poursuite.

#### I.4. Mesures réalisées.

Afin de connaître la position de la température maximale, il faut déterminer la distance focale ( $f$ ). Nous avons effectué des mesures de différentes positions sur le concentrateur réalisé à des moments plus précises dont lequel la température du concentrateur atteint des valeurs maximales. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aussi à la détermination expérimentale des valeurs des coordonnées de la réflexion au niveau de Ouargla, en déterminant l'angle d'inclinaison par rapport à l'horizon (Hauteur du soleil) et l'angle de la direction du soleil du nord au sud (l'azimut ou l'azimuth). Pour cela, nous orientons l'appareil vers le soleil de sorte que l'ombre de la plaque de cuivre soit appliquée

au centre de l'appareil (Figure I.8), d'une part, et d'autre part nous voyons que le soleil se concentre sur la plaque (Figure I.10). Puis nous pouvons mesurer l'azimut du soleil par une boussole (Figure I.13), et déterminer la hauteur du soleil à l'aide d'un compas d'inclinaison (Figure I.14).



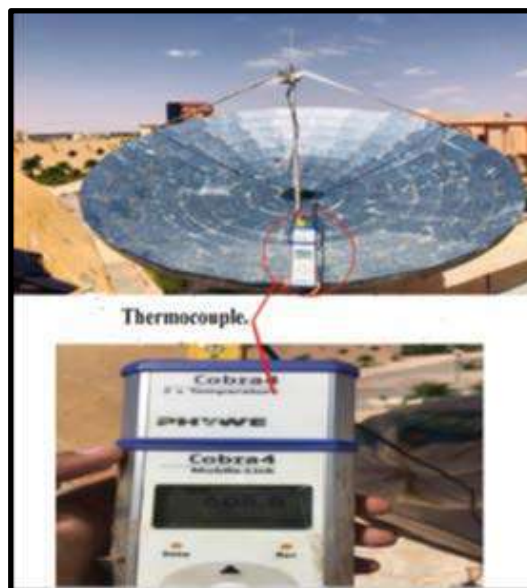
**Figure I.13:** Boussole.



**Figure I.14:** Compas d'inclinaison.



**Figure I.15:** Thermocouple type – (PHYWE - M\*AN)-



**Figure I.16:** Position du thermocouple.

Afin de mesurer les différentes températures, nous avons sélectionné un thermocouple à deux aiguilles (Figure. I.15), qui permet de mesurer la température à deux endroits différents. Nous utilisons la première aiguille pour mesurer la température ambiante, l'autre aiguille, est réservée pour mesurer la température au niveau de foyer. Cet appareil est du type PHYWE, avec une plage de fonctionnement entre 0 - 1300 C° (Figure I.15). La vitesse du vent est mesurée par un anémomètre à hélice (Figure I.8).

#### **I.4.1. Détermination de la distance focale (f).**

Pour cette partie nous avons varié la position de la plaque chauffante (Absorbeur) sur l'axe du concentrateur pour déterminer expérimentalement la valeur de la distance focale (f). Nous avons mesuré les températures au niveau de l'Absorbeur dans les périodes (12 heures, 12 heures 10Min, 12 heures 20Min et 12 heures 30Min respectivement), en variant la distance focale (f) par un intervalle de 50mm pour chaque expérience soit (750mm, 800mm, 850mm et 900mm respectivement). Nous avons répété ces mesure trois jours successives de (02 février 2019 au 04 février 2019). Les résultats de cette expérience sont portés sur le (tableau 1.1 Annexe 01).

Pour trouver une valeur plus précise de la position focale, nous avons varié l'intervalle de la distance focale à 10mm entre (800mm, 810mm, 820mm et 830mm respectivement), correspondent aux périodes (12 heures, 12 heures 10Min, 12 heures 20Min et 12 heures 30Min respectivement). Nous avons répété ces mesure trois jours successives de (05 février 2019 au 07 février 2019). Les résultats de cette expérience sont portés sur le (Tableau 1.2 Annexe 01).

#### **I.4.2. Temps réel correspond au temps solaire au cours de l'année.**

Dans cette partie nous avons essayé de trouver le temps réel correspond au temps solaire à (12 Heures 00 Minutes) où l'azimut est nul dans cette période. Pour cela, et pour déterminera cette variation pendant une année, nous avons choisi le **jour type** pour chaque mois., soit (17 Janvier, 16 Février, 16 Mars, 15 Avril, 15 Mai, 11 Juin, 17 Juillet, 16 Aout, 15 Septembre, 15 Octobre, 14 Novembre et 10 Décembre) (Tableau : I.3) Nous avons choisi la période (du 11 juin 2018 au 15 mai 2019) pour cette expérience. Les résultats de cette partie sont portés sur le (Tableau : 1.3 Annexe 01).

**Tableau I.3:** Jour type recommandé pour chaque mois [37].

Mois	Jour de l'année	Date
Janvier	17	17 janvier
Février	47	16 février
Mars	75	16 mars
Avril	105	15 avril
Mai	135	15 mai
Juin	162	11 juin
Juillet	198	17 juillet
Aout	228	16 aouts
Septembre	258	15 septembre
Octobre	288	15 octobre
Novembre	318	14 novembre
Décembre	344	10 décembre

#### I.4.3. Détermination de la position optimale.

Dans cette étape, nous avons essayé de trouver la hauteur du soleil par rapport au système et les périodes correspondantes aux valeurs de l'azimut nul. Dans cette période, le soleil est perpendiculaire à la surface de réflexion, ce qui donne une température d'échange maximale due à la transformation de rayonnement solaire en énergie thermique. Pour cette expérience, nous avons choisi 06 jours de mesure (du 01<sup>er</sup> Mai 2019 au 06 Mai 2019) d'un intervalle de 30 minutes où les résultats des mesures sont portés sur le (Tableau : 1.4 Annexe 01).

#### I.4.4. Détermination de la température maximale.

Au cours de ces tests expérimentaux, nous avons mesuré les températures au niveau du foyer tout le long d'une journée (entre 09 Heure du matin et 17 Heure du soir) en choisissant un intervalle de temps de 30 minutes entre les deux mesures puis, nous avons répété les mesures au voisinage de la température maximale, par un intervalle de 15 minutes. Afin de déterminer plus précisément le moment de pic, nous nous sommes concentrés sur la valeur de la température maximale au niveau du foyer.

##### a. Mesure de la température par un intervalle de 30 Minute.

Nous avons choisi 06 jours successives (du 20 Mai 2019 au 25 Mai 2019), de 09 heure du matin à 17 heures du soir d'un intervalle de temps de 30 minutes entre les deux mesures. Les résultats des mesures sont portés sur le (Tableau : 1.5 Annexe 01).

**b. Mesure de la température par un intervalle de 15 Minute.**

Dans cette étape, nous avons choisi 03 jours de mesure (du 26 Mai 2019 au 28 Mai 2019) d'un intervalle de 15 minutes concernant la période la plus chaude (de 13 heure à 14 heures). Les résultats des mesures sont portés sur le (Tableau : 1.6 Annexe 01).

**I.4.5. Mesure de la température 03 jours par mois pendant une année.**

Dans cette partie nous avons essayé de comprendre les variations annuelles des températures. Pour cela, nous avons choisi trois jours de mesure (le 05, le 15 et le 25) de chaque mois, pour mesurer les températures. En se basant sur les résultats précédents pour choisir la période de mesure qui nous donne la température maximale au niveau du concentrateur, soit à 13 Heure 30 Minutes. Les résultats de cette partie sont portés sur le (Tableau : 1.7 Annexe 01).



*Chapitre II. Etat de l'art des couches  
minces et les techniques  
d'élaboration.*

## II.1. Introduction.

Dans ce chapitre nous présenterons la description des oxydes de nickel, de cobalt et de zinc. Nous présenterons aussi les différents solutions liquides utilisées pour l'élaboration et le dopage des films minces. Nous finaliserons ce chapitre par une présentation des différentes méthodes et techniques utilisées dans le dépôt, et plus particulièrement nous présenterons en détail la technique de déposition des couches minces par spray pyrolyse, que nous avons choisies pour développer nos couches minces.

## II.2. Oxyde de nickel NiO.

Le nitrate de nickel est le composé inorganique  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ou un de ses hydrates. La forme anhydre n'étant pas courante, le terme "nitrate de nickel" désigne généralement le nitrate de nickel (II) hexahydraté. La formule pour cette espèce est écrite de deux manières :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et, de manière plus descriptive,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ . Cette dernière formule indique que le centre de nickel (II) est entouré de six molécules d'eau dans ce sel hydraté (Figure.II.1). Dans l'hexahydrate, les anions de nitrate ne sont pas liés au nickel. On connaît également trois autres hydrates :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Le  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  anhydre est également connu.[38]. Il est préparé par la réaction de l'oxyde de nickel avec de l'acide nitrique.

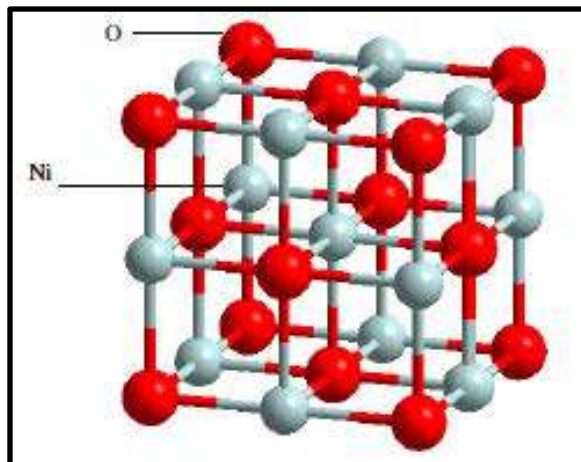
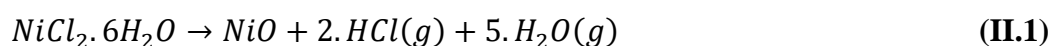


Figure II.1: Maille cristalline du dioxyde de nickel [39].

### II.2.1. Mécanisme de formation d'oxyde de nickel.

La formation d'oxyde de nickel ( $\text{NiO}$ ) s'effectue par décomposition thermique du chlorure de nickel hexahydraté selon la réaction chimique de l'équation.II.1 [40] :



## II.2.2. Propriétés de l'oxyde de Nickel

L'oxyde de nickel (NiO), appartient de la famille des oxydes transparent conducteurs (TCO), c'est un semiconducteur antiferromagnétique.

C'est un matériau reconnu par sa stabilité chimique et thermique présente un ensemble de propriétés électriques et optiques, susceptibles de l'utiliser dans nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique [41].

### II.2.2.1. Propriétés structurales.

L'oxyde de nickel possède une structure cubique à faces centrées de type NaCl, avec paramètre de maille ( $a = 4,176 \text{ \AA}$ , Il possède une densité volumique de  $6.72 \text{ g/cm}^3$ ) [42, 43].

Cette structure est composée de deux sous réseaux similaires A et B de telle sorte que tout atome du sous réseau A n'a que des voisins appartenant au sous réseau B et inversement. Le sous réseau de l'anion ( $O^{2-}$ ) et le sous réseau de cation ( $Ni^{2+}$ ) ont une structure CFC. Les rayons ioniques :  $R(Ni^{2+}) = 0,72 \text{ \AA}$  et  $R(O^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$  [44].

Le tableau.II.1 résume les principales propriétés cristallographiques de cet oxyde.

**Tableau. II.1:** Propriétés cristallographiques de NiO [45].

	Structure	Maile	Réseau	R	Plan	Groupe d'espace
NiO	Cubique. CFC.	$a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	A et B Cation ( $Ni^{2+}$ ) Anion ( $O^{2-}$ )	$(Ni^{2+})=72.0\text{Pm}$ $(O^{2-})=140\text{Pm}$	$Ni=(0, 0, 1/2)$ $O=(0, 0, 0)$	Fm3m

### II.2.2.2. Propriétés optiques.

L'oxyde de nickel est un matériau transparent dans le visible, dont l'indice de réfraction est égal à 2.33 avec un grand gap direct dans la gamme de l'ultraviolet (3.5 - 4 eV) [46].

### II.2.2.3. Structure électronique de bande.

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du nickel constituant le semi-conducteur NiO sont les suivantes :

O:  $1s^2 2s^2 2p^4$

Ni:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

La structure de bande de NiO est représentée sur la figure.II.2.

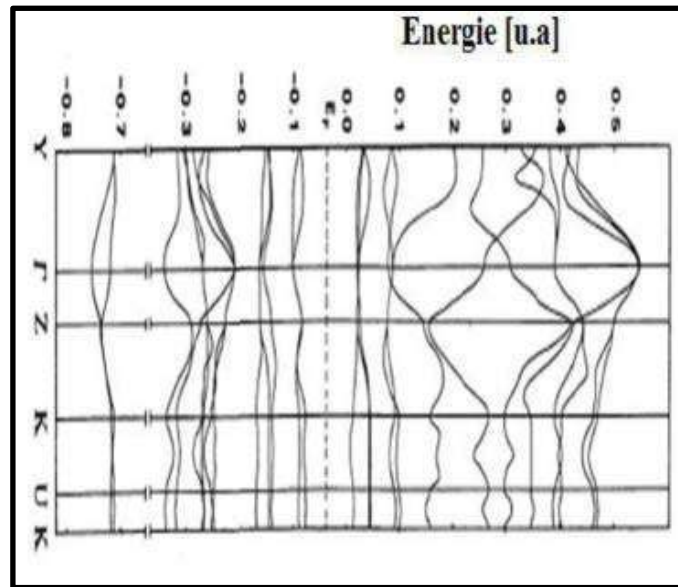
L'oxyde de nickel est parmi les métaux de transition.

La propriété magnétique de ce composé est due à l'existence de la bande d.

La bande d peut contenir n totale de 10 électrons et sa largeur est de l'ordre de  $5\text{eV}$ .

Le niveau d'énergie de sous couche électronique 3d responsable du magnétisme était légèrement supérieur à celui de la sous couche de conduction 4S [47].

Les bandes d majoritaire et minoritaire se recouvrent à cause de la faiblesse de l'échange intra-atomique. De plus, la bande 2p de l'oxygène se mélange avec le bas de la bande d majoritaire de sorte que la séparation entre les deux sous-bandes majoritaires disparaît. Cependant, le gap persiste entre les deux sous-bandes d minoritaires ( $\approx 0,4$  eV) et se révèle d'une importance essentielle pour expliquer le comportement Semi-conducteur de NiO [48].



**Figure II.2:** Structure de bandes spin polarisé de NiO suivant les principales directions de symétrie [47].

**II.2.2.4. Propriétés électriques.**

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur de type p [6, 8, 46, 49]. Le tableau.I.2 regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de nickel (NiO). L'ordre de la conductivité électrique dans l'obscurité pour le NiO augmente de «  $10^{-6}$  à  $10^{-1}$  »  $(\Omega.cm)^{-1}$  avec l'augmentation de la température de dépôt [40, 50]. La variation de la conductivité peut correspondre avec la taille de grain ou bien avec l'épaisseur [50].

**Tableau. II.2:** Quelques propriétés électriques de NiO [51, 52].

Type de conductivité	p
Conductivité électrique $(\Omega.cm)^{-1}$	$10^{-6}$ - $10^{-1}$
Coefficient de Hall $(cm^3/C)$	5-120
Densité de porteurs de charges $(cm^{-3})$	$10^{17}$ - $10^{18}$
Mobilité $(cm^2/V.s)$	0.1-7.6

### II.3. Oxyde de cobalt $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Le chlorure de cobalt d'hexahydrate est un composé chimique inorganique constitué de cobalt et de chlore, de formule  $\text{CoCl}_2$ . On le trouve usuellement sous la forme d'hexahydrate  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , qui est le composé du cobalt le plus commun [53]. À l'état solide, le  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  consiste en une molécule de trans  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , et de deux molécules d'eau de cristallisation [54]. La structure cristalline de l'anhydre est identique à celle du chlorure de cadmium. Anhydre et hexahydrate se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'éthanol. Les hydrates et les solutions aqueuses de  $\text{CoCl}_2$  contiennent l'espèce  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , ainsi que des ions de chlorure. Ces solutions concentrées sont rouges à température ambiante et deviennent bleues lorsqu'elles sont chauffées [55].

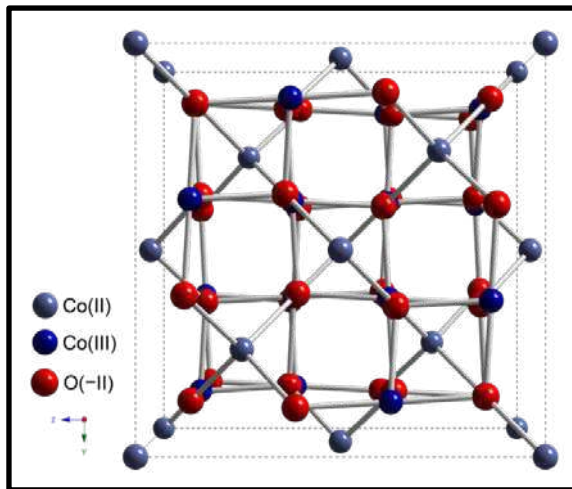


Figure II.3: Structure cristalline du chlorure de cobalt [56].

Le cobalt se combine avec l'oxygène pour former de l'oxyde de cobalt (II),  $\text{CoO}$ , (Figure.II.3), qui est stable au-dessus de  $900^\circ\text{C}$ . Cet oxyde a la structure du chlorure de sodium et est antiferromagnétique à température ordinaire [57].

Lorsque l'oxyde de cobalt (II) est chauffé à ( $400^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ ) dans une atmosphère d'oxygène, l'oxyde de cobalt (II, III),  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , se forme mais reste instable [57]. Cet oxyde de valence mixte a la structure spinelle avec du cobalt (II) dans les sites tétraédriques et du cobalt (III) dans les sites octaédriques. L'oxyde de cobalt(II) et l'oxyde de cobalt(III) contenant des ions cobalt divalents et trivalents, dont une formule plus exacte serait  $\text{CoO} \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$ . Est un intermédiaire important dans la production de cobalt métallique.

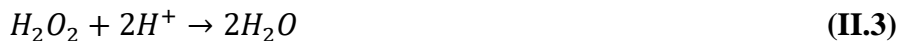
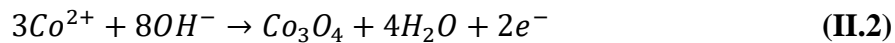
C'est par grillage et lixiviation de différents minerais de cobalt, essentiellement des sulfures et des arséniures nous pouvons l'obtenir ; il est réduit en cobalt élémentaire à l'aide de carbone ou par procédé aluminothermique. Il s'agit d'un solide

cristallisé se présentant sous la forme d'une poudre pratiquement insoluble dans l'eau et qui se décompose au-dessus de 895°C en oxygène O<sub>2</sub> pour donner les autres oxydes de cobalt. Il en existe un monohydrate Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, qui se forme en solution basique à partir de l'hydroxyde de cobalt(II) Co(OH)<sub>2</sub> par exposition à l'air libre et, plus rapidement, en présence d'oxydants tels que le chlore Cl<sub>2</sub>, le brome Br<sub>2</sub> ou encore le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [58]. D'après M. Pourbaix [59, 60], les espèces susceptibles de se former lors de l'oxydation de Co(OH)<sub>2</sub> en milieu neutre et basique conduit à la formation de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ou sous forme hydratée : Co(OH)<sub>3</sub>) ou CoO<sub>2</sub>. D'après le travail de thèse de N. Kouidri [56] ce type d'oxyde est très métastable, son existence dans l'état solide n'est pas encore vérifiée de façon claire. Brundle et al ont étudié l'interaction de l'oxygène et l'air avec des surfaces propres de cobalt, par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et n'ont pas pu mettre en évidence l'existence d'un tel alliage Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [56].

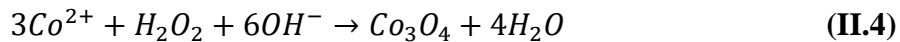
Selon les travaux de Benson et coll [61, 62], l'oxydation de Co(OH)<sub>2</sub> à l'air donne lieu à la formation de Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la réaction se poursuit rapidement jusqu'à l'obtention de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### II.3.1 Mécanisme de formation d'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

La formation d'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> s'effectue par décomposition du chlorure de cobalt hexahydraté selon le mécanisme des réactions d'oxydation des équation (II.2, II.3 et II.4) :



Celles-ci conduisent ensuite à l'équation bilan :



### II.3.2. Propriétés de l'oxyde de cobalt.

Le cobalt, un des trois éléments de la famille du fer (de la classification périodique : Fe, Co, Ni), existe dans la nature principalement sous forme de sulfures et d'arséniosulfures. C'est un métal malléable, ductile et inaltérable à l'air à la température ordinaire.

### II.3.2.1. Propriétés structurales.

L'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se cristallise, à des températures inférieures à  $450^\circ\text{C}$ , dans la structure spinelle cubique de la même manière que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [58]. Le paramètre de maille est de  $8.080\text{\AA}$  et le groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$  (type  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ ). Malgré la stœchiométrie simple de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , cette structure spinelle est beaucoup plus compliquée que le  $\text{CoO}$ . Contrairement à  $\text{CoO}$ , cette structure  $\text{Co}_3\text{O}_4$  possède deux sortes d'ions :  $\text{Co}^{+2}(\text{II})$  en forme tétraédrique et  $\text{Co}^{+3}(\text{III})$  [61].

### II.3.2.2. Propriétés optiques.

L'oxyde de cobalt est un important semi-conducteur de type p avec des bandes interdites optiques directes à 1,48 et 2,19 eV [63].

## II.4. Oxyde de zinc ZnO.

L'acétate de zinc ayant souvent la structure d'un dihydrate  $\text{Zn}[\text{OOCCH}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , c'est un composé chimique de formule  $\text{Zn}[\text{OOCCH}_3]_2$  Anhydre ou hydratée, l'acétate se présente sous l'aspect d'un solide blanc faiblement odorant et les deux formes sont utilisées en synthèse chimique et comme compléments alimentaires.

L'acétate de zinc est produit par action de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  sur du carbonate de zinc  $\text{ZnCO}_3$  ou du zinc élémentaire [64].

La façon la plus simple de voir la cellule unitaire est de regarder le tétraèdre.

Quatre atomes d'oxygène entourent un atome de zinc, et constituent la base et les sommets d'un tétraèdre (Figure.II.4.) En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de  $0,11 \text{ \AA}$  dans une direction parallèle à l'axe principale [65]. Les molécules d'oxydes maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons ( $\text{Zn}-\text{O}$ ) [65].

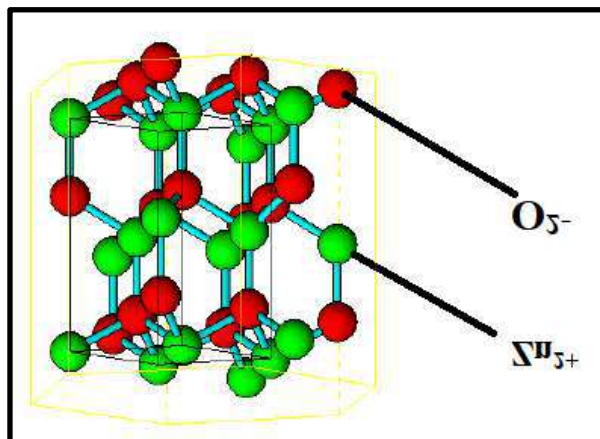


Figure II.4: Structure cristalline de l'oxyde de zinc [66].

### II.4.1. Mécanisme de formation d'oxyde de Zinc.

L'oxyde de Zinc se produit sous forme de poudre blanche connue sous le nom de blanc de zinc. Il peut cependant avoir une de couleur jaune à rouge. Le ZnO passe du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à 800 °C ; il passe d'orange au rouge lorsqu'il est chauffé à 1100 °C en présence de Zn [67]. Ce changement de couleur est causé par une perte très faible d'oxygènes à haute température pour former la non-stœchiométrique [68]. La réaction de formation de ZnO stœchiométrique [69]:

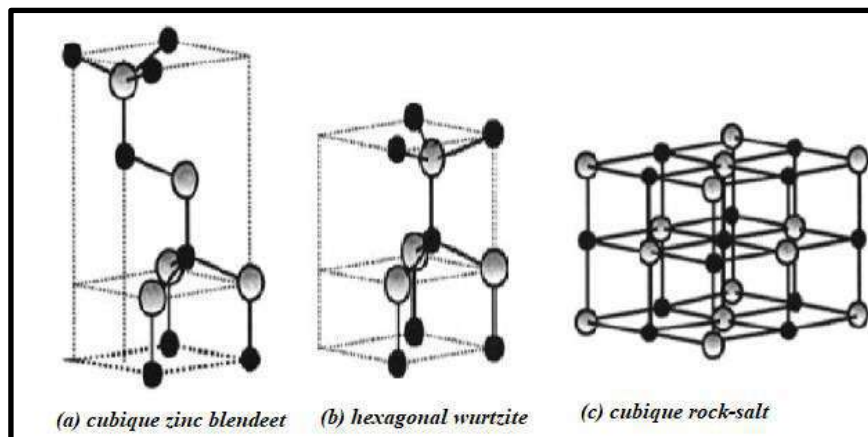


### II.4.2. Propriétés de l'oxyde de Zinc

En raison des propriétés multiples, de l'oxyde de zinc (conductivité thermique élevée, capacité thermique élevée, constante diélectrique moyenne, haute résistance, faible absorption d'eau) [45], ces matériaux sont devenus une préoccupation majeure pour les nouvelles méthodes de recherche en optoélectronique, après avoir été limitées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique depuis de nombreuses années.

#### II.4.2.1. Propriétés structurales.

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous deux formes (de poudre ou de cristal massif), il se présente sous forme de minéral [70]. L'oxyde de Zinc peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes (structure cubique zinc Blende, instable apparaît sous des pressions élevées (Figure.I.5-a), structure hexagonal compacte wurtzite, stable dans les conditions normales (Figure.II.5-b) et une structure cubique Rock-Salt, qui apparaît sous des pressions très élevées (Figure.II.5-c) [71]. Les deux premières structures, possèdent des énergies de formation très voisines.



**Figure II.5:** Représentation des structures de ZnO [72].



L'oxyde de zinc se cristallise selon la structure la plus stable; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact (c'est la structure hexagonal compacte wurtzite), où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène [73, 74].

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc. La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont [75]:  $O^{2-}$  : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2); et  $Zn^{2+}$  : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8)], dans lequel les ions d'oxygènes  $O^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc  $Zn^{2+}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Figure.II.5). Les paramètres de maille de la structure hexagonale compacte du type wurtzite sont les suivants :  $a = b = 3,252 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,219 \text{ \AA}$ .

#### II.4.2.2. Propriétés optiques.

Le ZnO est un semi-conducteur II-IV présente une large bande interdite de 3.35 eV. Il est naturellement de type n en raison de dopage électronique introduit par le zinc en position interstitielle et les lacunes d'oxygène dans la matrice de l'oxyde de zinc [76]. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction de l'oxyde de zinc et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. C'est un matériau transparent dans le visible dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [77]. Il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite, qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1.37 et 2.20 [78]. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [79].

#### II.4.2.3. Structure électronique de bande.

les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc constituant le semi-conducteur ZnO sont les suivantes [80]:

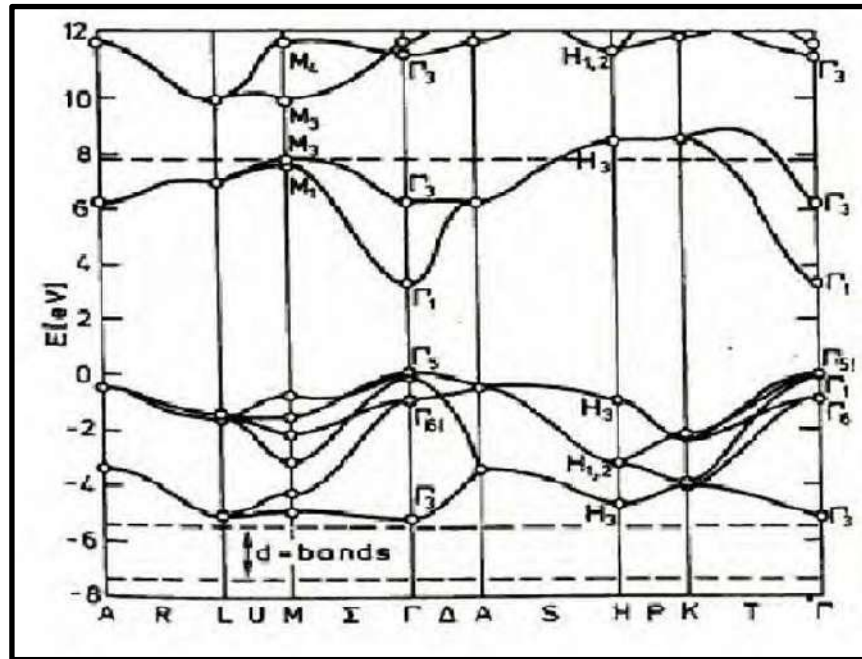
O :  $1s^2 2s^2 2p^4$

Zn :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ .

La bande de valence se forme par les états 2P de l'oxygène et la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO se construit par les états 4S du zinc. La figure.II.6 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six

bandes  $\Gamma$  résultantes des états 2P de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4S du Zinc [81].

La structure électronique de bandes montre que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$  et le ZnO est un semi-conducteur à gap direct.



**Figure II.6:** Structure de bandes spin polarisé de ZnO suivant les principales directions de symétrie [82].

#### II.4.2.4. Propriétés électriques.

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur de type n et p [80]. Le tableau.II.3 regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de zinc (ZnO). L'ordre de la conductivité électrique dans l'obscurité de ZnO augmente de «  $10^{-6}$  à  $10^{-2}$  »  $(\Omega.cm)^{-1}$  avec l'augmentation de la température de dépôt [83]. La variation de la conductivité peut être correspondre avec la taille de grain ou bien avec l'épaisseur [84].

**Tableau. II.3:** Quelques propriétés électriques de ZnO [83, 84].

Type de conductivité	n et p
Conductivité électrique $(\Omega.cm)^{-1}$	$10^{-6}$ - $10^{-2}$
Densité de porteurs de charges $(cm^{-3})$	$10^{15}$ - $10^{21}$
Mobilité des trous $(cm^2/V.s)$	5-50
Mobilité des électrons $(cm^2/V.s)$	0.2-200

## II.5. Techniques d'élaboration des couches minces.

### II.5.1. Notion de couche mince.

Une couche mince est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. Ce revêtement étant un facteur de modification des propriétés du substrat sur lequel ils sont déposés. Ils sont principalement :

- dans la fabrication de composants électroniques telles des cellules photovoltaïque en raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices [49];
- pour la protection et l'amélioration propriétés mécaniques (résistance à l'usure), à la corrosion ou en servant de barrière thermique. Il s'agit, par exemple, du chromage [85] ;
- pour modifier les propriétés optiques d'objets. En particulier, citons les revêtements décoratifs (exemple de la dorure) ou modifiant le pouvoir réflecteur de surfaces (verres anti-reflets ou miroirs) [49].

On peut résumer les applications des couches minces comme indiqué sur la figure.II.7.

Les couches minces étant des nano-objets dans une direction de l'espace, les propriétés physiques et chimiques des couches minces peuvent différer de celles des objets macroscopiques selon toutes leurs dimensions.

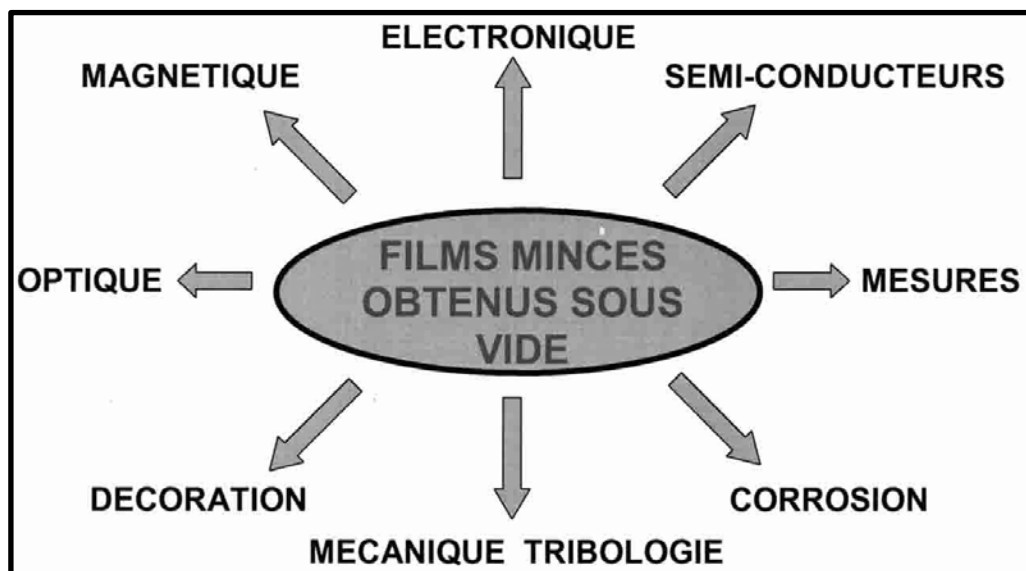
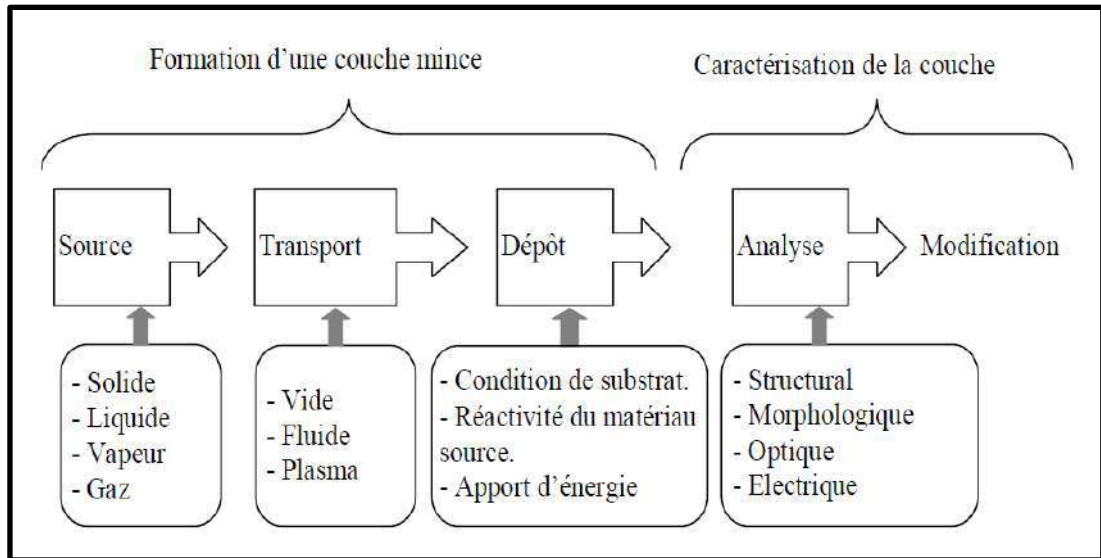


Figure II.7: Applications des couches minces [86].

### II.5.2. Élaboration des couches minces.

Les procédés de déposition de couches minces se déroulent en trois étapes successives pour la formation (Source de création de la ou des espèces à déposer – Transport de ces espèces de la source vers le substrat. – Dépôt sur le substrat et

croissance de la couche) et une étape pour la caractérisation ou l'analyse. Selon le processus suivi, ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou bien superposées. La figure.II.8 illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces [87].



**Figure II.8:** Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [87].

### II.5.2.1. La source (solutions de départ).

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Généralement, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [88].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase dans la solution de base, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [89]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0,01 à quelque moles/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [88].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelques fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [90].

### II.5.2.2. Le transport (générations de gouttelettes)

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminé à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [88, 90].

Concernant l'atomisation ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse. Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être transporté jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. Deux avantages pour la conduite par pression de gaz, d'une part, les gaz peuvent être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel que  $O_2$  pour  $ZnO$ , et d'autre part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de  $N_2$  et  $H_2$  est employé en tant que gaz porteur [89].

### II.5.2.3. Le dépôt (réaction chimique sur le substrat)

Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost [91]. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de film fortement adhérent [91].

### II.5.2.4. L'analyse.

Cette étape, consiste à la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés physiques importantes. Pour permettre de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné il est indispensable de recourir à des expériences particulières si les résultats de l'analyse sont insuffisants.

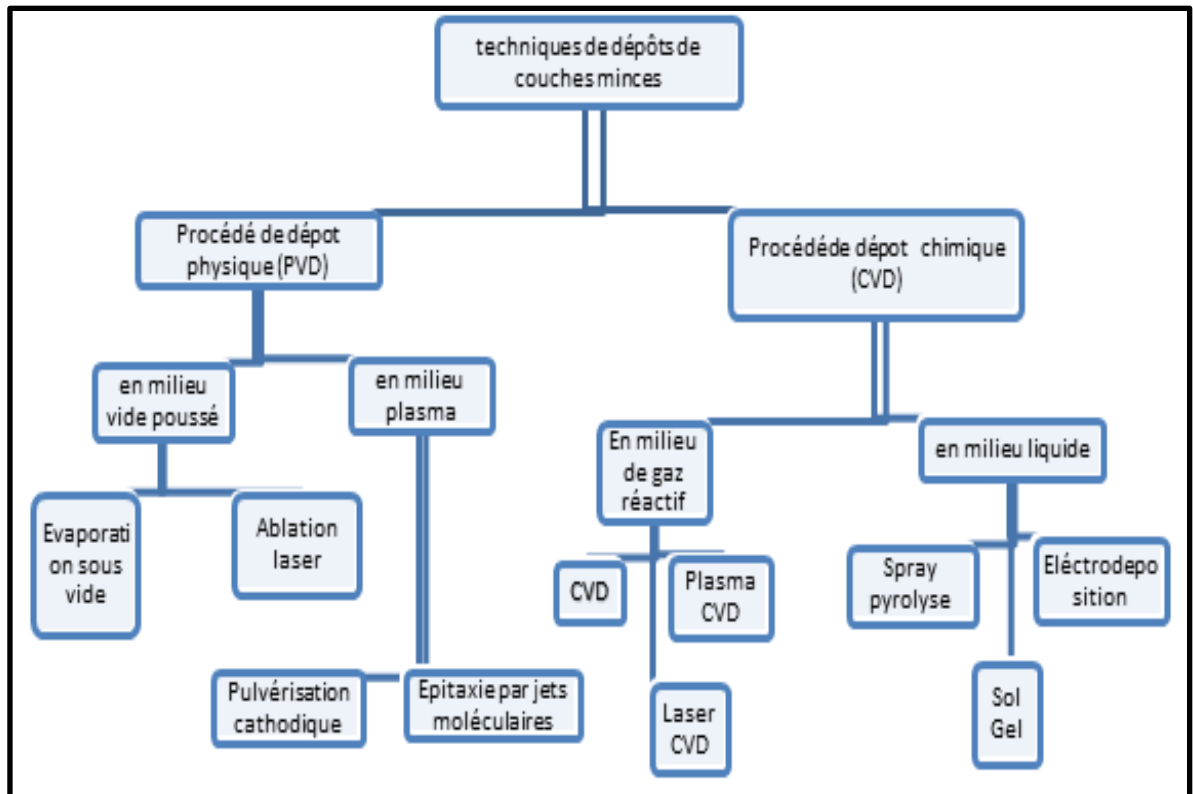
Dans le cadre de ce travail, nous présenterons d'abord quelques techniques d'élaboration des couches minces tout en réservant un développement plus approfondi à la méthode Spray pyrolyse, technique qui a été choisie pour ce travail.

## II.5.3. Méthodes de dépôts des couches minces.

Au cours des dernières décennies, les technologies de revêtement ont attiré une attention considérable, principalement en raison de leurs avantages fonctionnels par rapport aux matériaux en vrac, de leur flexibilité de traitement et de leur coût. Les

couches minces sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ces matériaux. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques (Figure.I.9).

Parmi les méthodes physiques, les plus connues sont : la pulvérisation sous toutes ses formes [45, 92-94], l'évaporation par effet joule [95, 96], l'évaporation par faisceau d'électrons [97], et l'ablation laser [98, 99]. Les méthodes chimiques sont utilisées dans deux types de dépôts : en phase vapeur [45, 98, 100] ou en solution, le procédé Sol-Gel [101], l'électrodéposition [102], et la technique pulvérisation chimique réactive (spray) [45, 103, 104].



**Figure II.9:** Les différentes techniques de dépôts de couches minces [105].

### II.5.3.1. Dépôts chimiques (Chemical Vapor Deposition. CDV).

La technique de dépôts chimiques est largement utilisée dans des technologies de traitement des matériaux. Bien que cette méthode consiste à élaborer des couches minces pour des traitements de surfaces, la technique est également utilisée pour produire des matériaux massifs de haute pureté et des poudres, ainsi que pour fabriquer des composites. La technique CVD, présente des propriétés attractives, parfois uniques [106]. Les principales sont le recouvrement conforme de pièces de géométrie complexe et la haute efficacité.

Des avantages supplémentaires sont la polyvalence, la rentabilité et la compatibilité environnementale. Un large spectre de matériaux contenant des phases thermodynamiquement stables et métastables et présentant des microstructures particulières peut être déposé par CVD [107].

Le dépôt chimique se compose de deux grandes catégories : dépôts chimiques en milieu liquide et le dépôt chimiques en milieu de gaz réactif (Figure.II.9).

#### **a. La méthode spray pyrolyse.**

Ces dernières années de nombreuses recherches se sont intéressés à l'élaboration des couches minces par des méthodes simples et moins coûteuses (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique...etc) [108]. La méthode de pulvérisation chimique réactive dit "spray" a été connue depuis le 16<sup>ème</sup> siècle [109]. Actuellement cette technique est employée pour déposer des couches minces d'oxydes métalliques ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ), en vue d'applications dans différents domaines: batteries rechargeables [110], piles à électrolytes solides, systèmes micro électromécaniques, réacteurs à échange de chaleur, couches de protection pour diélectriques, capteurs, et même implants céramiques biomédicaux [111-114]. De plus, quelques études parlent aussi de couches minces de protéines ou de polymères déposés à l'aide de cette technique.

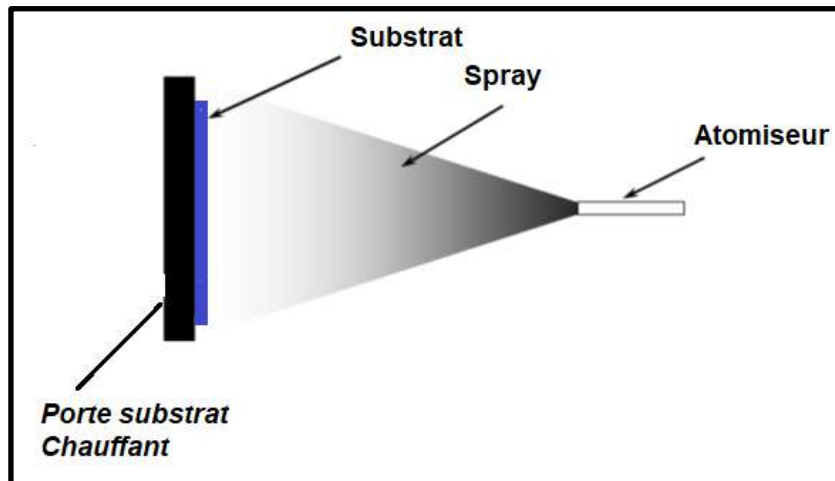
Le terme **SPRAY PYROLYSE** est composé à deux mots (**SPRAY** est le mot anglais qui exprime le jet d'un liquide « parfum, déodorant, insecticide...etc. » projeté par fines gouttelettes par pulvérisation, et **PYROLYSE** qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé.

#### **Principe de la méthode spray pyrolyse.**

Dans les travaux de thèse portant sur le dépôt de couches minces de  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{ZnO}$  par **Spray pyrolyse**, nous allons expliquer le fonctionnement de ce procédé.

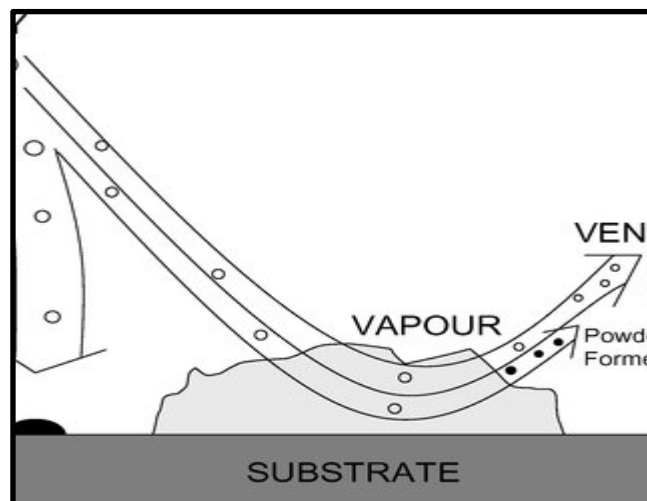
La méthode par spray pyrolyse, est une technique largement utilisée pour préparer des matériaux sous différents formes. Des revêtements en céramique peuvent être préparés en utilisant cette technique [115]. Le principe de cette technique est basé sur la formation des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre les composés) [104]. Ainsi le solvant s'évapore et les autres éléments réagissent pour former le composé final (d'où le nom **pyrolyse** : "**pyro**" pour chaleur

et "lyse" pour décomposition) [116]. Cette solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur le substrat chauffé (Figure.I.10). La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [117, 118]. L'expérience peut être réalisée à l'air [119], et peut être préparée dans une enceinte ou dans une chambre de réaction sous un vide, environ, de 50 Torr [90].



**Figure II.10:** Principe général du procédé Spray pyrolyse [104].

Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [120], dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs [121].



**Figure II.11:** description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse [104].

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme (changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat ; changements de la vitesse, en raison



de l'effet aérodynamique ; et les changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation) [91]. Le point auquel ces transformations ont lieu dépend de la géométrie et la nature de l'équipement, de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat.

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit : (Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne, d'où les films se développent à partir de la vapeur de gouttelettes passant très près du substrat chaud d'une manière de dépôt chimique en phase vapeur et les gouttelettes qui frappent le substrat forment un dépôt pulvérulent (Fig.II.11) ; et décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat) [104].

Les avantages de cette technique sont nombreux :

- La possibilité d'utiliser **notre concentrateur thermique** (*réalisé au niveau de notre laboratoire, voir la partie A*) pour l'échauffement du substrat.
- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray CVD attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la (figure.II.12) illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient [104].

**Processus I :** Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Pour donner la couche de produit, le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ( $<1 \mu\text{m}$ ). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des

craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

**Processus II** : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

**Processus III** : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.

**Processus VI** : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

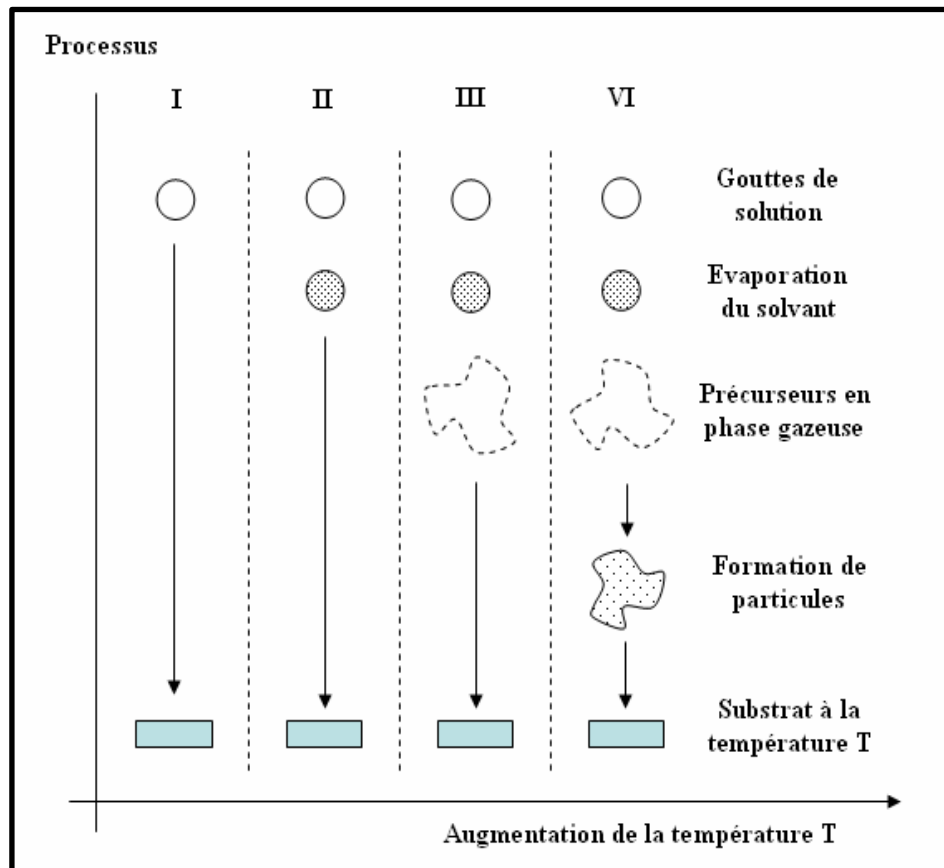


Figure II.12: Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt [104].

**b. La méthode Sol-Gel.**

Une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (réactions d'hydrolyse-condensation) de type polymérisation à température proche de l'ambiante [122].

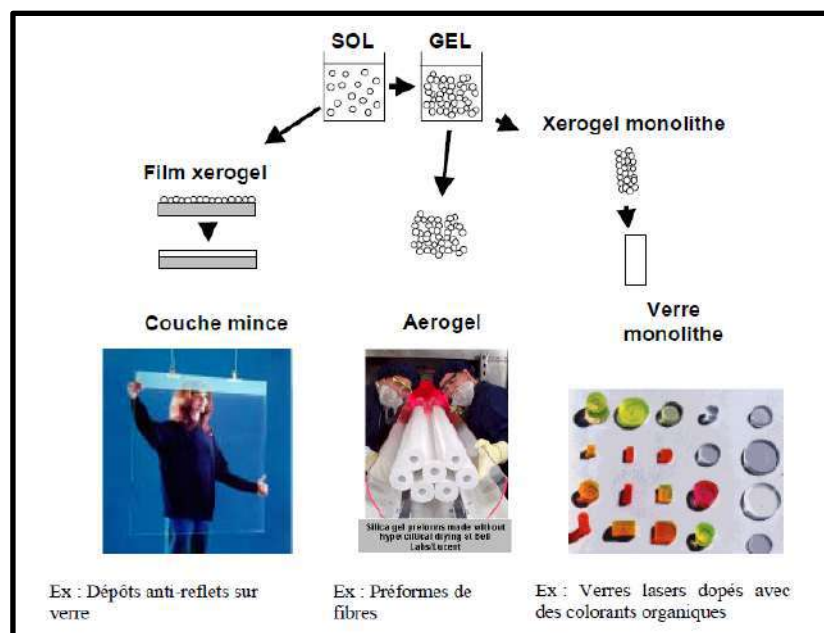


Figure II.13: Principe de dépôt de couches minces par voie Sol-Gel [122].

Les techniques de *dip-coating* et de *spin-coating* sont les techniques les plus connues et les plus utilisées (Figure.II.13) [5]. Pour le *dip-coating* ou *trempe*, moins utilisé, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) d'un substrat immergé préalablement dans le « sol ».

Le procédé de *spin-coating* ou *centrifugation* élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Généralement, ce procédé est décrit en quatre étapes [122]:

- 1- Tout d'abord, un excès de « sol » est déposé sur le substrat immobile,
- 2- Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale,
- 3- L'excès de liquide déposé est évacué par la force centrifuge,
- 4- Le solvant s'évapore et le gel se forme consiste à étaler le " sol " ou le " gel

Tirage ou centrifugation → séchage → recuit, peut être répété plusieurs fois pour l'obtention d'un film final multicouches. Cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées [5].

### c. La méthode électrodéposition.

L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain électrolytique contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques de charge positive (Figure.I.14). La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal.

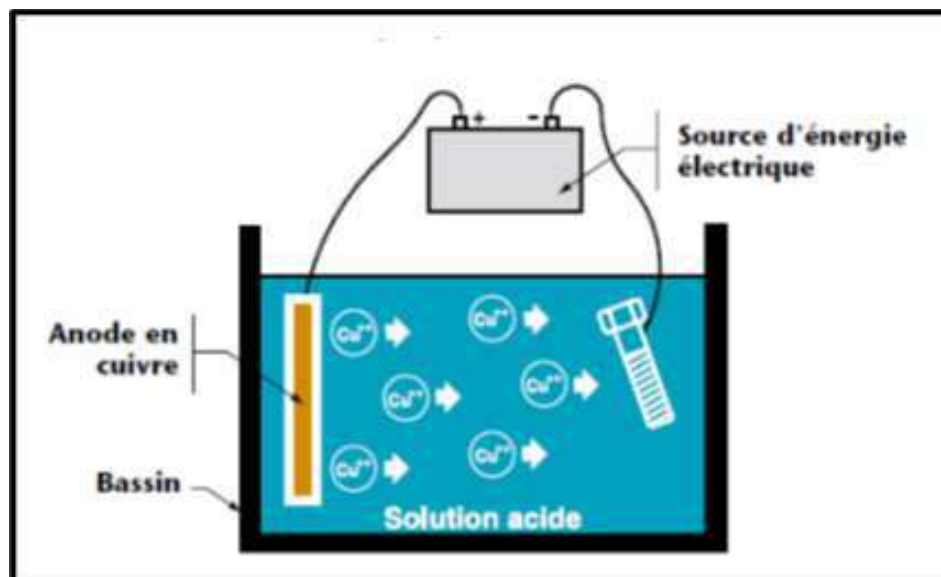


Figure II.14: Exemple d'un procédé d'électrodéposition de cuivre.

Les métaux les plus fréquemment utilisés pour l'électrodéposition sont l'étain, le cadmium, le chrome, le cuivre, l'argent, le plomb, le nickel, l'or et le zinc; dans cette méthode le dépôt se fait électrolytiquement soit au courant imposé (0 et 200  $\mu\text{A}$  pour une tension variant de  $-10\text{ V}$  à  $10\text{ V}$ ), soit au potentiel imposé [102]. Les dépôts ont été effectués à température ambiante et à pression atmosphérique. C'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôler la composition de la solution laisse espérer qu'il sera possible de produire des couches de bonne qualité. De plus, le dépôt se fait à basse température ce qui n'est pas le cas pour les techniques sèches. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes et de grandes surfaces peuvent être obtenues [102].

#### **d. La méthode de laser CDV(LCVD).**

La technique laser CDV consiste à irradier, grâce à un faisceau laser continu ou pulsé, soit très localement la surface du substrat (auquel cas la réaction chimique a lieu par simple activation thermique), soit la phase vapeur de façon à provoquer l'excitation des molécules et ainsi augmenter la réactivité des espèces gazeuses. Cette technique est aussi utilisée pour obtenir des dépôts dans des zones très localisées, notamment en micro-électronique, mais très limitée industriellement du fait de son coût.

#### **e. La méthode de plasma CDV (PECVD).**

Dans ce procédé, le plasma, généralement induit par un champ haute-fréquence (microonde ou radiofréquence), interagit avec la phase gazeuse pour former des espèces actives chimiquement, tels des ions et des radicaux libres. Ce procédé permet les températures de dépôt les plus faibles ( $25\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ ) autorisant alors l'utilisation de tout type de substrat. De plus, les vitesses de dépôt atteintes sont supérieures à celles d'un procédé CVD classique. Cependant, en raison des températures très basses, l'élimination des produits de réaction parasites est difficile, et on observe parfois leur incorporation dans les films en croissance.

De plus, le bombardement du substrat par des particules énergétiques peut entraîner des défauts microstructuraux et de contraintes résiduelles importantes.

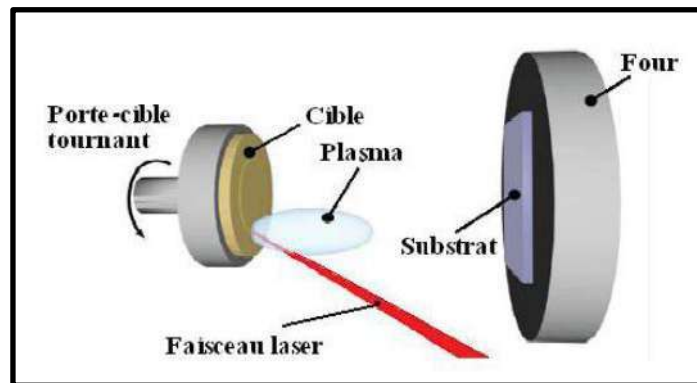
### **II.5.3.2. Dépôts physiques (physical Vapor Deposition. PVD).**

Les différentes techniques de dépôt PVD sont distinguées en fonction de la façon dont le matériau est vaporisé. Cela peut être effectué de différentes manières

comme par exemple, par échauffement du matériau ou par bombardement ionique [123].

### a. La méthode d'ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition).

Il s'agit d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de forte intensité envoyée sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat (Figure.II.15).

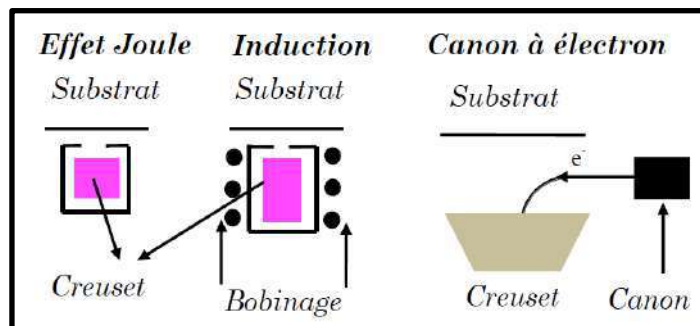


**Figure II.15:** Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [98].

Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés. En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une plume de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, c'est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide.

### b. La méthode d'évaporation thermique sous vide.

L'évaporation thermique (sous vide) repose sur deux processus élémentaires (l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la manière vaporisée) ; elle consiste simplement à évaporer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température (Figure.II.16).



**Figure II.16:** Méthodes de chauffages en évaporation thermique [124].

Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir. Le chauffage du matériau se fait par les méthodes suivantes : à l'aide d'un filament réfracteur par effet Joule, par induction, et à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique.

### c. La méthode de pulvérisation cathodique.

Afin de pulvériser les atomes constituant la cible, un bombardement d'une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon). Une tension de quelques kilovolts appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge électrique dans le gaz sous basse pression (10 à 500 mtorr). Les atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode (Figure.I.17). Il y a deux types de pulvérisation (la pulvérisation réactive et la pulvérisation simple) [125]. On introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon (de l'oxygène  $O_2$  ou de l'azote  $N_2$ ). Dans le cas de la pulvérisation simple, l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre c'est à dire on utilise un gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans les deux cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. D'après le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante), On peut trouver différents types de systèmes de pulvérisation cathodique : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence.

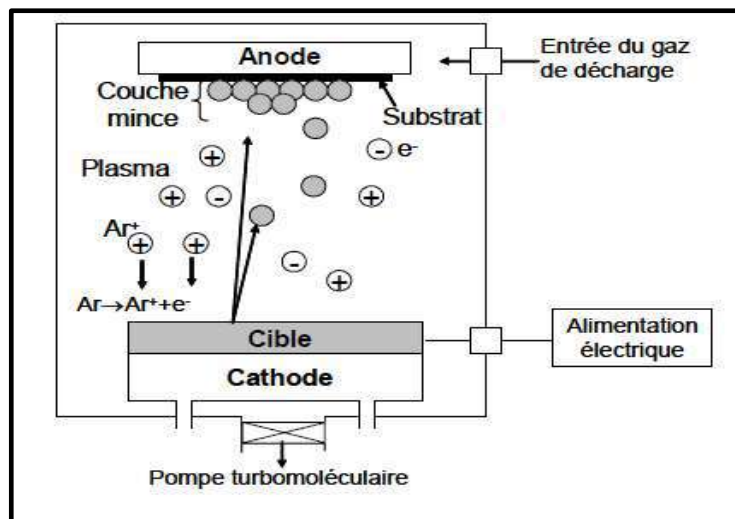


Figure II.17.: Principe d'installation de dépôt par pulvérisation [125].

### d. La méthode d'épitaxie par jets moléculaires (MBE. Moléculaire Beam Epitaxy).

Cette méthode permet de réaliser des dépôts monocristallins et des homo-épitaxies (Matériau A sur support A) à basse température (400-600°C), impliquant de travailler avec des vitesses lentes. Un phénomène appelé UHV (Ultra-High-Vacuum),

qui travaille avec des vides très poussés (10<sup>-10</sup> torr), est respecté pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes. Le principe de dépôt est d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet Joule, par rayonnement ou par bombardement électronique. En outre, sous un UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat [93].

On distingue deux types d'épitaxie, chacune a son importance dans le cadre des différentes applications. L'homo-épitaxie se rapporte au cas où la couche et le substrat sont du même matériau, par exemple le dépôt de couches minces de silicium (Si) sur un substrat de silicium. Le second type d'épitaxie est par opposition à la précédente l'hétéro-épitaxie qui se réfère au cas où la couche et le substrat sont constitués de matériaux différents [126]. Cette technique est particulièrement intéressante pour réaliser des échantillons bien cristallisés et monocristallins, des systèmes multicouches, de couches très minces à base de semiconducteurs ou de couches magnétiques.

## **II.6. Conclusion.**

Dans ce chapitre nous avons présenté dans une première partie, une synthèse bibliographique sur les oxydes utilisés dans notre travail (oxyde de Nickel, oxyde de Cobalt et oxyde Zinc). Nous avons présenté leurs propriétés structurales, optiques et électriques. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques d'élaboration des couches minces. Nous avons donné un intérêt major sur la méthode de spray pyrolyse, que nous avons utilisé dans notre travail.

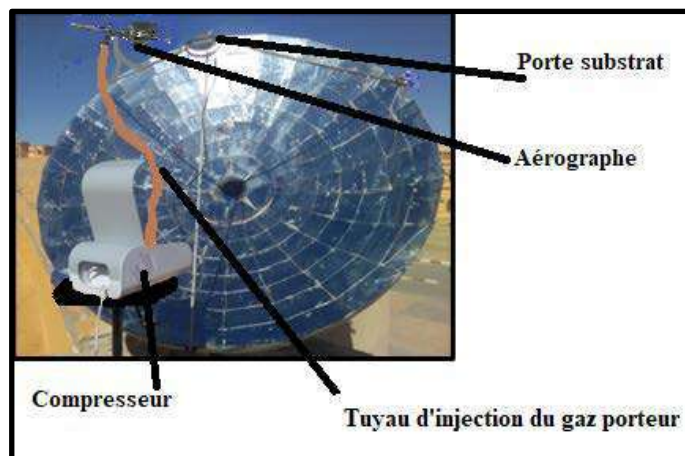


*Chapitre III. Élaboration et  
caractérisation des films minces NiO  
et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.*

### III.1. Introduction.

Dans ce chapitre, nous discuterons de la préparation des différentes solutions utilisées pour l'élaboration et le dopage des films minces et, les différentes méthodes et techniques utilisées dans le dépôt. Nous porterons également un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par spray, que nous avons choisies pour développer des couches minces de NiO et Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dans la présente thèse, les couches minces d'oxyde de nickel NiO et d'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> respectivement, dopés au Zinc, et non dopés ont été préparées à partir de nitrate de nickel (II) hexa-hydraté et de chlorure de cobalt d'hexahydrate, respectivement. Son dopage en pourcentage volumique avec l'élément de Zinc [0% ( $x=0$ ), 5% ( $x=0.05$ ) et 10% ( $x=0.1$ )] est réalisé par le mélange des solutions préparées [(NiO)<sub>1-x</sub>(ZnO)<sub>x</sub>] et [(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(ZnO)<sub>x</sub>]. Les substrats de verre ont été chauffés dans un four solaire (Figure III.1).



**Figure III.1:** Montage expérimental utilisé.

Le principe de la méthode de spray pyrolyse consiste à pulvériser mécaniquement une solution de précurseurs préparée sur des substrats en verre disposés sur un porte-substrat (Figure III.09) chauffé entre 300°C et 400°C (selon l'expérience), et pour arriver à l'épaisseur désirée le temps de dépôt est varié entre 1 et 4 min, cette période se divise en plusieurs intervalles du temps au but de donner d'une part, à la couche un temps suffisant pour se cristalliser et, d'autre part permettre au four de reprendre la température nécessaire.

Pour connaître l'effet de la température sur les nanomatériaux en cobalt, dopés par ZnO et non dopés, nous avons choisi trois températures d'échauffement (300°C, 350°C et 400°C)[127], Pour développer des couches minces [(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)].

### Matériels utilisés.

Afin de produire des nanomatériaux en films minces de NiO et de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, dopé de ZnO et non dopés, nous avons préparé les sels concernés, pour cela nous avons utilisé une balance de précision 0.001 gramme, béchers, éprouvette graduée, pipette jaugée et agitateur (Figure.III.2). Nous avons exploité un laboratoire de **Chimie** situé à la faculté des Hydrocarbures, des Energies renouvelables et des Sciences de la terre et de l'univers -**Université Kasdi Merbah - Ouargla**.

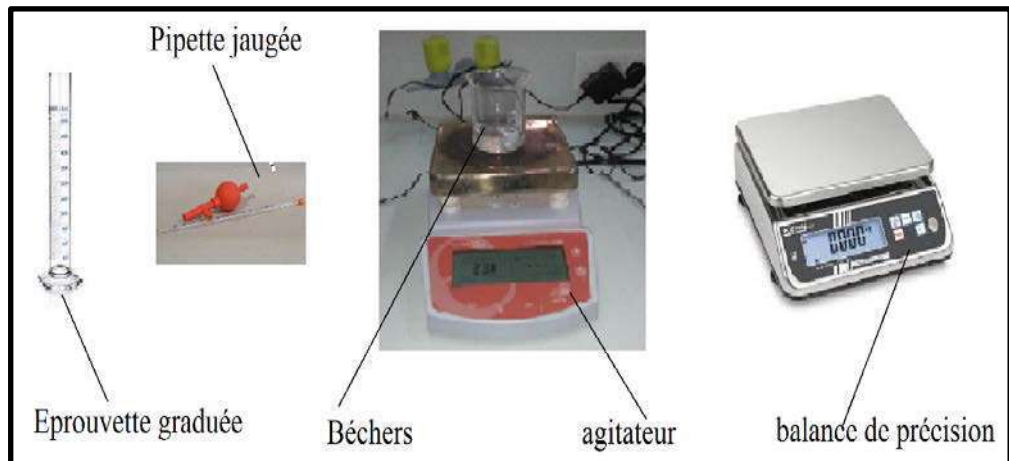


Figure III.2: Outils de préparation.

## III.2. Préparation des solutions.

### III.2.1. L'oxyde de nickel.

Pour élaborer les couches minces de NiO non dopé et dopés zinc, une solution de molarité 0.1 mol/l a été préparée par la dissolution du nickel. Dans cette étape, nous avons utilisé le précurseur Nitrate de nickel hexahydrate Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Figure III 3.b), comme matériau source, auquel est adjoint de l'eau distillé dans la solution pour obtenir une solution moins visqueuse, on utilisant un agitateur thermique. La solution obtenue est transparente de couleur

verte et légèrement visqueuse (Figure III.3.a). Les propriétés physiques du NiO sont représentés sur le tableau III.4.

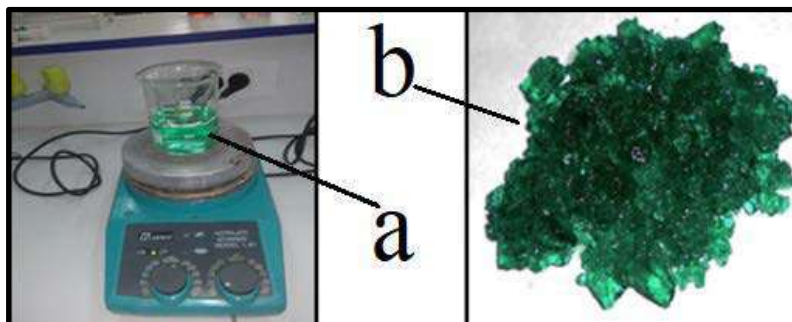


Figure III.3: Préparation d'oxyde de nickel.

Tableau III.1: Propriétés physiques du NiO [44, 128].

Nom systématique	Nitrate de nickel hexahydrate
Formule moléculaire	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
Apparence	Vert cristal
Densité à 25 °C	8,902 (g/cm <sup>3</sup> )
Masse molaire	218.73(g/mol)
Point d'ébullition	> 2000(°C)
Solubilité dans l'eau à 20°C	1.1 (mg/L)
Enthalpie de formation	-240 (kJ/mol)

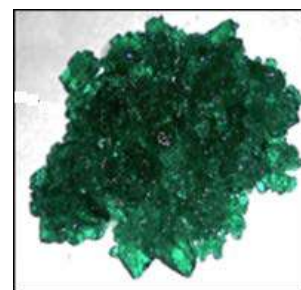


Tableau III.2: Propriétés physiques du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [72].

Nom systématique	Chlorure de cobalt hexahydrate
Formule moléculaire	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
Apparence	Rose cristal
Densité à 20 °C	1,924(g/cm <sup>3</sup> )
Masse molaire	237.93(g/mol)
Point d'ébullition	86(°C)
Solubilité dans l'eau à 20°C	52.9 g/100 mL
Enthalpie de formation	-910.02 (kJ/mol)



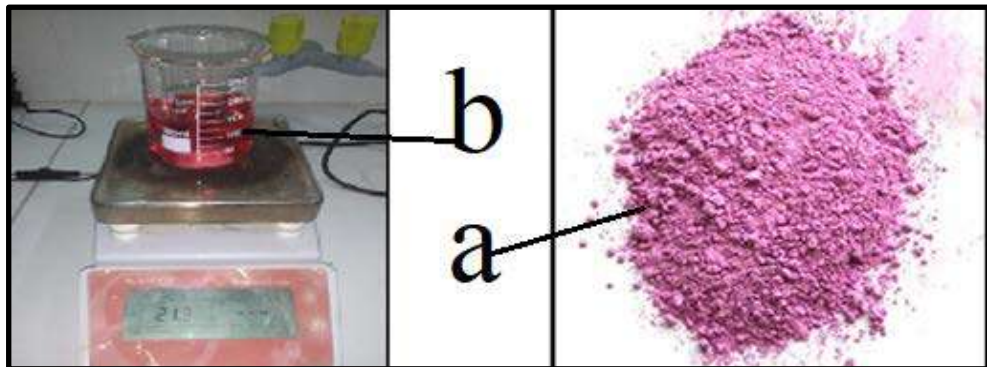
Tableau III.3: Propriétés physiques du ZnO [72].

Formule moléculaire	Zn(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
Apparence	Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique
Densité à 20 °C	5,606 g/cm <sup>3</sup>
Masse molaire	81,38 g/mol
Point de fusion	1975°C
Solubilité dans l'eau à 29°C	1.6. mg/L
Enthalpie de formation	-350.9 (kJ/mol)



### III.2.2. L'oxyde cobalt.

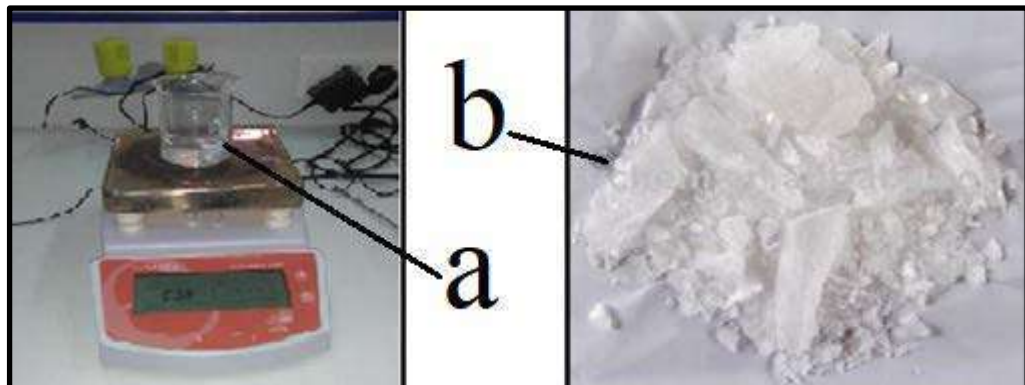
Pour élaborer les couches minces de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non dopé et dopés zinc, une solution de molarité 0.1 mol/l a été préparée par la dissolution du chlorure de cobalt hexahydrate CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Figure.III 4.a). De la même manière de préparation de l'oxyde de nickel et, suivant la réaction chimique (équation II.2), nous obtenons une solution transparente de couleur rose et légèrement visqueuse (figure III.3.a). Les propriétés physiques du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont représentés sur le tableau III.2.



**Figure III.4:** Préparation du l'oxyde cobalt Co<sub>3</sub>o<sub>4</sub>.

### III.2.3. L'oxyde de zinc.

Dans cette étape, nous avons utilisé le précurseur l'acétate de zinc dihydrate Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Figure III.5.b), comme matériau source, auquel est adjoint de l'eau distillé dans la solution pour obtenir une solution moins visqueuse, en utilisant un agitateur thermique. La solution obtenue est transparente de couleur blanche et légèrement visqueuse (Figure III.5.a). Les propriétés physiques du ZnO sont représentés sur le tableau III.3.



**Figure III.5:** Préparation d'oxyde de zinc.

### III.2.4. Dopage au zinc.

L'opération de dopage présente un intérêt applicatif, mais également fondamentale dans les divers domaines technologiques. Tout dopage sert à modifier l'équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs. Il y a donc autant d'électrons que de trous :  $n = p = n_i$  ;  $n_i$  est la concentration intrinsèque [129].

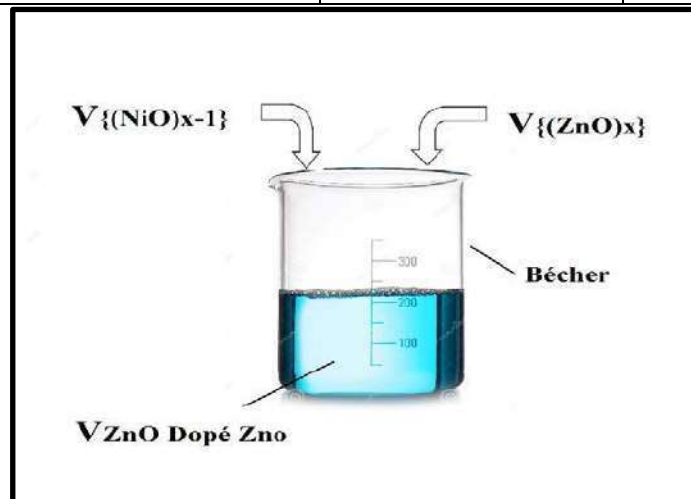
### III.2.5. Préparation des solutions dopées.

Pour préparer une solution de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  (et de  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ , respectivement) de molarité (0.1 mol/l), on mélange une quantité volumique  $(1-x)$  de l'oxyde de nickel ( $(1-x)$  de l'oxyde de cobalt respectivement) et la quantité de  $x$  de zinc (Figure III.6).

Nous avons choisi trois valeurs de  $x$  ( $x=0$ ,  $x=0.05$  et  $x=0.1$ ). La fraction nominale  $x$  de Zn est définie par  $x = \text{Zn} / (\text{Ni} + \text{Zn})$ , [et  $x = \text{Zn} / (\text{Co} + \text{Zn})$  pour le cobalt].

**Tableau III.4:** Préparation des solutions dopées.

N	Solution de précurseurs		Solutions	x		
01	NiO	0.1 mol	$(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$	0%		
02			ZnO	0.1 mol	$(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$	5%
03					$(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$	10%
04	NiO	0.1 mol	$(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$	0%		
05			Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.1 mol	$(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$	5%
06					$(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$	10%



**Figure III.6:** Exemple de préparation de solution de  $(\text{NiO})_{x-1}(\text{ZnO})_x$ .

### III.3. Élaboration et caractérisation des nanomatériaux en films minces.

#### III.3.1. Montage expérimental et méthode de dépôt utilisées.

Dans notre travail, nous avons choisi la technique de Spray pyrolyse. Il s'agit d'un concentrateur solaire réalisé au niveau du laboratoire des **Energies renouvelables** de la faculté des Hydrocarbures, des Energies renouvelables et des Sciences de la terre et de l'univers -**Université Kasdi Merbah – Ouargla**- (Figure.II.6), (*Voir Le chapitre I*).

Pour appliquer la technique de Spray pyrolyse, il faut ajouter au concentrateur solaire les éléments suivants (Nébuliseur, Aérographe et Port substrat) :

##### a. Le nébuliseur.

C'est un compresseur électrique, De type **Microlif** permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au buse (Figure III.7).



Figure III.7: Nébuliseur (Compresseur).

##### b. L'Aérographe (Guanajuato).

Sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines (Figure III.8).

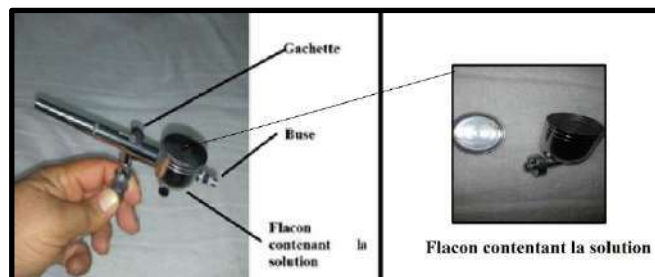


Figure III.8: Aérographe (Guanajuato).

### c. Le porte substrat.

Formé par une plaque en cuivre chauffante (grâce au reflet du soleil par le concentrateur solaire) dont la température peut être réglée à l'aide d'un thermocouple (Figure I.15).

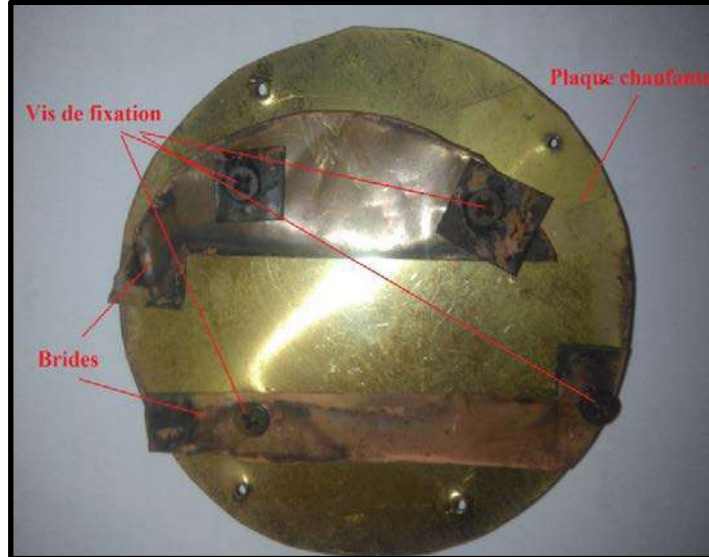


Figure III.9: Porte substrat.

### d. Les substrats de verre.

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface rectangulaires de 1.5cmx1.5cm, et d'épaisseur égale à 1mm. Chaque lame, est fixé sur le porte substrat dans lequel nous pouvons injecter la solution vaporisée (Figure III.10). Le choix de verre est dû à deux raisons [45] :

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt jusqu'à la température ambiante (~20 °C) ce qui cause une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatation très proches, d'où une minimisation des contraintes.

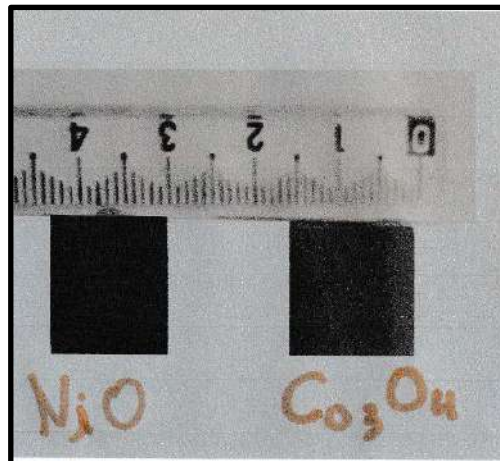
### III.3.2. Dépôt des couches.

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes :

- Le nettoyage du substrat se fait par l'élimination de toute trace de graisse et de poussière (cette étape se fait par l'eau distillé).



- On place le porte substrat au-dessus de l'absorbeur.
- En respectant la distance focale (f).
- On fixe le substrat sur porte substrat par des brides à l'aide des vises d'assemblage (Figure III.9).
- Par l'orientation du concentrateur vers le soleil et, le contrôle de température par le thermocouple, nous obtenons une augmentation progressive de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts. Cela permet d'éviter le choc thermique des substrats.
- Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution.
- Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.
- En fin du processus de dépôt, on tourne le concentrateur dans la direction opposée au soleil (donc, la température se diminue progressivement et l'échauffement s'arrête), et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère nos échantillons (Figure III.10).



**Figure III.10:** Couche mince en oxyde de nickel et en oxyde de cobalt.

#### III.4. Caractérisation des films minces en NiO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Après le dépôt des films, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, servant à observer l'influence des paramètres de dépôt et de les optimiser. Les couches (les films) produites ont été analysées par différentes

techniques de caractérisations des matériaux. Les techniques de caractérisations de couches minces, sont les suivantes :

### III.4.1. Caractérisation structurale.

#### Caractérisation par la diffraction des rayons X.

La Diffraction des Rayons X [XRD, abréviation de l'anglais (X-ray diffraction)] [130] est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : (minéraux, métaux, alliages, céramiques...). La caractérisation par les Rayons X des échantillons utilisées dans notre travail a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$  de marque (ARL™ EQUINOX 100 X-ray) (Figure III.11), disponible au laboratoire des matériaux – **Université d'Oum-ElBouaghi**. Un faisceau incident de rayons X monochromatiques correspondant à la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) est focalisé sur les échantillons à mesurer.

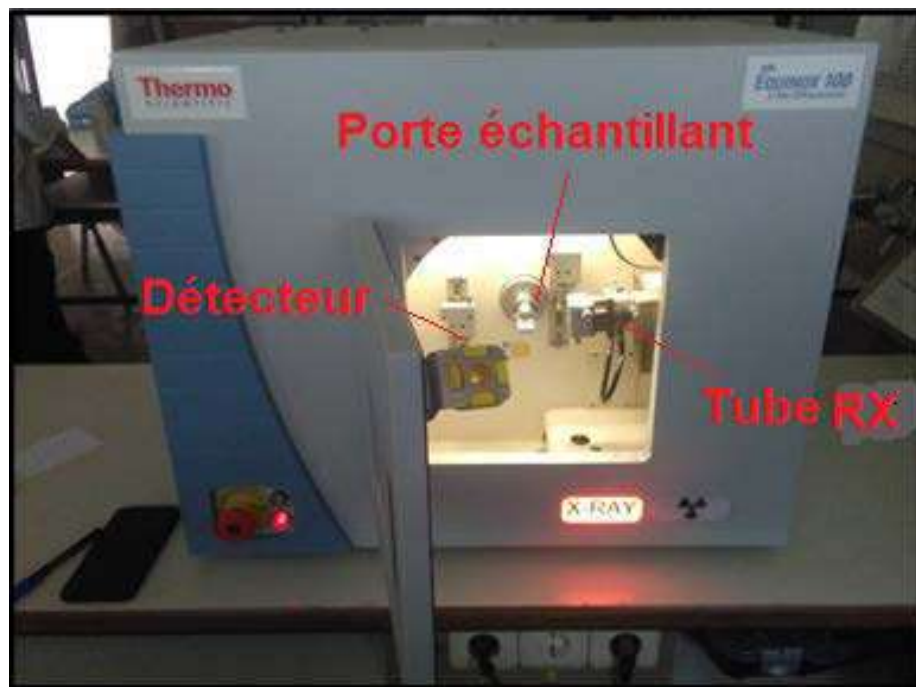
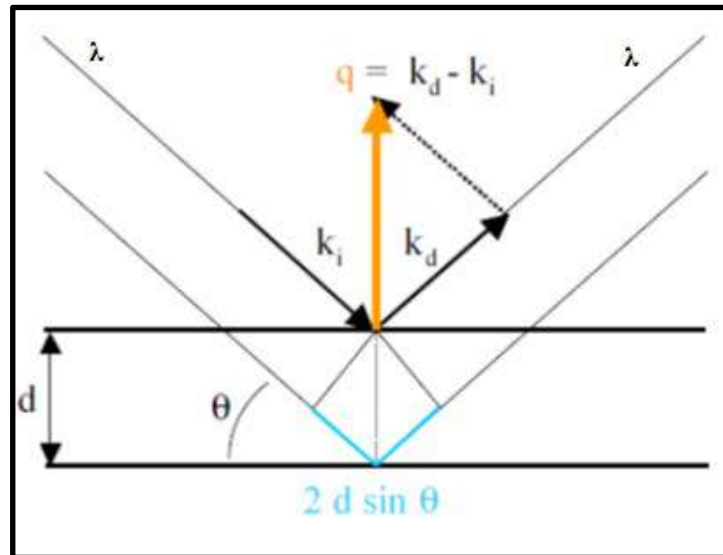


Figure III.11: Diffractomètre des rayons X.

#### Principe de fonctionnement.

Le principe de fonctionnement du diffractomètre utilisé (Figure III.14) est le suivant : les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés

interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (Diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intra-cristallins).



**Figure III.12:** Représentation schématique de la diffraction par rayons X [131].

Si l'échantillon présente une structure cristalline, il peut y avoir diffraction lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg [132] est respectée (équation III.1) :

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

Avec.

$d_{hkl}$  : représente la distance entre les plans inter-réticulaires (hkl) du réseau cristallin

$\theta$  : est l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon

$\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau incident

$n$  : est un entier qui représente l'ordre du mode de diffraction.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin. Ainsi, chaque famille de plans de distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence  $\theta$  unique.

L'intensité de l'onde diffractée est mesurée par un compteur Geiger disposé symétriquement à la source X par rapport à la normale à l'échantillon. Le principe du diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$  est de fixer la source de rayons X et de faire tourner le compteur d'un angle  $2\theta$  lorsque le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$  (Figure III.13). Un balayage des angles  $\theta$  est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans ( $hkl$ ) dans les conditions de Bragg est atteint, le compteur enregistre une augmentation de l'intensité réfléchie [133]. Ainsi, la position des pics sur un diagramme intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  est caractéristique du réseau cristallin.

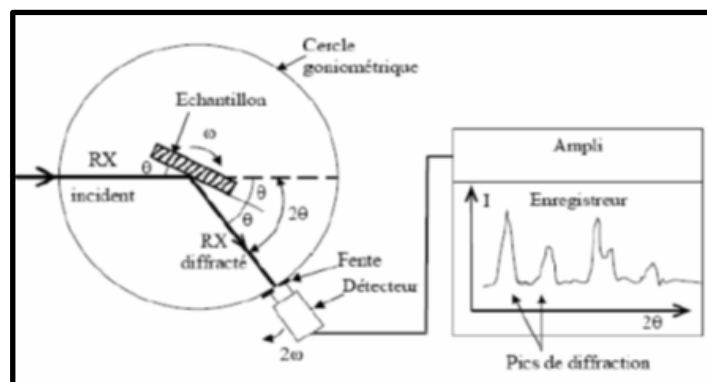


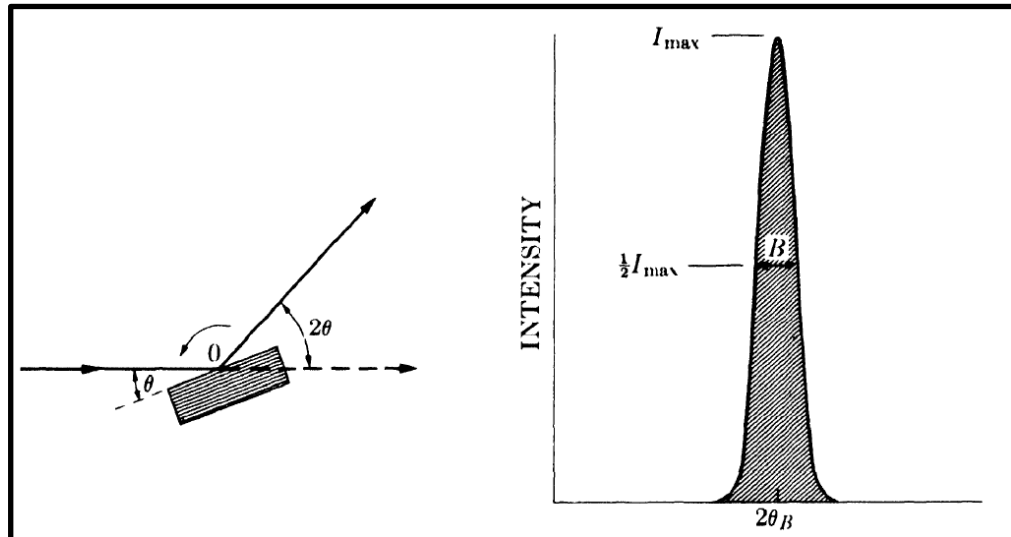
Figure III.13: Schéma d'un diffractomètre à compteur [56, 132].

### Détermination des contraintes et de la taille des grains.

Un déplacement des pics de diffraction indique la présence des contraintes sur les diffractogrammes. L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. Il existe une relation reliant les plans ( $h, k, l$ ) et la distance inter réticulaire ce qui fait intervenir les paramètres de maille de l'échantillon (formule de Bragg). En faisant l'hypothèse que les grains sont sphériques, la relation de Scherrer [132, 134, 135], permet la détermination du diamètre moyen au travers de l'expression suivante :

$$D_{(nm)} = \frac{0.90.\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.2})$$

D'où :  $D$  : le diamètre moyen du grain,  $\beta$  : largeur à mi-hauteur du pic,  
 $\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ),  
 $\theta$  : l'angle de diffraction (Figure III.12, Figure III.13 et la figure III.14).



**Figure III.14:** Diffraction par un cristal tourné selon l'angle de Bragg [132].

Dans notre cas nous étudierons les caractéristiques (la caractérisation) de l'oxyde de cobalt Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non dopé et dopé par ZnO et de l'oxyde de nickel NiO. Il s'agit donc de la maille cubique pour Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO, et la maille hexagonale pour ZnO.

Les expressions des paramètres cristallites (paramètre de maille « a ») sont données sous les formes suivantes :

La maille cubique [136] :

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

La maille hexagonale [137]:

$$d_{hkl} = \left( \frac{3}{4} \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.4})$$

Avec : a et c : étant les paramètres de maille.

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées en comparaison avec la valeur théorique. Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [138] :

$$\sigma = \left( 2C_{13} - \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}^{Couche}}{C_{13}} \right) \varepsilon_{ZZ} \quad (\text{III.5})$$

$$\text{Avec : } C_{33}^{Couche} = \frac{0.99C_{33}^{cristal}}{(1-\varepsilon_{ZZ})^4} \quad \text{Et} \quad \varepsilon_{ZZ} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

Où :  $C_{ij}$  les constantes élastiques.

La densité de dislocation , le nombre de cristallites N par unité de surface et les déformations ont été calculés par les formules suivantes, respectivement [139] :

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

$$N = \frac{d}{D^3} \quad (\text{III.7})$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{III.8})$$

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

### Détermination de l'orientation préférentielle.

Le coefficient de texture (TC), représente la texture d'un plan particulier, dont l'écart par rapport à l'unité implique la croissance préférée. Des informations quantitatives concernant l'orientation préférentielle des cristallites sont obtenues à partir de différents valeurs de TC(hkl) définis par une relation bien connue [140] :

$$TC(hkl) = \frac{\left( \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right)}{\frac{1}{n} \sum_n \left( \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right)} \quad (\text{III.6})$$

Où  $I(hkl)$  et  $I_0(hkl)$  sont respectivement l'intensité relative de pic (hkl) et l'intensité standard du pic (hkl) donnée dans les fiches (JPCDS), (n) est le nombre de pics de diffraction.

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

*- Lorsque  $TC(hkl) = 1$  : la couche est polycristalline avec absence de son orientation préférentielle.*

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

### III.4.2. Caractérisation optique.

L'absorption optique d'un matériau reflète les bandes d'énergie de celui-ci. Un photon d'énergie  $E$  élaboré par le matériau, induit des transitions électroniques entre les différents états. Ainsi, pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie  $E$  est réalisé du faisceau lumineux incident vers le milieu absorbeur. Dans cette partie, nous allons présenter les différentes méthodes utilisées pour déterminer les propriétés optiques.

#### La spectroscopie UV-visible.

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde.

Dans la présente thèse, nous avons utilisé un spectrophotométrie UV-visible (Cary Series uv-vis-NIR Spectrophotometer), disponible en laboratoire de physique Faculté des sciences – **Université Kasdi Merbah- Ouargla**, (Figure III.16), dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure III.15, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200–800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction

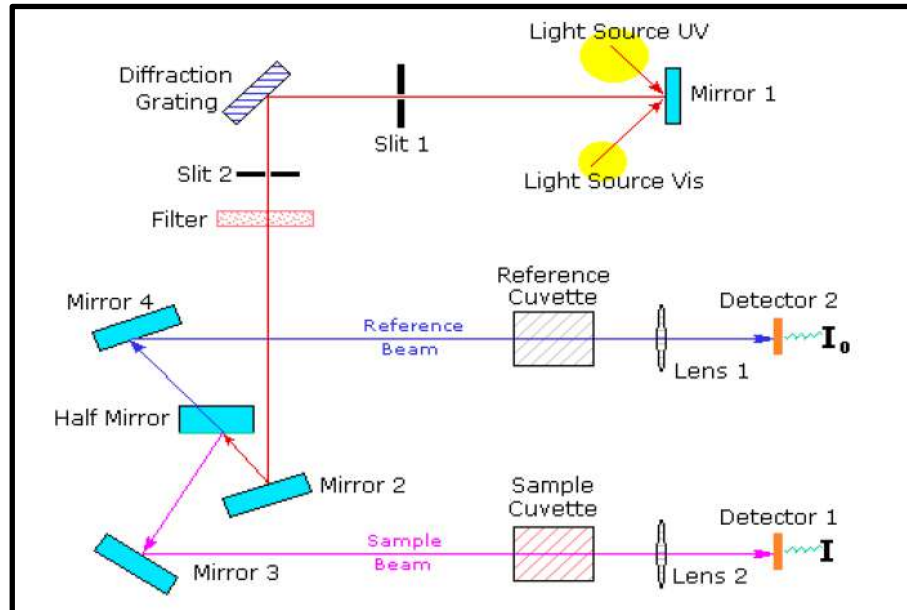


Figure III.15: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [93].



Figure III.16: Spectrophotométrie UV-visible.

### La largeur de la bande interdite (le gap optique).

Pour pouvoir déterminer la valeur du gap optique des couches minces élaborées, nous devons d'abord déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ). Pour se faire, La relation de Bouguer- Lambert-Beer [141] a été utilisée.



$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{III.6})$$

Où (d) désigne l'épaisseur de film.

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

$$\alpha \left( \frac{1}{\text{cm}} \right) = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \quad (\text{III.7})$$

Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces air/couche, air/substrat et couche/substrat [127]. Connaissant l'épaisseur (d) de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie. La détermination du gap optique ( $E_g$ ) est basée sur le modèle proposé par Tauc [135, 142-144], où ( $E_g$ ) est relié au coefficient d'absorption par :

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

Avec :  $h\nu$  : énergie des photons incidents (ev).

A : constante dépendant de la mobilité électron-trou [145-147].

$E_g$  : énergie du gap optique (ev).

$n=2$  ou  $\frac{1}{2}$  suivant une transition de gap directe ou indirecte.

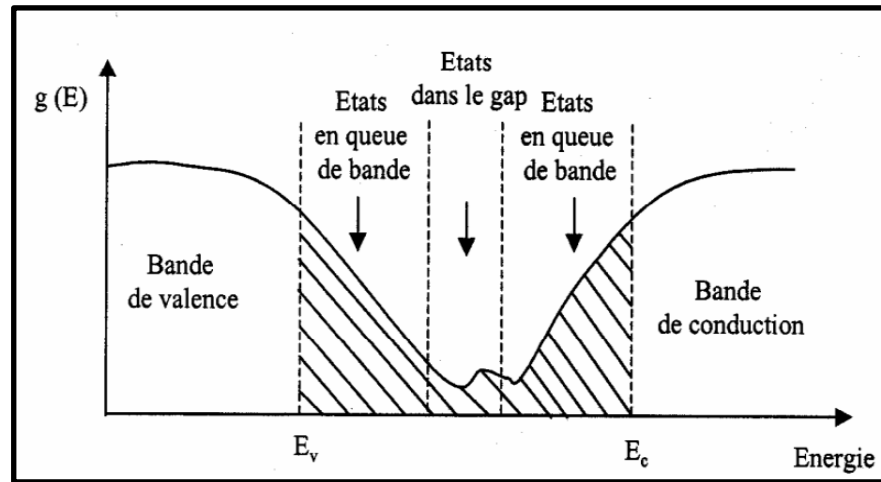
En raison de la double présence de phases distinctes (dans le cas de dopage), et du fait qu'aucun alliage n'a été formé comme indiqué par l'analyse XRD; il est difficile de parler d'une seule lacune dans un tel matériau, c'est pourquoi nous introduisons une définition d'une bande interdite effective  $E_{g,eff}$  exprimée comme [148]:

$$E_{g,eff} = (1 - x)E_{g1} + xE_{g2} \quad (\text{III.9})$$

### Paramètre d'Urbach.

Les atomes qui arrivent sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas

généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons Nickel-oxygène et Cobalt-oxygène. Alors, les bords de bandes délimités par l'énergie de la bande de valence ( $E_v$ ) et l'énergie de la bande de conduction ( $E_c$ ) du réseau cristallin seront étendus. Les états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence ( $B_v$ ) et de conduction ( $B_c$ ). Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (Figure III.19). Par ailleurs, la largeur de queue appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre [5].



**Figure III.17:** Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [5].

D'après la loi d'Urbach, on doit déterminer un paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de la queue d'Urbach [93]. D'où l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_U}\right)} \quad (\text{III.10})$$

Avec :  $\alpha_0$  : Constant.  $E_U$  : Energie d'Urbach ( eV ).

On peut simplifier cette équation comme suit :

$$\ln(\alpha) = \left(\frac{1}{E_U}\right) h\nu + \ln(\alpha_0) \quad (\text{III.11})$$

### III.4.3. Caractérisation électrique.

Pour calculer la résistivité de nos échantillons nous avons utilisé le principe de l'effet Hall. Ce principe repose sur deux forces : force magnétique de Lorentz

et force électrique de Hall dans un semiconducteur parcouru par un courant et soumis à un champ magnétique d'où le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall est la force de Lorentz [149].

Nous avons utilisé le système Ecopia HMS-3000 (Figure III.18) situé au laboratoire des couches minces et interfaces au département de physique de la faculté des sciences de l'université Mentouri de Constantine I qui, est muni d'un aimant produisant un champ de 0.55 T auquel est soumis l'échantillon pendant les mesures électriques au moyen d'un support dédié. L'appareil, utilisant un support pour échantillon de quatre pointes disposées en carré et reliées à un générateur pour réaliser les mesures électriques, est un système complet de mesure de la résistivité, du coefficient de Hall, de la concentration de porteurs et de leur mobilité.



**Figure III.18:** système Ecopia HMS-3000

Pour nos échantillons de forme rectangulaire, la technique consiste à prendre quatre contacts ponctuels A, B, C et D qui permettent alternativement d'injecter un courant  $I_h$  entre deux contacts et de mesurer une tension  $U_m$  entre les deux autres. En plaçant les contacts de façon symétriques (carré parfait) et en réalisant la moyenne des différentes tensions  $U_m$  mesurées, on peut déduire une

résistance moyenne  $R_m$  qui va permettre de déterminer la résistivité  $\rho$  de la couche mince analysée d'épaisseur  $e$  par la relation suivante :

$$\rho = \frac{\pi \cdot e R_m}{\ln(2)} \quad (\text{III.12})$$

Avec :

$\rho$  : Résistivité [ $\Omega$ ].

$R_m$  : Résistance moyenne [ $\Omega$ ].

$e$ : Epaisseur de substrat [cm].

Afin de déterminer le nombre de porteurs libres  $n$  (ou  $p$ ), il est nécessaire de mesurer la tension Hall  $U_h$  prise entre deux contacts dès lors qu'on applique un courant  $I_h$  entre les deux autres sous l'action d'un champ magnétique  $B$  de 0,55 Tesla perpendiculaire à l'échantillon. En réalisant une permutation de l'orientation de ce champ magnétique, et en faisant la moyenne des différentes mesures pour chacune de ces permutations, on peut obtenir  $n$  (ou  $p$ ) et déterminer la valeur de la tension de Hall moyenne  $U_{hm}$  ainsi que la nature des porteurs libres (électrons ou trous) par l'intermédiaire du signe associée à la charge  $q$  grâce à la formule suivante :

$$n(\text{ou } p) = \frac{I_H \cdot B}{\pm q \cdot U_{hm} \cdot e} \quad (\text{III.13})$$

Avec :

$n$  (ou  $p$ ) : Nombre de porteurs libres

$I_H$  : Courant électrique [mA].

$B$  : Champ magnétique [Tesla].

$e$ : Epaisseur de substrat [cm].

$U_{hm}$  : Tension de Hall moyenne [V].

Enfin, connaissant  $n$  et  $\rho$ , on peut en déduire la mobilité électronique  $\mu$  par l'intermédiaire de la relation (III.13) :

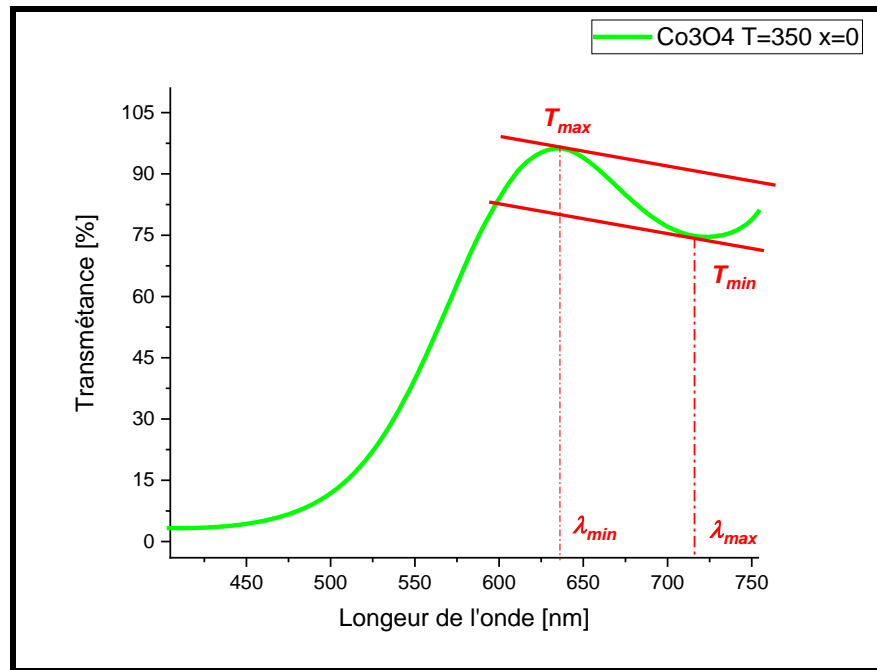
$$\mu = \frac{1}{|\pm q| \cdot n \cdot p} \quad (\text{III.14})$$

$\mu$  : Mobilité électronique [en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$q$  : charge électrique [C].

### Mesure de l'épaisseur.

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences en fonction de la longueur d'onde [45]. Soit  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$ , Les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux figures III.19.



**Figure III.19:** Exemple de calcul d'épaisseur d'une couche mince Co3O4.

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [45]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{III.15})$$

Les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés de la relation :

$$N_{1,2} = \sqrt{(N + \sqrt{N^2 - S^2})} \quad (\text{III.16})$$

$S$  : indice de réfraction du substrat et  $N_{1,2}$  peut être calculé par la relation :

Pour le ver :  $s=1.5$ .

$$N_{1,2} = 2S \left( \frac{T_M + T_m}{T_M T_m} \right) + \left( \frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (\text{III.17})$$

### III.5. Conclusion.

Nous avons préparé les solutions liquides de différents oxydes (Oxyde de nickel, oxyde de cobalt et oxyde de zinc), nous avons utilisé la méthode de spray pyrolyse pour le dépôt de nos films à l'aide du concentrateur fabriqué. Nous avons obtenu des films minces de différents types (NiO et Co3O4), dopés de ZnO et non dopés. Nous avons obtenu aussi des films minces en Co3O4 dopés de ZnO et non dopés et par plusieurs températures différentes (300°C, 350°C et 400°C). Tous les films minces élaborés sont analysés par différents appareils de caractérisation, le Diffractomètre des rayons X pour les caractérisations structurales, la Spectrophotométrie UV-visible pour les caractérisations optiques et la détermination des épaisseurs des films minces et l'application du principe de l'effet Hall pour les caractérisations électriques.

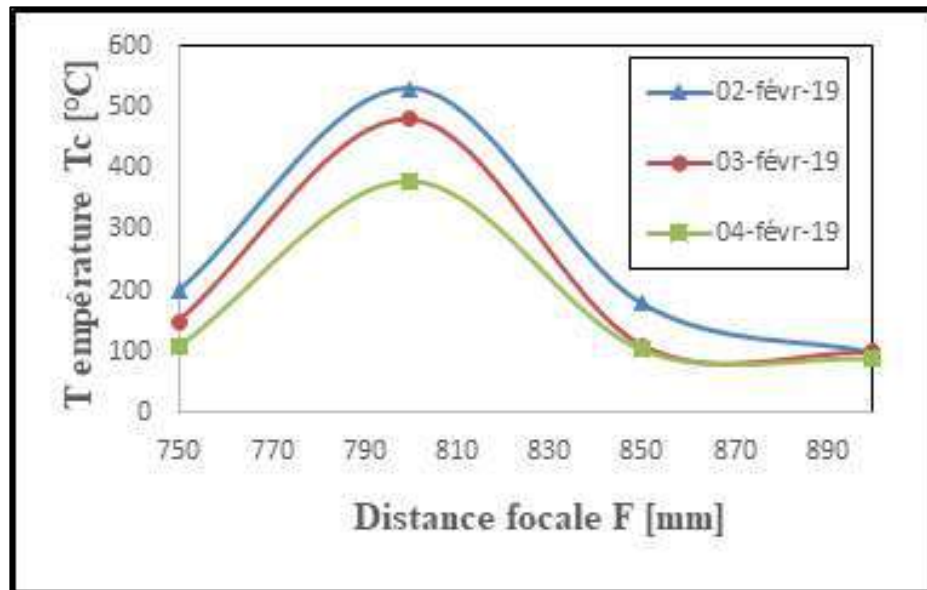
## ***Chapitre IV. Résultats et discussions.***

### IV.1. Introduction.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des mesures solaires réalisées et présentées dans le chapitre I, et les résultats des expériences des couches minces (propriétés structurales, optiques et électriques) des expériences réalisées et présentées dans le chapitre III. (Diffraction des rayons X, spectroscopie UV-visible et le principe de l'effet Hall).

### IV.2. Les mesures solaires.

La (figure IV.1) représente l'évolution de la température mesurée au niveau du foyer en fonction de la distance focale avec l'intervalle de 50mm, soit (750mm, 800mm, 850mm et 900mm). Nous remarquons que la température maximale au niveau du foyer et toujours mesurée à 12 heures et 10 minutes où la distance focale est de 800mm. Soit (530°C, 480°C et 380°C respectivement) mesurées (le 02 février 2019, le 03 février 2019 et le 04 février 2019 respectivement).

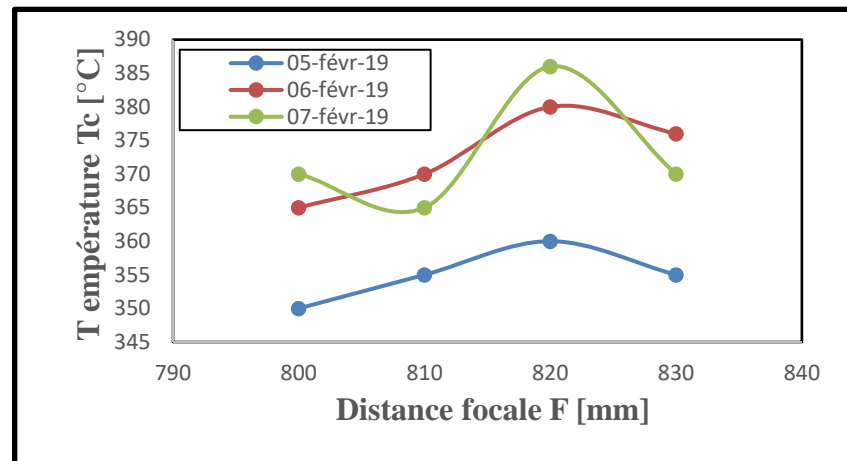


**Figure IV.1:** Mesure de 02/02/2019 au 04/02/2019.

La (figure IV.2) représente l'évolution de la température mesurée au niveau du foyer en fonction de la distance focale avec l'intervalle de 10mm, soit (800mm, 810mm, 820mm et 830mm). Nous remarquons que la température maximale au niveau du foyer et toujours mesurée à 12 heures et 20 minutes où la distance focale est de 820mm. Soit (360°C, 380°C et 386°C respectivement) mesurées (le 05 février 2019, le 06 février 2019 et le 07 février 2019 respectivement). Nous avons conclu donc que la valeur optimale de la distance focale est 820mm, et nous



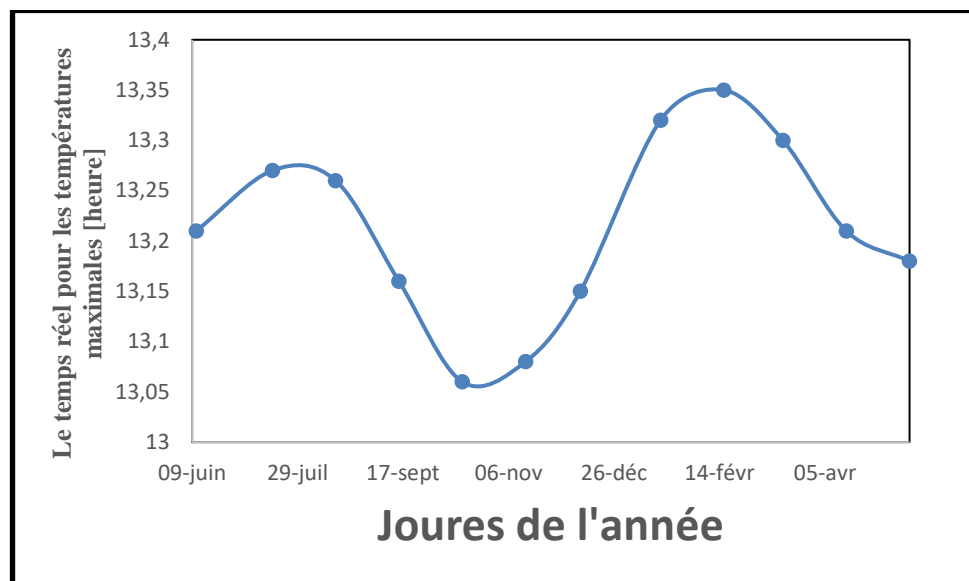
utiliserons cette valeur, dans toutes les expériences qui suit dans cette thèse.



**Figure IV.2:** Mesure de 05/02/2019 au 07/02/2019.

D'après la (figure IV.3), nous pouvons diviser l'année à quatre parties différentes :

- Une augmentation du temps de (13 Heures 21 Minutes à 13 Heures 28 Minutes) de 11 Juin 2018 à 16 Aout 2018).
- Une diminution du temps de (13 Heures 28 Minutes à 13 Heures 06 Minutes) de 16 Aout 2018 à 14 Novembre 2018).
- Une augmentation du temps de (13 Heures 06 Minutes à 13 Heures 35 Minutes) de 15 Novembre 2018 à 16 Février 2019).
- Une diminution du temps de (13 Heures 35 Minutes à 13 Heures 18 Minutes) de 17 Février 2019 à 15 Mai 2019).



**Figure IV.3:** Périodes de l'azimut à 0° au cours de l'année.

Ces changements montrent la différence entre le temps réel et le temps solaire avec le changement du jour type au cours de l'année. Cela nous permet de déterminer et de connaître les temps optimaux et les températures d'échange maximales.

La (figure IV.4) représente la variation de la température et de l'azimut en fonction du temps, mesurée le 3 Mai 2019. Nous observons que la température d'échange maximale 560°C, est correspond à l'azimut nul (13 Heures et 30 Minutes). Cela signifie que les valeurs du temps solaire mesurées précédemment sont correctes. La même observation que nous avons remarqué pour le 02 Mai 2019, le 04 Mai 2019 et le 06 Mai 2019 (Figure 1.1: Annexe 01).

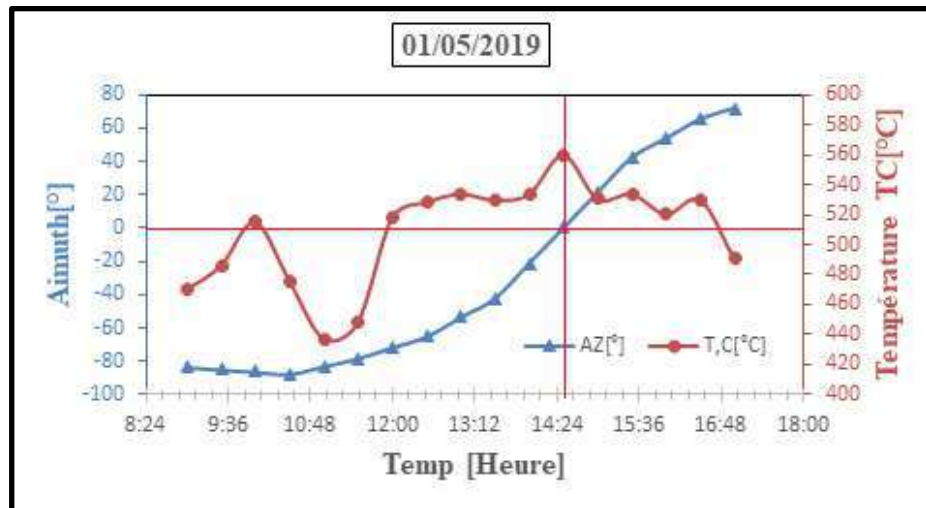


Figure IV.4: Température maxi en fonction de l'azimut le 01 Mai 2019.

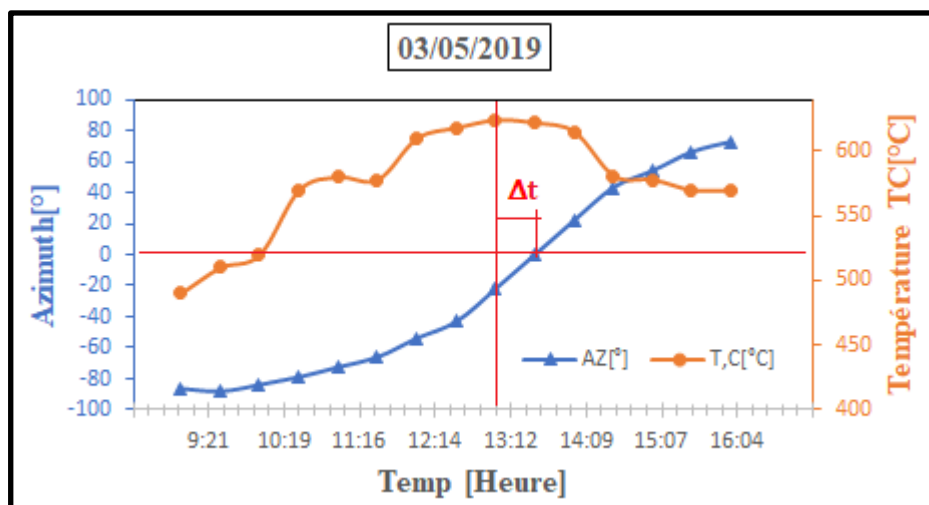
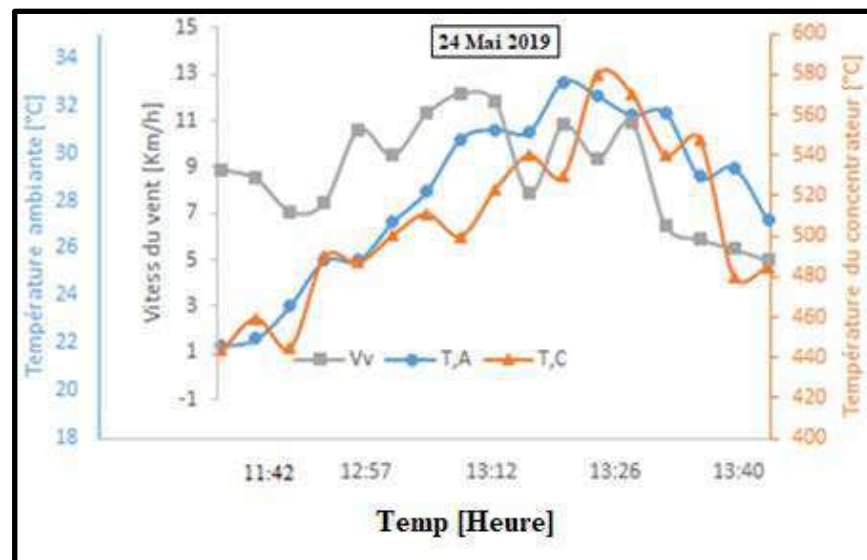


Figure IV.5: Température maxi en fonction de l'azimut le 03 Mai 2019.

Dans (figure IV.5), nous observons qu'il y a un décalage de temps ( $\Delta t$ ), entre le temp correspond la température d'échange maximale (13 Heures) et celle correspond à l'azimuth nul (13 Heures et 30 Minutes). Ce décalage était dû à l'augmentation de la vitesse du vent qu'il est important. La même observation que nous avons remarqué pour le 05 Mai 2019 (Figure 1.1: Annexe 01).

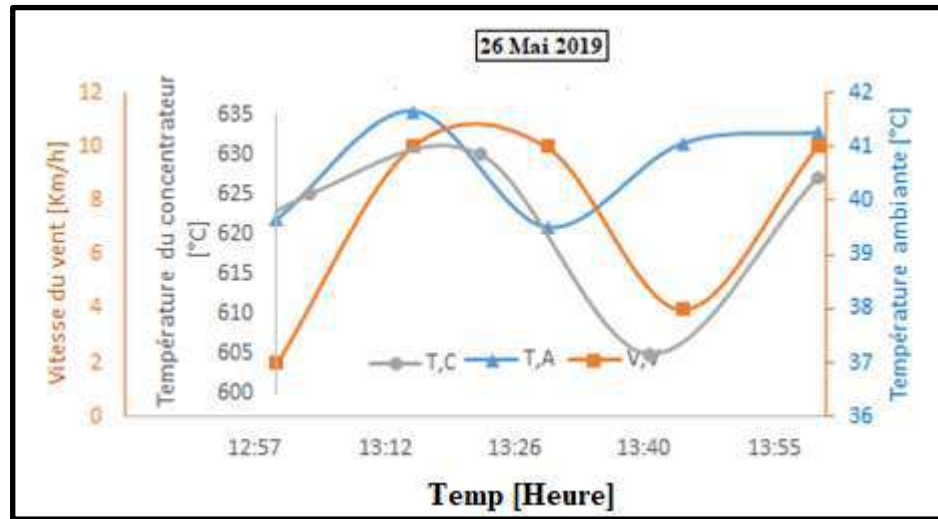
La (figure IV.6) montre l'évolution de la température de l'absorbeur (plaque de cuivre au niveau de foyer) en fonction de la température ambiante, et de la vitesse du vent pendant les heures de test. Il est clair de remarquer que la période de 13 heures 30 minute est la plus chaude où la température maximale au niveau du concentrateur dépasse 600°C (soit 624°C). Nous remarquons que la température maximale au niveau du concentrateur augmente avec l'augmentation de la température ambiante, mais l'augmentation de la vitesse du vent réduit la température au niveau du concentrateur.



**Figure IV.6:** Variation de la température du concentrateur pendant la journée de 24/05/2019.

Pour les autres jours (Tableau 1.5. Annex.01) les températures maximales au niveau du concentrateur sont (575°C, 580°C et 567°C) respectivement pour les journées de (20/04/2019, 21/04/2019 et 22/04/2019) respectivement. Il faut noter aussi que pour la journée de 23/04/2019 où la température maximale au niveau du concentrateur vaut 558°C, a été mesuré à 13 heures. La même observation pour la journée du 25/04/2019 où la température maximale du concentrateur est 552°C. Ce changement était dû à l'augmentation de la vitesse du vent au période

critique pour ces deux jours (18.1 Km/h le 23/04/2019 et 16 Km/h le 25/04/2019).

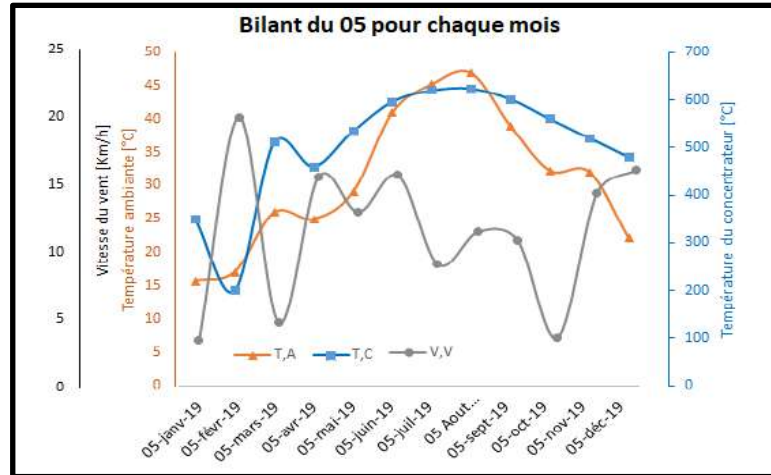


**Figure IV.7:** Variation de la température du concentrateur la journée de 26/05/2019.

La (figure VI.7) présente la variation des température du 26/04/2019 où l'intervalle de mesure est 15 minutes. Nous remarquons que la période la plus chaude est toujours à 13 heures et 30 minutes, où la température de cette période est 630°C pour une température ambiante 41°C et vitesse du vent 7 Km/h. La même remarque est observée dans le 27/04/2019 (Tableau 1.6. Annex.01) où la période la plus chaude est à 13 heures et 30 minutes, corespode une température maximale au niveau du foyer 628°C, et une température ambiante 41°C et vitesse du vent 7.9 Km/h. mais pour le 28/04/2019 nous remarquons que la température maximale au niveau du foyer est mesuré à 13 heures et 15 minutes, où la température de cette période est 630°C pour une température ambiante 41°C et vitesse du vent 12.6 Km/h.

La (Figure.VI.8) présente les variations annuelles des température au niveau du concentrateur (où nous avons choisi 03 jours de mesur par mois). Nous remarquons que les valeurs des températures maximales au niveau du concentrateur à 13 heures 30 minute, sont les périodes les plus chaudes dans toute l'année, la température du concentrateur atteint 624°C pour une température ambiante 47°C et vitesse du vent de 11,5Km/h le 05 aout 2019. Les mêmes choses sont remarquées pour les mesures des 15 et 25 pour chaque mois (Tableau 1.17. et Figure 1.3 Annex.01), où nous avons noté que la température maximale

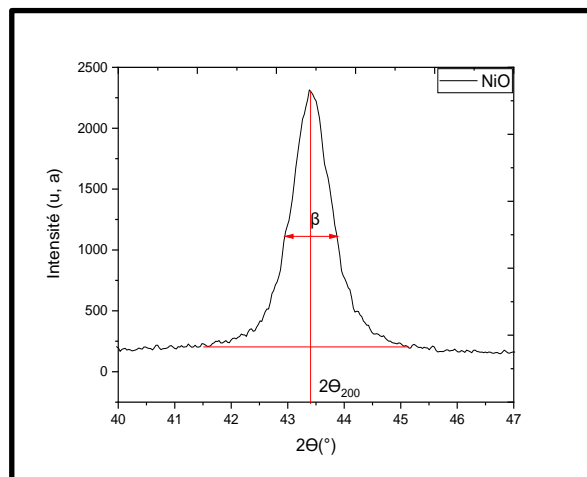
du concentrateur est de  $610^{\circ}\text{C}$  pour une température ambiante de  $42^{\circ}\text{C}$  et vitesse du vent de  $13.3\text{ Km/h}$  le 15 aout 2019, et cette température devient  $612^{\circ}\text{C}$  pour une température ambiante de  $43.3^{\circ}\text{C}$  et vitesse du vent de  $09.8\text{ Km/h}$  le 25 aout 2019.



**Figure IV.8:** Variation de la température du concentrateur en fonction de la température ambiante et de la vitesse du vent du 05 pour chaque mois.

### IV.3. Caractérisation structurale.

L'oxyde de nickel NiO, et l'oxyde de cobalt se cristallisent dans des structures cubiques à faces centrées (CFC). L'application de la loi de Wulff-Brag (Equation (III.1)) permet de déterminer les l'angles d'incidence des rayons X par rapport à la surface, les distances entre les plans interréticulaire (hkl) du réseau cristallin  $d_{hkl}$ , les largeurs à mi-hauteurs des pics de diffraction ( $\beta$ ) et les tailles des grain D, des échantillons élaborés. Les résultats des paramètres des mailles de NiO, et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont représentés sur les Tableaux (IV.1 et IV.2).



**Figure IV.9:** Exemple d'illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X de NiO.

### IV.3.1. L'effet de dopage de ZnO sur l'oxyde de nickel et sur l'oxyde de cobalt.

Pour étudier l'influence de dopage sur les films mince en oxyde de nickel et en oxyde de cobalt, nous avons élaboré trois éprouvettes pour l'oxyde de nickel dopé de zinc  $(\text{NiO})_x(\text{ZnO})_{x-1}$ , et trois éprouvettes pour l'oxyde de cobalt dopé de zinc  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnO})_{x-1}$ . Nous avons choisi trois valeurs de la fraction volumique de zinc ( $x=0\%$ ,  $x=05\%$  et  $x=10\%$ ).

**Tableau VI.1:** Les paramètres acoustiques de  $(\text{NiO})_x(\text{ZnO})_{x-1}$ .

	<i>hkl</i>	$2\theta[^\circ]$	$d[\text{Å}]$	$D[\text{nm}]$	$D_{\text{moy}}[\text{nm}]$	$a [\text{Å}]$	$\delta \cdot 10^{14}$ [line/m <sup>2</sup> ]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$T_c(hkl)$
$x=0\%$	(111)	37,35	2,41	16,92	17,3	4,17	34,94	24,78	<b>1,00</b>
	(200)	43,42	2,08	18,15		4,17	30,37	23,56	<b>1,49</b>
	(202)	63,07	1,47	16,85		4,17	35,22	27,66	0,51
$x=5\%$	(111)	37,3	2,41	18,15	18,65	4,17	30,37	23,1	<b>1,16</b>
	(200)	43,35	2,09	19,36		4,17	26,68	22,08	<b>1,19</b>
	(202)	62,95	1,48	18,44		4,17	29,41	25,26	0,64
$x=10\%$	(111)	37,04	2,43	19,32	19,36	4,2	26,78	21,68	<b>1,09</b>
	(200)	43,06	2,1	20,2		4,2	24,5	21,14	<b>1,28</b>
	(202)	62,56	1,48	18,55		4,2	29,06	25,05	0,62

**Tableau VI.2:** Les paramètres acoustiques de  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnO})_{x-1}$ .

	<i>hkl</i>	$2\theta[^\circ]$	$d[\text{Å}]$	$D[\text{nm}]$	$D_{\text{moy}}[\text{nm}]$	$a [\text{Å}]$	$\delta \cdot 10^{14}$ [line/m <sup>2</sup> ]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$T_c(hkl)$
$x=0\%$	(311)	37,02	2,426	27,56	46,73	8,047	13,17	15,20	<b>1,47</b>
	(511)	59,59	1,550	54,51		8,055	3,37	8,40	0,76
	(404)	65,47	1,425	58,12		8,058	2,96	8,13	0,76
$x=5\%$	(311)	36,80	2,440	34,76	29,11	8,093	8,28	12,04	<b>1,29</b>
	(511)	59,08	1,562	26,96		8,118	13,76	16,94	0,8
	(404)	64,93	1,435	25,61		8,118	15,25	18,38	0,87
$x=10\%$	(311)	36,58	2,455	36,13	32,71	8,141	7,66	11,58	<b>1,37</b>
	(511)	59,56	1,551	35,56		8,059	7,91	12,87	0,76
	(404)	64,93	1,435	26,42		8,118	14,32	17,82	0,82

La (figure. IV.10) représente les diffractogrammes des films minces de NiO dopé de zinc. Ces résultats sont obtenus par l'analyse DRX. Il est clair que tous les films présentent de nombreux pics de diffraction à :

1/  $2\theta=37.35^\circ, 43.42^\circ, 63.07^\circ, 75.71^\circ, 79.76^\circ$  et  $95.55^\circ$  respectivement, correspondent aux plans ((111), (200), (202), (311), (222) et (400) respectivement), pour NiO non dopé ( $x=0$ ). 2/  $2\theta=37.30^\circ, 43.35^\circ, 62.95^\circ, 75.49^\circ, 79.54^\circ$  et  $94.97^\circ$  respectivement, correspondent aux plans ((111), (200), (202), (311), (222) et (400) respectivement), pour la fractions volumique 5% ( $x=0.05$ ).

3/  $2\theta=37.04^\circ, 43.06^\circ, 62.56^\circ, 75.09^\circ, 79.10^\circ$  et  $94.46^\circ$  respectivement, correspondent aux plans ((111), (200), (202), (311), (222) et (400) respectivement), pour la fractions volumique 10% ( $x=0.1$ ).

Ces résultats, indiquent que les films élaborés, sont des polycristallins dans une structure cubique à faces centrées (CFC), et conforment au NiO en six plans cristallins ((111), (200), (202), (311), (222) et (400)), (carte JPCDS N ° 96-101-0096) (Annexe II).

Le pic (200) dominant en intensité. Dans ce cas, la domination du pic (200) indique la formation des couches en nickel. Aucun pic d'impureté n'a été observé, ce qui indique que l'échantillon était une seule phase du NiO de CFC. L'influence du dopage, est apparue par la diminution de l'angle  $2\theta$ , et notamment pour le plan dominant (200) dans les films dopés de (5% et 10%) zinc. Ces résultats son conforment avec les travaux des autres auteures, N. Talebian et al [150], P. Patil et al [151].

Les diffractogrammes des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé de zinc sont représenté dans la figure.IV.11. Il est clair que tous les films présentent de nombreux pics de diffraction à :

1/  $2\theta=19.11^\circ, 31.43^\circ, 37.02^\circ, 38.71^\circ, 44.93^\circ, 56.00^\circ, 59.56^\circ$  et  $65.47^\circ$  respectivement, correspondent aux plans ((111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440) respectivement), pour NiO non dopé ( $x=0$ ).

2/  $2\theta=18.87^\circ, 31.07^\circ, 36.80^\circ, 38.35^\circ, 44.66^\circ, 55.52^\circ, 59.08^\circ$  et  $64.93^\circ$  respectivement, correspondent aux plans ((111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440) respectivement), pour la fractions volumique 5% ( $x=0.05$ ).

3/  $2\theta=18.84^\circ, 31.04^\circ, 36.58^\circ, 38.29^\circ, 44.36^\circ, 55.49^\circ, 58.84^\circ$  et  $64.93^\circ$  respectivement, correspondent aux plans ((111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440) respectivement), pour la fractions volumique 10% ( $x=0.1$ ).

Tous les pics de diffraction dans ce modèle sont en bon accord avec la carte standard (carte JPCDS N ° 96-153-8532) (Annexe II).

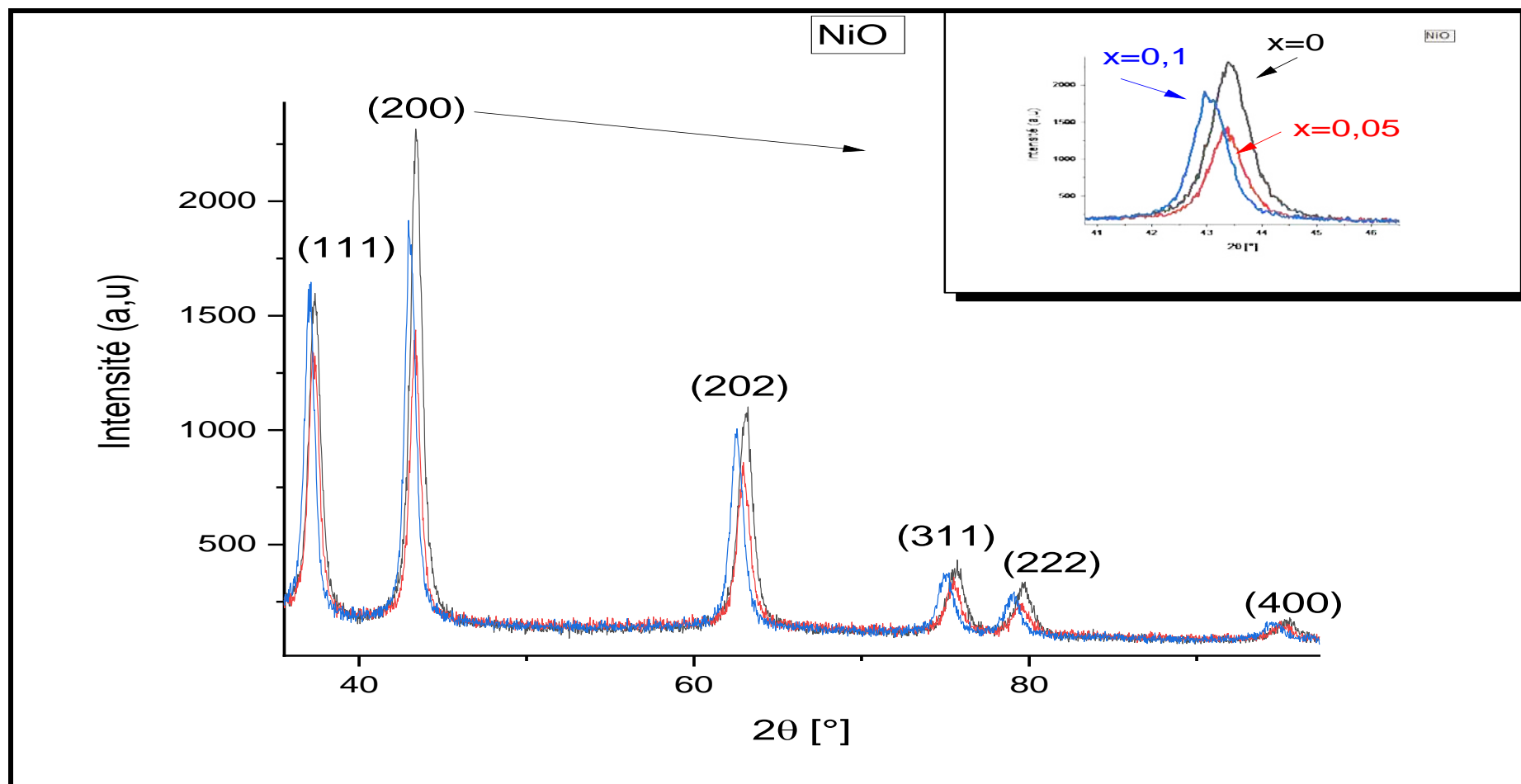
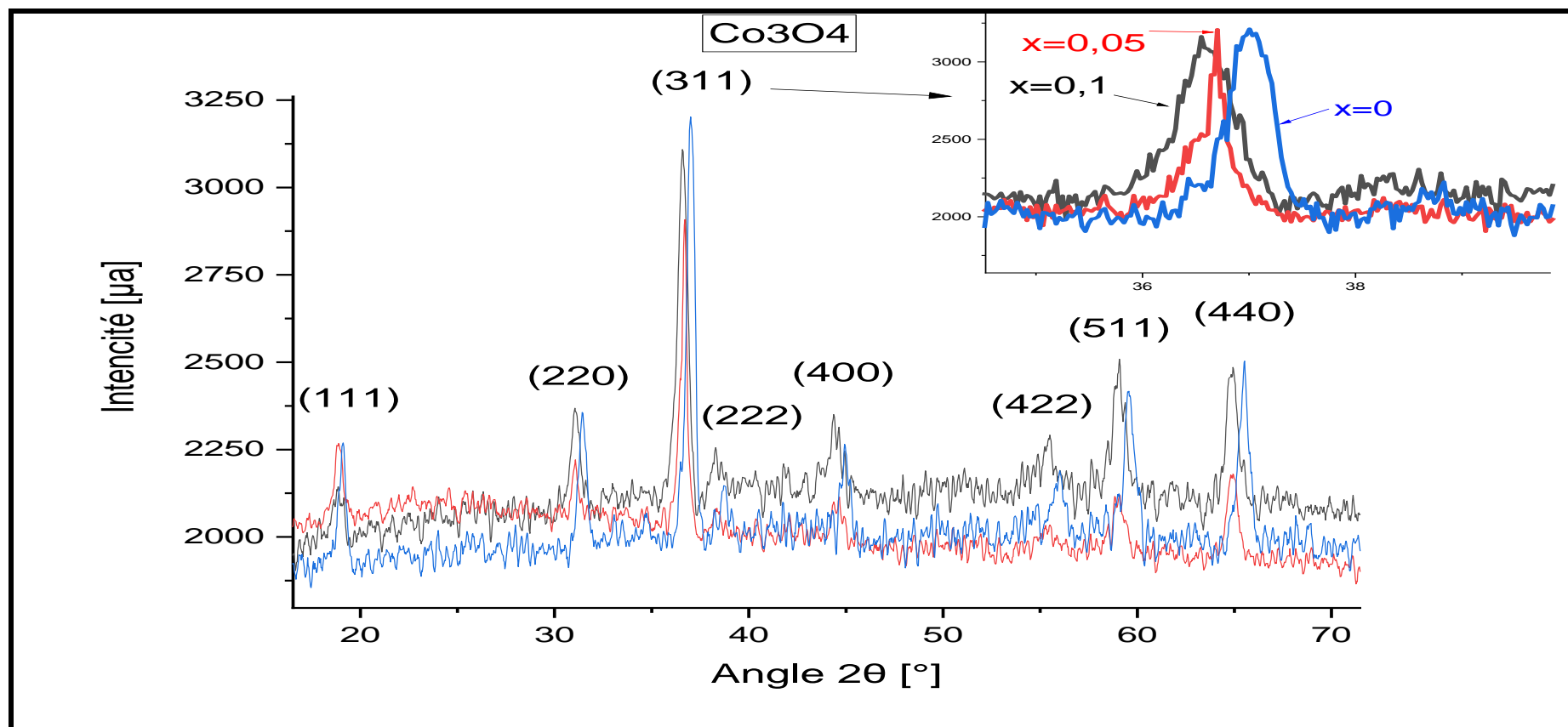


Figure IV.10: Diffractogramme des rayons X des couches minces NiO pour des fractions ( $x=0$ ,  $x=0.05$  et  $x=0.1$ ) de ZnO.





**Figure IV.11:** Diffractogramme des rayons X des couches minces  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour des fractions ( $x=0, x=0.05$  et  $x=0.1$ ) de  $\text{ZnO}$ .

Ces résultats, indiquent la formation des couches en cobalt, à nature cristallisée dans la structure cubique, et conformément en sept premiers plans cristallins, et particulièrement les trois premiers plans dominants (311) (440), et (220), avec une domination très claire du plan (311). Le plan (311) comme orientation préférentielle pour les films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenus en pyrolyse spray. De plus, aucun pic d'autres oxydes de cobalt comme  $\text{CoO}$  ou  $\text{Co}_2\text{O}_3$  n'est détecté, ce qui suggère que le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est plus stable. Ces résultats sont conformes avec les travaux des autres auteurs, Hamdani et al. [152], Avila et al. [153], M. Sundararajan et al [154]. Dans cette fois-ci, le dopage de Zn dans les matrices de cobalt a été confirmé par le décalage des pics de diffraction vers des angles inférieurs, pour l'oxyde de cobalt dopé de 5% et 10%, mais aucune création de l'élément dopant ( $\text{ZnO}$ ) a été observé.

### VI.3.1.1. L'orientation préférentielle de texture TC(hkl).

La (figure. IV.12) représente la variation de l'orientation préférentielle des plans (111), (200) et (202) de l'oxyde de nickel en fonction de la fraction du dopage. Les valeurs de orientation préférentielle de texture TC(hkl), montrent que la couche de NiO est polycristalline avec présence de l'orientation préférentielle suivant le plan (200), mais cette orientation diminue avec l'augmentation de ZnO jusqu'au 05% (de 1.49 pour le NiO non dopé à 1,19 pour 5% de dopage en zinc), puis augmente avec diminution de ZnO jusqu'au 10% (soit 1.28). La couche de NiO non dopé est polycristalline avec absence de l'orientation préférentielle suivant le plan (111), mais cette couche connaît une présence de l'orientation préférentielle pour le NiO dopé.

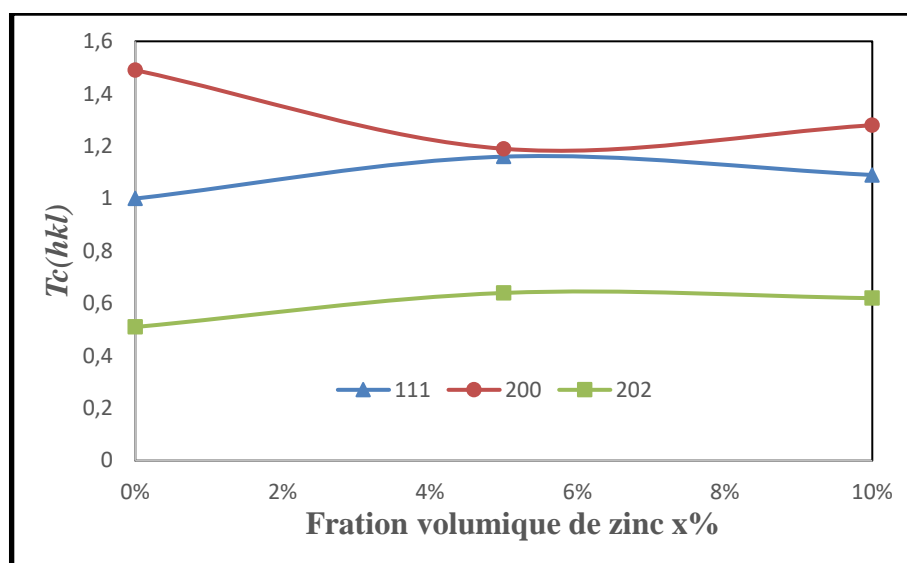


Figure IV.12: L'orientation préférentielle TC(hkl) de  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ .

La couche de nickel ne présente aucune couche préférentielle suivant le plan (202). Ceci peut être expliqué par l'augmentation des défauts. Les tailles moyennes des grains pour chaque couche de NiO. Nous remarquons aussi que l'orientation du plan (200) est toujours dominante dans toutes les couches présentées.

Les valeurs de orientation préférentielle de texture  $TC(hkl)$ , montrent que la couche de l'oxyde de cobalt est polycristalline avec présence de l'orientation préférentielle suivant le plan (311) pour tous les cas de dopage (la figure. IV.12), cette orientation diminue avec l'augmentation de ZnO jusqu'au 05% (de 1,47 pour le NiO non dopé à 1,29 pour 5% de dopage en zinc), puis augmente avec diminution de ZnO jusqu'au 10% (soit 1,37). La couche de  $Co_3O_4$  ne présente aucune présence de l'orientation préférentielle suivant les plans (404) et (515), Ce phénomène est expliqué par l'augmentation des défauts au-delà des plans dominants. Ces résultats sont conformes aux résultats avec les travaux des autres auteurs, H. Labidi et al [5], N. Kouidri et al [56].

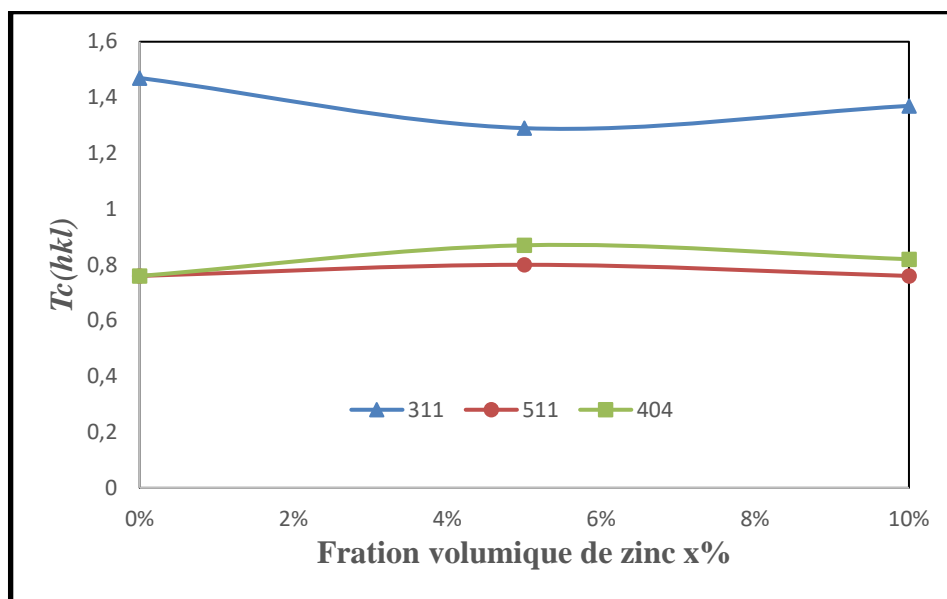


Figure IV.13: L'orientation préférentielle  $TC(hkl)$  de  $(Co_3O_4)_{1-x}(ZnO)_x$ .

### VI.3.1.2. Les paramètres des mailles et distances interréticulaire $d(hkl)$ .

Les valeurs des paramètres des mailles  $a(NiO)$  et  $a(Co_3O_4)$  en fonction de la fraction nominale  $x$  de Zn dans les films  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  et  $(Co_3O_4)_{1-x}(ZnO)_x$  sont représentées sur les Tableaux (IV.1 et IV.2). Il est clair d'observer, que l'évolution des paramètres des mailles ( $a$ ) en fonction de  $x$  dans les films  $(NiO)_{1-x}(ZnO)_x$  dans le plan dominant (200), avec les intervalles de  $[(\Delta a(NiO) = 4,1684 - 4,165 = 0,0034)$  pour  $x=0\%$ ,  $(\Delta a(NiO) = 4,1684 - 4,173 = -0,0046)$  pour  $x=05\%$ , et  $(\Delta a(NiO) = 4,1684 - 4,198 = -0,0296)$  pour  $x=10\%$ ]. Nous notons, aussi que l'évolution de ces paramètres dans les films

$(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ , dans le plan dominant (311), avec les intervalles de  $[(\Delta a(\text{Co}_3\text{O}_4) = 8.080-2,426= \mathbf{0,018})$  pour  $x=0\%$ ,  $(\Delta a(\text{Co}_3\text{O}_4) = 8.080-2,440= \mathbf{-0,028})$  pour  $x=05\%$ , et  $(\Delta a(\text{Co}_3\text{O}_4)= 8.080-2,455=\mathbf{-0,076})$  pour  $x=10\%$ ,).

Les valeurs des distances interréticulaire  $d(hkl)$  sont représentées dans les Tableaux (IV.1 et IV.2). Les variations des valeurs calculées sont de la même manière que les variations des paramètres de mailles. On remarque que l'évolution des distances interréticulaires  $d(hkl)$  en fonction de  $x$  dans les films  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  dans le plan dominant (200), avec les intervalles de  $[(\Delta d(\text{NiO}) = 2.0842-2,083=\mathbf{0,0012})$  pour  $x=0\%$ ,  $(\Delta d(\text{NiO}) = 2.0842-2,086=\mathbf{-0,0018})$  pour  $x=05\%$ , et  $(\Delta d(\text{NiO}) = 2.0842-2,099=\mathbf{-0,0148})$  pour  $x=10\%$ ], et l'évolution de ces paramètres dans les films  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ , dans le plan dominant (311), avec les intervalles de  $[(\Delta d(\text{Co}_3\text{O}_4)=8.080-2,426=\mathbf{0,0057})$  pour  $x=0\%$ ,  $(\Delta d(\text{Co}_3\text{O}_4)=8.080-2,440=\mathbf{-0,0083})$  pour  $x=05\%$ , et  $(\Delta d(\text{Co}_3\text{O}_4)=8.080-2,455=\mathbf{-0,0233})$  pour  $x=10\%$ ,).

Ces valeurs de  $\Delta a$  et de  $\Delta d$  augmentent avec le taux  $x\%$  pour tous les films de NiO et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , cette évolution, est probablement dûe à la manifestation des contraintes pendant la croissance de nos films, et ce comportement peut être aussi, dû à la différence d'énergie de formation entre ZnO et les nanomatériaux de base (NiO et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), et les déplacements des atomes qui engendre des perturbations au cours de création des films.

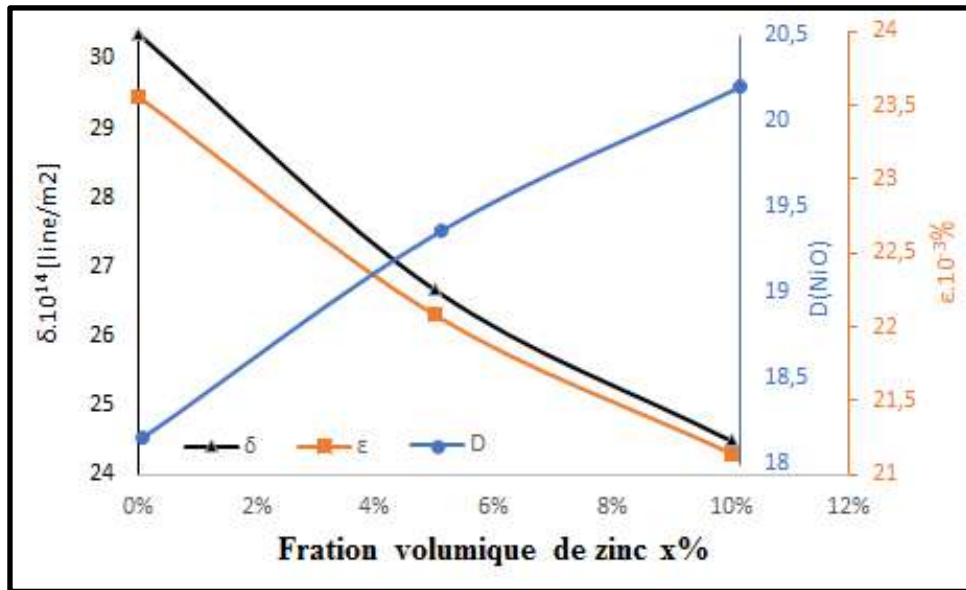
Les valeurs trouvées sont en bon accord avec les valeurs de paramètres de maille de NiO ( $a_0(\text{NiO}) = 4.1684 \text{ \AA}$ ) et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $a_0(\text{Co}_3\text{O}_4) = 8.080 \text{ \AA}$ ) reportées dans les fiches JCPDS N° 96-101-0094 et JCPDS N° 96-153-8532, respectivement.

### VI.3.1.3. Les tailles des grains $D$ , les densités de dislocation $\delta$ et les déformation $\varepsilon$ .

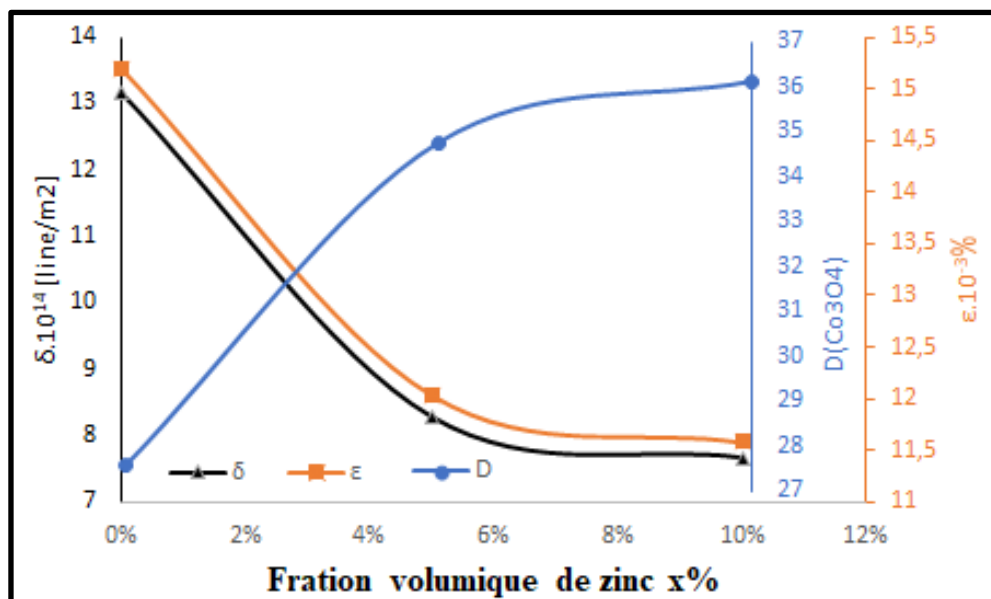
Les figures. IV.14 et IV.15, montrent l'évolution de la taille des grains ( $D(\text{NiO})$  et  $D(\text{Co}_3\text{O}_4)$ ), les densités de dislocation ( $\delta(\text{NiO})$  et  $\delta(\text{Co}_3\text{O}_4)$ ) et les déformation ( $\varepsilon(\text{NiO})$  et  $\varepsilon(\text{Co}_3\text{O}_4)$ ) en fonction de  $x$  dans les films  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  et, dans les films  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ .

Nous pouvons remarquer que les tailles des grains de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont plus grandes que celle des grains de NiO. Ce comportement peut être dû à la différence d'énergie de formation entre ZnO et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ , et l'énergie de formation entre ZnO et NiO dans  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ . L'enthalpie de formation de ZnO ( $\Delta H_f = -350.9 \text{ kJ/mol}$ ) étant supérieure à celle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\Delta H_f = -918.8 \text{ kJ/mol}$ ), où la formation de ZnO est moins favorable que la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [155]. Mais L'enthalpie de formation de ZnO étant

inférieure à celle de NiO ( $\Delta H_f = -240$  kJ/mol), la formation de NiO est moins favorable que la formation de ZnO [156].



**Figure IV.14:** Variation des tailles de grain D, des densités de dislocation  $\delta$  et des déformations  $\epsilon$  de NiO en fonction du dopage ZnO.



**Figure IV.15:** Variation des tailles de grain D, des densités de dislocation  $\delta$  et des déformations  $\epsilon$  de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du dopage ZnO.

Nous notons que les valeurs des tailles des grains augmentent avec l'augmentation de la fraction volumique  $x$ , et les densités de dislocation ( $\delta(\text{NiO})$  et  $\delta(\text{Co}_3\text{O}_4)$ ) et les déformations ( $\epsilon(\text{NiO})$  et  $\epsilon(\text{Co}_3\text{O}_4)$ ) de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de cobalt, diminuent inversement avec l'augmentation de la fraction volumique de zinc. Cette diminution des densités de dislocation et les déformations indiquent une diminution des imperfections du réseau dans les joints de grains il existe donc, une concordance dans la variation de la

densité de déformation et de dislocation et une relation inverse avec la taille des cristallites. Nous notons aussi que les valeurs des densités et des contraintes de nickel sont supérieures aux valeurs de cobalt. A partir de ces résultats, nous pouvons dire que la diminution de la densité de déformation et de dislocation sont liées à l'augmentation de la taille des cristallites, qui donnent une meilleure qualité cristalline des couches minces de NiO et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs publiées par plusieurs auteurs, tels que : M. Madhukara Naik et al [157], R. Sagayaraj et al [158], C. Ravi et al [159], M. Manickam et al [160].

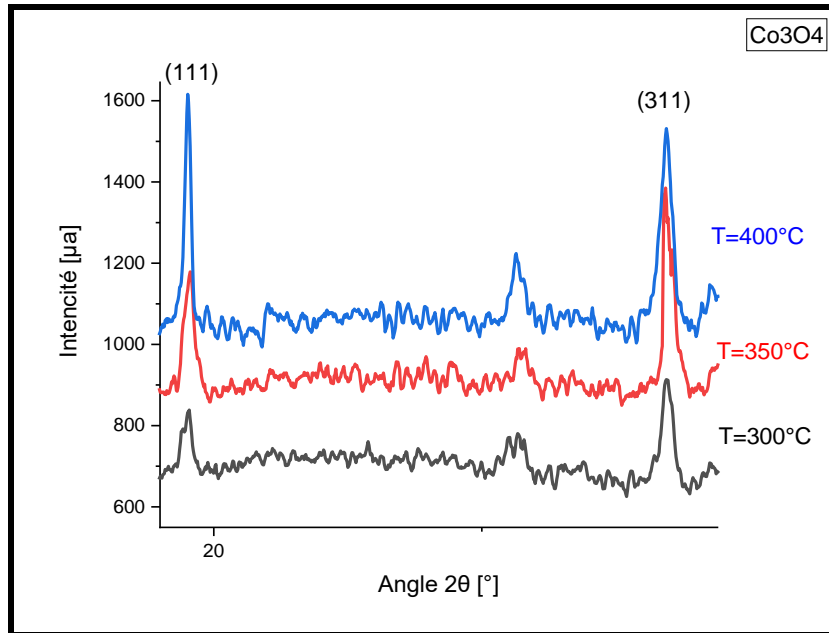
### VI.3.2. L'effet de la température d'élaboration sur l'oxyde de cobalt.

Pour étudier l'influence de la température d'élaboration sur les films mince en cobalt, nous avons travaillé sur trois températures différentes ( $300^\circ\text{C}$  ;  $350^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ ) pour élaborer des films en cobalt dopé de 10% ( $x=0.1$ ) de zinc et non dopé. Les résultats des paramètres des mailles de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopés et dopés de 10% de Zn, en fonction de la température d'élaboration, sont représentés sur le Tableaux VI.3.

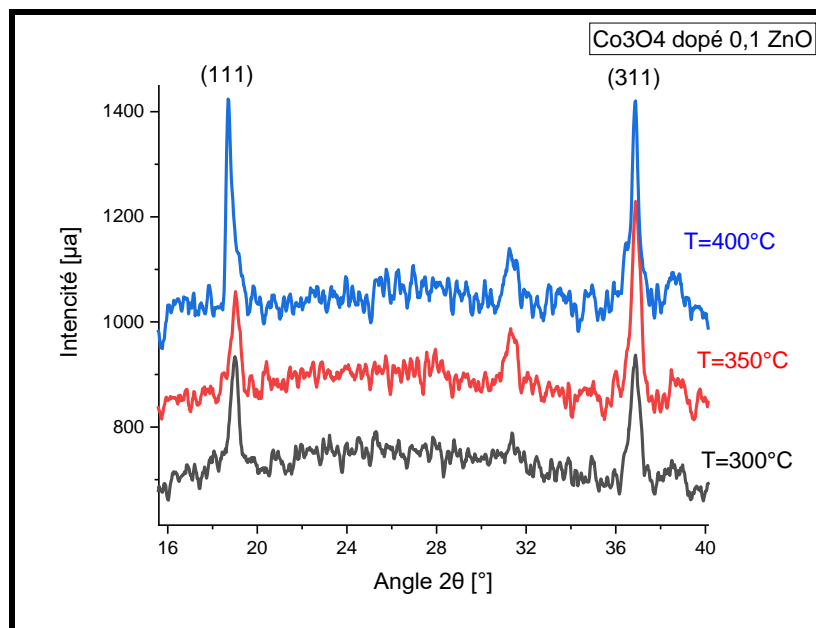
**Tableau VI.3:** Les paramètres acoustiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{T})$ .

	<i>hkl</i>	$2\theta[^\circ]$	$d[\text{Å}]$	$D[\text{nm}]$	$D_{\text{moy}}[\text{nm}]$	$a[\text{Å}]$	$\delta \cdot 10^{14}$ [line/m <sup>2</sup> ]	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$T_c(hkl)$
$T=300^\circ\text{C}$	(111)	18,86	4,7	23,58	25,735	8,15	17,98	17,08	0,98
	(311)	36,59	2,45	27,89		8,14	12,86	15	<b>1,02</b>
$T=350^\circ\text{C}$	(111)	19,09	4,65	66,19	49,31	8,05	2,28	6,09	0,95
	(311)	36,58	2,45	32,43		8,14	9,51	12,9	<b>1,05</b>
$T=400^\circ\text{C}$	(111)	19,06	4,65	51,16	36,89	8,06	3,82	7,87	0,88
	(311)	36,58	2,46	22,62		8,14	19,54	18,49	<b>1,12</b>
$T=300^\circ\text{C}$ ( $X=10\%$ )	(111)	18,75	4,7	34,64	31,13	8,15	8,33	11,62	0,93
	(311)	36,42	2,45	27,61		8,14	13,11	15,15	<b>1,07</b>
$T=350^\circ\text{C}$ ( $X=10\%$ )	(111)	18,86	4,67	49,19	38,27	8,09	4,13	8,19	0,99
	(311)	36,49	2,45	27,35		8,14	13,37	15,3	<b>1,01</b>
$T=400^\circ\text{C}$ ( $X=10\%$ )	(111)	18,87	4,68	34,65	30,93	8,1	8,33	11,62	0,97
	(311)	36,27	2,48	27,21		8,21	13,51	15,36	<b>1,03</b>

La figure.VI.16 montre que, tous les films présentent des pics de diffraction à  $2\theta=18.86^\circ$  et  $36.59^\circ$  respectivement, correspondent aux plans ((111) et (311) respectivement), indiquant la formation des cristaux d'un seul matériau  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans la structure cubique, et tous les pics de diffraction dans ce modèle sont en bon accord avec la carte standard (carte JCPDS N ° 96-153-8532).



**Figure IV.16:** Paramètres acoustiques des couches minces  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la température.



**Figure IV.17:** Paramètres acoustiques des couches minces  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé 0.1 de  $\text{ZnO}$  en fonction de la température.

Nous avons remarqué aussi, que dans les basses températures du substrat, le plan (311) comme orientation préférentielle, est un plan dominant (notamment dans le cas des température  $300^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$ , par contre le plan (111) est le plan dominant dans des températures de substrat plus élevées ( $400^\circ\text{C}$ ).

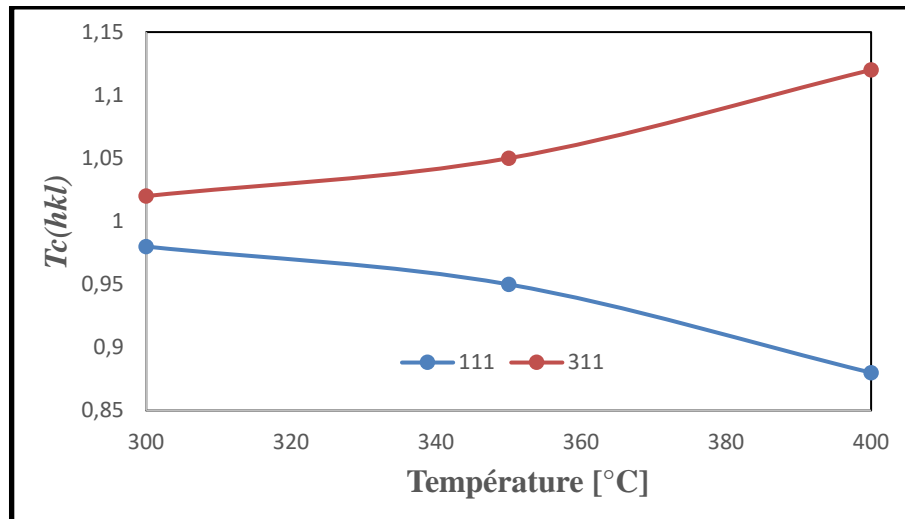
Les mêmes observations nous avons remarqué sur la figure.III.17, la seule différence que nous avons remarquée c'est l'effet de dopage (décalage des pics de diffraction vers des angles inférieurs) :  $2\theta=18.75^\circ$  et  $36.48^\circ$  respectivement, correspondent aux plans ((111)

et (311) respectivement). Ces résultats sont conformes aux résultats de plusieurs auteurs qui ont travaillé sur le  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , K. Klepper et al [161] Y. Jiang et al [162]. F. Zhan et al.[163], R. Manogowri et al [164]. A. Louardi et al [165].

Dans ces deux cas, l'énergie de surface du plan (111) était la plus faible. Lorsque la température du substrat augmente, et les grains des films minces auront alors une très forte tendance à s'orienter de manière cohérente lors de la préparation de l'échantillon vers ce plan.

### VI.3.2.1. L'orientation préférentielle TC(hkl).

Les valeurs de TC(hkl) de l'oxyde de cobalt, des plans (111) diminuent continuellement avec l'augmentation du température d'élaboration mais, les valeurs du plan (311) connaît une augmentent du température d'élaboration (Figure.VI.18).



**Figure IV.18:** L'orientation préférentielle TC(hkl) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé en fonction de la température d'élaboration.

De plus, nous avons trouvé que la couche de cobalt est polycristalline avec présence de l'orientation préférentielle suivant le plan (111) pour les basses températures (300°C et 350°C), et suivant le plan (311) il y a une absence de l'orientation préférentielle. Mai pour les températures levées (400°C), nous observons que la couche de cobalt est polycristalline avec présence de l'orientation préférentielle suivant le plan (311), et suivant le plan (111) il y a une absence de l'orientation préférentielle. La même remarque, que nous avons observée dans le cas des d'oxyde de cobalt dopé de 0.1 % de zinc (Figure 2.2 Annexe III). Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation de la densité de l'oxygène et à la diminution de la densité du cobalt dans les couches minces. Plusieurs auteurs, M. Manickam et al [166], N. Kouidri et al [167], ont trouvées les même résultats.



### VI.3.2.2. Les paramètres des mailles et les distances interréticulaires d.

Les valeurs des paramètres des mailles (a) et Les valeurs des distances interréticulaires d(hkl) en fonction de la température d'élaboration dans les films  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont représentées sur le Tableau. IV.3.

Dans les basses températures, l'évolution des paramètres des mailles(a) dans le plan dominant (311), avec les intervalles de  $[(\Delta a = 8,065- 8,138= -0,073)$  pour la température  $300^\circ\text{C}$  et  $(\Delta a = 8,065- 8,14 = -0,075)$  pour la température  $350^\circ\text{C}$ ], dans le cas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé, et les intervalles de  $[(\Delta a = 8,065- 8,14 = -0,075)$  pour la température  $300^\circ\text{C}$  et  $(\Delta a = 8,065- 8,139 = -0,074)$  pour la température  $350^\circ\text{C}$ ], dans le cas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé 10% de zinc.

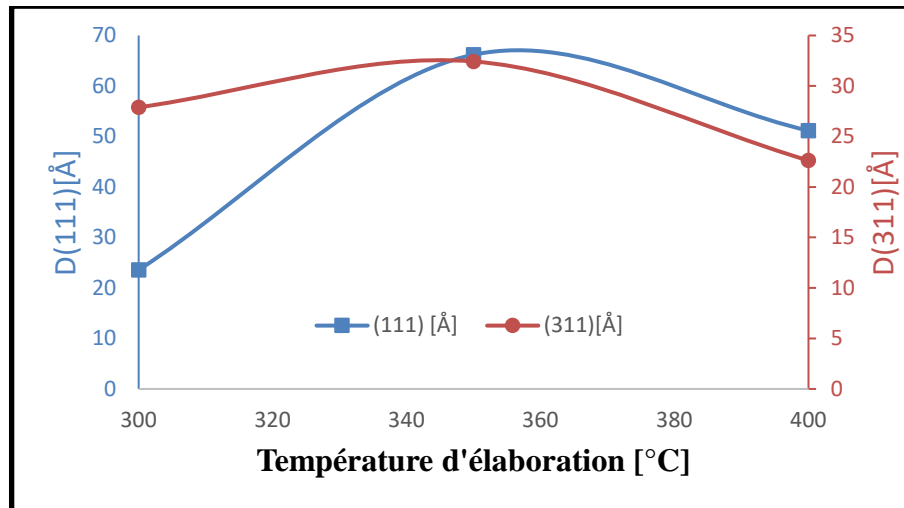
Dans la température élevée, l'évolution des paramètres des mailles (a) dans le plan dominant (111), avec les intervalles de  $(\Delta a = 8,065- 8,058= 0,007)$ , pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé, et les intervalles de  $(\Delta a = 8,065- 8,099 = -0,034)$  dans le cas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé 10% de zinc.

Pour les distances interréticulaires d(hkl), nous avons les intervalles ( $\Delta d=-0,0223$  ; -0,0223 et 0,0043 respectivement), à des températures ( $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  respectivement) dans le cas du cobalt non dopé. Pour le cobalt dopé de 10% ZnO, les valeurs des intervalles sont : ( $\Delta d=-0,0223$ ; -0,0223 et -0,0197 respectivement), à des températures ( $300^\circ\text{C}$  ,  $350^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  respectivement) dans le cas du cobalt non dopé.

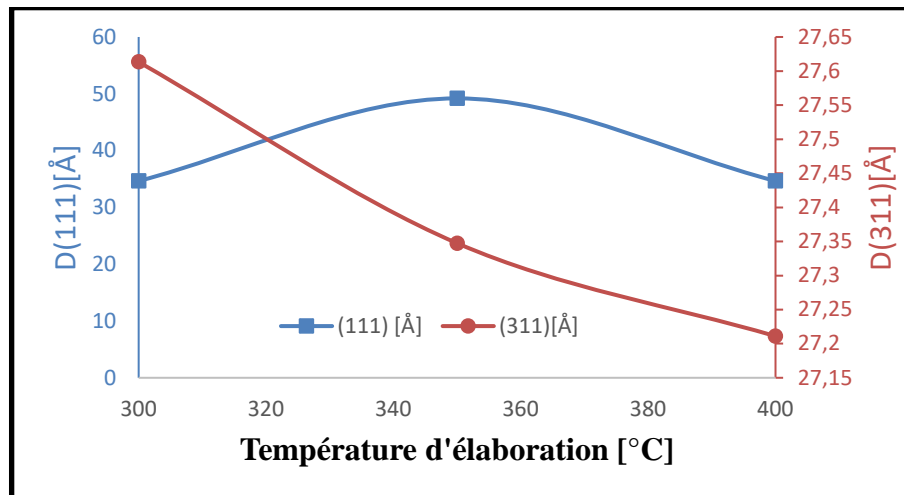
Notons que les valeurs trouvées de (a) et de d(hkl), sont en bon accord avec les valeurs de paramètres de maille de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  reportées dans les fiches JCPDS .

### VI.3.2.3 Les tailles des grains D.

La figure.IV.19, montre l'évolution des tailles des grains ( $D_{(111)}$ ) et ( $D_{(311)}$ ) en fonction de la température d'élaboration. Notons que la taille des cristallites pour le plan (111) augmente de 23,58 nm à 66,19 nm avec l'augmentation de la température d'élaboration de  $300^\circ\text{C}$  à  $350^\circ\text{C}$ , et diminue ensuite jusqu'à 51,16 nm à  $400^\circ\text{C}$ . Pour le plan (311), nous observons également l'augmentation de ( $D_{(311)}$ ) de 27,89 nm à 32,43 nm avec l'augmentation de la température du substrat de  $300^\circ\text{C}$  à  $350^\circ\text{C}$ , et diminue ensuite jusqu'à 22,62 nm à  $400^\circ\text{C}$ . Cela peut être dû à la diminution de la vitesse de croissance et de la taille des gouttelettes dans les pulvérisations électrostatiques.



**Figure IV.19:** Variation des tailles de grain ( $D_{hkl}$ ) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la température d'élaboration.

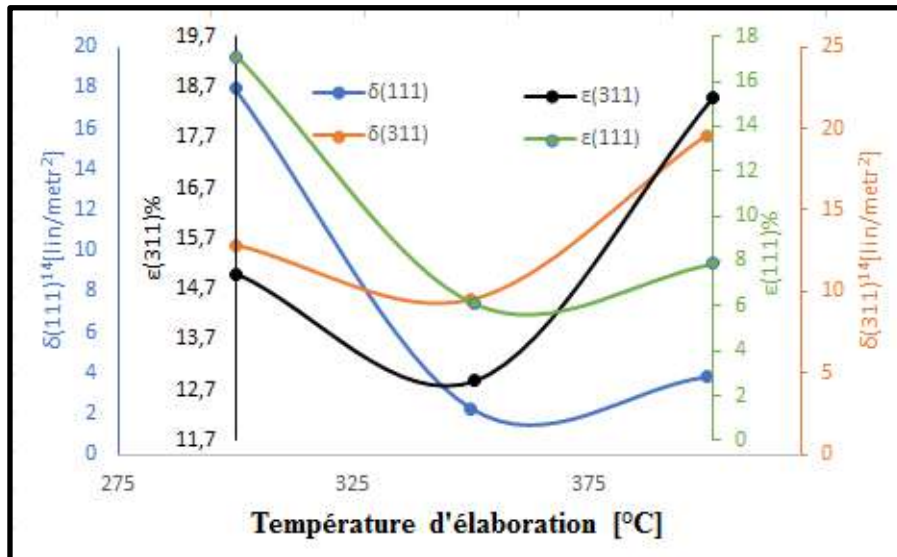


**Figure IV.20:** Variation des tailles de grain ( $D_{hkl}$ ) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé 10% de ZnO en fonction de la température d'élaboration.

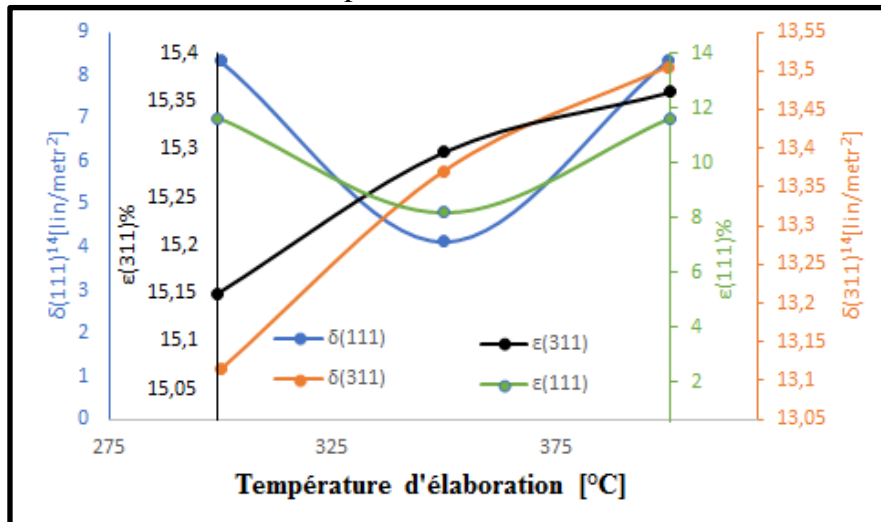
Nous notons aussi que, les valeurs de ( $D_{(111)}$ ) sont supérieures aux valeurs de ( $D_{(311)}$ ) dans la plage de température d'élaboration (300°C à 350 °C), et inférieure dans l'intervalle de température (350°C à 400°C), cette dernière remarque est logique puisque le plan (311) est dominant dans les basses températures (inférieur de 300°C), et dans les températures élevées (supérieures à 300°C) le plan (111) est dominant. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de A. Louardi et al [165], Gençyılmaz et al [168]. Les mêmes observations sont notées dans le cas des films en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopés de 10% de zinc en fonction de la température, sauf au plan (311) où les valeurs de ( $D_{(311)}$ ) augmentent avec la température jusqu'à 400°C. Notons que les valeurs de l'intervalle de variation de ( $D_{(311)}$ ) sont très faibles (augmentation de 0,27 nm entre 300°C à 350 °C, et diminution de 0,14 nm entre 350°C à 400°C).

### VI.3.2.5. Détermination des densités de dislocation $\delta$ et les déformation $\epsilon$ .

La densité de dislocation et la déformation des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont diminuées avec l'augmentation de la température jusqu'à  $350^\circ\text{C}$ , après cette température, les valeurs de  $\delta$  et de  $\epsilon$  connaissent une augmentation avec l'augmentation de la température (figure.VI.21). Cette observation est la même pour les plans (111) et pour les plans (311). Nous observons une relation inverse avec la taille des cristallites (figure. VI.19).



**Figure IV.21:** Variation de densités de dislocation  $\delta$  et la déformation  $\epsilon$  en fonction de la température d'élaboration.



**Figure IV.22:** Variation de densités de dislocation  $\delta$  et la déformation  $\epsilon$  dopé 10% de ZnO en fonction de la température d'élaboration.

La densité de dislocation et la déformation des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé de 10% ZnO du plan (111), ont les mêmes comportements de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé. Mais la densité de dislocation et la déformation pour le plan (311), augmentent avec toute la plage du température, cette observation est similaire au comportement de  $(D_{311})$ , cela signifie

---

l'augmentation des joints de grains causé par la présence de ZnO qui se cristallise au température envirent de 400°C.

#### **VI.4. Caractérisations optiques.**

La caractérisation optique des films minces réalisées est basée sur les résultats de spectroscopie UV-visible présentés dans le chapitre III.

##### **VI.4.1. L'effet de dopage de ZnO sur l'oxyde de nickel et sur l'oxyde de cobalt.**

La figure.VI.23 représentent la variation de l'absorbance des films mince de  $(\text{NiO})_x(\text{ZnO})$  et de  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnO})$ , en fonction de la longueur de l'onde pour les échantillons préparés à différents fractions volumique (x%). Dans le domaine de longueurs d'ondes situé entre 400 et 800 nm, l'absorbance varie entre 0 et 40 % pour l'oxyde de nickel et entre 0 et 47% pour l'oxyde de cobalt. Le domaine des longueurs d'onde  $\lambda$  inférieure à 400 nm correspond à l'absorption fondamentale. Nous observons que les valeurs de l'absorbance de films minces augmentent en fonction du fraction volumique du dopage pour les deux cas  $((\text{NiO})_x(\text{ZnO}))$  et de  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnO})$ , parce que, plusieurs éléments volatiles sont éliminés à cause de la réaction chimique qui forme le ZnO.

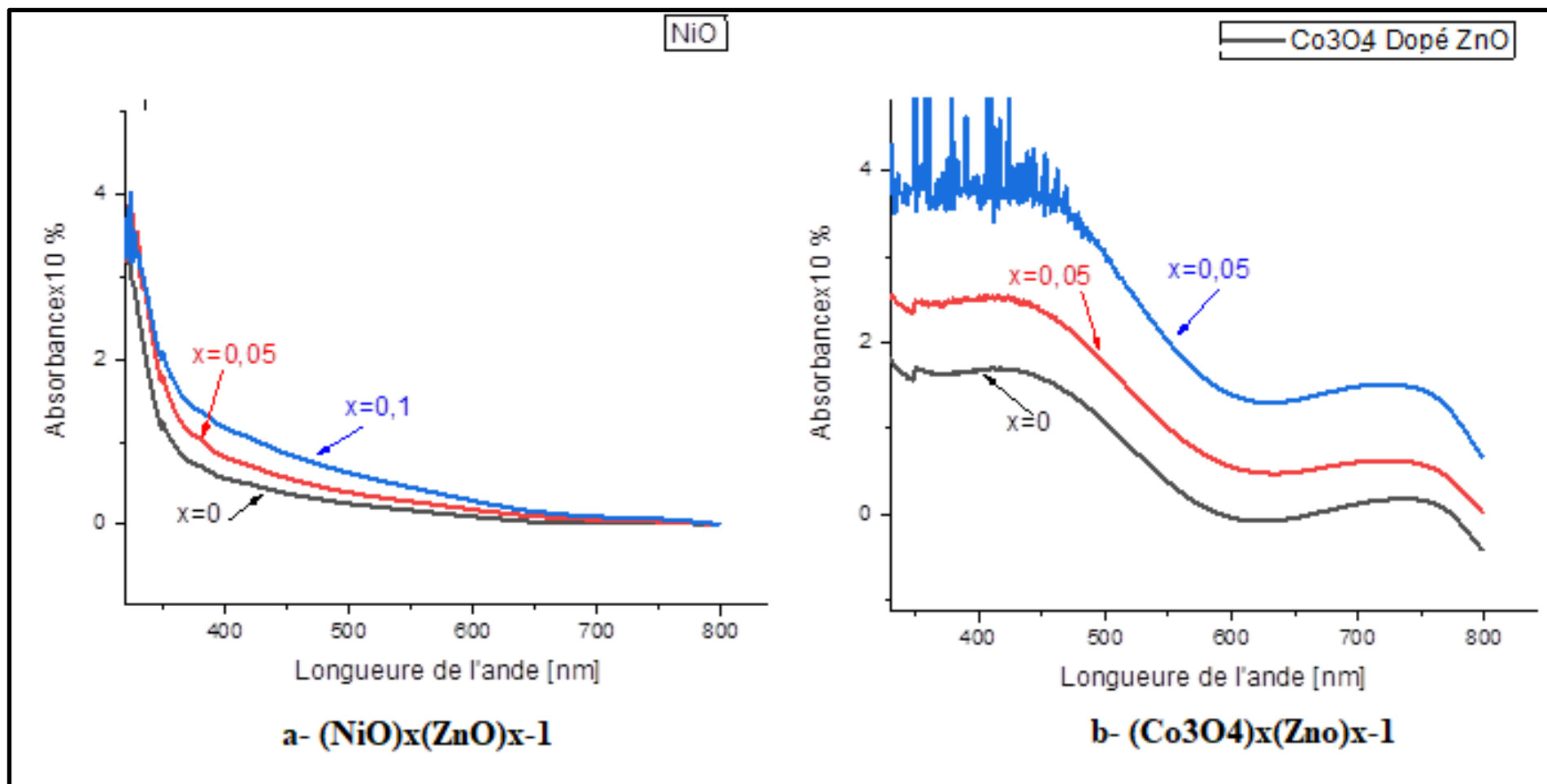


Figure IV.23: L'absorbance de NiO et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé ZnO.

III.4.1.1. Calcul de la bande interdite.

En se basant sur le modèle de Tauc (Equation.III.8), nous pouvons calculer les valeurs des gaps optiques ( $E_g$ ) des bandes interdites de nos produits. D'après la Figure.VI.24, l'oxyde de nickel présente les valeurs de gap optique comme suit :

- pour  $x=0\%$   $E_g=3.197\text{ev}$ ,
- pour  $x=05\%$   $E_{g1}=3.297\text{ev}$ ,  $E_{g2}=3.465\text{ev}$ .
- pour  $x=10\%$   $E_{g1}=3.297\text{ev}$ ,  $E_{g2}=3.521\text{ev}$ .

L'oxyde de Cobalt présente les valeurs de gap optique comme suit :

- pour  $x=0\%$   $E_g=2.116\text{ev}$ ,
- pour  $x=05\%$   $E_{g1}=2.266\text{ev}$ ,  $E_{g2}=3.0231\text{ev}$ .
- pour  $x=10\%$   $E_{g1}=2.336\text{ev}$ ,  $E_{g2}=3.581\text{ev}$ .

Il est clair de remarquer que les films mince dopées présentent deux valeurs de gap optique ( $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ ), d'où il faut calculer les bandes interdites effectives ( $E_{g\text{eff}}$ ) d'après l'équation. III.9.

Les résultats des gaps optiques de  $(\text{NiO})_x(\text{ZnO})$  et de  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnO})$  sont portées sur le tableau.VI. 4.

Tableau VI. 4. Résultats optiques des couches minces élaborées.

		$E_{g1}[\text{ev}]$	$E_{g2}[\text{ev}]$	$E_{g\text{eff}}[\text{ev}]$	$E_{u1}[\text{mev}]$	$E_{u2}[\text{mev}]$
<i>NiO</i>	$x=0$	3.197	.....	3,197	348,27	.....
	$x=0,05$	3.297	3.465	3,305	291,13	236,51
	$x=0,1$	3.297	3.521	3,319	293,51	201,64
<i>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	$x=0$	2,116	.....	2,116	57,75	.....
	$x=0,05$	2,266	3,023	2,304	57,75	136,92
	$x=0,1$	2,336	3,581	2,460	41,53	198,11

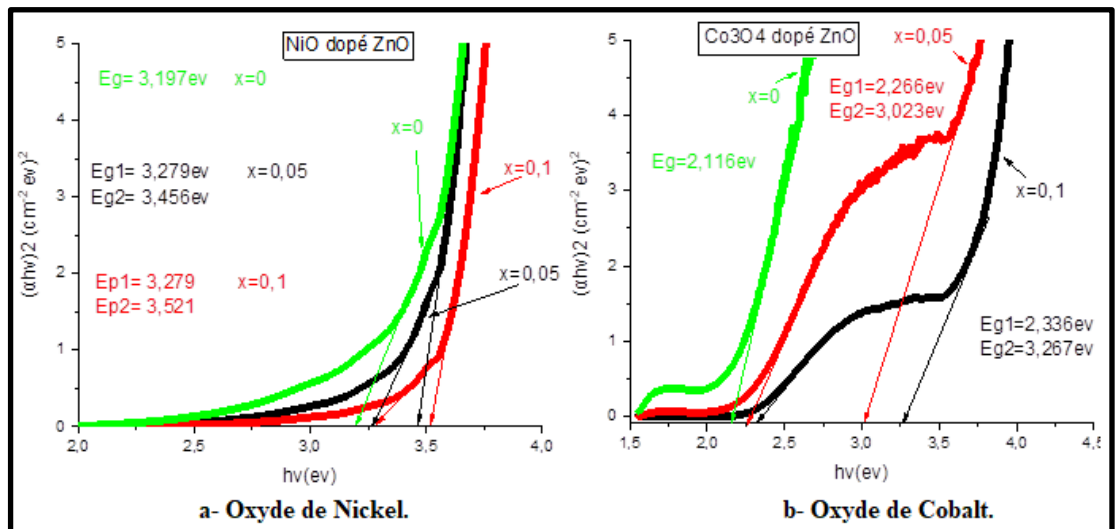
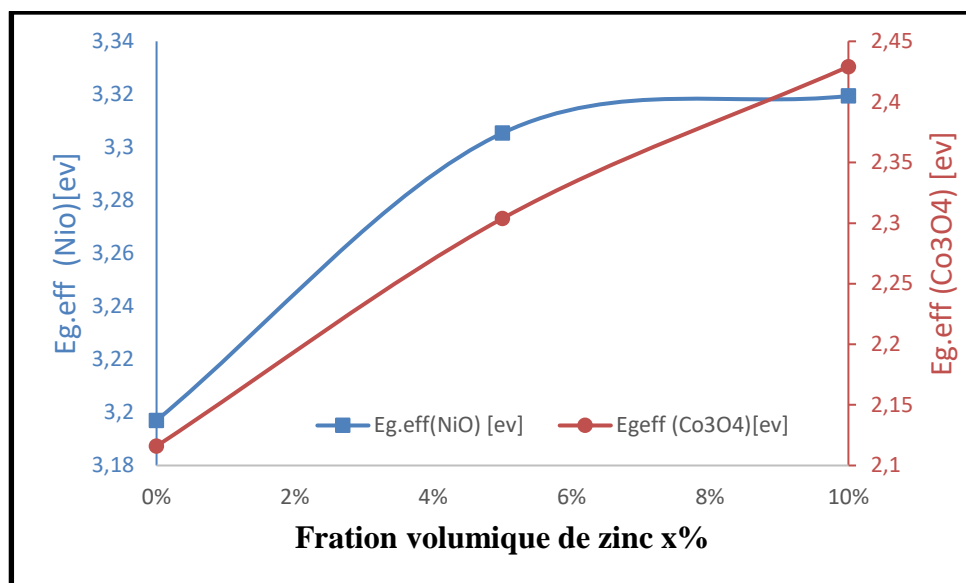


Figure IV.24: Détermination des gaps optiques de NiO et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

La figure.VI.25 représente l'évolution des gaps optiques effectives des films minces en NiO et en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les valeurs des gaps optiques effectifs de NiO varient entre (3,197ev et 3.319ev), et entre (2.116ev et 2,460ev) pour l'oxyde de cobalt. Il est clair d'observer que les valeurs des gaps optiques de l'oxyde nickel sont plus grandes que celles de l'oxyde de cobalt. Nous remarquons aussi que toutes ces valeurs, sont augmentées avec l'évolution de la fraction volumique de ZnO. Ces observations indiquent la présence des atomes de zinc dans les deux types des films minces élaborées. Ces résultats sont conformes au résultats de plusieurs auteurs, Y. R. Park et al [8], R. Barir et al [169], H. A. Juybari et al [170], J. Desai et al [171]. A. Agbogou et al [172], O. Gençylmaz et al [168].



**Figure IV.25:** Variation des gaps optiques de NiO et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

#### VI.4.1.2. Calcule des paramètres d'Urbach (Eu).

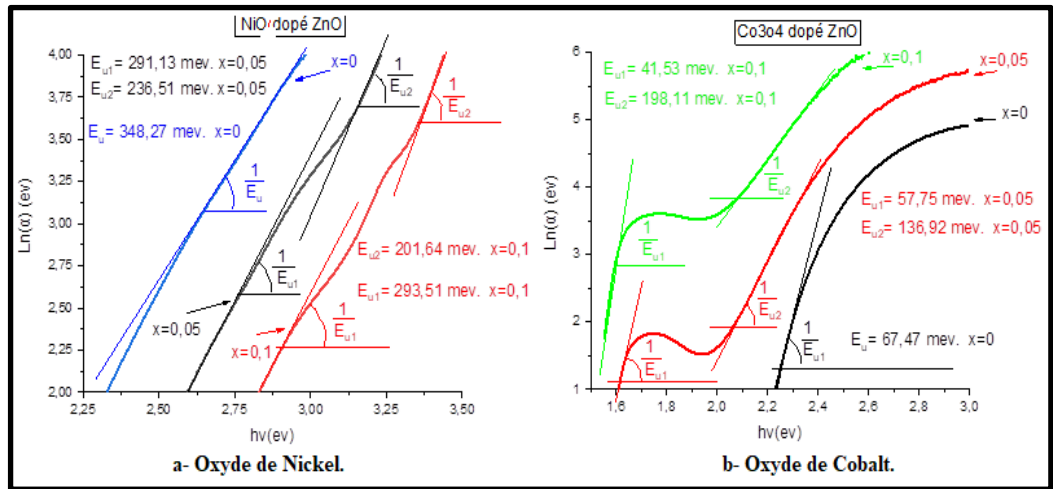
Les valeurs des paramètres d'Urbach, (Figure.VI.26) de l'oxyde de nickel sont :

- pour  $x=0\%$   $E_u = 348,27\text{mev}$ ,
- pour  $x=05\%$   $E_{u1} = 291,13\text{mev}$ ,  $E_{u2} = 236,51\text{mev}$ .
- pour  $x=10\%$   $E_{u1} = 293,51\text{mev}$ ,  $E_{u2} = 201,64\text{mev}$ .

L'oxyde de Cobalt présente les valeurs de d'Urbach comme suit :

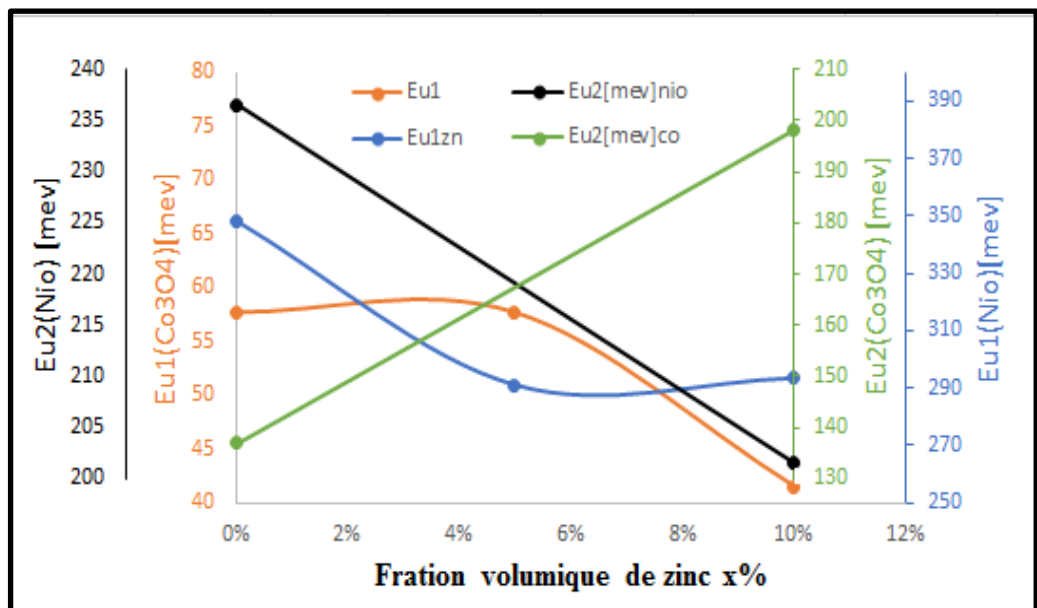
- pour  $x=0\%$   $E_u = 57,75\text{mev}$ ,
- pour  $x=05\%$   $E_{u1} = 57,75\text{mev}$ ,  $E_{u2} = 136,92\text{mev}$ .
- pour  $x=10\%$   $E_{u1} = 41,53\text{mev}$ ,  $E_{u2} = 198,11\text{mev}$ .

Les résultats des paramètres d'Urbach de  $(\text{NiO})_x(\text{ZnO})$  et de  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnO})$  sont portées sur le tableau VI.4.



**Figure IV.26:** Détermination des paramètres d'Urbach (Eu) de NiO et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Toutes les valeurs des paramètres d'Urbach des films minces en NiO et en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont diminuées avec l'évolution de fraction volumique de zinc, sauf les valeurs  $\text{Eu}_2$  pour l'oxyde de cobalt (figure VI.28). Ces dernières valeurs sont augmentées linéairement en fonction de l'augmentation de x%. Cette variation est probablement causée par la création des types de défauts entraînant le désordre dans la structure au cours de l'injection de la solution sur le substrat de verre. Les autres résultats sont conformes aux résultats des plusieurs auteurs tel que, Gençyılmaz et al [168], R. Sharma et al [173], J. Wang et al [174],



**Figure IV.27:** Variation des paramètres d'Urbach (Eu) de NiO et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



### VI.4.2. L'effet de la température d'élaboration sur l'oxyde de cobalt.

La figure.VI.28 représente la variation de l'absorbance des films mince de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la longueur de l'onde pour les échantillons préparés à différentes températures d'élaboration ( $T^\circ\text{C}$ ). Dans le domaine de longueurs d'ondes situé entre 400 et 800 nm, l'absorbance varie entre 0 et 33 % pour l'oxyde de cobalt non dopé, et entre 0 et 46% pour l'oxyde de cobalt dopé de 10% ZnO. Nous observons que les absorbances de films minces diminuent en fonction de la température d'élaboration, pour les deux cas  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé.

**Tableau VI.5:** Résultats optiques des couches minces élaborées.

		<i>Eg1[ev]</i>	<i>Eg2[ev]</i>	<i>Egef[ev]</i>	<i>Eu1[mev]</i>	<i>Eu2[mev]</i>
<i>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i> <i>X=0%</i>	<i>T=300°C</i>	2,269	.....	2,269	129,87	.....
	<i>T=350°C</i>	2,269	.....	2,269	96,6	.....
	<i>T=400°C</i>	2,269	.....	2,269	93,24	.....
<i>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i> <i>X=10%</i>	<i>T=300°C</i>	2,316	3,235	2,407	245,01	360,81
	<i>T=350°C</i>	2,316	3,442	2,429	280,29	352,94
	<i>T=400°C</i>	2,317	3,639	2,449	330,32	162,2

#### VI.4.1.1. Calcule de la bande interdite.

Les valeurs des gaps optiques ( $E_g$ ) des bandes interdites des films minces en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Figure.VI.21, sont regroupées comme suit :

- pour  $T=300^\circ\text{C}$ ,  $E_g=2,269\text{ev}$ .
- pour  $T=350^\circ\text{C}$ ,  $E_g=2,269\text{ev}$ .
- pour  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $E_g=2,269\text{ev}$ .

L'oxyde de Cobalt dopé présente les valeurs de gap optique comme suit :

- pour  $T=300^\circ\text{C}$ ,  $E_g=2,316\text{ev}$ ,  $E_g2=3,235\text{ev}$ .
- pour  $T=350^\circ\text{C}$ ,  $E_g1=2,316\text{ev}$ ,  $E_g2=3,442\text{ev}$ .
- pour  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $E_g1=2,317\text{ev}$ ,  $E_g2=3,639\text{ev}$ .

Il est clair de remarquer que seul les films mince dopées présentent deux valeurs de gap optique ( $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ ), et les films non dopés présentent une seule valeur ( $E_g$ ). Les résultats des gaps optiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont portées sur le tableau.VI.5.

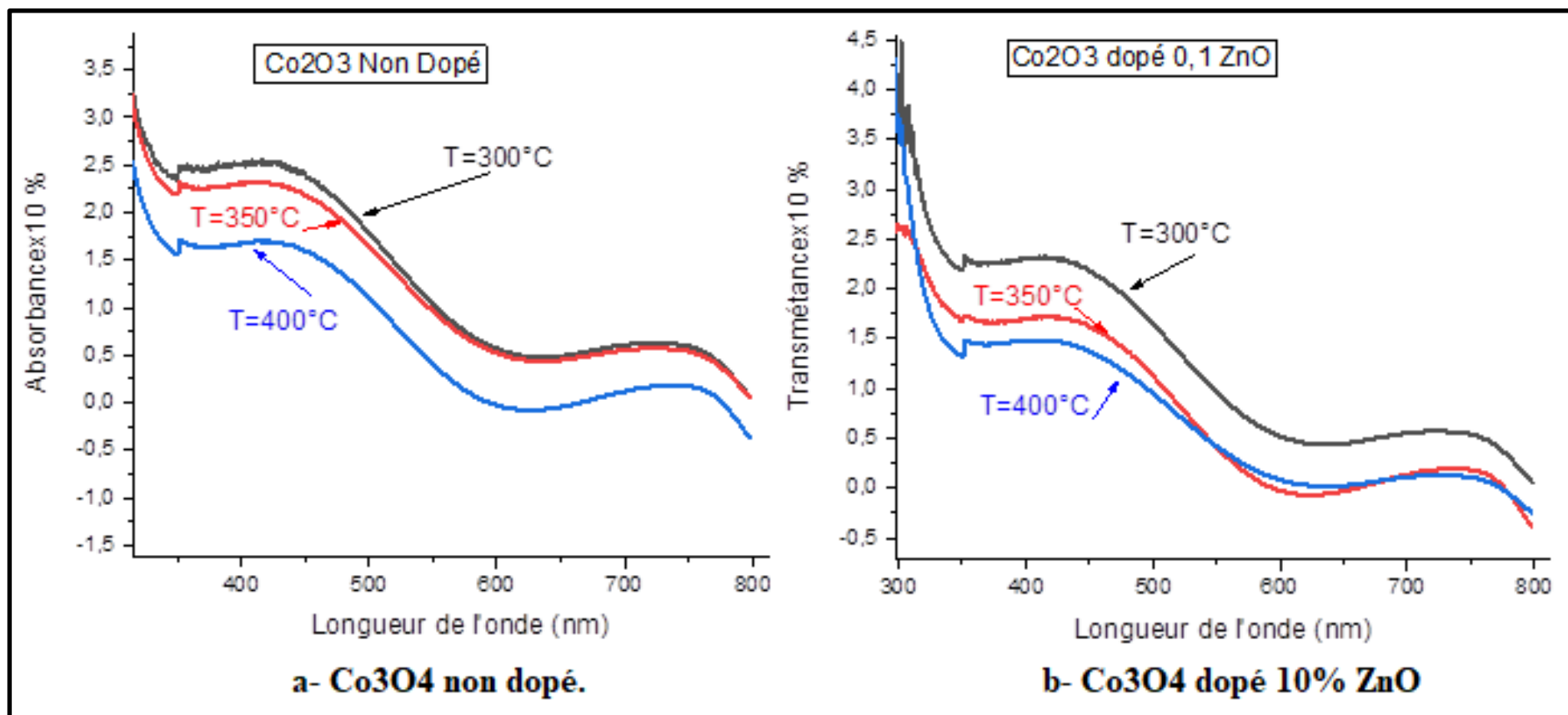


Figure IV.28: L'absorbance de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction de la température d'élaboration.

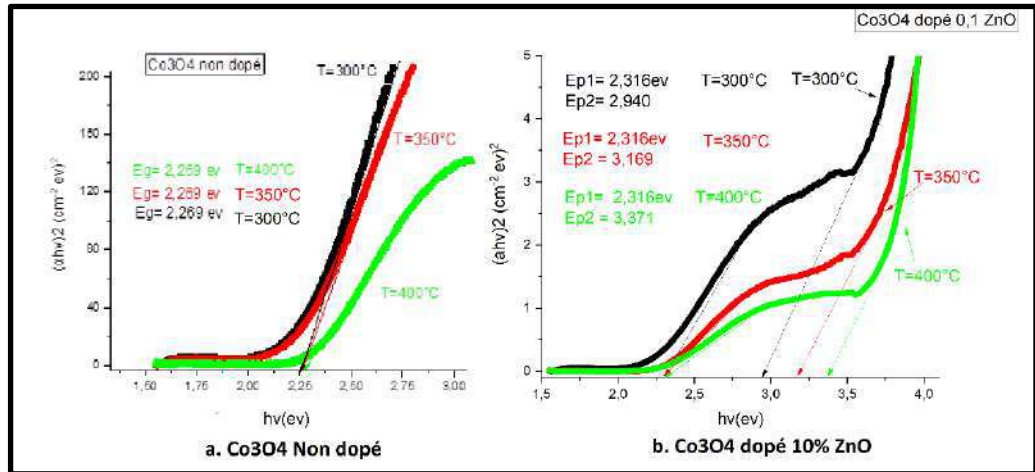


Figure IV.29: Détermination des gaps optiques de Co3O4.

VI.4.2.2. Calcul des paramètres d’Urbach (Eu).

La figure.VI.30 représente les valeurs des paramètres d’Urbach, de l’oxyde de Cobalt :

- pour T=300°C,  $E_u = 129,87\text{mev}$ ,
- pour T=350°C,  $E_u = 96,60\text{mev}$ .
- pour T=400°C  $E_u = 93,24\text{mev}$ .

L’oxyde de Cobalt dopé présente les valeurs de d’Urbach comme suit :

- pour T=300°C,  $E_{u1} = 245,01\text{mev}$ ,  $E_{u2} = 360,81\text{mev}$ .
- pour T=350°C,  $E_{u1} = 280,29\text{mev}$ ,  $E_{u2} = 352,94\text{mev}$ .
- pour T=400°C  $E_{u1} = 330,32\text{mev}$ ,  $E_{u2} = 162,20\text{mev}$ .

Les résultats des paramètres d’Urbach de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont portées sur le tableau.VI.5.

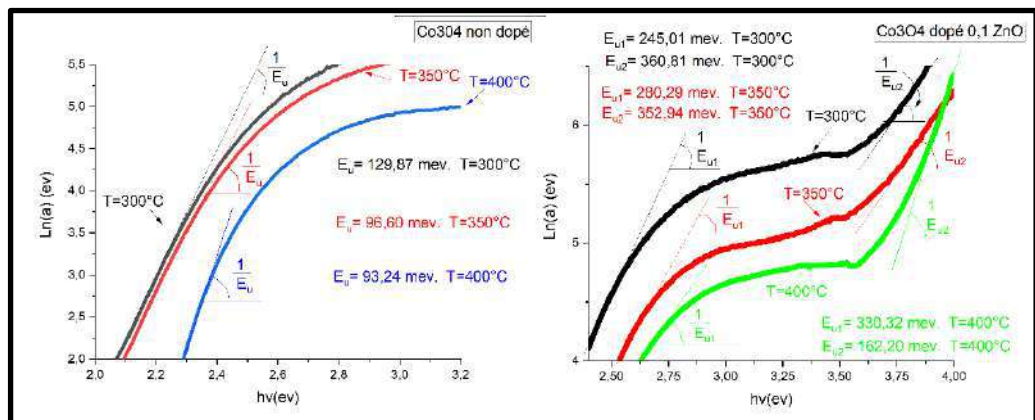


Figure IV.30: Détermination des paramètres d’Urbach (Eu) de Co3O4.

Il est clair de noter que les valeurs de gap optique de l’oxyde de cobalt sont des valeurs constantes en fonction de la température d’élaboration soit

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopé ou non. Tous ces valeurs sont des valeurs constantes. Une légère variation du gaps optiques effectives de (0.042ev) comme un intervalle maximum entre les films mince élaborées en 300°C et celles élaborées en 400°C.

Nous notons aussi que les valeurs des paramètres d’Urbach diminuent avec l’augmentation de la température d’élaboration, à l’exceptions des valeurs des paramètres d’Urbach Eu1 qui connaissent une légère augmentation avec l’augmentation de la température (85.31mev), figures.VI.23. Il y a d’autres auteurs qui ont travaillé sur l’oxyde de cobalt, et qui ont trouvé les même résultats de N. Kouidri et al [167], Gençylimaz et al [168].

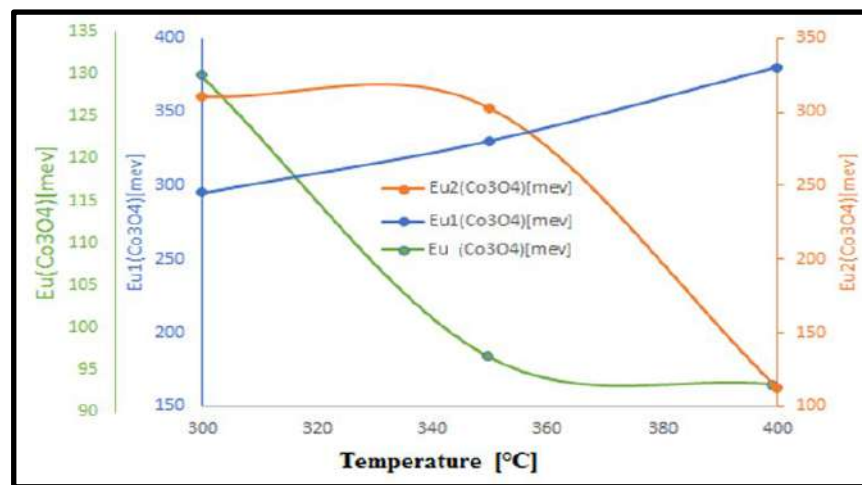


Figure IV.31: Variation des paramètres d’Urbach (Eu) de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### VI.5. Caractérisations électriques.

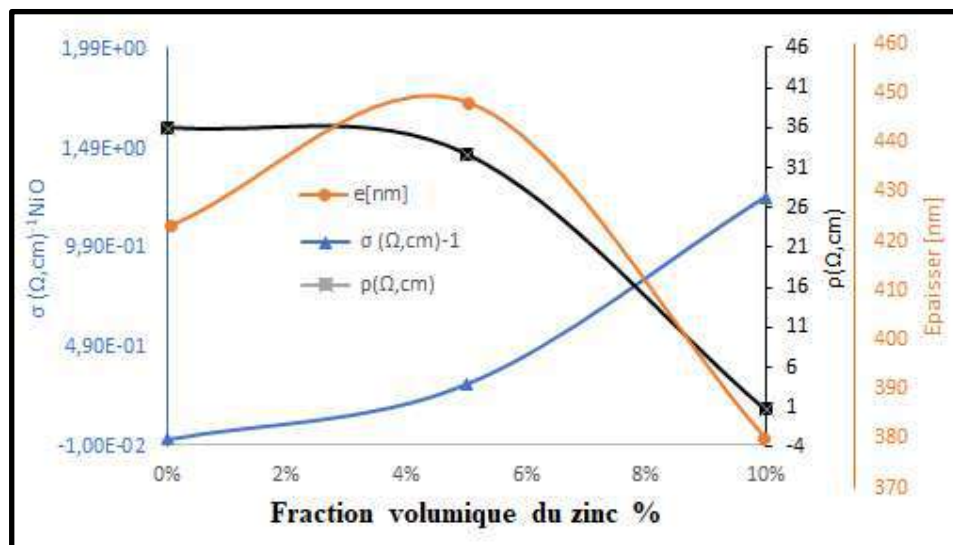
En se basant sur le principe de l’effet Hall présenté dans le chapitre III, où nous avons calculer les paramètres électriques (Conductivités, résistivités électriques et mobilité électriques) des films minces en oxyde de nickel et en oxyde de cobalt. Les résultats des paramètres électriques sont portés sur le tableau.VI.6.

Tableau VI.6: Résultats électrique NiO et de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopées de ZnO.

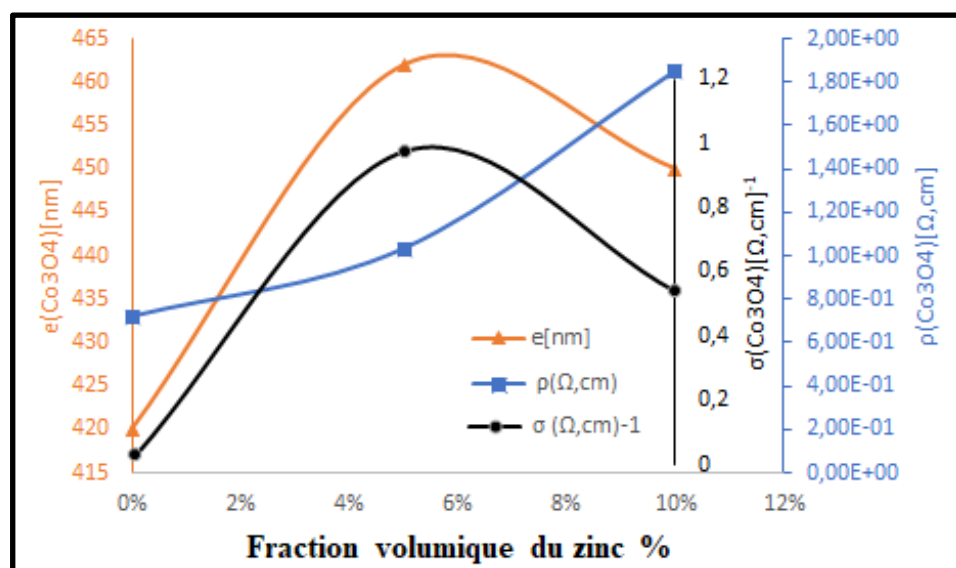
		$n[cm^{-3}]$	$\mu[cm^2/V.s]$	$\sigma[(\Omega.cm)^{-1}]$	$\rho[(\Omega.cm)]$	$e[nm]$
<i>Nio</i>	$x=0$	2,65E+14	6,56E+02	2,78E-02	3,60E+01	423
	$x=0,05$	2,13E+15	8,97E+01	3,06E-01	3,27E+01	448
	$x=0,1$	8,90E+14	8,74E+03	1,25E+00	8,02E-01	380
<i>Co3O4</i>	$x=0$	6,02E+16	1,45E+02	1,39E+00	7,17E-01	420
	$x=0,05$	8,32E+19	7,32E-02	9,76E-01	1,03E+00	462
	$x=0,1$	2,36E+18	1,43E+00	5,40E-01	1,85E+00	450

**VI.5.1. L'effet de dopage de ZnO sur l'oxyde de nickel et sur l'oxyde de cobalt.**

La figure.VI.32, montre l'évolution de la conductivité électrique, la résistivité électriques et les épaisseurs des films de NiO en fonction de la fraction volumique de zinc. Ces courbes montrent que la conductivité et les épaisseurs des échantillons augmente linéairement le long du fraction volumique x% et atteint sa valeur maximale de  $36(\Omega\text{cm})^{-1}$  avec un épaisseur maximum de 5431.45nm. La résistivité électrique diminue avec l'augmentation du fraction volumique x% et atteint sa valeur minimale de 21.15( $\Omega\cdot\text{cm}$ ). À partir de ce point la résistivité augmente avec l'augmentation de la molarité de solution.



**Figure IV.32:** Variation des conductivités et résistivités électriques en fonction de l'épaisseur de NiO.



**Figure IV.33:** Variation des conductivités et résistivités électriques en fonction de l'épaisseur de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Les mêmes remarques observées sur l'oxyde de cobalt (figure.VI.33). La conductivité électrique et les épaisseurs des échantillons augmente avec l'augmentation du fraction volumique x% [de  $3.17 \times 10^{-2} (\Omega \text{cm})^{-1}$  à  $36 (\Omega \text{cm})^{-1}$ ], avec une variation d'épaisseurs entre (446,07nm et 5431,45nm). La résistivité électrique diminue avec l'augmentation du fraction volumique x% et atteint sa valeur minimale de  $104.60 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})$ , puis augmente jusqu'à  $120.76 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})$ .

Ces augmentations de la conductivité électrique avec l'augmentation de la fraction volumique peuvent être interprétées par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons).

Ce qui peut être dû aussi, à la création de lacunes de (nickel et de cobalt) et d'atomes d'oxygène interstitiels dans leurs structures. Ces résultats sont conformes aux résultats d'autres chercheurs, P. Puspharajah et al [175]. R. Sharma et al [173], Gençyılmaz et al [168].

### VI.5.2. L'effet de la température d'élaboration sur l'oxyde de cobalt.

Dans cette partie, nous avons calculer les paramètres électriques (Conductivités et résistivités électriques) des films minces en oxyde de cobalt en fonction de la température d'élaboration. Les résultats des paramètres électriques sont reportés sur le tableau VI.7.

**Tableau VI.7:** Résultats électriques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la température.

		$n[\text{cm}^{-3}]$	$\mu[\text{cm}^2/\text{V.s}]$	$\sigma[(\Omega \cdot \text{CM})^{-1}]$	$\rho[(\Omega \cdot \text{CM})]$	$e[\text{nm}]$
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> X=0</b>	<b>300 °C</b>	6.935E+18	6.292E-01	6.990E-01	1.431E+00	360
	<b>350 °C</b>	2.355E+18	1.430E+00	5.396E-01	1.853E+00	332
	<b>400 °C</b>	2.355E+18	1.430E+00	5.396E-01	1.853E+00	381
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> X=10%</b>	<b>300 °C</b>	1.446+E16	7.171E-01	1.293E-01	7.171E-01	386
	<b>350 °C</b>	2.126+E15	8.972E+01	2.780E-02	3.272E+01	341
	<b>400 °C</b>	3.273+E16	2.465E+01	1.293E-01	7.737E+00	440

Les figures (VI.26 et VI.27), montrent l'évolution des conductivités électriques, résistivités électriques et les épaisseurs des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fonction de la température d'élaboration. Les valeurs la conductivité électriques connaît une augmentation de  $1.998 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  entre 300°C et 350°C, et une augmentation importante entre 300°C et 400°C soit  $1.579 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Le même chose le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé où la conductivité électrique augmente de  $3.377 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  entre

300°C et 350°C, et une augmentation importante entre 300°C et 400°C soit  $17.308 (\Omega.cm)^{-1}$ . La résistivité électrique diminue de  $275.16 \times 10^3 (\Omega.cm)$  au  $105.76 \times 10^3 (\Omega.cm)$  avec l'augmentation de la température d'élaboration pour  $Co_3O_4$  non dopé, et diminue de  $316.21 \times 10^3 (\Omega.cm)$  au  $195.86 \times 10^3 (\Omega.cm)$  avec l'augmentation de la température d'élaboration pour  $Co_3O_4$  dopé. Notons aussi que les valeurs de l'épaisseur sont augmentées avec l'augmentation de la température de 135,18nm au 2316,54nm pour  $Co_3O_4$  non dopé, et de 446,07nm au 5431,45nm pour  $Co_3O_4$  dopé. Des résultats similaires sont trouvées par d'autres auteurs, O. Gençylmaz et al [168], N. Kouidri et al [167].

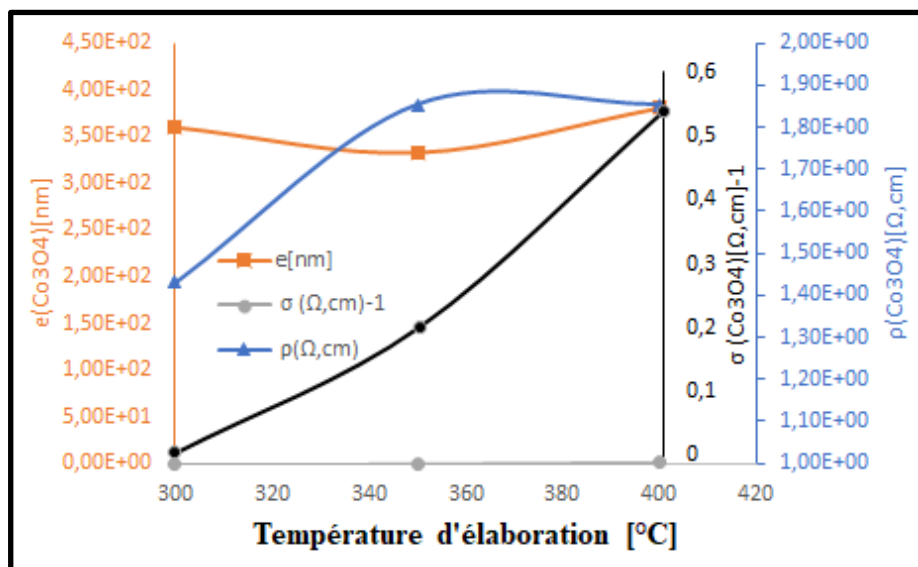


Figure IV.34: Variation des conductivités électriques en fonction de la température de  $Co_3O_4$  non dopé.

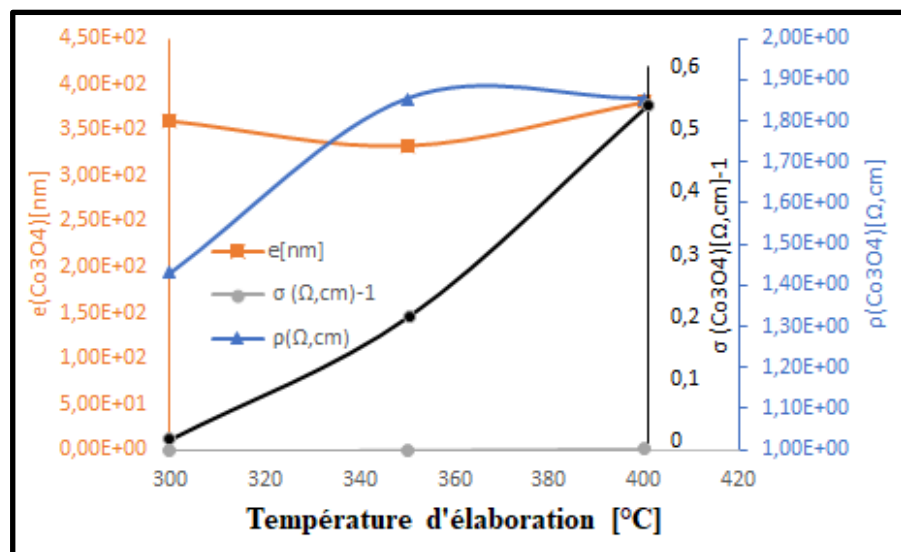


Figure IV.35: Variation des conductivités électriques en fonction de la température de  $Co_3O_4$  dopé.

**VI.6. Conclusion.**

Dans ce chapitre nous avons discuté tous les résultats des différentes caractérisations (structurales, optiques et électriques). Nous avons comparé ces résultats avec les résultats de plusieurs auteurs qui travaillent sur des axes similaires. Ces comparaisons ont montré que tous les résultats trouvés sont en bon accord avec les résultats de la littérature. Les films minces d'oxyde de nickel et d'oxyde de cobalt préparés avec succès sur des substrats en verre sont de bonne qualité.



*Conclusion générale.*

## Conclusion générale.

---

### Conclusion générale.

Un concentrateur solaire utilisé comme un four a été réalisé avec succès. Grâce à ce dispositif, la méthode de spray pyrolyse a été appliquée. La pulvérisation des oxydes utilisées (Oxyde de nickel et oxyde de cobalt) est assurée par un nébuliseur et son aérographe, sous l'effet de la pression qui permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.

La bonne caractérisation optique des verres qui s'adapte bien pour leur transparence à des films minces, et leur résistance à l'échauffement jusqu'à 600°C, nous a dirigé de choisir des lames de verre de surface carrée de 1.5cmx1.5cm, et d'épaisseur égale à 1mm.

Des films minces de très bonne qualité sont réalisées, et de plusieurs types : l'oxyde de nickel  $(\text{NiO})_x(\text{ZnO})_{x-1}$  dopés et non dopés de zinc, l'oxyde de cobalt  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnO})_{x-1}$  dopés et non dopés de zinc, et l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à plusieurs températures. Les valeurs choisies des fractions volumiques de zinc sont ( $x=0\%$ ,  $x=05\%$  et  $x=10\%$ ).

Les films minces élaborés sont des nanocristallins avec une structure cubique à face centrée CFC. Où le plan (222) est un plan dominant dans tous les films minces en NiO. Les films minces en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ont connu le plan (311) comme un plan dominant dans tous les films minces en cobalt sauf les films élaborés à des températures élevées, où le plan dominant est (111).

Les couches en NiO non dopées sont des polycristallines avec présence de l'orientation préférentielle suivant le plan (200), avec des valeurs de l'orientation préférentielle variant entre (0.17 et 1.05), et pour les valeurs de dopage 10% de zinc, la couche de nickel ne présente aucune orientation préférentielle. Pour les couches en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , tous les dépôts des plans (311) et (404) sont polycristallins avec des valeurs de l'orientation préférentielle variant entre (1,518 et 3,164).

La valeur maximale de la taille des grains varie entre (18,15 et 20,2) pour le nickel et (de 27,56 à 66,19) pour l'oxyde de cobalt.

Les films minces élaborés en oxyde de nickel ont présenté des valeurs de densités de dislocation qui varient entre  $24,5 \times 10^{14}$  [line/m<sup>2</sup>] et  $35,22 \times 10^{14}$

## Conclusion générale.

---

[line/m<sup>2</sup>], et des valeurs de déformations variant entre  $21,14 \times 10^{-3}$  [%] et  $27,66 \times 10^{-3}$  [%]. Pour les films minces élaborés en oxyde de cobalt, les valeurs de densités de dislocation variant entre  $2,28 \times 10^{14}$  [line/m<sup>2</sup>] et  $19,54 \times 10^{14}$  [line/m<sup>2</sup>], et des valeurs de déformations variant entre  $6,09 \times 10^{-3}$  [%] et  $18,49 \times 10^{-3}$  [%].

Nos produits présentent des valeurs de gaps optiques effectives qui varient entre (3,197ev et 3,319ev) pour le NiO. Les valeurs de gaps optiques de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont des valeurs inférieures à celle de nickel (de 2,116ev au 2,460ev).

Finalement, les films élaborés ont des valeurs de conductivité électrique de  $2.780 \times 10^{-02} [(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}]$  à  $6.990 \times 10^{-01} [(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}]$  et des valeurs de résistivité électrique de  $7.171 \times 10^{-01} (\Omega \cdot \text{cm})$  à  $3.272 \times 10^{+01} (\Omega \cdot \text{cm})$ , selon la variation de la température d'élaboration.

## Bibliographies.

- [1] M. Konovalov, V. Bystrov, and V. Kubasov, "Cobalt Oxide/Ti Electrodes," *Elektrokhimiya*, vol. 12, no. 8, pp. 1266-1268, 1976.
- [2] R. Agapova and G. Kokhanov, "Electrochemical Properties of Cobalt Oxide Anodes," *SOVIET ELECTROCHEMISTRY*, vol. 12, no. 11, pp. 1505-1508, 1976.
- [3] K. D. Lee and W. C. Jung, "Effect of substrate temperature on the electrochromic properties and cyclic durability of nickel oxide films," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 45, no. 2, pp. 447-454, 2004.
- [4] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. Chang, and T. J. Marks, "p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, no. 8, pp. 2783-2787, 2008.
- [5] H. Labidi and L. Hedjeris, "Elaboration et caractérisations de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques," 2016.
- [6] A. Hakim, J. Hossain, and K. Khan, "Temperature effect on the electrical properties of undoped NiO thin films," *Renewable Energy*, vol. 34, no. 12, pp. 2625-2629, 2009.
- [7] J. Garnier, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques," Paris, ENSAM, 2009.
- [8] Y. R. Park and K. J. Kim, "Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 258, no. 3-4, pp. 380-384, 2003.
- [9] D.-T. Nguyen, "Utilisation d'un oxyde comme couche tampon à l'interface électrode/semi-conducteur organique dans une cellule photovoltaïque," Nantes, 2013.
- [10] R. Garavaglia, C. Mari, S. Trasatti, and C. De Asmundis, "Physicochemical characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> prepared by thermal decomposition I: Phase composition and morphology," *Surface technology*, vol. 19, no. 3, pp. 197-215, 1983.
- [11] C. Philibert, "Interactions of policies for renewable energy and climate," 2011.
- [12] C. Renno, "Optimization of a concentrating photovoltaic thermal (CPV/T) system used for a domestic application," *Applied Thermal Engineering*, vol. 67, no. 1-2, pp. 396-408, 2014.
- [13] J. S. Coventry, "Performance of a concentrating photovoltaic/thermal solar collector," *Solar Energy*, vol. 78, no. 2, pp. 211-222, 2005.
- [14] J. Chassériaux, "Conversion thermique du rayonnement solaire (Bordas Paris)," 1984.
- [15] M. N. Bahadori, "Design of a solar autoclave," *Solar Energy*, vol. 18, no. 6, pp. 489-496, 1976.
- [16] G. Johnston, K. Lovegrove, and A. Luzzi, "Optical performance of spherical reflecting elements for use with paraboloidal dish concentrators," *Solar Energy*, vol. 74, no. 2, pp. 133-140, 2003.

- [17] W.-K. Wang, J.-J. Chen, X. Zhang, Y.-X. Huang, W.-W. Li, and H.-Q. Yu, "Self-induced synthesis of phase-junction TiO<sub>2</sub> with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature," *Scientific reports*, vol. 6, p. 20491, 2016.
- [18] D. Canavaro, J. Chaves, and M. Collares-Pereira, "New second-stage concentrators (XX SMS) for parabolic primaries; Comparison with conventional parabolic trough concentrators," *Solar Energy*, vol. 92, pp. 98-105, 2013.
- [19] K. Ogilvie, "L'abc de technologie de l'énergie renouvelable, pollution probe," *Canada*, septembre, 2003.
- [20] D. Dye and B. Wood, "Non-Imaging Devices for Uniform Irradiance on Planar Surfaces of Parabolic Concentrators," in *PROCEEDINGS OF THE SOLAR CONFERENCE*, 2003, pp. 11-16: AMERICAN SOLAR ENERGY SOCIETY; AMERICAN INSTITUTE OF ARCHITECTS.
- [21] R. C. Zeghib and T. Kerbache, "Design and Construction of a thermal Collector of high temperature," *Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 2, no. 12, pp. 1827-1833, 2007.
- [22] R. Pasquetti, *Chauffage de fluides par capteurs solaires à concentration*. Paris: TI, 1987.
- [23] W. B. Stine and M. Geyer. (2001). *Power from the sun*. Available: <http://www.powerfromthesun.net/book.html>
- [24] A. Steinfeld and R. Palumbo, "Solar thermochemical process technology," *Encyclopedia of physical science and technology*, vol. 15, no. 1, pp. 237-56, 2001.
- [25] E. W. Weisstein, "Parabola," 2002.
- [26] M. Srinivasan, L. Kulkarni, and C. Pasupathy, "A simple technique of fabrication of paraboloidal concentrators," *Solar Energy*, vol. 22, no. 5, pp. 463-465, 1979.
- [27] Y. AOOUN, "Conception et développement d'un four solaire pour l'élaboration des oxydes métalliques-caractérisation des oxydes," Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [28] B. Chaouachi, "Solar Desalination," in *Desalination, Trends and Technologies: IntechOpen*, 2011.
- [29] R. Bernard, G. Menguy, and M. Schwartz, *Le rayonnement solaire: conversion thermique et applications*. Technique et documentation, 1980.
- [30] K.-E. Hassan and M. F. El-Refaie, "Theoretical performance of cylindrical parabolic solar concentrators," (in English), *Solar Energy*, vol. 15, no. 3, pp. 219-244, 1973.
- [31] V. Neeranartvong, "Etude d'un concentrateur solaire à simple réflexion," Thèse de Docteur, Ingenieur, Institut National Polytechnique, Toulouse, 1983.
- [32] B. Y. Liu and R. C. Jordan, "The interrelationship and characteristic distribution of direct, diffuse and total solar radiation," *Solar Energy*, vol. 4, no. 3, pp. 1-19, 1960.
- [33] H. Naito, Y. Kohsaka, D. Cooke, and H. Arashi, "Development of a solar receiver for a high-efficiency thermionic/thermoelectric conversion system," *Solar Energy*, vol. 58, no. 4-6, pp. 191-195, 1996.
- [34] P. Beckmann, "Spizzichino, The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces," ed: Pergamon Press, New York, 1963.

- [35] A. Brenner, *Electrodeposition of alloys: principles and practice*. Elsevier, 2013.
- [36] D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew, 2010.
- [37] S. Klein, "Calculation of monthly average insolation on tilted surfaces," *Solar energy*, vol. 19, no. 4, pp. 325-329, 1977.
- [38] K. Lascelles, L. G. Morgan, D. Nicholls, and D. Beyersmann, "Nickel compounds," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
- [39] A. Bouzoubaa, "Modélisation atomistique des interactions entre les ions chlorures et la surface du nickel passivé," 2008.
- [40] H. Kamal, E. Elmaghraby, S. Ali, and K. Abdel-Hady, "Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis," *Journal of crystal growth*, vol. 262, no. 1-4, pp. 424-434, 2004.
- [41] B. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addou, and J. Bernede, "Effect of the precursor solution concentration on the NiO thin film properties deposited by spray pyrolysis," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 90, no. 10, pp. 1381-1392, 2006.
- [42] J. Wang, P. Yang, X. Wei, and Z. Zhou, "Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection," *Nanoscale research letters*, vol. 10, no. 1, p. 119, 2015.
- [43] M. Maache, "Elaboration de films Minces d'oxydes Semiconducteurs Par Voie sol-Gel," Université Mohamed Khider Biskra, 2014.
- [44] S. Le Pévédic, "Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni (111)," 2007.
- [45] S. Benramache, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium," Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.
- [46] S. S. Ahmed, E. K. Hassan, and G. H. Mohamed, "Investigation of Optical Properties of NiO<sub>0.99</sub>Cu<sub>0.01</sub> Thin Film by Thermal Evaporation," *International Journal*, vol. 2, no. 2, pp. 633-638, 2014.
- [47] M. A. Belkhir, "Structure de bandes à spin polarisé par la méthode des fonctions localisées: application à MnO et NiO," Université Paul Verlaine-Metz, 1988.
- [48] M. Gerl and J.-P. Issi, *Physique des matériaux*. PPUR presses polytechniques, 1997.
- [49] S. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, "Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 4, pp. 2104-2111, 1998.
- [50] H. Benzarouk *et al.*, "Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP)," *Superlattices and Microstructures*, vol. 52, no. 3, pp. 594-604, 2012.
- [51] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, and W.-S. Hwang, "Characterization of sputtered NiO thin films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 198, no. 1-3, pp. 138-142, 2005.

- [52] B. Chavillon, "Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant," 2011.
- [53] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Elsevier, 2012.
- [54] A. Wells, "The lanthanides and actinides," in *Structural inorganic chemistry*. 5. ed, 1984.
- [55] P. Pino and G. Lorenzi, "Optically active vinyl polymers. II. The optical activity of isotactic and block polymers of optically active  $\alpha$ -olefins in dilute hydrocarbon solution," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 82, no. 17, pp. 4745-4747, 1960.
- [56] N. Kouidri, "Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique," University of Mohamed Khider, BISKRA, 2019.
- [57] J. Donaldson, "Detmar Beyersmann "Cobalt and cobalt compounds" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry," *Weinheim, Germany: Wiley-VCH. doi*, vol. 10, no. 14356007, p. a07\_281, 2005.
- [58] L. M. Blanco, "Revêtements protecteurs à base d'oxyde de cobalt, de titane ou de cérium pour la cathode de nickel des piles à combustible à carbonates fondus," 2003.
- [59] M. Dresselhaus and I. Thomas, "Alternative energy technologies," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 332-337, 2001.
- [60] N. V. Plyasunova, Y. Zhang, and M. Muhammed, "Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions. V. hydrolysis and hydroxo-complexes of  $\text{Co}^{2+}$  at 298.15 K," *Hydrometallurgy*, vol. 48, no. 2, pp. 153-169, 1998.
- [61] U. Stimming, S. Singhal, and H. Tagawa, "Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V)," 1997: The Electrochemical Society.
- [62] J. Cox, D. Wagman, and V. Medvedev, "CODATA Key Values for Thermodynamics Hemisphere Publishing Corp," *New York*, 1989.
- [63] A. Gulino, P. Dapporto, P. Rossi, and I. Fragalà, "A novel self-generating liquid MOCVD precursor for  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films," *Chemistry of materials*, vol. 15, no. 20, pp. 3748-3752, 2003.
- [64] J. Van Niekerk, F. Schoening, and J. Talbot, "The crystal structure of zinc acetate dihydrate,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ," *Acta Crystallographica*, vol. 6, no. 8-9, pp. 720-723, 1953.
- [65] R. V. Krumm, "Nouveau traite de chimie minerale. Volume 5, zinc, cadmium, mercure (Baud, P.; Brusset, J. Jousset-Dubien; Lamure, J.; eds.)," ed: ACS Publications, 1962.
- [66] A. Fouchet, "Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé," 2006.
- [67] L. Halliburton *et al.*, "Production of native donors in ZnO by annealing at high temperature in Zn vapor," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 17, p. 172108, 2005.
- [68] M. Weber, F. Selim, D. Solodovnikov, and K. Lynn, "Defect engineering of ZnO," *Applied surface science*, vol. 255, no. 1, pp. 68-70, 2008.
- [69] A. Hafdallah, "Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique," 2007.

- [70] P. M. Martin, M. S. Good, J. W. Johnston, G. J. Posakony, L. J. Bond, and S. L. Crawford, "Piezoelectric films for 100-MHz ultrasonic transducers," *Thin solid films*, vol. 379, no. 1-2, pp. 253-258, 2000.
- [71] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, and J. Ramos-Barrado, "Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis," *Thin solid films*, vol. 426, no. 1-2, pp. 68-77, 2003.
- [72] C. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier, 2011.
- [73] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, and C.-H. Fischer, "Optical properties of ZnO thin films: ion layer gas reaction compared to sputter deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 19, pp. 3518-3520, 2002.
- [74] L. Ma, X. Ai, X. Huang, and S. Ma, "Effects of the substrate and oxygen partial pressure on the microstructures and optical properties of Ti-doped ZnO thin films," *Superlattices and Microstructures*, vol. 50, no. 6, pp. 703-712, 2011.
- [75] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, and J.-L. Gardette, "Influence of the chemical structure of polycarbonates on the contribution of crosslinking and chain scissions to the photothermal ageing," *European polymer journal*, vol. 38, no. 7, pp. 1349-1363, 2002.
- [76] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of applied physics*, vol. 98, no. 4, p. 11, 2005.
- [77] A. Richardt and A.-M. Durand, "Le vide," *Les couches minces. Les couches dures. Paris, in fine edition*, 1994.
- [78] V. Srikant and D. R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 10, pp. 5447-5451, 1998.
- [79] J. Chen *et al.*, "The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 7, pp. 3959-3964, 2009.
- [80] C. Badre, "Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact: influence de la fonctionnalisation et de la structure. Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés," 2007.
- [81] A. Denis, "Elaboration, cristallogénèse et caractérisations physico-chimiques des nitrures des éléments de la colonne IIIA et en particulier de GaN," Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2003.
- [82] P. Roca i Cabarrocas, "Science des matériaux et techniques du reacteur dans le depot par procede plasma rf de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogene," Paris 7, 1988.
- [83] T. P. Rao, M. S. Kumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S. Barman, and C. Sanjeeviraja, "Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 9, pp. 2226-2231, 2010.
- [84] H. Q. Chiang, "Development of oxide semiconductors: Materials, devices, and integration," 2007.
- [85] P. Galmich, "Procedes de chromage thermique ON ERA et traitements thermiques des aciers chromises," *Revue de Métallurgie*, vol. 51, no. 7, pp. 489-497, 1954.



- [86] L. Tomasini, "Les traitements de surface sous vide," *REVUE DE METALLURGIE CAHIERS D INFORMATION TECHNIQUES*, vol. 98, no. 4, pp. 411-418, 2001.
- [87] N. Attaf, "Etude énergétique d'une décharge lumineuse utilisée dans le dépôt de couches minces de A-Si," 2003.
- [88] K. Okuyama and I. W. Lenggoro, "Preparation of nanoparticles via spray route," *Chemical engineering science*, vol. 58, no. 3-6, pp. 537-547, 2003.
- [89] R. Schroeder, "Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods," Virginia Tech, 2001.
- [90] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde, and F. Garcia, "CH2953-8/91/10000 1156," ed: IEEE, 1991.
- [91] B. Correa-Lozano, C. Comninellis, and A. de Battisti, "Preparation of SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films by the spray pyrolysis technique," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 26, no. 1, pp. 83-89, 1996.
- [92] A. M. Reddy, A. S. Reddy, and P. S. Reddy, "Thickness dependent properties of nickel oxide thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 85, no. 10, pp. 949-954, 2011.
- [93] A. Mosbah *et al.*, "Comparison of the structural and optical properties of zinc oxide thin films deposited by dc and rf sputtering and spray pyrolysis," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 1-4, pp. 293-296, 2005.
- [94] M. Guziewicz *et al.*, "Electrical and optical properties of NiO films deposited by magnetron sputtering," *Optica Applicata*, vol. 41, no. 2, 2011.
- [95] N. Bouhssira *et al.*, "Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation," *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 15, pp. 5594-5597, 2006.
- [96] R. Al Asmar, G. Ferblantier, J. Sauvajol, A. Giani, A. Khoury, and A. Foucaran, "Fabrication and characterisation of high quality ZnO thin films by reactive electron beam evaporation technique," *Microelectronics journal*, vol. 36, no. 8, pp. 694-699, 2005.
- [97] A. Madhavi, C. S. Reddy, N. Ravindra, P. Lokeshand, and P. S. Reddy, "Effect of Substrate Temperature on the Structural, Optical and Electrical Properties of Electron Beam Evaporated NiO Thin Films," *International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS)*, vol. 1, pp. 16-20, 2014.
- [98] S. Kemache, "Elaboration et caractérisation de couches minces de Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O," *Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa-Algérie*, 2014.
- [99] C. Scarlat *et al.*, "Voigt effect measurement on PLD grown NiO thin films," *physica status solidi c*, vol. 7, no. 2, pp. 334-337, 2010.
- [100] Y. Natsume, H. Sakata, and T. Hirayama, "Low-temperature electrical conductivity and optical absorption edge of ZnO films prepared by chemical vapour deposition," *physica status solidi (a)*, vol. 148, no. 2, pp. 485-495, 1995.
- [101] D. P. Norton *et al.*, "ZnO: growth, doping & processing," *Materials today*, vol. 7, no. 6, pp. 34-40, 2004.

- [102] A. Sonavane, A. Inamdar, P. Shinde, H. Deshmukh, R. Patil, and P. Patil, "Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 489, no. 2, pp. 667-673, 2010.
- [103] J. Aranovich, A. Ortiz, and R. H. Bube, "Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 16, no. 4, pp. 994-1003, 1979.
- [104] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin film deposition using spray pyrolysis," *Journal of electroceramics*, vol. 14, no. 2, pp. 103-111, 2005.
- [105] A. Elshabini, A. Elshabini-Riad, F. D. Barlow, and F. D. Barlow, *Thin film technology handbook*. McGraw Hill Professional, 1998.
- [106] L. Aloui, "Dépôt Chimique en Phase Vapeur d'Al, Cu et Fe en vue d'élaboration de films composés de phases intermétalliques," 2012.
- [107] T. Kodas, M. Hampden-Smith, and R. Fischer, "The Chemistry of Metal CVD," *Angewandte Chemie-English Edition*, vol. 34, no. 15, p. 1651, 1995.
- [108] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouane, and M. Troyon, "Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 80, no. 2, pp. 438-445, 2003.
- [109] R. Chamberlin and J. Skarman, "Chemical spray deposition process for inorganic films," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 113, no. 1, pp. 86-89, 1966.
- [110] C. Chen, A. Buysman, E. Kelder, and J. Schoonman, "Fabrication of LiCoO<sub>2</sub> thin film cathodes for rechargeable lithium battery by electrostatic spray pyrolysis," *Solid state ionics* 80 (1-2), 1-4.(1995), 1995.
- [111] O. Wilhelm, S. E. Pratsinis, D. Perednis, and L. J. Gauckler, "Electrospray and pressurized spray deposition of yttria-stabilized zirconia films," *Thin Solid Films*, vol. 479, no. 1-2, pp. 121-129, 2005.
- [112] I. Taniguchi, R. Van Landschoot, and J. Schoonman, "Electrostatic spray deposition of Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> and La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>2.87</sub> thin films," *Solid State Ionics*, vol. 160, no. 3-4, pp. 271-279, 2003.
- [113] J. Lu, J. Chu, W. Huang, and Z. Ping, "Microstructure and electrical properties of Pb (Zr, Ti) O<sub>3</sub> thick film prepared by electrostatic spray deposition," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 108, no. 1-3, pp. 2-6, 2003.
- [114] H. Gourari, M. Lumbreras, R. Van Landschoot, and J. Schoonman, "Elaboration and characterization of SnO<sub>2</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin layers prepared by electrostatic spray deposition," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 47, no. 1-3, pp. 189-193, 1998.
- [115] H. Mathieu and H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques-6ème édition: Cours et exercices corrigés*. Dunod, 2009.

- [116] K. S. Leschkies *et al.*, "Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices," *Nano letters*, vol. 7, no. 6, pp. 1793-1798, 2007.
- [117] F. Caillaud, A. Smith, and J.-F. Baumard, "Additives content in ZnO films prepared by spray pyrolysis," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 9, no. 6, pp. 447-452, 1992.
- [118] I. W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M. M. Lunden, and K. Okuyama, "An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor," *Journal of Materials Research*, vol. 15, no. 3, pp. 733-743, 2000.
- [119] D. Vaufrey, "Réalisation d'OLED à émission par la surface: optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques," Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2003.
- [120] M. Robles, J. Tagüeña-Martínez, and J. Del Rio, "Effective conductivity of chemically deposited ZnO thin films," *Thin solid films*, vol. 293, no. 1-2, pp. 320-326, 1997.
- [121] I. W. Lenggoro, K. Okuyama, J. F. de la Mora, and N. Tohge, "Preparation of ZnS nanoparticles by electrospray pyrolysis," *Journal of Aerosol Science*, vol. 31, no. 1, pp. 121-136, 2000.
- [122] P. Jenouvrier, "Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs," 2003.
- [123] G. Ortiz Hernandez, "Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [124] O. Daranféd, "Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ," 2013.
- [125] G. Huertas, "Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium," 2006.
- [126] F. Fossard, "Spectroscopie infrarouge de fils et boîtes quantiques d'InAs/InAlAs/InP (001)," Université Paris Sud-Paris XI, 2002.
- [127] A. Gharbi, S. Benramache, L. Fella, and A. Zedouri, "Investigation of the Temperature on the Thin Layers of Cobalt Oxide Produced by the Spray Pyrolysis Method Using a Solar Oven," *Annals of West University of Timisoara - Physics*, vol. 63, no. 1, pp. 163-176, 2021.
- [128] S. Awamat, "Adaptation d'un réacteur plasma basse pression de dépôt pour la synthèse d'oxydes soumis à de hautes températures. Application aux piles à combustible type SOFC et aux barrières thermiques," 2008.
- [129] J.-L. Santailier *et al.*, "Journée thématique INP Grenoble-Minatec," *Cristallogenèse Haute Température: Application aux semiconducteurs grand Gap*, 2007.
- [130] M. Ohring, "Characterization of Thin Films and Surfaces," *Materials Science of Thin Films*, pp. 559-640, 2002.
- [131] S. Ravy, "matière condensée," 2012.
- [132] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.

- [133] E. Defay, "Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb (Zr, Ti) O<sub>3</sub> sur silicium pour applications aux microsystèmes," Lyon, INSA, 1999.
- [134] B. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction. Addison and Wesley Publishing Company Inc," *Reading, USA*, pp. 32-106, 1978.
- [135] L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, A. Terai, N. Nabatova-Gabain, and S. Tanemura, "Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films by rf magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 212, pp. 255-263, 2003.
- [136] A. Guinier, "Théorie et technique de la radiocristallographie; Dunod, Paris, 3," ed: Aufl, 1964.
- [137] D. Raoufi and T. Raoufi, "The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films," *Applied surface science*, vol. 255, no. 11, pp. 5812-5817, 2009.
- [138] K. R. Reddy, T. Reddy, I. Forbes, and R. Miles, "Highly oriented and conducting ZnO: Ga layers grown by chemical spray pyrolysis," *Surface and Coatings Technology*, vol. 151, pp. 110-113, 2002.
- [139] S. Prabakar and M. Dhanam, "CdS thin films from two different chemical baths—structural and optical analysis," *Journal of Crystal growth*, vol. 285, no. 1-2, pp. 41-48, 2005.
- [140] S. Shinde, P. Shinde, S. Pawar, A. Moholkar, C. Bhosale, and K. Rajpure, "Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films," *Solid State Sciences*, vol. 10, no. 9, pp. 1209-1214, 2008.
- [141] S. W. Charles, "Orvillia. Bechlund, A short course for Engineers and Scientists," ed: John Wiley et sons, 1972.
- [142] M. Jin, J. Feng, Z. De-Heng, M. Hong-lei, and L. Shu-Ying, "Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO: Al films prepared by evaporating method," *Thin solid films*, vol. 357, no. 2, pp. 98-101, 1999.
- [143] M. Abdel-Aziz, I. Yahia, L. Wahab, M. Fadel, and M. Afifi, "Determination and analysis of dispersive optical constant of TiO<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films," *Applied surface science*, vol. 252, no. 23, pp. 8163-8170, 2006.
- [144] J. Tauc and A. Menth, "States in the gap," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 8, pp. 569-585, 1972.
- [145] P. K. Nayak *et al.*, "Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 3, p. 035102, 2008.
- [146] R. Romero, D. Leinen, E. Dalchiele, J. Ramos-Barrado, and F. Martín, "The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1942-1949, 2006.
- [147] G. Valle, P. Hammer, S. H. Pulcinelli, and C. V. Santilli, "Transparent and conductive ZnO: Al thin films prepared by sol-gel dip-coating," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 6, pp. 1009-1013, 2004.

- [148] F. Ynineb *et al.*, "Influence of Sn content on properties of ZnO: SnO<sub>2</sub> thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis," *Materials science in semiconductor processing*, vol. 16, no. 6, pp. 2021-2027, 2013.
- [149] E. H. Putley, *The Hall effect and related phenomena*. Butterworths, 1960.
- [150] N. Talebian and M. Kheiri, "Sol-gel derived nanostructured nickel oxide films: effect of solvent on crystallographic orientations," *Solid state sciences*, vol. 27, pp. 79-83, 2014.
- [151] P. Patil and L. Kadam, "Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films," *Applied surface science*, vol. 199, no. 1-4, pp. 211-221, 2002.
- [152] M. Hamdani, J. Koenig, and P. Chartier, "Films minces de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenus par nébulisation réactive (spray) pour l'électrocatalyse. I. Préparation et analyses physiques," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 18, no. 4, pp. 561-567, 1988.
- [153] A. Avila, E. Barrera, L. Huerta, and S. Muhl, "Cobalt oxide films for solar selective surfaces, obtained by spray pyrolysis," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 82, no. 1-2, pp. 269-278, 2004.
- [154] M. Sundararajan, V. Sailaja, L. J. Kennedy, and J. J. Vijaya, "Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: kinetics and mechanism," *Ceramics International*, vol. 43, no. 1, pp. 540-548, 2017.
- [155] P. L. Brown and C. Ekberg, *Hydrolysis of metal ions*. John Wiley & Sons, 2016.
- [156] J.-H. Lim, K.-K. Kim, D.-K. Hwang, H.-S. Kim, J.-Y. Oh, and S.-J. Park, "Formation and effect of thermal annealing for low-resistance Ni/Au ohmic contact to phosphorous-doped p-type ZnO," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 3, p. G179, 2005.
- [157] M. M. Naik, H. B. Naik, G. Nagaraju, M. Vinuth, K. Vinu, and R. Viswanath, "Green synthesis of zinc doped cobalt ferrite nanoparticles: Structural, optical, photocatalytic and antibacterial studies," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 19, p. 100322, 2019.
- [158] R. Sagayaraj, S. Aravazhi, and G. Chandrasekaran, "Effect of Zinc Content on Structural, Functional, Morphological, Resonance, Thermal and Magnetic Properties of Co<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVP Nanocomposites," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 29, no. 6, pp. 2252-2261, 2019.
- [159] C. R. Dhas, R. Venkatesh, R. Sivakumar, A. M. E. Raj, and C. Sanjeeviraja, "Effect of solution molarity on optical dispersion energy parameters and electrochromic performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films," *Optical Materials*, vol. 72, pp. 717-729, 2017.
- [160] M. Manickam, V. Ponnuswamy, C. Sankar, and R. Suresh, "Cobalt oxide thin films prepared by NSP technique: Impact of molar concentration on the structural, optical, morphological and electrical properties," *Optik*, vol. 127, no. 13, pp. 5278-5284, 2016.
- [161] K. Klepper, O. Nilsen, and H. Fjellvåg, "Growth of thin films of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by atomic layer deposition," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 20-21, pp. 7772-7781, 2007.

- [162] Y. Jiang, Y. Wu, B. Xie, Y. Xie, and Y. Qian, "Moderate temperature synthesis of nanocrystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> via gel hydrothermal oxidation," *Materials chemistry and physics*, vol. 74, no. 2, pp. 234-237, 2002.
- [163] F. Zhan, B. Geng, and Y. Guo, "Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets with extraordinarily high discharge capacity for lithium batteries," *Chemistry—A European Journal*, vol. 15, no. 25, pp. 6169-6174, 2009.
- [164] R. Manogowri, R. M. Mathelane, S. Valanarasu, I. Kulandaisamy, A. B. Fathima, and A. Kathalingam, "Effect of annealing temperature on the structural, morphological, optical and electrical properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin film by nebulizer spray pyrolysis technique," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 4, pp. 3860-3866, 2016.
- [165] A. Louardi, A. Rmili, F. Ouachtari, A. Bouaoud, B. Elidrissi, and H. Erguig, "Characterization of cobalt oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 37, pp. 9183-9189, 2011.
- [166] M. Manickam, V. Ponnuswamy, C. Sankar, R. Mariappan, and R. Suresh, "Influence of substrate temperature on the properties of cobalt oxide thin films prepared by nebulizer spray pyrolysis (NSP) technique," *Silicon*, vol. 8, no. 3, pp. 351-360, 2016.
- [167] N. Kouidri, S. Rahmane, and A. Allag, "Substrate temperature-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 2, pp. 1153-1160, 2019.
- [168] O. Gençyılmaz, T. Taşköprü, F. Atay, and İ. Akyüz, "Synthesis, characterization and ellipsometric study of ultrasonically sprayed Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films," *Applied Physics A*, vol. 121, no. 1, pp. 245-254, 2015.
- [169] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, and R. Gheriani, "Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2017, 2017.
- [170] H. A. Juybari, M.-M. Bagheri-Mohagheghi, and M. Shokooh-Saremi, "Nickel–lithium oxide alloy transparent conducting films deposited by spray pyrolysis technique," *Journal of alloys and compounds*, vol. 509, no. 6, pp. 2770-2775, 2011.
- [171] J. Desai, S.-K. Min, K.-D. Jung, and O.-S. Joo, "Spray pyrolytic synthesis of large area NiO<sub>x</sub> thin films from aqueous nickel acetate solutions," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 4, pp. 1781-1786, 2006.
- [172] A. Agbogu, A. Ekwealor, and F. Ezema, "INFLUENCE OF PRECURSOR CONCENTRATION ON STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> THIN FILMS," *DIGEST JOURNAL OF NANOMATERIALS AND BIOSTRUCTURES*, vol. 9, no. 3, pp. 1289-1296, 2014.
- [173] R. Sharma and S. Singhal, "Structural, magnetic and electrical properties of zinc doped nickel ferrite and their application in photo catalytic degradation of methylene blue," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 414, pp. 83-90, 2013.
- [174] J. Wang *et al.*, "Zinc-doped nickel oxide dendritic crystals with fast response and self-recovery for ammonia detection at room

temperature," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 37, pp. 20038-20047, 2012.

- [175] P. Puspharajah, S. Radhakrishna, and A. Arof, "Transparent conducting lithium-doped nickel oxide thin films by spray pyrolysis technique," *Journal of Materials Science*, vol. 32, no. 11, pp. 3001-3006, 1997.

*Les annexes.*



**Annexe. I.**

**Tableau 1.1:** Mesure de 02/02/2019 au 04/02/2019.

Heure	F [mm]	02-févr-19			03-févr-19			04-févr-19		
		Ta	T c	V v	Ta	T c	V v	Ta	T c	V v
12H	750	26	200	13.3	20	150	18.9	15	110	10.3
12H10Mn	<b>800</b>	<b>25.9</b>	<b>530</b>	<b>11.5</b>	<b>21</b>	<b>480</b>	<b>20</b>	<b>16</b>	<b>380</b>	<b>9.8</b>
12H20Mn	850	27	180	12	22	110	16	16.5	105	9.8
12H30Mn	900	26.1	100	12	18	99	16.8	16.5	90	10

**Tableau 1.2:** Mesure de 05/02/2019 au 07/02/2019.

Heure	F [mm]	05-févr-19			06-févr-19			07-févr-19		
		Ta	T c	V v	Ta	T c	V v	Ta	T c	V v
12H	800	16	350	21.7	17	365	20	18	370	19.8
12H10Mn	810	16.1	355	21	16	370	19	17.5	365	16.5
12H20Mn	<b>820</b>	<b>15.8</b>	<b>360</b>	<b>20</b>	<b>18</b>	<b>380</b>	<b>19.5</b>	<b>18</b>	<b>386</b>	<b>18</b>
12H30Mn	930	17	360	20.1	15	376	17	19	380	18.5

**Tableau 1.3:** Temps réel correspond au temps solaire au cours de l'année.

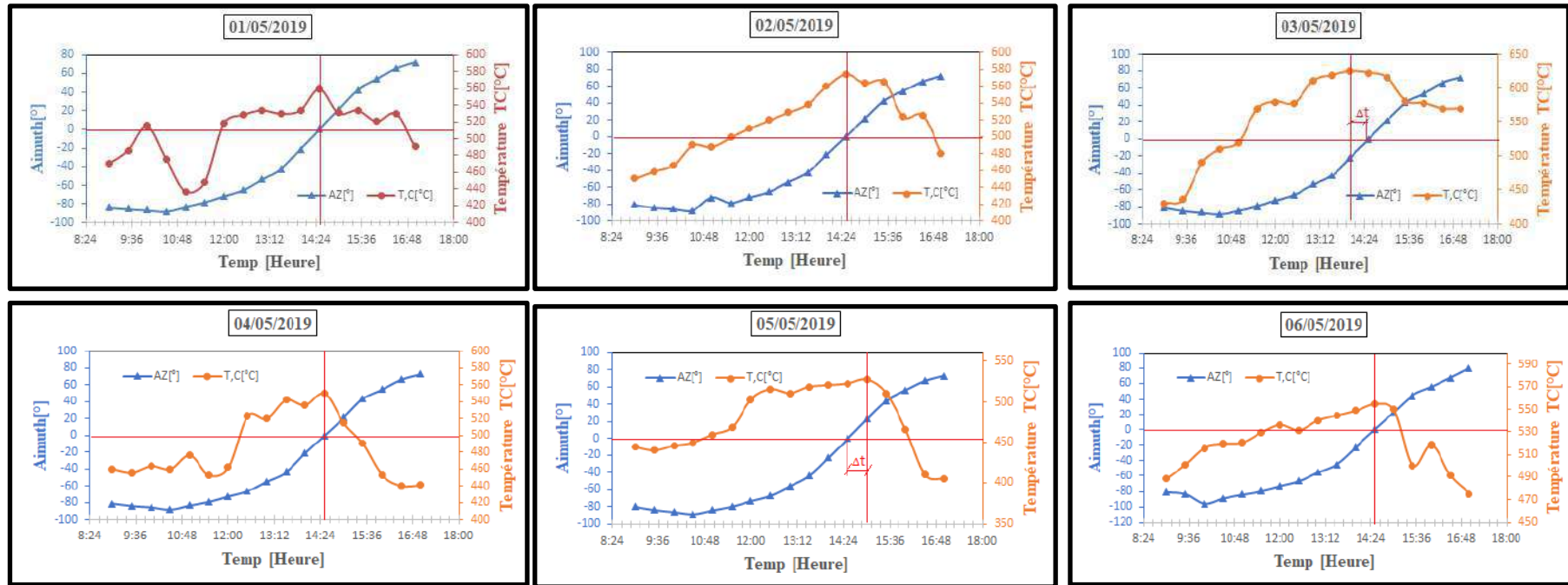
<b>Joues de l'année</b>	<b>Temps réel [Heure]</b>
<b>11-juin 2018</b>	13 Heures 21 Minutes
<b>17-juil 2018</b>	13 Heures 27 Minutes
<b>16-août 2018</b>	13 Heures 28 Minutes
<b>15-sept 2018</b>	13 Heures 16 Minutes
<b>15-oct 2018</b>	13 Heures 06 Minutes
<b>14-nov 2018</b>	13 Heures 08 Minutes
<b>10-déc 2018</b>	13 Heures 15 Minutes
<b>17-janv 2019</b>	13 Heures 32 Minutes
<b>16-févr 2019</b>	13 Heures 35 Minutes
<b>16-mars 2019</b>	13Heures 30 Minutes
<b>15-avr 2019</b>	13 Heures 21 Minutes
<b>15-mai 2019</b>	13 Heures 18 Minutes

**Tableau 1.4:** Hauteur et l'azimuth du soleil (entre 09 Heure du matin et 16Heure du soir).

Date		9 :00	9 :30	10 :00	10 :30	11 :00	11 :30	12 :00	12 :30	13 :00	13 :30	14 :00	14 :30	15 :00	15 :30	16 :00
2019/05/01	<i>AZ</i> [°]	86,1-	-87,4	82,8-	-78,1	71,5-	-65	53,4-	-42,1	21,2-	<b>0</b>	21,2	42,1	53,4	65	71,5
	<i>TC</i> [°C]	515,3	476	437,2	448	517,9	528,6	534	530	534	<b>560</b>	530,6	534	520,6	530	490,3
	<i>HS</i> [°]	26,6	33,1	39,3	45,7	51,7	57,8	62,9	68,1	70,4	72,9	70,4	68,1	62,9	57,8	51,7
2019/05/02	<i>AZ</i> [°]	86,2-	87,7-	72,1-	78,5-	72-	65,4-	54-	42,6-	21,5-	<b>0</b>	21,5	42,6	54	65,4	72
	<i>TC</i> [°C]	466	490	488	499	510,3	520	529	539	560	<b>575</b>	564,3	566	524	526	480,9
	<i>HS</i> [°]	26,6	33,2	39,4	45,8	51,8	58	63,1	68,3	70,7	73,2	70,7	68,3	63,1	58	51,8
2019/05/03	<i>AZ</i> [°]	86,2-	88-	83,7-	78,8-	72,35-	65,9-	53,8-	43,1-	22-	<b>0</b>	22	43,1	53,8	65,9	72,35
	<i>TC</i> [°C]	490	510	520	570	580	578	610	618	<b>624</b>	622	615	581	578	570	570
	<i>HS</i> [°]	26,9	33,4	39,6	46	52	58,1	63,4	68,6	70,9	73,5	70,9	68,6	63,4	58,1	52
2019/05/04	<i>AZ</i> [°]	85,6-	88,3-	83,4-	79,2-	72,6-	66,3-	54,6-	43,6-	21,1-	<b>0</b>	21,1	43,6	54,6	66,3	72,6
	<i>TC</i> [°C]	463,6	460	476,3	453	462	523	520	542	536	<b>550</b>	515	490	453	440,44	441
	<i>HS</i> [°]	27,1	33,5	40	46,1	52,1	58,3	63,4	68,8	71,1	73,8	71,1	68,8	63,4	58,3	52,1
2019/05/05	<i>AZ</i> [°]	86,1-	88,6-	84-	79,6-	73-	66,8-	55,9-	44,1-	22,9-	<b>0</b>	22,9	44,1	55,9	66,8	73
	<i>TC</i> [°C]	446	450	460	469	503	515	510	518	520	522	<b>527</b>	410	405,9	410	405
	<i>HS</i> [°]	26,9	33,6	39,9	46,3	52,3	58,5	63,9	69,1	71,6	74,1	71,6	69,1	63,9	58,5	52,3
	<i>TC</i> [°C]	516	519	520	529	536	531,1	540	544,6	549	<b>555</b>	550	500	518,6	491	475
2019/05/06	<i>AZ</i> [°]	96-	88,9-	84,2-	79,9-	73,6-	67,2-	55,4-	44,6-	22,5-	<b>0</b>	22,5	44,6	55,4	67,2	79,9
	<i>HS</i> [°]	27,4	33,8	40	46,4	52,5	58,6	63,7	69,3	71,8	74,4	71,8	69,3	63,7	58,6	52,5

*HS* : Hauteur du soleil [°]. *TC* : La température du concentrateur [C°]. *AZ* : Azimuth du soleil [°].

**Figure 1.1:** Température maxi et l'azimut en fonction du temps mesurées entre (le 01 Mai 2019 et 06 Mai 2019).



Les annexes

Tableau 1.5: Températures au niveau du foyer (entre 09 Heure du matin et 17 Heure du soir).

Date		9:00	9:30	10:00	10:30	11:00	11:30	12:00	12:30	13:00	13:30	14:00	14:30	15:00	15:30	16:00	16:30	17:00
2019/04/20	V <sub>v</sub>	7,2	11,6	6,1	8,5	15	13,2	10,1	6,3	10,5	7,6	7	10,5	5,3	4	6,5	10,1	16,1
	T <sub>A</sub>	24,3	25	25,6	25,1	26,6	27	28,9	30,3	31	31	29,5	31	30	29	29,8	29,4	25
	T <sub>C</sub>	465	480	480	478	500	510	529	530	536	575	521	545	536,5	529	519	499	486
2019/04/21	V <sub>v</sub>	8,9	8,5	7,1	7,5	10,6	9,5	11,3	12,15	9,35	10,8	11,8	7,9	10,9	6,5	5,9	5,5	5
	T <sub>A</sub>	21,9	22,2	23,6	25,5	25,5	27,1	28,4	30,6	32,4	33	31	30,9	31,6	31,7	29	29,4	27,2
	T <sub>C</sub>	444	459,5	445	490	487	500,5	511	500	530	580	523	540	570,5	540	548	480	485
2019/04/22	V <sub>v</sub>	12,4	11,65	10,9	11,7	12,5	12,3	12,1	13,05	7,5	8,5	14	14,6	6,5	7,5	10	9	9,2
	T <sub>A</sub>	22	22	22,3	24,2	25,2	25,8	26,4	27,15	29	30,2	27,9	28,2	26,76	27,4	26,76	26,14	25,52
	T <sub>C</sub>	445	446	446,5	450	475	469	510	512	553	567	520	523	560	521	499	452,5	420
2019/04/23	V <sub>v</sub>	8,9	12	12,5	11	12,5	9	11	9,8	9,6	18,1	6,5	5,9	9	8,9	10	7	6,5
	T <sub>A</sub>	25,4	28	29,29	29	30,4	31	31,6	30,5	31	33	32	32,6	29,5	27	28,6	26	24,3
	T <sub>C</sub>	489	500	514	521	523	529	535	532	558	551	540	543	548	512	518,6	490	465
2019/04/24	V	10,69	14,9	13,6	9,5	13,6	8,7	6,6	5,5	4	4,2	6,4	7,3	5,3	4,5	5	6,5	4,5
	T <sub>A</sub>	25,46	25	27,3	29	31	35,6	37,5	36,8	38,1	39	38	39	38	36,5	35,8	34,5	34,25
	T <sub>C</sub>	439	438	481	500	526	570	582	599	622	624	611	619	618	592	588	572	569
2019/04/25	V <sub>v</sub>	5,6	10	6	9	4,5	6	4,5	4	4,5	16	8	12	6,7	11	11,5	6,5	5,5
	T <sub>A</sub>	22	22,3	22,2	24,2	24,25	21,1	22,14	28,12	31	30	29	32	28,9	26	21,3	20,98	20,8
	T <sub>C</sub>	459	455	464	450	465	470	470,5	495	552	430	421	443	512	500	590	510	482

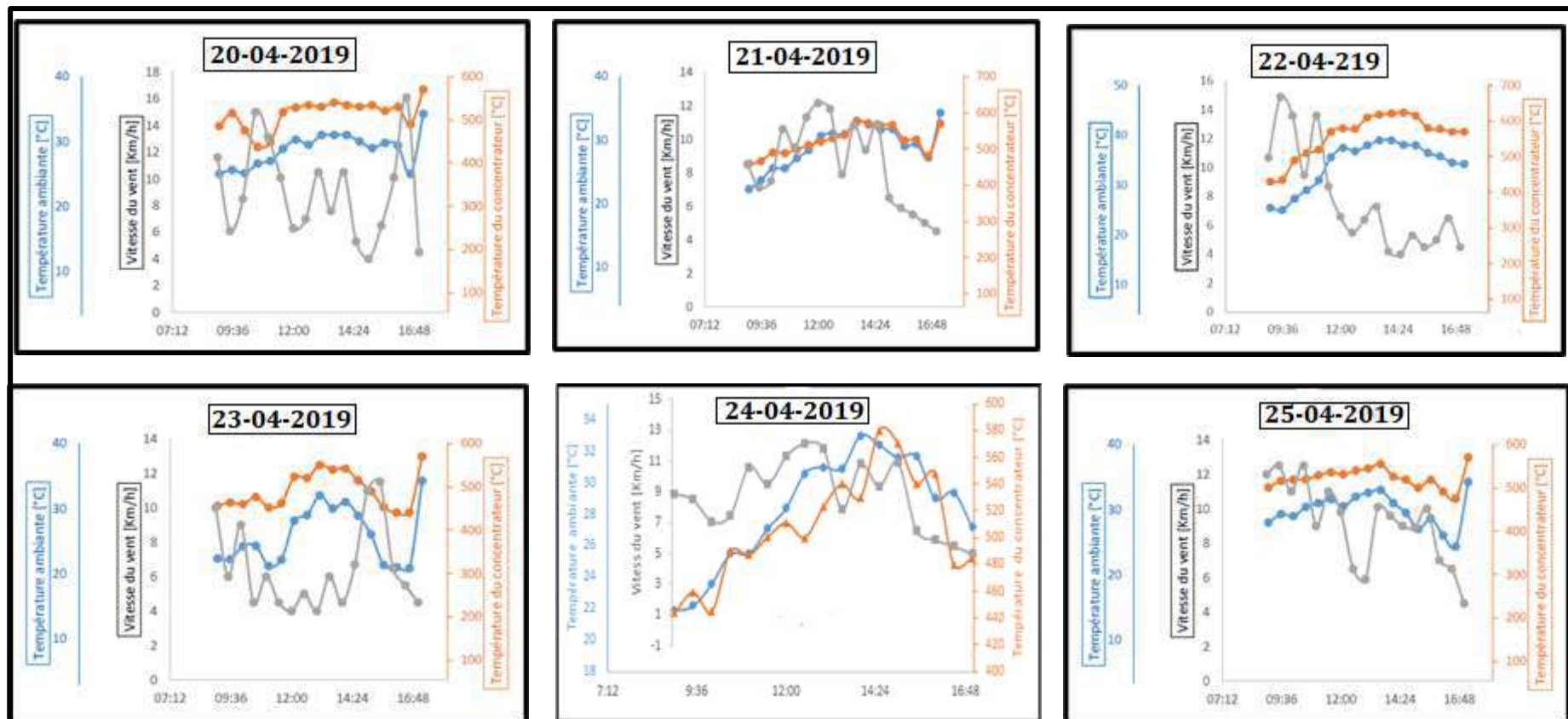
*V : Vitesse du Vent [Km/h], T.A : La température ambiante [C°], T.C : La température du concentrateur [C°].*

Les annexes

**Tableau 1.6:** Températures au niveau du foyer du 26 Avril 2019 au 28 Avril 2019.

Date	Paramètres	13:00	13:15	13:30	13:45	14:00
26-avr-19	Vv [Km/h]	7,3	11,3	7	10,1	10,5
	Ta [C°]	37	41	41	38	41
	Tc [C°]	612	625	<b>630</b>	605	627
27-avr-19	Vv [Km/h]	15	11,7	7,9	11,8	9,35
	Ta [C°]	38	40	41	40	39
	Tc [C°]	560	624	<b>628</b>	600	625
28-avr-19	Vv [Km/h]	13	12,6	12	16,6	16
	Ta [C°]	39	41	39	41	41
	Tc [C°]	606	<b>623</b>	618	604	603

**Figure 1.2:** Variation de la température en fonction de la température ambiante et de la vitesse du vent pendant 06 jour (du 20 Avril 2019 au 25 Avril 2019).

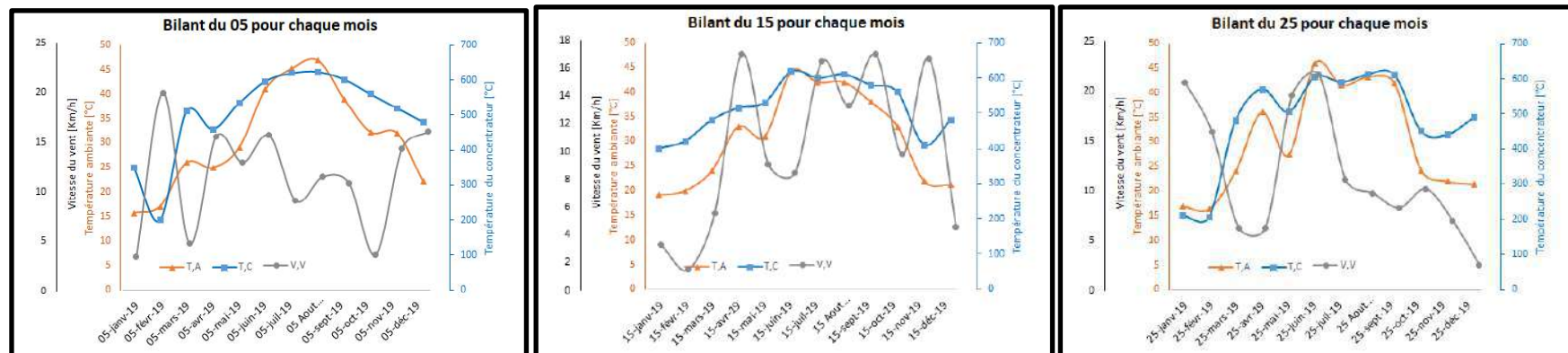


**Tableau 1.7:** Mesures de 03 jours par mois.

	Le 5 pour chaque mois			Le 15 pour chaque mois			Le 25 pour chaque mois		
	Température ambiante [deg]	Température Max [deg]	Vitesse du vent [Km/h]	Température ambiante [deg]	Température Max [deg]	Vitesse du vent [Km/h]	Température ambiante [deg]	Température Max [deg]	Vitesse du vent [Km/h]
Janv-19	15,7	350	3,5	19,1	400	3,3	17	210	20,9
Févr-19	17	200	20	20	420	1,5	16,4	205	15,9
Mars-19	26	510	4,8	24	480	5,6	24	480	6,3
Avr-19	25	460	15,6	33	515	17	36,1	570	6,3
Mai-19	29	534	13	31	530	9,1	27,4	505	19,6
Juin-19	41	596	15,7	44,1	618	8,5	46	605	21,7
Juil-19	45,3	620	9,1	42	600	16,5	41,6	590	11,1
Août-19	47	624	11,5	42	610	13,3	43,3	612	9,8
Sept-19	39	601	10,9	38	580	17	42	610	8,3
Oct-19	32,3	560	3,7	33	560	9,8	24,3	450	10,2
Nov-19	32,1	520	14,4	22	410	16,7	22	440	7
Déc-19	22,1	480	16,1	21,2	480	4,6	21,4	490	2,6



**Figure 1.3:** Variation de la température du concentrateur en fonction de la température ambiante et de la vitesse du vent du 15 pour chaque mois.



## Annexe. II. Fichiers JCPDS.

## 1/ (NiO)

Entry # 96-101-0094

**Phase classification**

<b>Name</b>	Nickel oxide
<b>Formula</b>	NiO
<b>I/Ic</b>	6.730000
<b>Sample Name</b>	1010093
<b>Quality</b>	C (calculated)

## References

**Publication**

<b>Bibliography</b>	Cairns R W Heures Ott E Heures "X-Ray Studies of the System Nickel-Oxygen-Water. I. Nickelous Oxide and Hydroxide" Heures Journal of the American Chemical Society <b>55</b> Heures 527-533 (1933).
---------------------	---

**Origin of data**

<b>Source of entry</b>	<a href="#">COD (Crystallography Open Database)</a>
<b>Link to orig. entry</b>	<a href="#">1010093</a>

## Crystal structure

**Crystallographic data**

<b>Space group</b>	F m -3 m (225)																					
<b>Crystal system</b>	cubic																					
<b>Cell parameters</b>	a= 4.16840 Å																					
<b>Z</b>	4																					
<b>Atom coordinates</b>	<table> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Oxid.</th> <th>x</th> <th>y</th> <th>z</th> <th>Bi</th> <th>Focc</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ni</td> <td>2.0</td> <td>0.500</td> <td>0.500</td> <td>0.500</td> <td>1.000000</td> <td>1.000000</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>-2.0</td> <td>0.000</td> <td>0.000</td> <td>0.000</td> <td>1.000000</td> <td>1.000000</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Oxid.	x	y	z	Bi	Focc	Ni	2.0	0.500	0.500	0.500	1.000000	1.000000	O	-2.0	0.000	0.000	0.000	1.000000	1.000000
Element	Oxid.	x	y	z	Bi	Focc																
Ni	2.0	0.500	0.500	0.500	1.000000	1.000000																
O	-2.0	0.000	0.000	0.000	1.000000	1.000000																

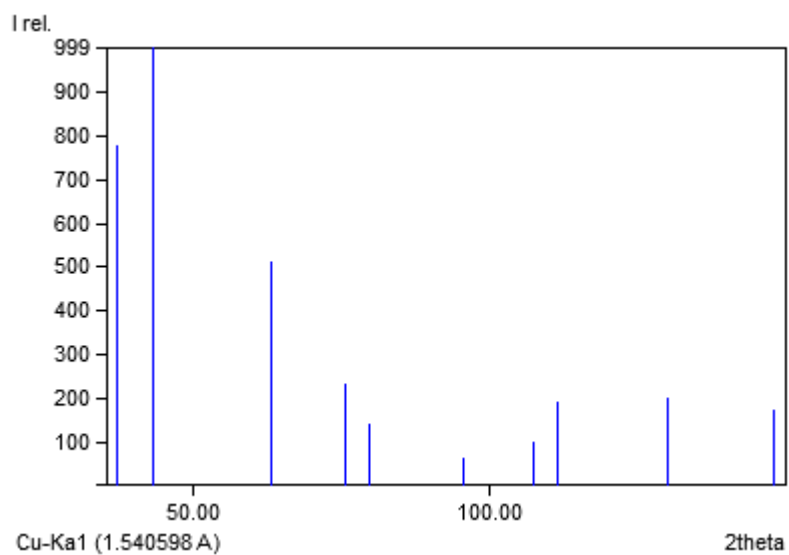
## Diffraction data

**Diffraction lines**

d [Å]	Int.	h	k	l	Mult.
2.4066	777.5	1	1	1	8
2.0842	1000.0	2	0	0	6
1.4738	512.8	2	0	2	12
1.2568	233.6	3	1	1	24
1.2033	141.5	2	2	2	8
1.0421	61.6	4	0	0	6
0.9563	96.6	3	1	3	24
0.9321	192.3	4	0	2	24
0.8509	198.2	4	2	2	24
0.8022	173.8	5	1	1	24

## Diffraction pattern graphics

## Les annexes



Experimental

### Physical Properties

Calc. density 6.84900 g/cm<sup>3</sup>

Remarks

### Remarks

Comments - Diffraction pattern calculated by Match!.  
- I/Ic calculated by Match!.

2/ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Entry # 96-153-8532

**Phase classification**

<b>Name</b>	
<b>Formula</b>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
<b>I/Ic</b>	6.200000
<b>Sample Name</b>	1538531
<b>Quality</b>	C (calculated)

## References

**Publication**

**Bibliography** Roth W.L. Heures "The magnetic structure of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>" Heures Journal of Physics and Chemistry of Solids **25** Heures 1-10 (1964).

**Origin of data**

<b>Source of entry</b>	<a href="#">COD (Crystallography Open Database)</a>
<b>Link to orig. entry</b>	<a href="#">1538531</a>

## Crystal structure

**Crystallographic data**

<b>Space group</b>	F d -3 m (227)																												
<b>Crystal system</b>	cubic																												
<b>Cell parameters</b>	a= 8.06500 Å																												
<b>Z</b>	8																												
<b>Atom coordinates</b>	<table> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Oxid.</th> <th>x</th> <th>y</th> <th>z</th> <th>Bi</th> <th>Focc</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Co</td> <td></td> <td>0.625</td> <td>0.625</td> <td>0.625</td> <td>1.000000</td> <td>1.000000</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td></td> <td>0.388</td> <td>0.388</td> <td>0.388</td> <td>1.000000</td> <td>1.000000</td> </tr> <tr> <td>Co</td> <td></td> <td>0.000</td> <td>0.000</td> <td>0.000</td> <td>1.000000</td> <td>1.000000</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Oxid.	x	y	z	Bi	Focc	Co		0.625	0.625	0.625	1.000000	1.000000	O		0.388	0.388	0.388	1.000000	1.000000	Co		0.000	0.000	0.000	1.000000	1.000000
Element	Oxid.	x	y	z	Bi	Focc																							
Co		0.625	0.625	0.625	1.000000	1.000000																							
O		0.388	0.388	0.388	1.000000	1.000000																							
Co		0.000	0.000	0.000	1.000000	1.000000																							

## Diffraction data

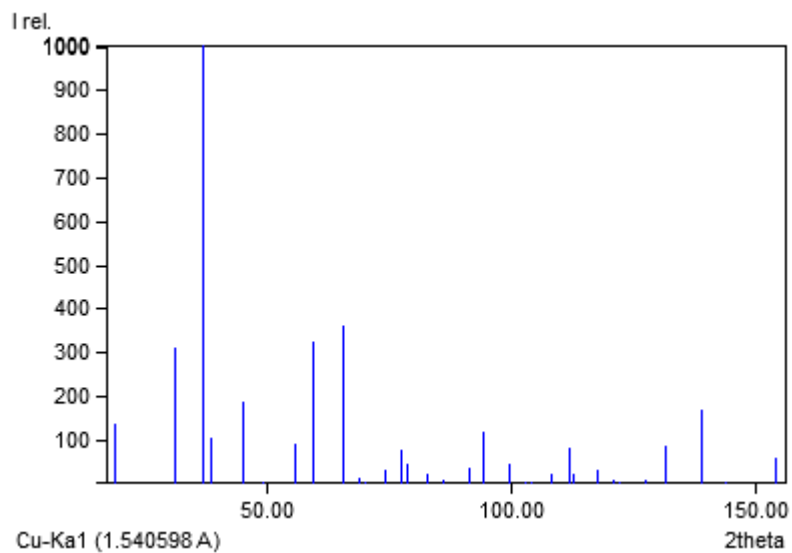
**Diffraction lines**

d [Å]	Int.	h	k	l	Mult.
4.6563	135.9	1	1	1	8
2.8514	309.8	2	0	2	12
2.4317	1000.0	1	3	1	24
2.3282	104.3	2	2	2	8
2.0162	184.0	0	4	0	6
1.8502	1.6	3	1	3	24
1.6463	87.6	2	4	2	24
1.5521	322.8	1	5	1	24
1.4257	362.3	4	0	4	12
1.3632	12.7	5	1	3	48
1.3442	0.3	6	0	0	6
1.2752	27.7	6	0	2	24
1.2299	77.7	3	5	3	24
1.2158	44.0	2	6	2	24
1.1641	20.3	4	4	4	8
1.1293	7.5	1	7	1	24
1.0777	36.2	6	2	4	48
1.0500	116.2	7	1	3	48
1.0081	43.2	0	8	0	6
0.9853	0.1	3	7	3	24
0.9780	0.1	8	0	2	24
0.9505	20.1	6	0	6	12
0.9313	80.2	5	7	1	48
0.9251	22.9	6	2	6	24

## Les annexes

0.9017	27.6	8	0	4	24
0.8852	4.7	1	9	1	24
0.8800	0.5	8	2	4	48
0.8597	8.2	6	4	6	24
0.8454	87.0	9	1	3	48
0.8231	166.7	4	8	4	24
0.8106	4.0	7	1	7	24
0.7908	58.5	10	0	2	24

### Diffraction pattern graphics



### Experimental

#### Physical Properties

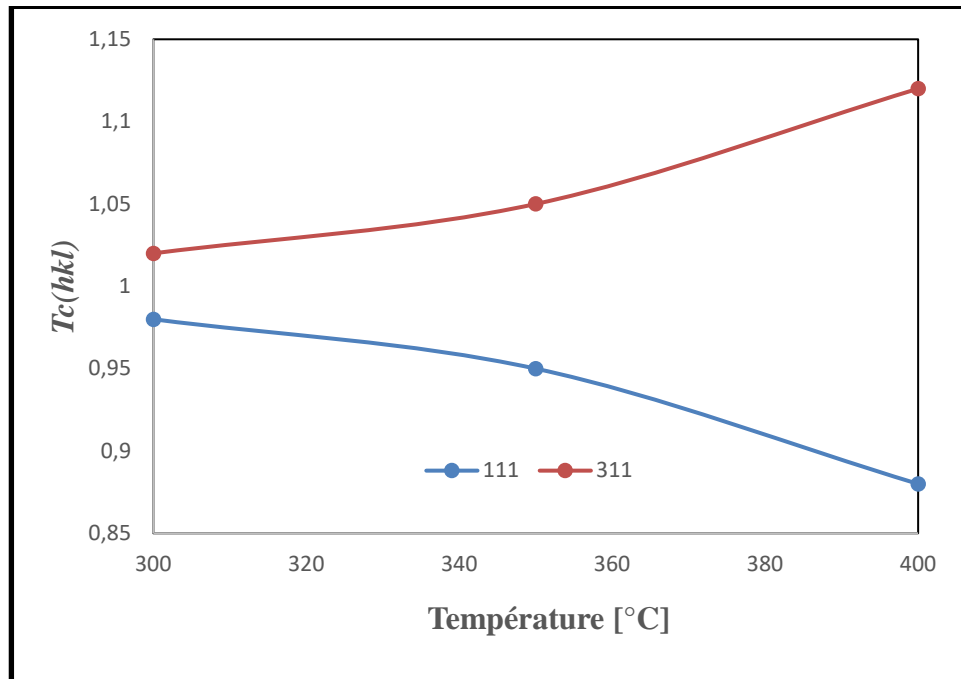
**Calc. density** 6.09700 g/cm<sup>3</sup>

### Remarks

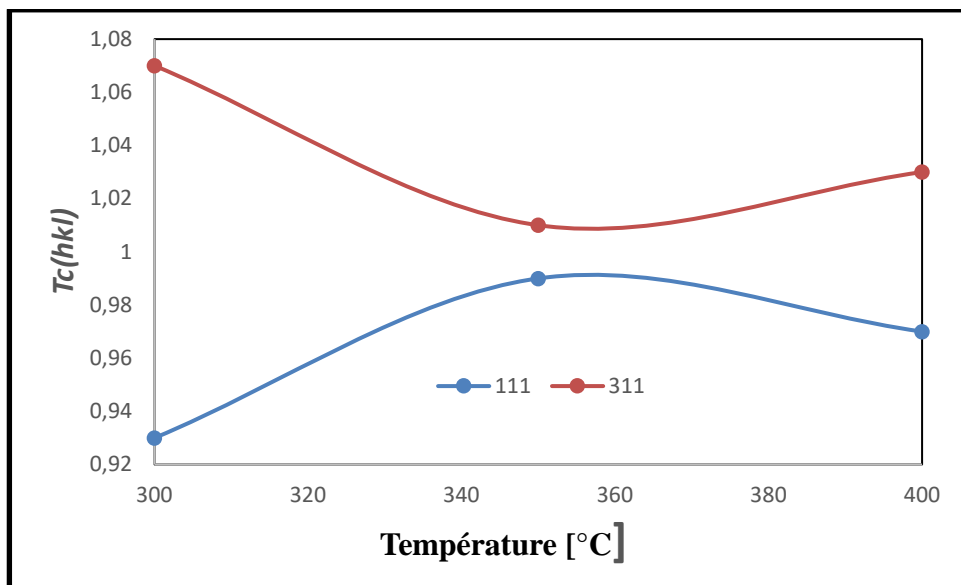
#### Remarks

- Comments**
- Diffraction pattern calculated by Match!.
  - I/Ic calculated by Match!.
  - Space group has been derived from given symmetry operations.

**Annexe. III.**



**Figure 3. 1 :** L'orientation préférentielle TC(hkl) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non dopé en fonction de la température d'élaboration.



**Figure 3. 2 :** L'orientation préférentielle TC(hkl) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopé en fonction de la température d'élaboration.

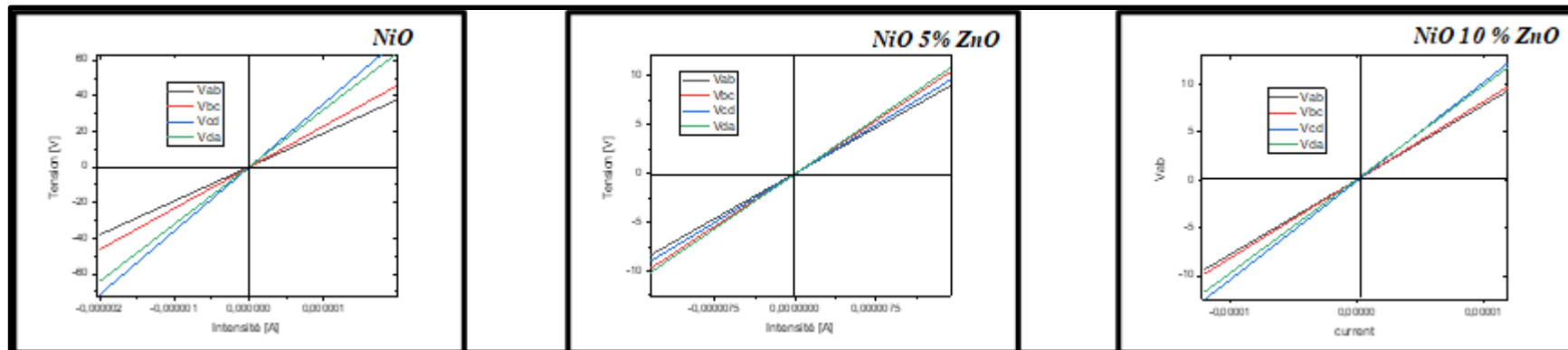


Figure 3. 3 : Variation de la tension et du courant électrique de l'oxide de nickel non dopé en fonction de dopage.

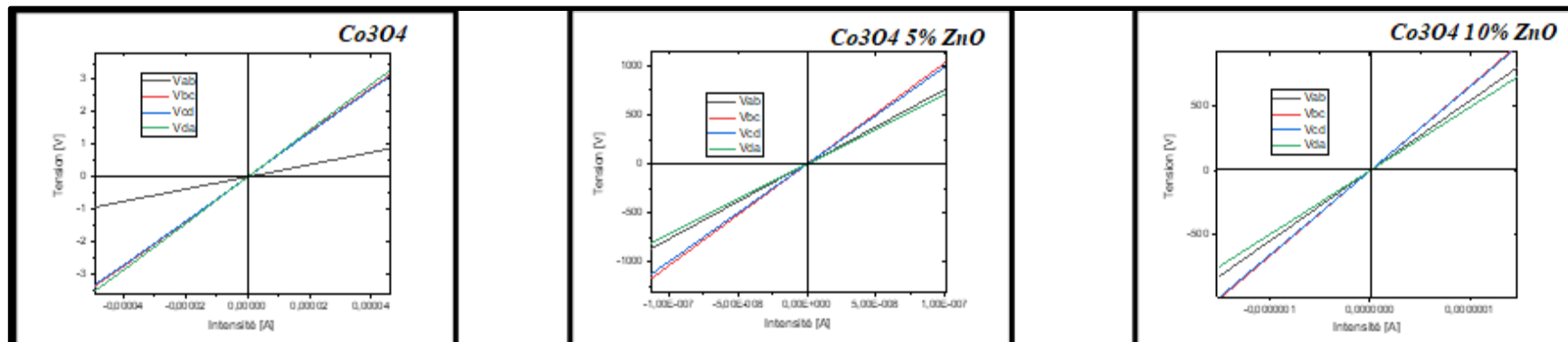
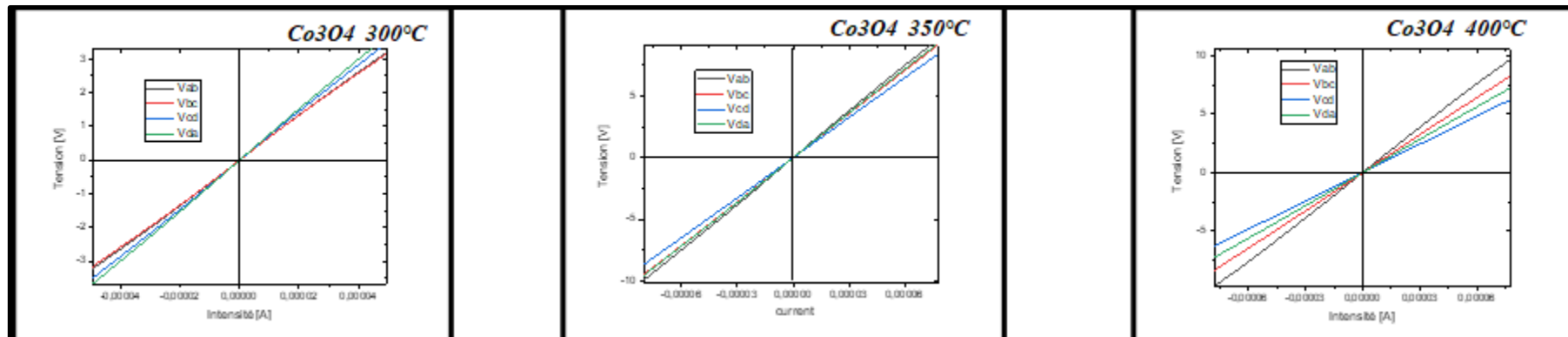
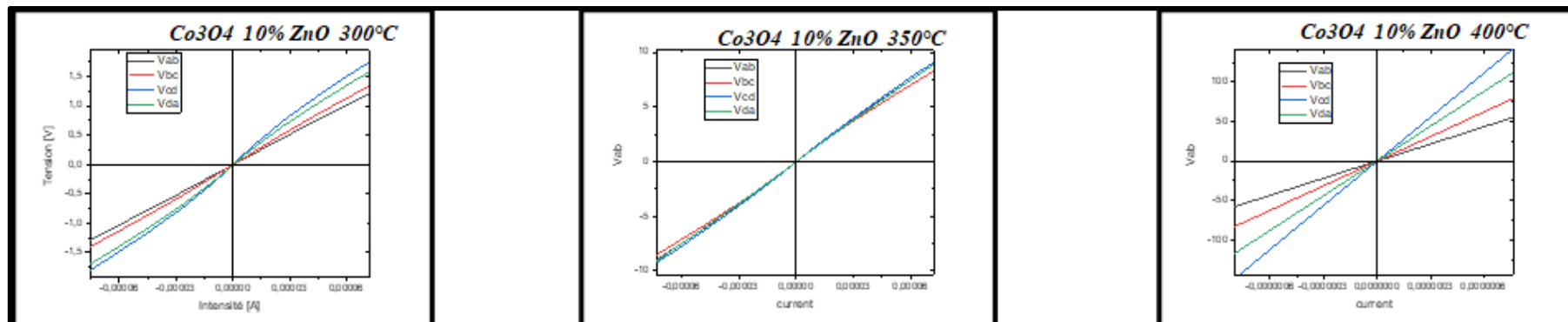


Figure 3. 4 : Variation de la tension et du courant électrique de l'oxide de cobalt dopé en fonction de dopage.



**Figure 3. 5 :** Variation de la tension et du courant électrique de l'oxide de cobalt non dopé en fonction de la température.



**Figure 3. 6 :** Variation de la tension et du courant électrique de l'oxide de cobalt dopé en fonction de la température.



## ملخص.

قمنا بتصنيع أغشية رقيقة من أكسيد الزنك و أكسيد الكوبالت على الشكل:  $(\text{NiO})_{x-1}(\text{ZnO})_x$  ، و  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{x-1}(\text{ZnO})_x$  ، على ركائز زجاجية بكسور حجم مختلفة ،  $x = (0\% , 5\% , 10\%)$  ، والأغشية الرقيقة من  $\text{Co}_3\text{O}_4$  في درجات حرارة إنتاج مختلفة (300 درجة مئوية ، 350 درجة مئوية و 400 درجة مئوية) ، باستخدام تقنية الانحلال الحراري للترسيب بالرش باستخدام مكثف. كشفت ملاحظات حيود الأشعة السينية أن المستويات السائدة هي المستوى (200) لـ  $\text{NiO}$  والمستوى (310) لـ  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . اختلفت أحجام الحبوب بين (18.15 نانومتر و 20.20 نانومتر) لأكسيد النيكل ، وبين (34.64 نانومتر و 49.19 نانومتر) لأكسيد الكوبالت. اختلفت قيم الفجوات الضوئية بين (3.197 eV و 3.319 eV) لأكسيد النيكل ، وبين (2.116 eV و 2.460 eV) لـ  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . اختلفت قيم التوصيل الكهربائي بين (12.21  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  و  $10^{-2} \times 10^{-2}$ ) لأكسيد النيكل ، وبين (13.17  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  و  $10^{-2} \times 10^{-2}$ ) لأكسيد الكوبالت. أخيرًا ، قدمت الأغشية المنتجة قيم مقاومة كهربائية متنوعة تراوحت بين (12.21  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  و  $10^{-2} \times 10^{-2}$ ) لأكسيد النيكل ، وبين (13.17  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  و  $10^{-2} \times 10^{-2}$ ) لأكسيد الكوبالت.

*كلماتفتاحية: مركز حراري, الطبقات الرقيقة, النيكل, الكوبالت.*

## Résumé.

Nous avons fabriqué des films minces de  $(\text{NiO})_{x-1}(\text{ZnO})_x$ , et  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{x-1}(\text{ZnO})_x$ , sur des substrats de verre à différentes fractions volumiques en  $\text{ZnO}$ ,  $x=(0\%, 5\% \text{ et } 10\%)$ , et des films minces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à différentes températures d'élaboration (300°C, 350°C et 400 ° C), en utilisant la technique de dépôt spray pyrolyse à l'aide d'un concentrateur. Les observations de diffraction des rayons X ont révélé que les plans dominants, sont le plan (200) pour  $\text{NiO}$ , et le plan (310) pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les tailles des grains variées, entre (18,15nm et 20.20nm) pour  $\text{NiO}$ , et entre (34,64nm et 49.19nm) pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les valeurs de gaps optiques variées, entre (3,197ev et 3,319ev) pour  $\text{NiO}$ , et entre (2,116 ev et 2.460ev) pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les valeurs de conductivités électriques variées, entre (23.37x10<sup>-2</sup>  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  et 36  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ) pour l'oxyde de nickel, et entre (3.17x10<sup>-2</sup>  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  et 12.21  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ) pour l'oxyde de cobalt. Finalement, les films élaborés ont été présentés des valeurs de résistivités électriques variées, entre (23.37x10<sup>-2</sup>  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  et 36  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ) pour l'oxyde de nickel, et entre (3.17x10<sup>-2</sup>  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  et 12.21  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ) pour l'oxyde de cobalt.

*Mots Clés : Concentrateur thermique ; Couches minces, nickel, cobalt.*

## Abstract.

We fabricated thin films of  $(\text{NiO})_{x-1}(\text{ZnO})_x$ , and  $(\text{Co}_3\text{O}_4)_{x-1}(\text{ZnO})_x$ , on glass substrates at different  $\text{ZnO}$  volume fractions,  $x=(0\%, 5\% \text{ and } 10\%)$ , and thin films of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  at different production temperatures (300°C, 350°C and 400°C), using the pyrolysis spray deposition technique using a concentrator. X-ray diffraction observations revealed that the dominant planes are the (200) plane for  $\text{NiO}$ , and the (310) plane for  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . The grain sizes varied, between (18.15nm and 20.20nm) for  $\text{NiO}$ , and between (34.64nm and 49.19nm) for  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . The values of optical gaps varied, between (3.197ev and 3.319ev) for  $\text{NiO}$ , and between (2.116 ev and 2.460ev) for  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . The electrical conductivity values varied, between (23.37x10<sup>-2</sup>  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  and 36  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ) for nickel oxide, and between (3.17x10<sup>-2</sup>  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  and 12.21  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ) for cobalt oxide. Finally, the films produced were presented with varied electrical resistivity values, between (23.37x10<sup>-2</sup>  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  and 36  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ) for nickel oxide, and between (3.17x10<sup>-2</sup>  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  and 12.21  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ) for cobalt oxide.

*Key Words: Concentrator solar; Thin films, Nickel, Cobalt.*