



Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Génie Mécanique
Ref :.....

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الهندسة الميكانيكية
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences en : Génie Mécanique

Option : *Construction Mécanique*

**Conception et développement d'un four solaire pour
l'élaboration des oxydes métalliques –
caractérisation des oxydes**

Présentée par :
Mr. Yacine AOUN

Soutenue publiquement le 06/04/2016
Devant le jury composé de :

Dr. Noureddine MOUMMI	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. Boubaker BENHAOUA	Professeur	Rapporteur	Université d'El-Oued
Dr. Abdelhamid CHARI	Professeur	Examineur	Université de Constantine
Dr. Abdelhafid MOUMMI	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Dr. Mohamed Saleh AIDA	Professeur	Examineur	Université de Constantine

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 **Boubaker BENHAOUA**, professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Hamma Lakhder d'El-Oued, qui a assuré la direction de mon travail à travers ses orientations et son aide dans la réalisation de ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Noureddine MOUMMI**, Professeur à l'Université de Biskra, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse. Aussi, je remercie sincèrement Monsieur **Abdelhamid CHARI**, Professeur à l'Université de Constantine, Monsieur **Abdelhafid MOUMMI**, Professeur à l'Université de Biskra, Monsieur **Mohammed Saleh AIDA**, Professeur à l'Université de Constantine, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail..

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

Dédicace

Au nom de l'amour que j'éprouve à chacune des personnes qui m'entourent et qui m'ont toujours solidement soutenu le long de ce long parcours.

A mes chers parents qui m'ont toujours éclairé le chemin de la vie en me tendant la main tout au long de mes années d'études « que dieu me Les gardes ».

A mon épouse, pour sa compréhension

A toute ma famille.

A tous mes amis.

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

RESUME

Conception et développement d'un four solaire pour l'élaboration des oxydes métalliques – caractérisation des oxydes

Résumé

L'étude qui a fait l'objectif de ce travail était de réaliser un système de four solaire pour développer un prototype de spray pyrolyse. Le dimensionnement de ce système nous permis d'avoir une température de la plaque chauffante dans la gamme de 300-500°C. Cette température dépend de plusieurs facteurs dont les plus importants sont la variation de l'éclairement solaire, la géométrie du réflecteur, les propriétés optiques de sa surface réfléchissante, la nature et les dimensions de l'absorbeur et les conditions climatiques.

Pour valider l'efficacité et la fiabilité de notre dispositif de spray une étude a été fait en faisant appelle à la caractérisation par DRX, UV-visible et la méthode de quatre pointes sur des couches minces d'oxyde de ZnO et SnO₂ déposées sur de substrats en verre de référence 217102 chauffé à 300 et 350°C par ce four solaire.

Pour les couches ZnO, L'analyse par DRX a montré que ces films sont nanostructures avec une structure hexagonale wurtzite avec orientation préférentielle suivant (002) qui a été observée sur tous les couches élaborées par la décomposition du précurseur (composé de l'acétate de zinc dihydraté dans une solution d'éthanol). La valeur maximale de la taille des grains (21,91 nm) est atteinte dans le cas de couches minces obtenus par pulvérisation de 30 ml de la solution. Avec différentes temps de dépôt un abaissement de l'épaisseur de la couche des films a été remarqué. L'abaissement de la couche de films de ZnO est probablement dû à une amélioration de la cristallinité des films. L'analyse UV-vis a montré que la transmission moyenne de tous les films est d'environ 90-95%. L'énergie de bande interdite (E_g) varie de 3,265 à 3,286eV et qui a été affectée par les temps de dépôt correspondant aux solutions comprises entre 10 et 35 ml. La résistivité électrique des couches, déduite par la méthode de quatre points, a diminué de 0,394 à 0,266 ($\Omega.cm$). Les meilleurs résultats sont obtenus pour les films pulvérisés avec une solution comprise entre 25 et 30 ml. L'augmentation du gap après le recuit a été expliquée par la diffusion de l'oxygène.

Pour les couches SnO₂, L'analyse par DRX a montré que ces films sont amorphes et possèdent un début d'orientation cristalline sur la couche élaborées par la pulvérisation d'une solution 0.2 molaire. L'analyse UV-vis a montré que la transmission moyenne de tous les films est d'environ 55%. L'énergie de bande interdite (E_g) est de l'ordre de 4.05eV pour une solution de concentration 0.2 molaire. La résistance électrique des couches, déduite par la méthode de quatre points, a diminué jusqu'à 1.4M Ω . L'aspect amorphes des couches de SnO₂ a été explique par la baisse de température des substrats due aux conditions climatiques.

Des futures études seront prises en considération pour améliorer la qualité des couches de SnO₂ notamment la température, la concentration du précurseur et le dopage.

Mots Clés : *four solaire ; Spray pyrolyses ; Oxydes métalliques ; Couches minces.*

تصميم وتطوير فرن شمسي لإعداد الأكاسيد المعدنية – توصيف الأكاسيد

ملخص:

هدف هذا العمل هو تصميم فرن شمسي لتطوير نظام رش حراري. أبعاد العاكس المختارة مكنتنا من الحصول على درجة حرارة لوحة التسخين في مجال 300-500 درجة مئوية. هذه الحرارة تعتمد على عدة عوامل، أهمها التغيرات في كثافة الإشعاع الشمسي، هندسة العاكس، وطبيعة وأبعاد المستقبل والخصائص البصرية للسطح العاكس و الشروط الجوية.

للتأكد من فعالية و نجاعة النظام المصمم أجرينا دراسة معاينة باستعمال ثلاثة معاينات وهي الأشعة السينية ومطيافية الأشعة المرئية والبنفسجية وكذا طريقة المصابير الأربعة الكهربائية للشرائح الموضوعة لأكسيد الزنك و أكسيد القصدير على حوامل من الزجاج مرجعه (ref 217102) المسخن عند الدرجة الحرارية 300-350°د بفضل هذا الفرن الشمسي.

تحصلنا من المعايرة بالأشعة السينية للشرائح الرقيقة على النتائج التالية:

بالنسبة لشرائح أكسيد الزنك

- المنتج البلوري المفضل للشرائح هو (002) لكل العينات المتوضعة
- ابعاد حبيبات المدة المتوضعة قدر بـ (21.9 نانو متر) وكان من اجل رش محلول فقدر بـ 30مل وان هذا البعد يتغير بتغير زمن الرش.

تحصلنا من المعايرة بالمطيافية المرئية والبنفسجية للشرائح الرقيقة على النتائج التالية:

- النفاذ للشرائح من رتبة عالية قدرت بالجال (90-95%).
- مقدار العصابة الضوئية المانعة Eg هو من رتبة 3,265 الى 3,286 إلكترون فولط.

تحصلنا من المعايرة بطريقة المصابير الأربعة الكهربائية على مايلي:

- المقاومة الكهربائية للشرائح كانت من رتبة $(\Omega.cm)^{-1}$ 0,266 - 0,394. وذلك من اجل رش محلول يتراوح بين 25 الى 30 مل.

أما المعالجة الحرارية فتمخض عنها نقصان العصابة المانعة وذلك بانتشار الأكسجين الى الشرائح. بالنسبة لشرائح أكسيد القصدير

أعطى التحليل بالأشعة السينية أن التبلور لم يكن كافي و ذلك راجع لهبوط الدرجة الحرارية بفعل الشروط المناخية لذلك اليوم.

أما الدراسة الضوئية فأعطت نفاذ أكبر من 55% للشرائح من اجل ملارية أكبر من 0.1 وعصابة طاقة مانعة تقدر بـ 4.5 إلكترون فولط وهي قيمة تتواجد في مجال ما نشر من البحوث.

أما المقاومة الكهربائية قدرت بـ 1.4 ميغا أوم وهي عالية نسبيا وذلك راجع لعدم التبلور للشرائح. سيتم في الدراسات المستقبلية النظر لتحسين نوعية طبقات SnO₂ بما في ذلك درجة الحرارة، تركيز المحلول والتطعيم.

الكلمات الدلالية : فرن شمسي, رش الانحلال الحراري, أكاسيد معدنية, الطبقات الرقيقة .

Design and development of the solar oven for the preparation of metal oxides - oxides characterization

Abstract

The aim of this work was the realization of solar furnace coupled with spray pyrolysis system for chemical vapor deposition (CVD). The dimensions of this allow having temperature of the heating plate in the range of 300-500 ° C. It was revealed that the furnace temperature depends on several parameters such as the geometry of the reflector and its optical properties, the nature and dimensions of the absorber plate and weather conditions.

Characteristic study was carried out to test the efficiency and reliability of this system using DRX, UV-visible and four probes method upon elaborated ZnO or SnO₂ thin films deposited on glass slides ref 217102 heated at 300 to 350 °C by this furnace.

For elaborated ZnO, DRX analysis shows that the thin films are nanostructures with hexagonal structure and preferential orientation along (002) for all the elaborated films. Grain size was estimated to (21.91 nm) for 30ml sprayed solution. Under different times deposition it was remarked that the thickness decreases on quantities sprayed solution; this decreases in thickness is related to the amelioration of crystallite of the films. From UV-visible analysis it was carried out that the transmittance is in 90-95% average. Optical band gap E_g varied from 3,265 to 3,286eV depending on the time deposition also. The electrical resistivity, deduced by using the four probe method, was around the average of 0,394-0,266 (Ω .cm) for spraying 25 to 30 ml of precursor solution. Decreasing in the optical band gap was remarked after annealing treatments which was related to the oxygen diffusion.

For SnO₂ DRX analysis shows that thin films are amorphous with feeble starting orientations for all the elaborated films. Under different times deposition it was remarked that from UV-visible analysis that transmittance is in 55% average. Optical band gap E_g was found around 4.05eV depending on molarities of solutions. The electrical resistance, deduced by using the four probe method, was around the average of 1.4M Ω for spraying concentrated solution at 0.1M. Amorphous SnO₂ thin films with feeble starting orientations for all the elaborated films were explained by decrease in substrate temperature values due to weather condition.

Studies will be taken in account to ameliorate the SnO₂ thin films qualities namely temperature, precursor concentration and doping.

Key Words: *Solar oven; Spray method; Metal Oxides; Thin films.*

Liste des figures

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôts

Figure I.1. Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couche mince.....	06
Figure I.2. Applications des couches minces des dépôts sous vide	09
Figure I.3. Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide	11
Figure I.4. Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation	12
Figure I.5. Enceinte de pulvérisation diode	12
Figure I.6. Trajectoires électroniques	14
Figure I.7. Magnétron plan circulaire conventionnel	15
Figure I.8. Bâti de dépôt par évaporation thermique	16
Figure I.9. Dispositif expérimentale d'ablation laser	17
Figure I.10. Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique.....	19
Figure I.11. Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin	20
Figure I.12. Différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol - gel.....	21
Figure I.13. Modèle 1D en régime permanent de la plaque chauffante.....	24
Figure I.14. Représentation du rapport entre les énergies radiatives émises par la lampe et ses pertes thermiques. Les diverses pertes sont principalement dues aux pertes électriques aux bornes de la lampe.....	25
Figure I.15. Détail d'une lampe infrarouge.....	25
Figure I.16. Spectre d'absorption du substrat borosilicaté (trait plein) et spectre d'intensité relative émis par une lampe infrarouge (trait pointillé).....	26

Chapitre II : Réalisation d'un four solaire

Figure. II.1. Le four boîte	30
Figure. II.2. Le four à panneaux.....	31
Figure. II.3. Le four parabolique.....	31
Figure. II.4. La géométrie parabolique.....	32
Figure II.5. Section d'une parabole possédant un foyer commun F et le même diamètre d'ouverture.....	34
Figure. II.6. Paraboloïde de révolution.....	36
Figure .II.7. Élément différentiel de surface parabolique.....	37
Figure. II.8. L'image ellipse.....	39

Figure. II.9.a. Vue générale du réflecteur réalisé.....	41
Figure. II.9.b. Dessin définition d'un réflecteur réaliser.....	42
Figure. II.10. Dimensions du réflecteur.....	43
Figure. II.11.a. Photo du foyer de l'absorbeur.....	44
Figure. II.11.b. Dessin du foyer de l'absorbeur.....	44
Figure. II.11.c. Dessin définition de l'absorbeur.....	45
Figure. II.12.a. Photo du support métallique.....	46
Figure II.12.b. Dessin du Support métallique.....	46
Figure II.12.c. Dessin définition du support métallique.....	47
Figure II.13. Photo du système poursuite contenant une vérin (a) et un axe rotatif (b).....	48
Figure II.14. Montage complet du four solaire.....	49
Figure II.15. Thermocouple (<i>C100FK02 – M * AN</i>).....	50
Figure II.16. Anémomètre à hélice(KIMO).....	50
Figure II.17. Position du thermocouple.....	51
Figure II.18. Evolution du vent et la températures de la surface de four en fonction du temps durant la journée du 01/10/2015.....	53

Chapitre III : Couches minces de (ZnO/ SnO₂) et techniques de caractérisation et élaboration

Figure III.1. Structure cristalline de l'oxyde de zinc.....	58
Figure III.2. Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de O6+ (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)	69
Figure III.3. Schéma d'une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p.....	63
Figure III.4. Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO.....	64
Figure III.5. Maille élémentaire du SnO ₂ (structure rutile)	65
Figure III.6. Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain.....	66
Figure III.7. Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dope fluor.....	66
Figure III.8. Transmission optique en fonction de la résistivité de couches de SnO ₂	67
Figure III.9. Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	69
Figure III.10. Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	71
Figure III.11.a. Montage expérimental de la technique des quatre pointes.....	72

Figure III.11.b. Schéma d'un dispositif quatre pointes.....	73
Figure III.12. Spectre de transmission d'une couche mince ZnO non dopé préparé à 400 °C pendant 2 min de déposition.....	74
Figure III.13. Dispositif de déposition de couches minces par la technique de Spray.....	75

Chapitre IV : Résultats et discussions

Figure IV.1. Diffractogrammes de films minces ZnO pour différents quantités pulvérisées.....	84
Figure IV.2. Variation de la taille de cristallite et la valeur du coefficient de dilatation en fonction du volume de dépôt des couches minces de ZnO.....	85
Figure IV.3. Spectres de transmission des couches minces de ZnO en fonction du volume pulvérisé : (a) 10 ml, (b) 15 ml, (c) 20 ml, (d) 25 ml, (e) 30 ml et (f) 35 ml.....	87
Figure IV.4. Variation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination du gap optique par l'extrapolation des couches minces de ZnO en fonction de la quantité pulvérisée.....	89
Figure IV.5. Variation de LnA en fonction de $h\nu$ pour détermination l'énergie de queue d'Urbach en fonction de la quantité pulvérisée.....	89
Figure IV.6. Variation du gap optique et du désordre (queue d'Urbach) en fonction du quantité pulvérisée	90
Figure IV.7. Résistivité électrique des films de ZnO en fonction de la quantité pulvérisée	91
Figure VI.8. Diffractogrammes des couches minces de ZnO en fonction de la température du substrat.....	92
Figure IV.9. <i>Diffractogrammes</i> des couches minces de ZnO avant et après un traitement recuit à 500 °C.....	93
Figure IV.10. Spectres de Transmission des films minces de ZnO en fonction de la température du substrat.....	94
Figure IV.11. Spectres de Transmission des films minces de ZnO avant et après la température de recuit à une température 500 °C	95
Figure IV.12. Variation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination du gap d'énergie par l'extrapolation des couches minces de ZnO (a) avec la température du substrat et (b) avant et après la température de recuit.....	96
Figure IV.13 Variation de LnA en fonction de $h\nu$ pour la détermination l'énergie de queue d'Urbach des couches minces de ZnO(a) avec la température du substrat et (b) avant et après la température de recuit.....	97
Figure IV.14. RDX des échantillons d'oxyde d'étain non dopé élaborés par spray à une température de substrat de 400°C	

pour différents concentrations.....	99
Figure IV.15 : Spectres des transmittances des échantillons SnO ₂ à une température de substrat de 400°C pour différents concentrations du précurseur.....	100
Figure IV. 16: Détermination du gap optique de couches mince d'oxyde d'étain pour 0.2M déposée sur substrat de verre à 400 °C.....	101
Figure IV. 17 : Variation de lnA en fonction de hv pour la détermination l'énergie de queue d'Urbach des couches minces de SnO ₂ pour différentes concentrations	102
Figure IV. 18: Variation du gap optique et du désordre (queue d'Urbach) en fonction de la molarité de la solution.....	103
Figure IV.19. Variation de la résistance de films minces de SnO ₂ en fonction de la molarité de la solution.....	103

Liste des tableaux

Chapitre II : Réalisation d'un four solaire.

Tableau. II.1. Caractéristiques géométriques du réflecteur.....	42
Tableau. II.2. Caractéristiques géométriques du récepteur.....	43
Tableau. II.3. Mesures des vitesses de vent et la température de la surface du four durant la journée du 01/10/20.....	52

Chapitre III : Couches minces de (ZnO/ SnO2) et Techniques de caractérisation et élaboration

Tableau. III.1. Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.....	58
Tableau. III.2. Quelques propriétés optiques de ZnO.....	61

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau. IV.1. Récapitulation des valeurs mesurées de l'angle de Bragg de (2θ), distance inter réticulaire (d_{hkl}), la largeur à mi-hauteur (LMH), la taille des cristallites (G), et les paramètres de maille (a et c) pour des films minces de ZnO en fonction de la quantité pulvérisée..... ;.....	86
Tableau. IV.2. Variation de la transmission moyenne des films ZnO en fonction du temps de dépôt.....	87
Tableau. IV.3. Variation de l'énergie de gap optique (E_g), l'énergie d'Urbach (E_u), et la résistivité électrique (ρ) pour films minces de ZnO en fonction de la quantité pulvérisée.....	90
Tableau. IV.4. Variation des paramètres de la structure des films minces de ZnO en fonction de la température substrat.....	93
Tableau IV.5. Variation des paramètres de la structure des films minces de ZnO avant et après le traitement de recuit.....	94
Tableau IV.6. Variation des paramètres de l'optoélectronique des films minces ZnO déposés à 300 et 350 °C.....	98
Tableau IV.7. Variation des paramètres de l'optoélectronique des films minces ZnO déposés avant et après la température de recuit.....	98

Nomenclature

NOTATION	UNITES
H : Rayonnement moyen, mensuel mesuré sur une surface horizontale	[W/m ²]
f : Distance focale [m]	
p : Rayon parabolique	[m]
Ψ : Angle de mesure a partir de la ligne (VF) et le rayon parabolique (P)	[degré]
Ψ_p : Angle d'ouverture de la parabole	[degré]
h : Taille de la parabole	[m]
A_x : Surface de la parabole	[m ²]
S : Longueur de la parabole	[m]
A_s : Surface du paraboloïde	[m ²]
θ_s : Diamètre apparent du disque solaire	[rad]
θ : Angle d'incidence	[rad]
d : Diamètre d'ouverture de la parabole	[m]
d_2 : Diamètre d'ouverture du récepteur	[m]
L : Distance axiale arrière du point focal	[m]
α : Coefficient d'absorption du récepteur	
ε : Coefficient émissivité du récepteur	
A : Constante	
rf : Diamètre de l'image circulaire	[m]
λ : Longueur d'ondes des photons X	[nm]
G : Taille des grains	[nm]
ρ : Résistivité électrique	[Ω.cm]
I : Intensité du courant	[A]
ε_{zz} : Coefficient de dilatation	[%]
c_0 : Paramètre de maille	[Å]
c : Paramètre de maille d'échantillons contraints (échantillon élaboré)	[Å]
(2θ) : Angle de Bragg	[degré]
(G) : Taille des cristallites	[nm]
A : Absorbance de films	[Ω.cm]

Nomenclature

T : Transmission de films	[%]
E_g : Gap optique	[eV]
h_v : Energie d'un photon	[eV]
E_u : Energie d'Urbach	[meV]

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La technologie de fabrication des couches minces a permis de trouver des applications dans un grand nombre de secteur de l'industrie, plus particulièrement dans le monde des composants électroniques, des capteurs, de l'optique ou de la protection des surfaces [1].

En électronique, [2] les couches minces vont par exemple servir aux interconnexions entre divers éléments éloignés d'une puce. Les couches minces d'aluminium, d'or ou de cuivre, sont des bons conducteurs et dont le coût est relativement faible. On note aussi que les couches minces sont utilisées dans les têtes de lectures des disques durs. En optique, les couches minces sont réalisées pour faire des films anti-reflet, pour les lunettes ou les pare-brise de voiture, ou bien encore pour faire des films réflecteurs. [3] De même, on peut trouver les couches minces dans le but de protéger les surfaces contre la corrosion et ceci pour créer des surfaces anti-corrosions ou des surfaces qui permettront de durcir les matériaux sur lesquelles elles seront déposées, ou encore des surfaces décoratives [4].

Les méthodes de préparation des couches minces sont extrêmement nombreuses. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD: Chemical Vapor Deposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [5].

La méthode de spray pyrolyse repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement solubles dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude où il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction [6]. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface. L'avantage de cette technique est sa simplicité, [7]. Elle ne nécessite pas de groupe de pompage comme la quasi totalité des méthodes des dépôts de couches minces. Nous revenons en détail sur cette méthode dans le chapitre III vu que nous l'avons utilisé dans notre travail.

Dans ce travail, nous avons réalisé un système de four solaire pour le développement d'un procédé de spray.

Après une introduction générale, la thèse est structurée comme suit :

Le premier chapitre, comporte en premier lieu quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces et puis nous présentons le principe de la croissance des dépôts et les différentes méthodes de chauffage de substrat.

Le deuxième chapitre, est consacré à la théorie du concentrateur parabolique et à l'estimation de la température au niveau du récepteur. Nous présentons les différentes étapes de réalisation du four solaire.

Dans le troisième chapitre, est exposée la méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces d'oxydes de zinc et d'étain (ZnO et SnO₂), en l'occurrence la technique de spray ainsi que les différentes techniques expérimentales pour caractériser nos couches.

Les couches minces de ZnO et SnO₂ ont été déposées par la technique de spray à partir d'une solution d'acétate de Zinc. Les films ont été déposés sur des substrats de verre chauffés à l'aide du four solaire.

Le chapitre quatre, regroupe les résultats de caractérisation que nous avons obtenus dans nos couches et des discussions portant sur les résultats obtenus lors de cette étude.

Enfin, une conclusion générale retraçant l'essentiel du travail de recherche effectuée ainsi que les perspectives.

CHAPITRE I
COUCHES MINCES ET TECHNIQUES
DE DEPOT

Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt

I.1.Introduction:

Les couches minces sont utilisées dans plusieurs domaines tels que : l'optique, la mécanique, l'électronique...etc.

Dans ce chapitre nous présentons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces et les modes de chauffage du substrat.

I.2.Couches minces:

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants [8]. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [9].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction.

Les méthodes de préparation de couches minces sont extrêmement nombreuses [10]. Nous ne citerons ici que les plus couramment employées dans le domaine de l'électronique

ce qui tendrait à exclure quasiment toutes les applications et méthodes spécifiques de la chimie, la pharmacie, la biologie.

Les principales méthodologies de fabrication utilisées par les fabricants de composants électroniques actifs ou passifs font appel à des procédures physiques de dépôt du matériau sur un substrat initialement dépourvu de dépôt. La couche mince va donc croître en épaisseur à partir de zéro [11,12]. Il est à noter que bien que l'on dispose de procédés de décapage permettant d'araser angström par angström un matériau, on n'utilise pratiquement jamais ce moyen pour obtenir une couche mince d'épaisseur donnée.

En pratique on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [13].

I.3. Procédure de dépôt des couches minces

La majorité des procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure (I-1).

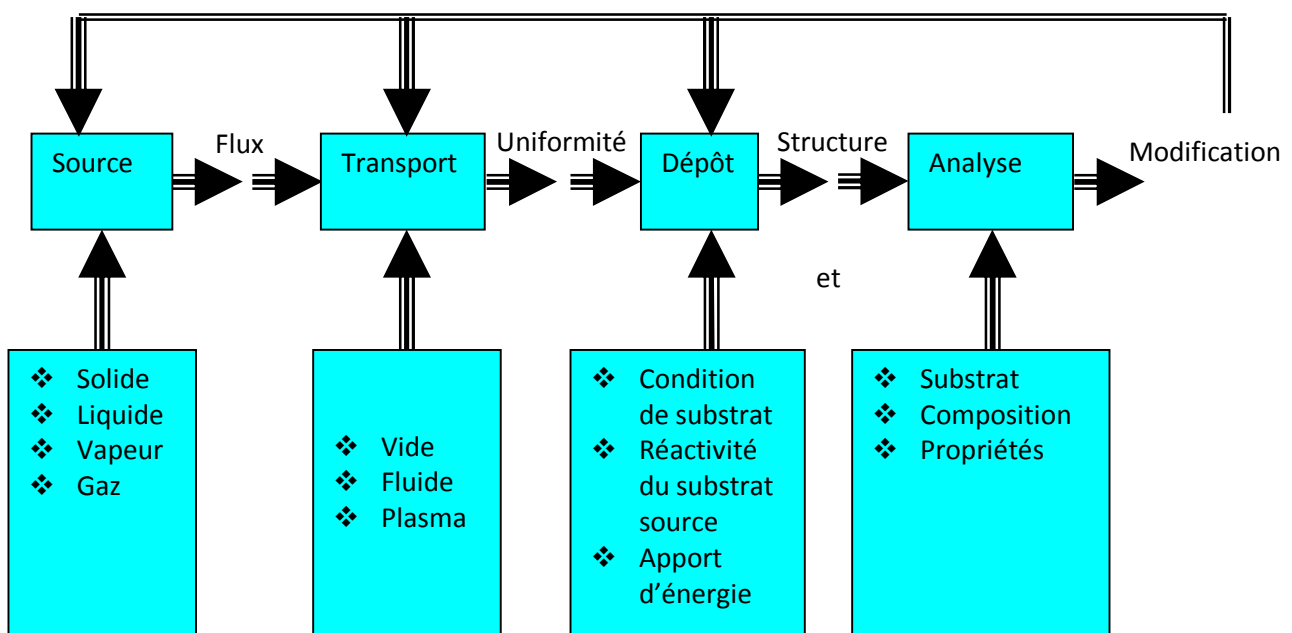


Figure I.1: Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [14].

I.3.1. La source

La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD "physical vapor deposition". La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autres cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.

Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur; c'est à dire CVD "Chemical vapor deposition" [15].

I.3.2. Le transport

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz ". Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents. Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique "chemical beam epitaxy", quant elle, opère dans un vide [16].

Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide ou celle d'un vide poussé.

I.3.3. Le dépôt

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence comme il est décrit dans le paragraphe précédent (c.f paragraphe I.2). Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface "Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface "Température de substrat, Photons, ions positifs".

I.3.4. Structure et composition (analyse) de la couche mince

La dernière étape dans le processus de fabrication est 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. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné.

I.4.Méthode d'analyse d'une couche mince

Un des problèmes est d'estimer l'épaisseur de la couche mince. Si elle laisse passer la lumière, on peut utiliser des méthodes interférométriques (franges d'interférence entre les rayons réfléchis sur la surface de la couche et ceux réfléchis à l'interface couche mince-substrat).

Lorsque cela se prête, on peut utiliser les rayons X :

- par diffractométrie de rayons X :
- méthode dite de « réflectométrie », similaire aux interférences des ondes lumineuses ; on voit des oscillations du signal lorsque l'on déplace le détecteur ;
- méthode par incidence rasante : on fait balayer le détecteur autour d'un pic

caractéristique du substrat (si celui-ci est cristallisé), pour une incidence des rayons X donnée ; on augmente l'incidence, et lorsque l'on voit apparaître le pic, la loi de Beer-Lambert permet d'estimer l'épaisseur de la couche ;

- par spectrométrie de fluorescence X : soit on mesure l'absorption d'une raie émise par le substrat, soit on mesure l'intensité d'une raie émise par la couche mince ; cette méthode peut aussi permettre de déterminer la composition chimique de la couche

Pour avoir des informations sur la texture de la couche mince en surface, on peut utiliser la microscopie électronique à balayage. Cette technique permet d'avoir des images de la surface et de profil. On obtient ainsi l'épaisseur mais aussi des renseignements sur la microstructure. Toutes les autres propriétés physiques de la couche peuvent être utilisées : résistance, masse (on mesure la différence de masse entre le substrat nu et la pièce après dépôt)...

I.5. Applications des couches minces

La technologie de fabrication des couches minces a permis de trouver des applications dans un grand nombre de secteur de l'industrie figure (I-2), plus particulièrement dans le monde des composants électroniques, des capteurs, de l'optique ou de la protection des surfaces.

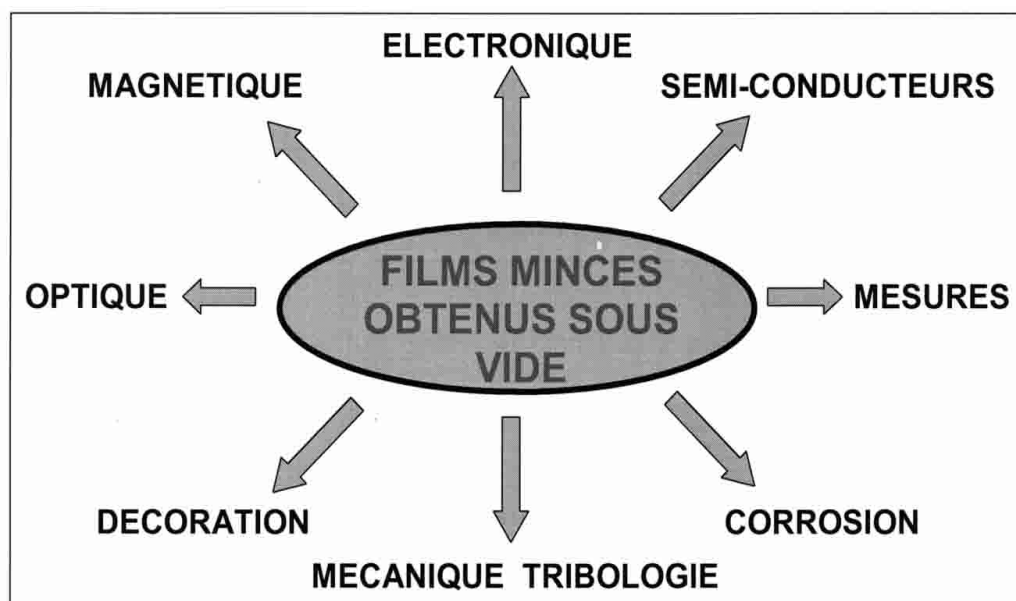


Figure I.2: Applications des couches minces des dépôts sous vide [1].

En électronique, les couches minces vont par exemple servir aux interconnexions entre divers éléments éloignés d'une puce. On va pour cela utiliser des couches minces d'aluminium, d'or ou de cuivre, qui sont des bons conducteurs et dont le coût est relativement faible. On peut aussi utiliser les couches minces dans les têtes de lectures des disques durs. On utilise alors des couches minces magnétiques. En optique; les couches minces vont être utilisées pour faire des films anti-reflet, pour les lunettes ou les pare-brise de voiture, ou bien encore pour faire des films réflecteurs. De même, on peut utiliser les couches minces dans le but de créer des surfaces anticorrosion, des surfaces qui permettront de durcir les matériaux sur lesquelles elles seront déposées, ou encore des surfaces décoratives.

I.6.Elaboration d'une couches minces

La première méthode pour fabriquer des couches minces était par voie humide : une réaction chimique entre une solution et le substrat. Un exemple célèbre est le miroir d'argent : réduction d'ions Zn^{2+} (par exemple solution d'oxyde de zinc ZnO) par des sucres.

Actuellement les principales techniques utilisées sont :

- la déposition sous vide ;
- la réaction en phase gazeuse;
- la projection plasma;
- l'ablation laser;
- la déposition par voie Sol-gel.

I.7. Méthodes générales de dépôt de couches minces

L'appellation couche mince est réservée à des films d'épaisseur micronique ou submicronique. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD: Chemical Vapor Deposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [17,18]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure (I-3).

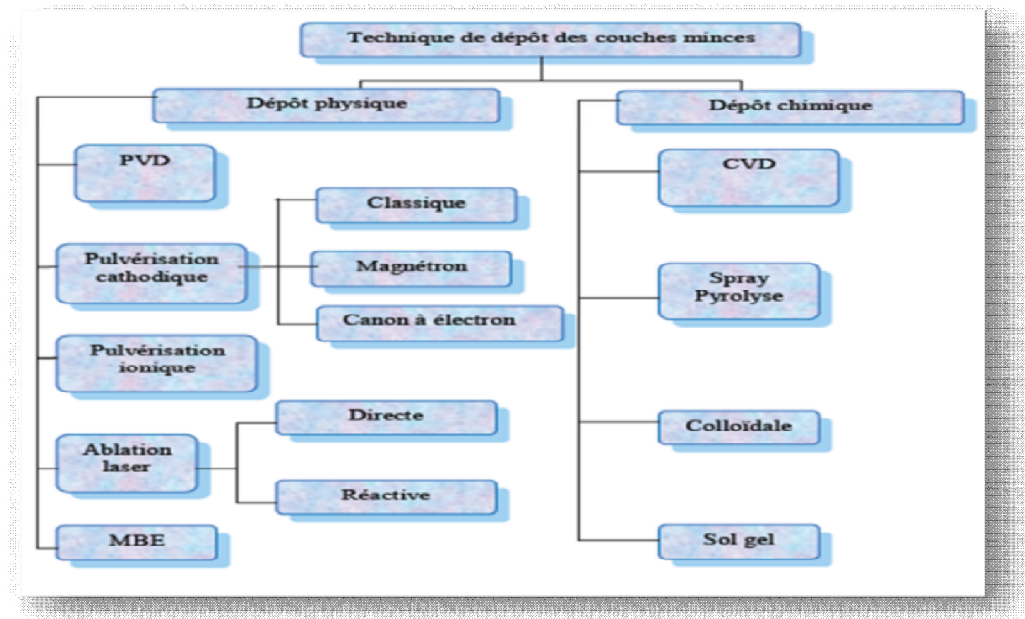


Figure I.3: Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide [19].

I.7.1. Dépôt en phase vapeur physique (PVD)

I.7.1.1. Pulvérisation cathodique

Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé figure (1-4).

L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes [20].

Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- Les pressions résiduelles de travail de l'enceinte;
- La composition des gaz résiduels;
- La puissance appliquée sur la cible;
- La tension de polarisation du porte-substrat;
- La densité de courant;
- La géométrie de l'ensemble;
- La présence ou non des champs magnétiques.

Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions. La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface au moment de la collision), on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques.

La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions.

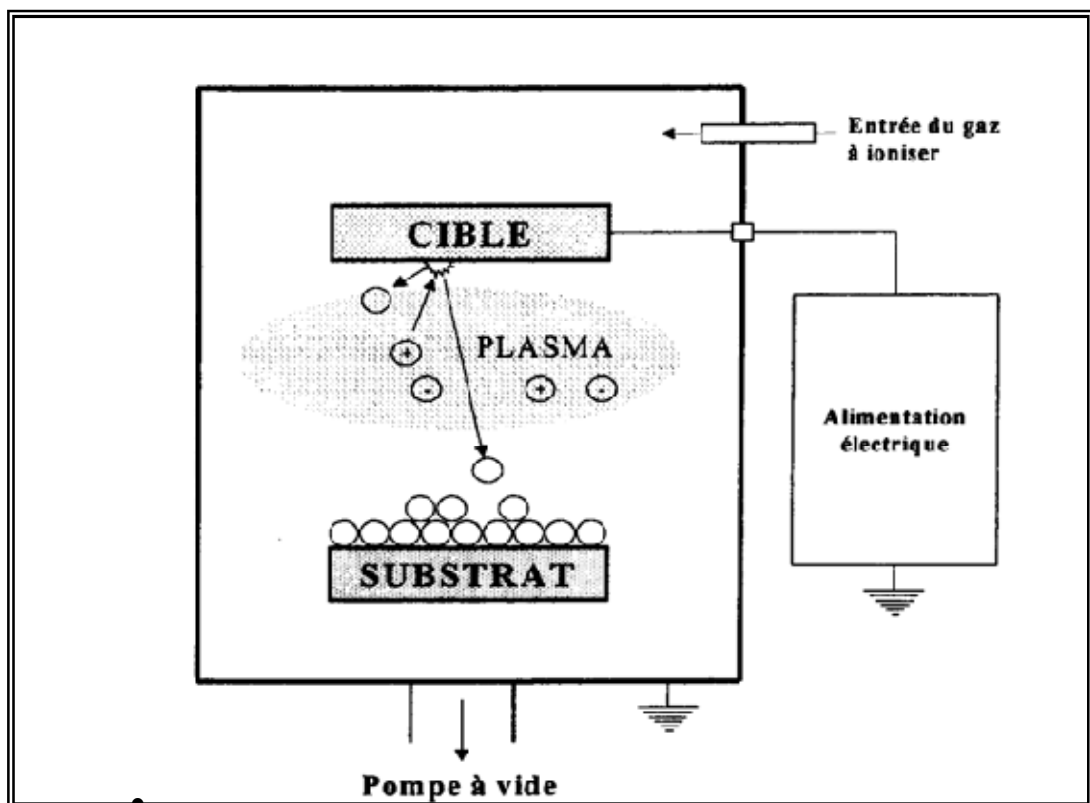


Figure I.4: Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation [21].

I.7.1.1. 1. Les différents procédés de pulvérisation

Les principaux procédés de pulvérisation sont :

- a- Le procédé Diode en Tension Continue ou « DIODE DC ».
- b- La pulvérisation en Radiofréquence ou « DIODE RF ».
- c- La pulvérisation magnétron.
- d- Le procédé triode

a. Le Procédé diode

Le plasma est créé par une décharge électrique dans un gaz (l'argon par exemple) maintenu à une pression pouvant aller de $1,3 \cdot 10^2$ à $0,13$ Pa, au moyen de deux électrodes: une cathode appelée la cible car c'est elle qui attire les ions positifs, une anode, qui peut être le porte-substrats, placée en face de la cible ou tout autre accessoire au potentiel de la masse figure (I-5). La tension appliquée est de l'ordre de 1 à 5 keV.

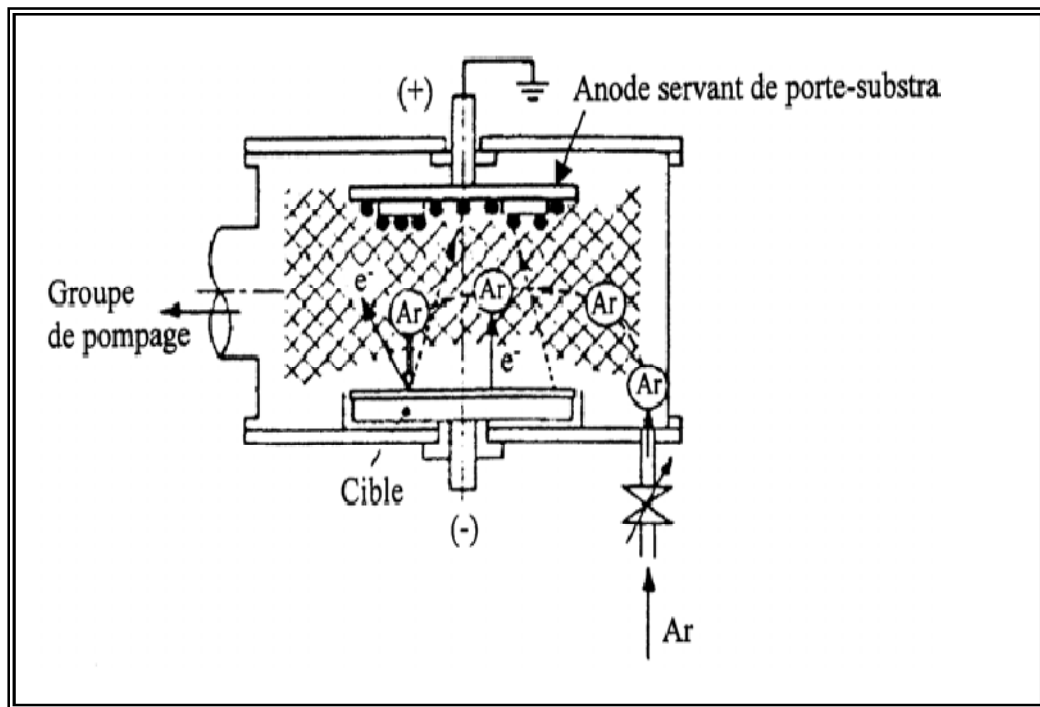


Figure I.5: Enceinte de pulvérisation diode [22].

b. Le procédé diode RF

La tension d'attraction des ions est alternative c'est-à-dire qu'on attire alternativement des ions (qui pulvérisent) ou des électrons qui neutralisent les charges apportées par les ions: on peut donc pulvériser des matériaux conducteurs ou diélectriques.

c. Le Procédé Triode

Alors que dans le procédé diode, le plasma se faisait entre la cible et le porte-substrat, dans le procédé triode, le plasma est créé puis entretenu indépendamment de la cible.

Le système triode comporte deux parties :

- ❖ Un générateur de plasma;
- ❖ Une cible avec le porte-substrat placé devant.

Le générateur de plasma comprend:

- Un filament chaud en tungstène qui émet des électrons;
- Une anode polarisée qui attire et capte les électrons;
- Une bobine extérieure dont le champ magnétique a pour effet de spirale les trajectoires des électrons, retardant ainsi leurs captures par l'anode et augmentant par là même leurs chances de collisions ionisantes avec les atomes du gaz résiduel. Ce système engendre un faisceau de plasma luminescent.

d. Le Procédé Magnétron

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, qui permet de s'affranchir du filament chaud. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible figure (I-6).

L'effet magnétron consiste en une décharge diode RC ou RF entretenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode.

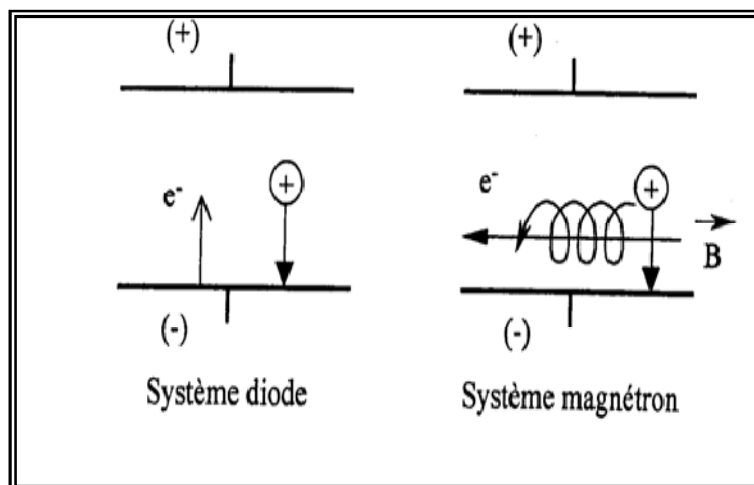


Figure I.6: Trajectoires électroniques [23].

Si on superpose au champ électrique E un champ magnétique B , perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci, les trajectoires d'électrons s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire. Il s'ensuit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte.

Il en résulte une augmentation de la vitesse de dépôt et un abaissement de la pression de maintien du plasma. Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée.

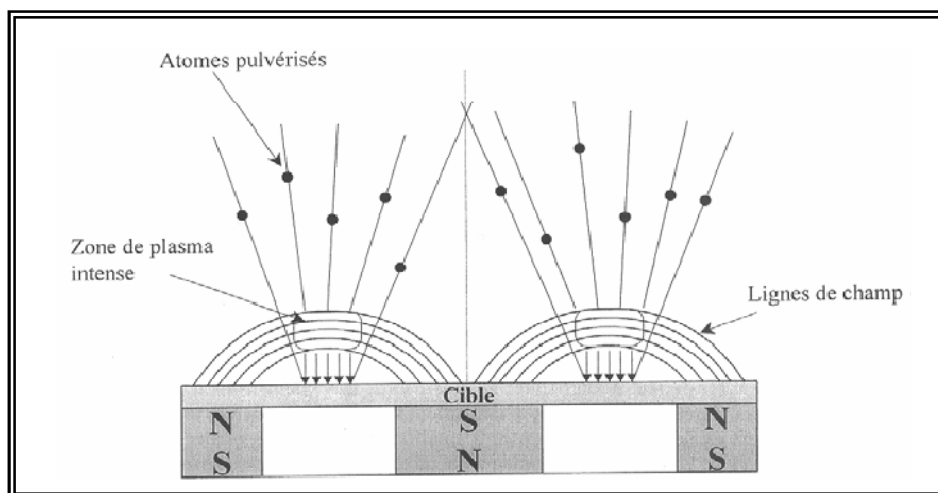


Figure I.7: Magnétron plan circulaire conventionnel [23].

La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une seule cathode ou bien plusieurs cathodes (par exemple une cible de titane et une cible d'aluminium) permet de réaliser des multicouches de composés biphasés (TiN/AlN) et est appelé « dual magnétron ». Actuellement ces techniques de pulvérisation à plusieurs cathodes permettent la synthèse de couches 'superlattices' ou de couches triphasés (Ti,Al)N.

I.7.1.2. L'évaporation thermique

L'évaporation thermique est très simple et consiste à chauffer par effet Joule les matériaux qui vont se déposer sur les substrats [24]. Les masses des matériaux déposés sont placées dans des creusets dont les températures de fusion sont suffisamment supérieures aux températures d'évaporation des matériaux.

La figure (I-8) montre le principe de cette technique, un creuset chauffé par effet joule. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent les substrats. Il y aura séjour des atomes sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. Le porte substrat de ce dispositif est maintenu en tournant afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées. La durée d'évaporation dépend de l'épaisseur voulue de la couche.

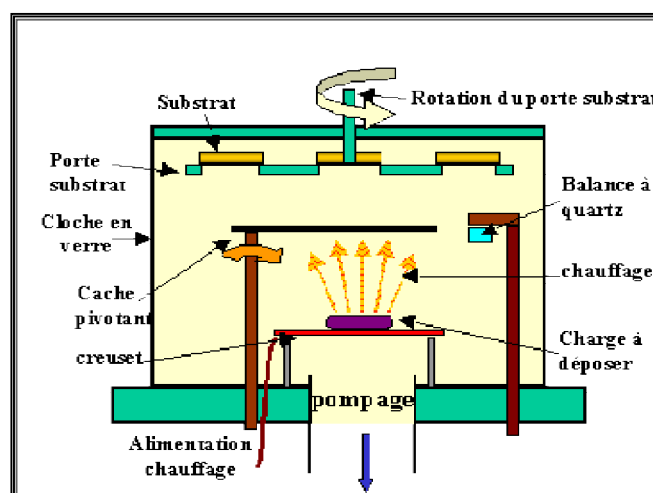


Figure I.8: Bâti de dépôt par évaporation thermique [9].

I.7.1.3. Ablation laser

Il s'agit d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. 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 [25].

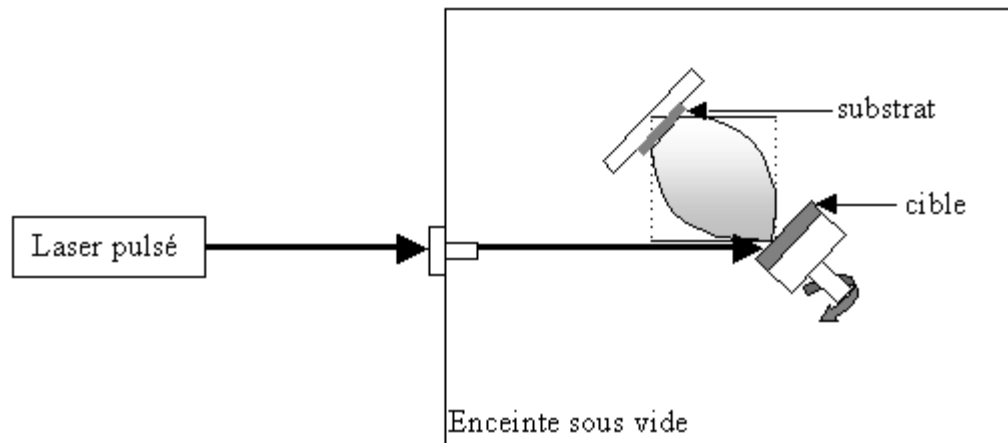


Figure I.9: Dispositif expérimentale d'ablation laser [26].

I.7.1.4. Epitaxie par jets moléculaires (MBE: Moléculaire beam epitaxy)

La technique permet de réaliser des dépôts monocristallins et des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si). Les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (quelques Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de la surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra-High-Vacuum), plus précisément à 10^{-10} torr. Le principe de dépôt est d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet Joule, par rayonnement (cellule Knud Sen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). 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. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important. Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'interdiffusion de A et B. De plus, elle présente l'avantage d'utilisation des techniques d'analyses in situ afin d'obtenir des informations sur la structure, la topographie et la composition de la couche durant la croissance [27].

I.7.2. Dépôt en phase vapeur chimique ("CVD")

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat.

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats [28].

Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport. La réaction chimique est au centre de ces disciplines: elle détermine la nature, le type et les espèces présentes. Il existe deux types de réacteurs: le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression: à peu près 75 mtorr, pour lesquels des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD: Low-Pressure Chemical Vapor Deposition). Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure (I-10), dans le cas de la paroi chaude [29].

A titre d'exemple, le dépôt d'un film de tungstène très réfractaire peut se faire à l'aide d'une méthode décrite par l'équation suivante :



Cette formule implique que si l'on mélange deux gaz WF et H₂, une couche de tungstène peut être obtenue avec la méthode CVD.

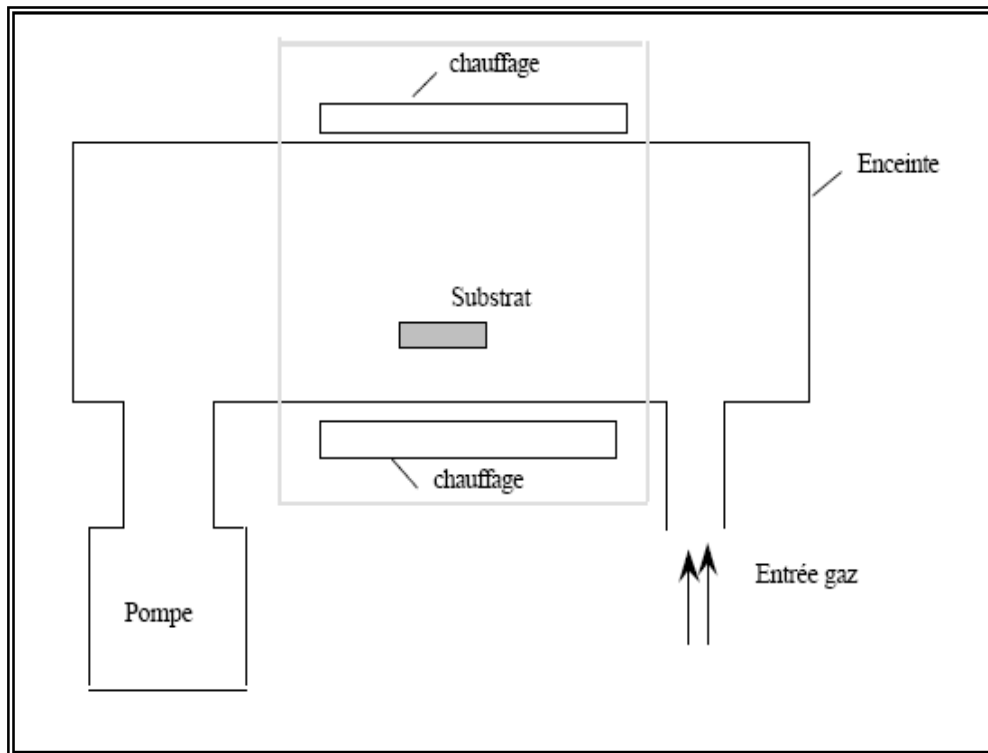


Figure I.10: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique.

I.7.2.1. Méthode de sol gel

Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [30].

Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la (figure I.11).

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules.

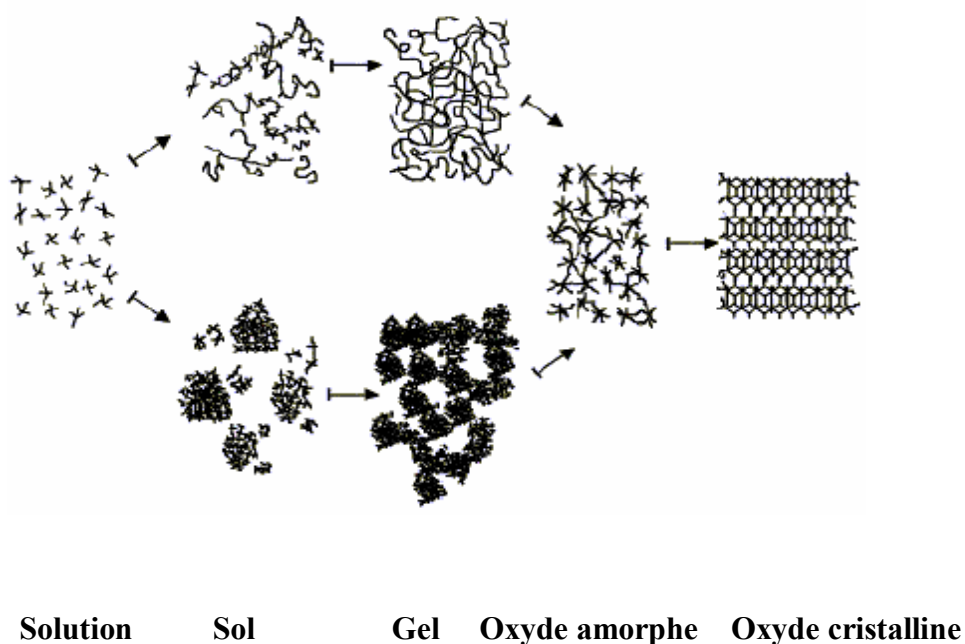


Figure I.11: Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin [31].

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en oeuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés (figure I.12).

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique. L'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores, ...

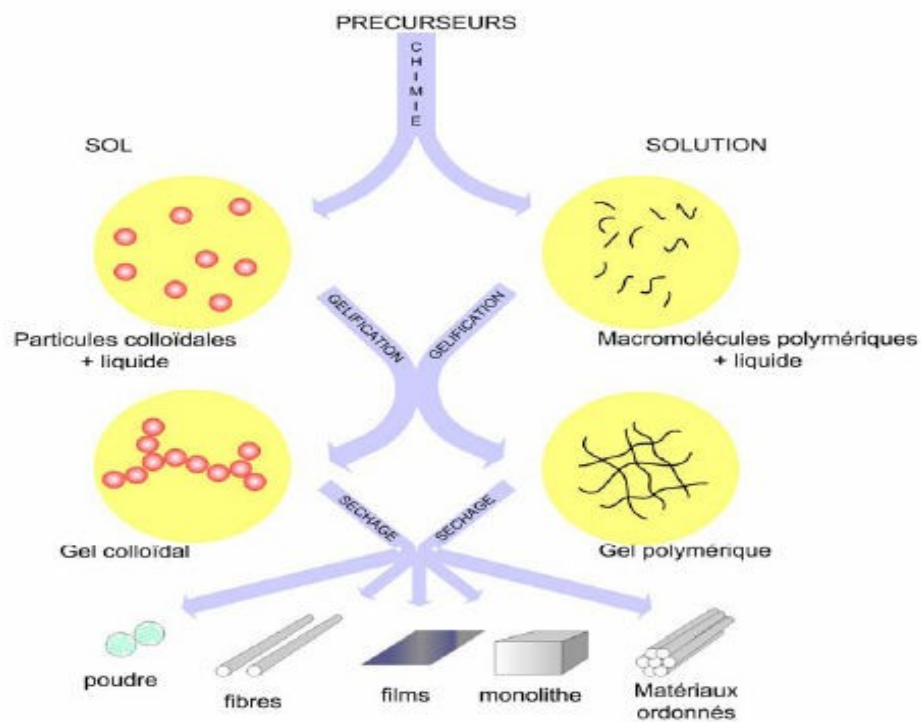


Figure I.12: Différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol - gel.

I.7.2.2. Méthode de Spray pyrolyse

1. Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [5]. L'expérience peut être réalisée à l'air [6], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 torrs [32]. Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages :

- ❖ 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.

- ❖ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ❖ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

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

- ❖ Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- ❖ Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

a. Les solutions de départ (source) :

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 stoechiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [33].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant.

Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [34].

La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole/litre.

Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [33].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution.

Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [32].

b. Génération de gouttelettes (transport) :

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées 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 [5-33].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer tel que O_2 pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote(N_2) ou un gaz inerte est employés pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [34].

c. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200- 600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [35].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exigent des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés.

2. Mode de chauffage

- **Chauffage classique**

Dans les réacteurs de Spray CVD, l'utilisation d'une plaque chauffante pour le chauffage du substrat est la plus répandue. Son fonctionnement est basé sur l'emploi d'un fil chauffant situé au cœur de la plaque et le contrôle de la température par un thermocouple placé en son centre. Le substrat est posé sur la plaque chauffante pour y être maintenu à la même température. Un modèle thermique simple en une dimension résolue en régime permanent permet d'extrapoler la température de la surface du substrat

qui sera différente de celle acquise au centre de la plaque par le thermocouple. La figure I.13 nous donne l'ensemble du modèle considéré.

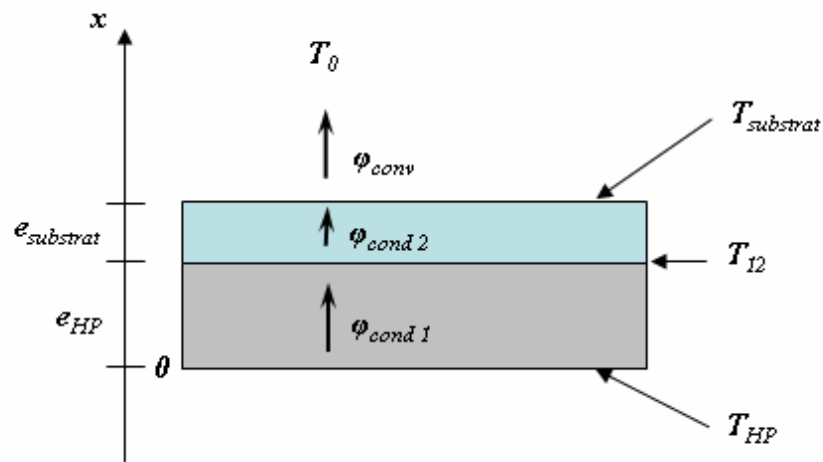


Figure I.13: Modèle 1D en régime permanent de la plaque chauffante.

- où :
- e_{HP} : Demi-hauteur de la plaque chauffante (fil chauffant placé au centre)
 - T_{HP} : Température du fil chauffant
 - $e_{substrat}$: Hauteur du substrat
 - T_{12} : Température à l'interface plaque /substrat
 - $T_{substrat}$: Température à la surface du substrat
 - T_0 : Température du milieu ambiant
 - $\varphi_{cond 1}$: Densité de flux de conduction dans la plaque chauffante
 - $\varphi_{cond 2}$: Densité de flux de conduction dans le substrat
 - φ_{conv} : Densité de flux de convection entre le milieu ambiant et la surface du substrat

En régime permanent, nous avons continuité des densités de flux, soit :

- **Chauffage infrarouge**

Le chauffage infrarouge est basé sur le contrôle de la puissance des lampes [29]. Avec asservissement de la température du susceptible et de la puissance des lampes, un contrôle précis de la température est réalisé. La figure I.14 représente le bilan énergétique d'une lampe infrarouge (voir caractéristique si-dessous). Où 86.4% de l'énergie initiale électrique est transformée en radiations infrarouges. Les pertes, dues à l'absorption de l'ampoule à quartz et aux pertes électriques, s'élèvent à 6.5 %. Les radiations

infrarouges émises par les lampes sont ensuite absorbées par un susceptible assurant le maintien en température du substrat.

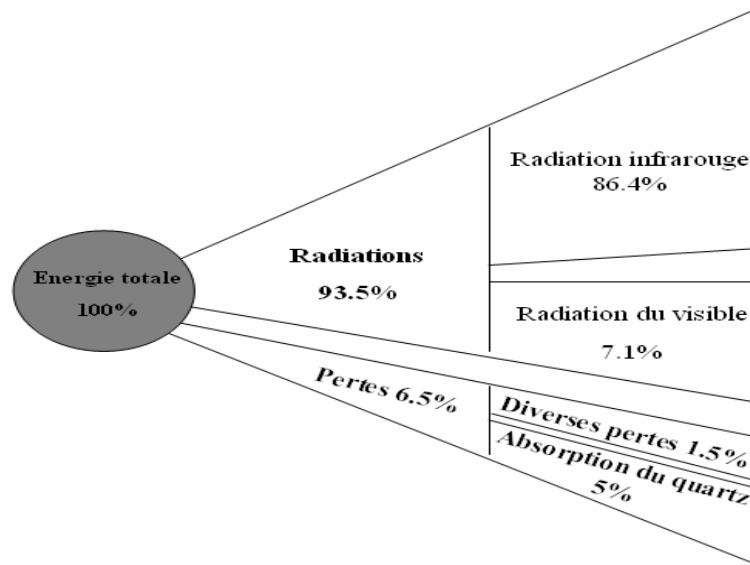


Figure I.14 : Représentation du rapport entre les énergies radiatives émises par la lampe et ses pertes thermiques. Les diverses pertes sont principalement dues aux pertes électriques aux bornes de la lampe.

Chaque lampe est constituée d'un filament de tungstène situé au centre d'une ampoule de quartz (Figure I.15). Les lampes utilisées sont commercialisées par la société USHIO [36]. D'après leurs caractéristiques lorsqu'elles sont traversées par un fort courant (environ 8A) correspondant avec une puissance de 1200W par lampe, elles émettent un spectre centré sur la longueur d'onde de 1 μm avec une température du filament de 2600 K. La courbe en pointillé de la figure I.16 représente l'allure d'un spectre pour une température du filament de 2456 K. La fenêtre optique du quartz étant de 250 nm à 3500 nm, le spectre caractéristique d'une lampe est donc compris entre ces deux valeurs.

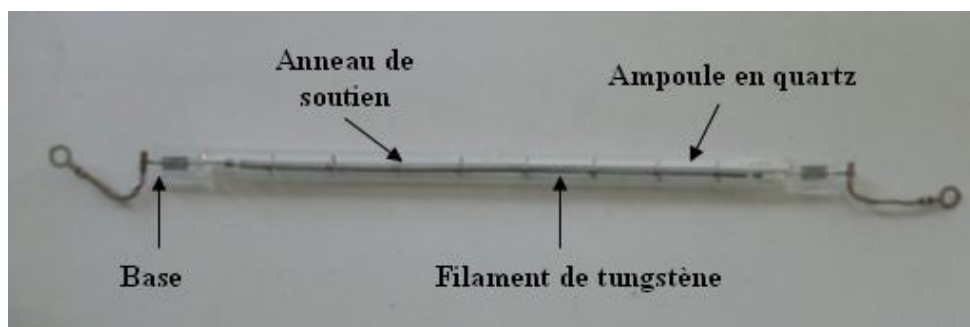


Figure I.15 : Détail d'une lampe infrarouge [29].

En considérant le chauffage par rayonnement, le calcul de la température de la surface du substrat devient un problème beaucoup plus complexe. Les équations ne peuvent être résolues analytiquement. De plus, le substrat traversé par le rayonnement infrarouge absorbe une partie de cette énergie. Le graphique de la figure I.14 superpose le spectre d'émission d'une lampe à 26 % de sa puissance maximale au spectre d'absorption d'un substrat de verre borosilicaté. Ce dernier a été calculé à partir des données du fournisseur de ces substrats.

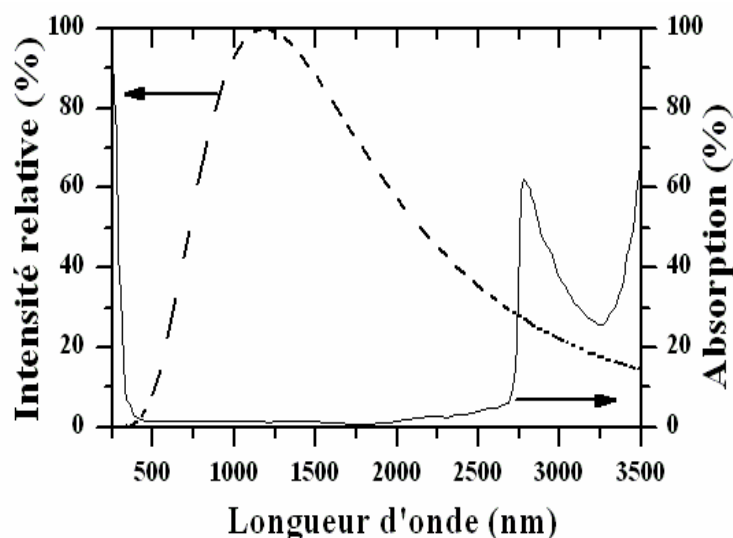


Figure I.16: Spectre d'absorption du substrat borosilicaté (trait plein) et spectre d'intensité relative émis par une lampe infrarouge (trait pointillé).

Le pourcentage absorbé par le substrat de verre est de 5.62 % de la puissance émise par une lampe. Aussi faible soit elle, cette absorption augmente la température du substrat. Nous supposons que la température du substrat avec un chauffage infrarouge est plus élevée qu'avec un chauffage classique.

I.8. Problématique :

L'objectif de notre travail est de créer un nouveau couplage de mode de chauffage afin de remplacer la méthode électrique qui est coûteuse avec une méthode de dépôt de couches minces classique qui est en l'occurrence le spray (CVD). Aussi de tester la fiabilité de nouveau dispositif qu'on a confectionné et qui fait l'objet d'un four solaire.

Cette méthode de dépôt emploie le rayonnement solaire en tant que source de chaleur. A notre connaissance, cette association spray fera l'objet d'une étude pour la première fois dans ce domaine de dépôt de couches minces.

La stratégie pour répondre à cette problématique comporte deux points importants :

- Réalisation d'un bâti de Spray CVD assisté d'un chauffage solaire.
- Optimisation des paramètres de dépôt.

CHAPITRE II

REALISATION D'UN FOUR

SOLAIRE

Chapitre II : Réalisation d'un four solaire

II.1. Introduction :

Dans le monde, les sources d'énergie habituellement utilisées pour la cuisson sont le charbon, le gaz naturel, l'électricité et le bois. Des énergies dont l'utilisation est plus ou moins néfaste pour l'environnement. Le charbon et le gaz naturel tout d'abord parce ce sont des combustibles fossiles ; ils dégagent des gaz contribuant à l'augmentation de l'effet de serre. Quant au bois, c'est une énergie renouvelable et écologique, à condition seulement que son utilisation ne contribue pas à la déforestation de certaines régions. L'électricité ensuite, car même s'il est possible de produire de l'électricité de manière écologique, il faut ensuite la convertir en chaleur dans un four, ce qui n'est pas très efficace sur le plan énergétique [39].

Le four solaire est à ce jour la solution la plus écologique. C'est un appareil basé sur la transformation en chaleur des rayonnements lumineux émis par le soleil.

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes étapes de réalisation du four solaire. Notre expérience a été réalisée au niveau du hall technologique du département de Génie Mécanique, université Mohamed Khider de Biskra. Le concentrateur a été placé dans un terrain à proximité de département de Génie Mécanique. La réalisation de ce dispositif a pour objectif, la déposition de couches minces des oxydes de matériau.

II.2. Etude théorique d'un four solaire

Le four solaire est un système de chauffage ou de cuisson fondé sur la capture du rayonnement solaire émis par le soleil, leur transformation en chaleur et de l'utiliser pour le chauffage [39].

II.2.1. Les modèles de fours solaires

Les technologies utilisées dans la conception des fours solaires tournent autour de trois modèles de bases : les fours solaires de type "boîte", les fours paraboliques et les fours à panneaux. Elles répondent aux besoins de respecter les principes de bases que sont : la conversion du rayonnement en énergie, la rétention de la chaleur et l'apport d'énergie supplémentaire.

Les trois types de fours solaires les plus répandus et couramment utilisés sont :

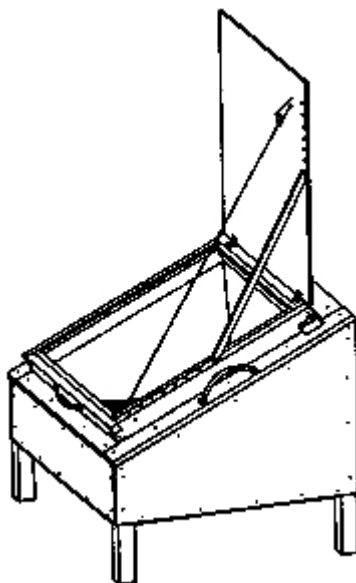
a. Le four boîte

Figure II.1: Le four boîte.

Le four solaire de type "boîte" est le type de four solaire le plus répandu par rapport au four parabolique. Il est constitué d'une boîte dont l'intérieur est tapissé de réflecteurs et d'une couverture transparente sur le dessus. Le rayonnement pénètre à l'intérieur de la boîte et est réfléchi sur un récipient dont la surface absorbe les rayons. La couverture transparente permet d'isoler l'intérieur du four de l'extérieur et de garder le maximum de chaleur; C'est le principe de l'effet de serre. Parfois, la couverture est composée d'un ou plusieurs réflecteurs positionnés de manière à apporter davantage de rayonnements solaires.

La puissance est globalement plus faible comparée aux fours solaires paraboliques, ce qui nécessite des temps de cuissons plus longs. La température maximale de four varie selon les modèles mais tourne autour des 150°C. Malgré ces performances plus faibles, les fours solaires de type "boîtes" ont l'avantage d'être plus faciles à fabriquer, peu encombrants et simple à utiliser.

b. Le four à panneaux

Dans ce dispositif, les panneaux sont constitués de morceaux de carton recouvert d'un papier réflecteur comme de l'aluminium. Les différents panneaux concentrent

grossièrement les rayons du soleil sur un pot qui se trouve sous un bol en verre généralement ou en plastique pour créer de l'effet de serre. Ils permettent de nettoyer de l'eau en la chauffant au delà de 65 degrés celsius [39].



Figure II.2: Le four à panneaux.

c. Le four parabolique

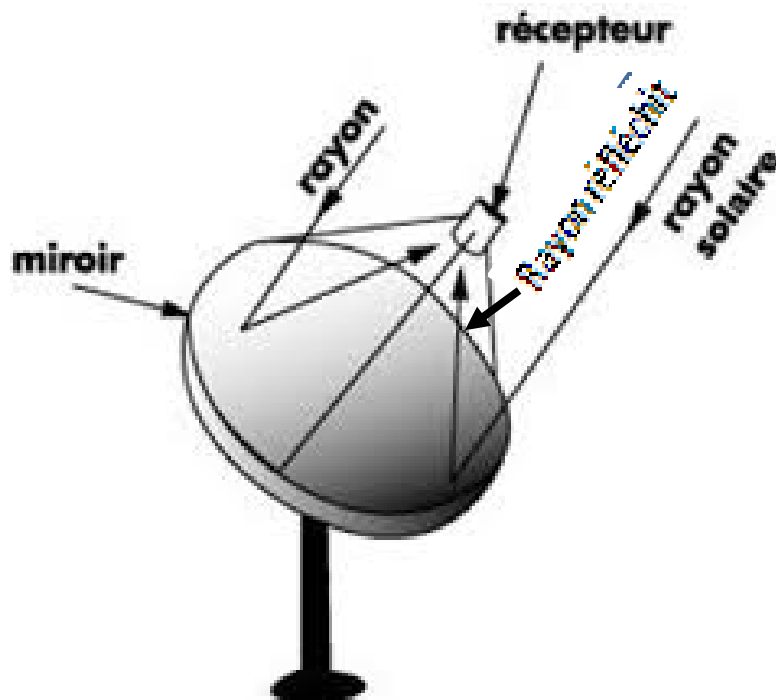


Figure II.3: Le four parabolique.

La géométrie parabolique de ce dispositif permet de concentrer l'ensemble des rayons lumineux qui tombe sur la surface de la parabole en un point où l'on place le plat de cuisson. La puissance de ce dispositif dépend bien sûr de la taille de la parabole; avec une parabole de 1.4 mètre de diamètre, on peut faire bouillir plusieurs litres d'eau en 30 minutes; les plus grandes paraboles permettent d'atteindre des températures de l'ordre de 800 degrés (four solaire des Pyrénées Orientales). Il est plus dangereux à utiliser car on atteint des températures élevées. Des dispositifs dont le foyer se situe en dehors de la parabole sont dangereux car la puissance disponible à ce foyer atteint rapidement quelques centaines de watts : cela peut par exemple provoquer des graves lésions dans l'œil ou se trouver à l'origine d'un incendie.

Vu que notre étude exige des températures élevées au dessus de 300°C, nous allons donc étudier un four solaire sous forme parabolique et arriver par la suite à le réaliser.

II.3. La géométrie parabolique.

II.3.1. Définition

Une parabole est le parcours ou un point qui se déplace de façon que ses distances d'une ligne fixe et un point fixe sont égales. Ceci est illustré sur la figure II.4, où la ligne fixe est appelée la directrice et le point fixe (F) appelé foyer et que la longueur FR est égale à la longueur RD. La ligne perpendiculaire à la directrice et passant par le foyer F est appelé l'axe de la parabole [40]. La parabole croise son axe à un point (V) appelé le sommet, qui est exactement intermédiaire entre le foyer et la directrice [41, 42].

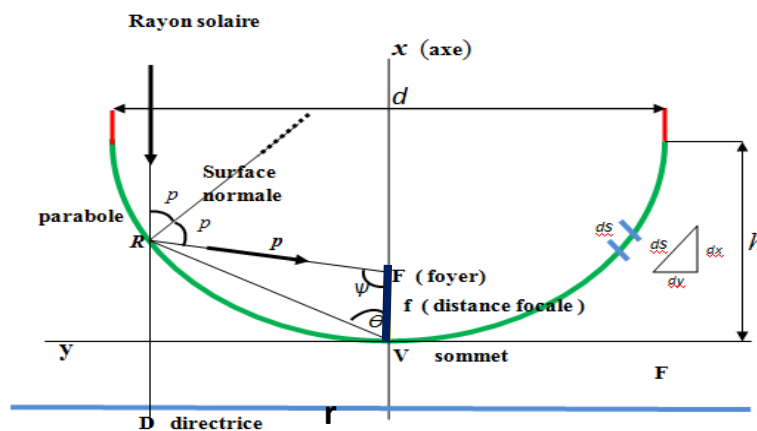


Figure II.4: La géométrie parabolique.

Si l'origine est prise au sommet (V) et l'axe des abscisses le long de l'axe de la parabole, l'équation de la parabole est [43]. :

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

La distance focale (f), est la distance du sommet (V) au centre. Lorsque l'origine est décalée vers le foyer (F) comme on le fait souvent dans les études optiques et le sommet est à la gauche de l'origine, l'équation d'une parabole devient:

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

Souvent, dans les études solaires, il est plus utile de définir la courbe parabolique à l'aide de la distance focale (f) et en fonction de l'angle (ψ). L'angle (ψ) est mesuré à partir de la ligne (VF) et le rayon parabolique p qui représente la distance (RF) entre le foyer F et de la courbe de la parabole. Donc :

$$P = \frac{2f}{1 + \cos\psi} \quad (\text{II.3})$$

La forme parabolique est largement utilisée en tant que surface réfléchissante pour concentrer les rayons solaires.

Le rayonnement solaire est formé de rayons essentiellement parallèles, l'angle de réflexion égale à l'angle d'incidence d'après la loi de Snell, de ce fait le rayonnement parallèle à l'axe de la parabole sera réfléchi vers un point unique (F) (appelé foyer. La relation (II.4) est selon les caractéristiques géométriques de la figure (II.4):

$$\psi = 2p \quad (\text{II.4})$$

Les expressions générales données à ce jour pour la parabole définissent une courbe infiniment étendue. Les concentrateurs solaires utilisent une partie tronquée de cette courbe. L'ampleur de cette troncature est généralement défini en termes du rapport entre la distance focale (f) à diamètre d'ouverture (d) (f/d). L'échelle (taille) de la courbe est ensuite définie en fonction d'une dimension linéaire telle que le diamètre d'ouverture (d) ou la distance focale (f). Ceci est évident dans la figure II.5, qui montre différentes paraboles limitées ayant un centre commun et le même diamètre d'ouverture.

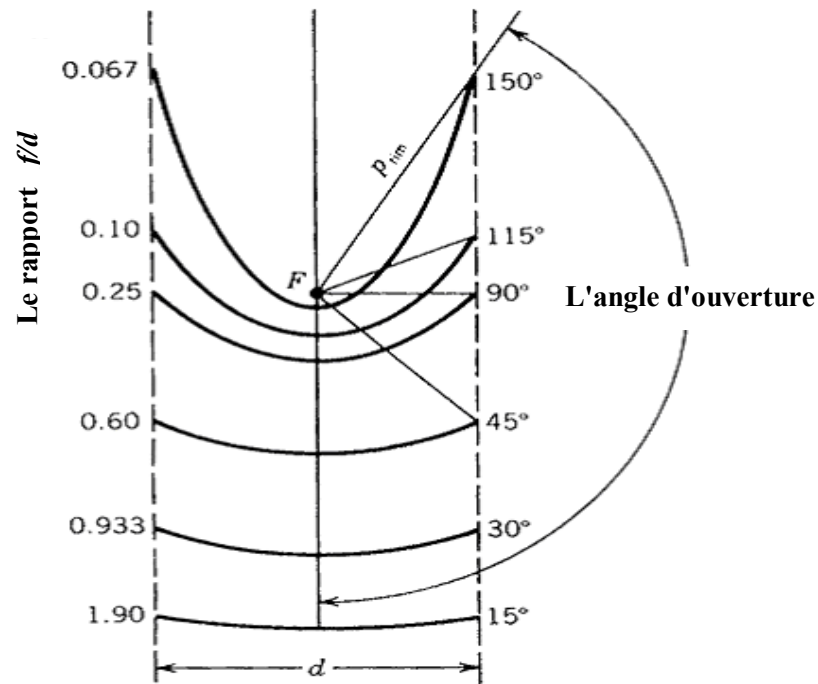


Figure II.5: Section d'une parabole possédant un foyer commun F et le même diamètre d'ouverture d [44].

II.3.2. Taille de la parabole

On remarque qu'une parabole avec un petit angle d'ouverture est relativement plate et la distance focale est longue par rapport à son diamètre d'ouverture. Une fois qu'une partie déterminée de la courbe parabolique a été sélectionnée, la hauteur de cette courbe parabolique (h) peut être définie comme la distance maximale depuis le sommet jusqu'à une ligne tracée à travers l'ouverture de la parabole. A propos de la distance focale et le diamètre de l'ouverture, la hauteur (h) de la parabole est [45]:

$$h = \frac{d^2}{16f} \quad (\text{II.5})$$

Où (f) et (d) sont la distance focale et l'ouverture de la parabole.

D'une manière similaire, on peut décrire l'angle d'ouverture (ψ) en fonction des dimensions de la parabole:

$$\tan \psi_p = \frac{1}{(d/8h) - (2h/d)} \quad (\text{II.6})$$

II.3.3. Longueur de la parabole :

Une autre propriété de la parabole qui peut être utile dans la compréhension de la conception de concentrateur solaire est la longueur de l'arc S voir figure II.4. Cela peut être perçu pour une parabole particulière à partir de l'équation (II.1), en intégrant un segment différentiel de cette courbe avec les conditions limites $X = H$ et $Y = d / 2$, comme il est représenté sur la figure II.4. Le résultat donnant l'expression de S est [42] :

$$s = \left[\frac{d}{2} \sqrt{\left[\frac{4h}{d} \right]^2 + 2} \right] + 2f \ln \left[\frac{4h}{d} \sqrt{\left[\frac{4h}{d} \right]^2 + 1} \right] \quad (\text{II.7})$$

II.3.4. Surface d'une parabole

En prenant en considération que (d) est la distance à travers l'ouverture de la parabole, comme illustré sur la figure II.4 et (h) est la distance entre le sommet et l'ouverture.

La surface de la section transversale de l'espace fermé entre une parabole et une ligne à travers son ouverture est donnée par [44,46]. :

$$A_x = \frac{2}{3} d \cdot h \quad (\text{II.8})$$

II.3.5. Angle d'ouverture d'une parabole

Dans l'évaluation de la géométrie parabolique et les dérivations optiques connexes, le lecteur occasionnel devient souvent confondu avec les nombreuses formes utilisées pour représenter la géométrie d'une forme parabolique particulière. Les équivalences suivantes sont données pour la commodité du lecteur:

$$\tan \Psi_p = \frac{(f/d)}{2(f/d)^2 - \frac{1}{8}} \quad (\text{II.9})$$

f : Distance focale.

d : Diamètre de l'ouverture de la parabole.

II.4. Les composants d'un four solaire parabolique

Le four solaire est composé des éléments suivants :

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

II.4.1. Réflecteur :

La surface formée par la rotation d'une courbe parabolique autour de son axe est appelée un parabolôïde de révolution. Les concentrateurs solaires ayant une surface réfléchissante et sont souvent appelés concentrateurs paraboliques. L'équation pour le parabolôïde de révolution comme représentée sur la figure (II-6) en coordonnées rectangulaires utilisant l'axe z en tant qu'axe de symétrie, est [47]:

$$X^2 + Y^2 = 4fZ \quad (\text{II.10})$$

En coordonnées cylindriques, l'équation devient comme suit [48] :

$$Z = \frac{a^2}{4f} \quad (\text{II.11})$$

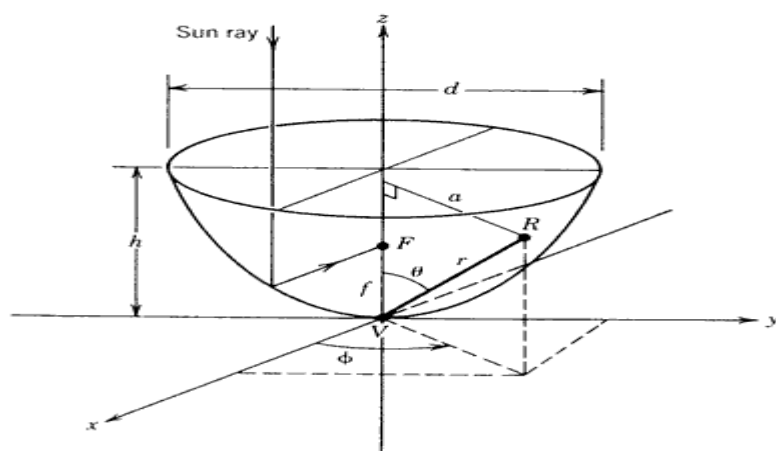


Figure. II.6: Parabolôïde de révolution.

En coordonnées sphériques, l'équation de la paraboloïde de révolution dont le sommet est à l'origine (V) et (r), et définissant la position du point (R) sur le paraboloïde, est:

$$\frac{\sin^2 \theta}{\cos^2 \theta} = \frac{4f}{r} \quad (\text{II.12})$$

θ : Angle d'incidence

La surface du paraboloïde peut être trouvée en intégrant l'équation II.11 on respectant les limites appropriées. Nous pouvons définir une bande à surface différentielle circulaire sur le paraboloïde comme le montre la figure II.7, et tel que l'élément de surface dA_S est défini :

$$dA_S = 2\pi a \sqrt{dz^2 + da^2} \quad (\text{II.13})$$

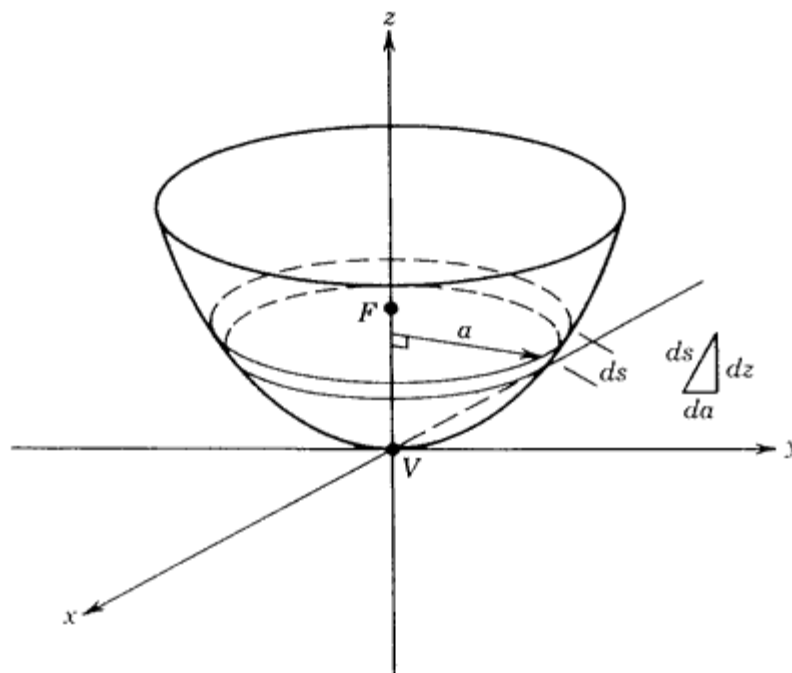


Figure II.7: Élément différentiel de surface parabolique.

Notons que l'élément différentiel de l'arc ds est calculé en fonction de la hauteur dz et de la distance radiale da . Trouver la dérivée de z à l'aide de l'équation (II.11), nous exprimons la bande de zone de différentiel comme suivant:

$$dA_s = 2\pi a \sqrt{\left(\frac{a}{2f}\right)^2 + 1} da \quad (\text{II.14})$$

La surface totale A_s d'un paraboloïde ayant une distance focale f et un diamètre d'ouverture d peut être trouvée en intégrant l'équation II.14.

$$A_s = \int_0^{d/2} dA_s = \left\{ \left[\left(\frac{d}{4f} \right)^2 + 1 \right]^{3/2} - 1 \right\} \quad (\text{II.15})$$

La zone d'ouverture du concentrateur qui est le plus important pour le concepteur solaire en vue de prédire la performance du concentrateur solaire, c'est simplement la zone circulaire (A_a) définie par le diamètre d'ouverture (d), et donnée par :

$$A_a = \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{II.16})$$

Une équation pour la zone d'ouverture peut également être exprimée en fonction de la distance focale et l'angle d'ouverture. En utilisant l'équation (II.3), qui est la forme polaire d'équation d'une parabole, nous trouvons:

$$A_a = \frac{\pi}{4} (2\pi \sin \psi_p)^2 \quad (\text{II.17})$$

$$A_a = 4\pi f^2 \frac{\sin^2 \psi_p}{(1 + \cos \psi_p)^2} \quad (\text{II.18})$$

ψ_p : Angle d'ouverture de la parabole

f : Distance focale

II.4.2. Récepteur (absorbeur) :

Le récepteur solaire converti le rayonnement solaire concentré en chaleur utilisable. Le récepteur est le composant le plus chaud du système de four solaire. L'efficacité du récepteur solaire traduit son aptitude à transférer le maximum de puissance radiative incidente au plaque chauffante à la température de travail en supportant des pertes thermiques minimales. L'élément actif du récepteur est la plaque chauffante [49].

La surface du récepteur doit avoir les caractéristiques suivantes [50] :

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

Notre étude est concernée par des températures élevées (supérieure à 300°C), nous allons donc étudier un récepteur de type cavitare sous forme parabolique. Car ce type de récepteur est bien adapté pour le cas des températures demandées dans ce travail.

II.4.2.1. Dimension du récepteur

Un faisceau solaire conique, réfléchi d'un point (B) sur le miroir des formes paraboliques, une image elliptique sur un plan focal, comme le montre la figure II.8. Dans cette figure, (F) et (f) représentent respectivement le point focal et la distance focale, et est le demi-angle sous-tendu par le soleil. Le petit rayon s_f et le grand rayon r_f de l'ellipse sont calculés comme suit [51,52] :

$$s_f = \frac{f \theta_s}{(1 + \cos \psi)} \quad (\text{II.19})$$

$$r_f = \frac{f \theta_s}{(1 + \cos \psi) \cos \psi} \quad (\text{II.20})$$

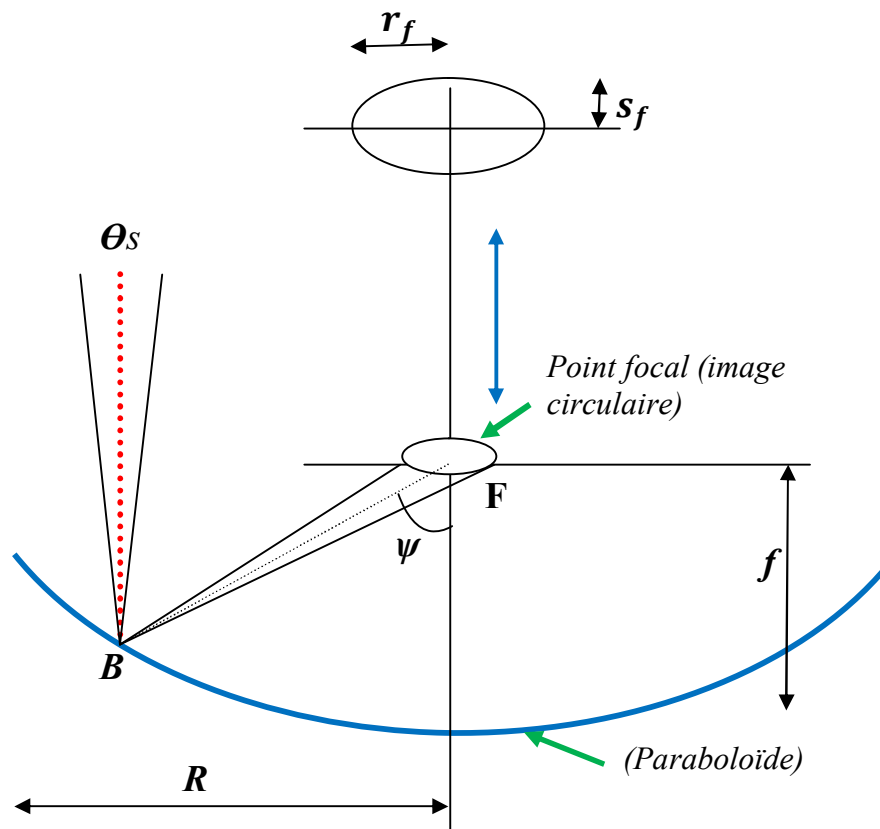


Figure. II.8: L'image ellipse.

II.4.3. Support

C'est un élément qui tient les composants précédemment cités ensemble et permet au four de tourner pour suivre le soleil pendant qu'il se déplace dans le ciel et permettant d'installer son panneau à l'endroit le plus favorable.

II.4.4. Le système de poursuite

C'est un système qui suit la course du soleil sous des angles multiples, de manière à ce qu'il irradie entièrement le panneau. Ainsi on améliore le rendement des panneaux solaires de 30 à 40%.

II.4.5. Le miroir

Trois types de surfaces réfléchissantes ont été utilisés pour des fours solaires:

- La première possibilité, la plus classique, consiste en un dépôt d'argent ou d'aluminium à l'arrière d'une plaque de verre, c'est le concept des miroirs domestiques traditionnels. L'amélioration pour l'utilisation de ce type de miroir pour un concentrateur parabolique se situe sur l'épaisseur de la plaque de verre. Celle-ci est en effet inférieure au mm augmentant ainsi la réflectivité du miroir et permettant de les courber pour obtenir la forme parabolique désirée. Ce type de surface peut atteindre une réflectivité de l'ordre de 95 % [51].
- La seconde est basée sur le même principe mais on remplace la plaque de verre par un film plastique, plus flexible et moins cher. Cependant les propriétés mécaniques et optiques de ces films se dégradent sous l'effet des ultraviolets.
- La troisième possibilité consiste en des feuilles d'aluminium polies. Ces feuilles peuvent être de grandes tailles et sont peu chères mais ont une faible réflectivité (85%) et une faible longévité

II.5. Description et réalisation des composants du prototype :

Le choix des matériaux de l'élément composant l'appareil a été réajusté au cours de la réalisation (en fonction des caractéristiques de chaque élément). Ensuite, nous avons procédé à l'usinage des différentes pièces formant le four solaire qui sont:

1. Réflecteur; 2. Récepteur; 3. Support; 4. Système de poursuite.

II.5.1. Réflecteur

Cet élément focalise l'énergie solaire en son foyer. Il peut être réalisé soit:

- à partir d'une feuille plane;
- ou de plusieurs tranches de feuilles embouties ou moulées.

Dans cette étude, le réflecteur est réalisé à partir d'une feuille plane.

Le réflecteur constitué par des plusieurs miroirs qui couvrent la surface intérieure du réflecteur (figure. II.9.a.). Les miroirs doivent avoir leurs côtés brillant face au soleil. La parabole repose sur un support mobile qui facilite son déplacement en plus du mécanisme de poursuite fonctionnant à l'aide de deux axes.

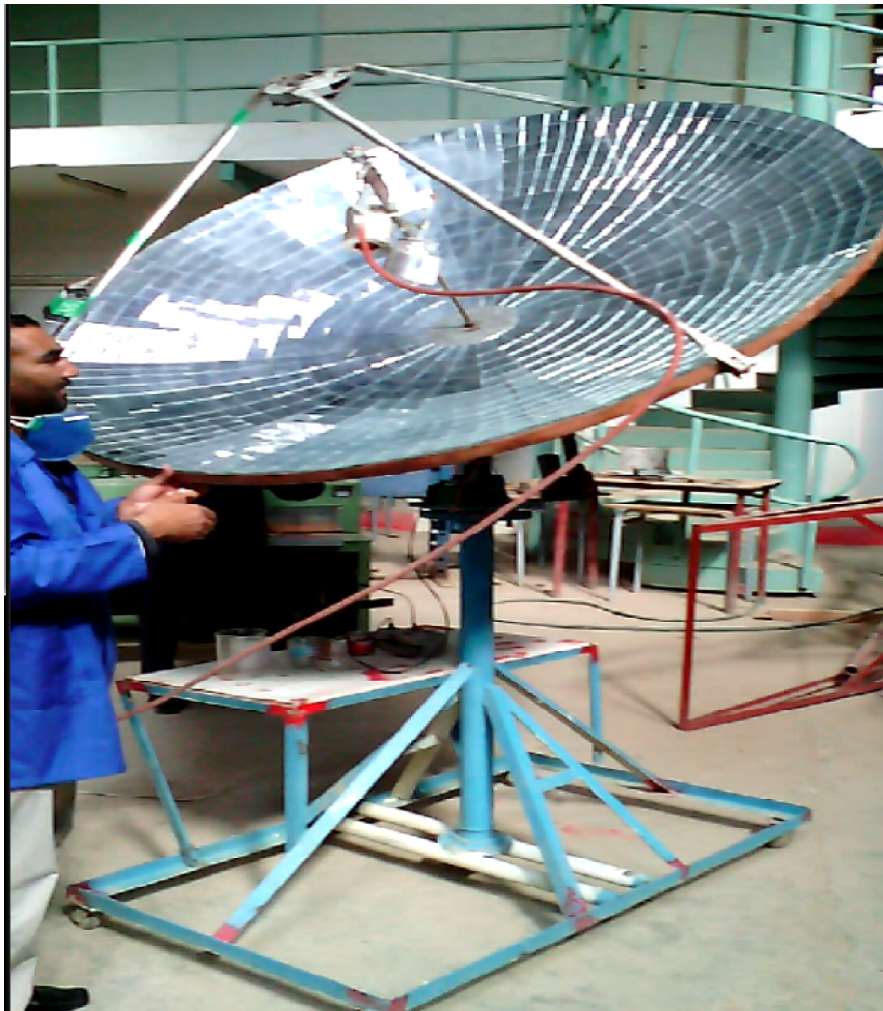


Figure. II.9.a: Vue générale du réflecteur réalisé.

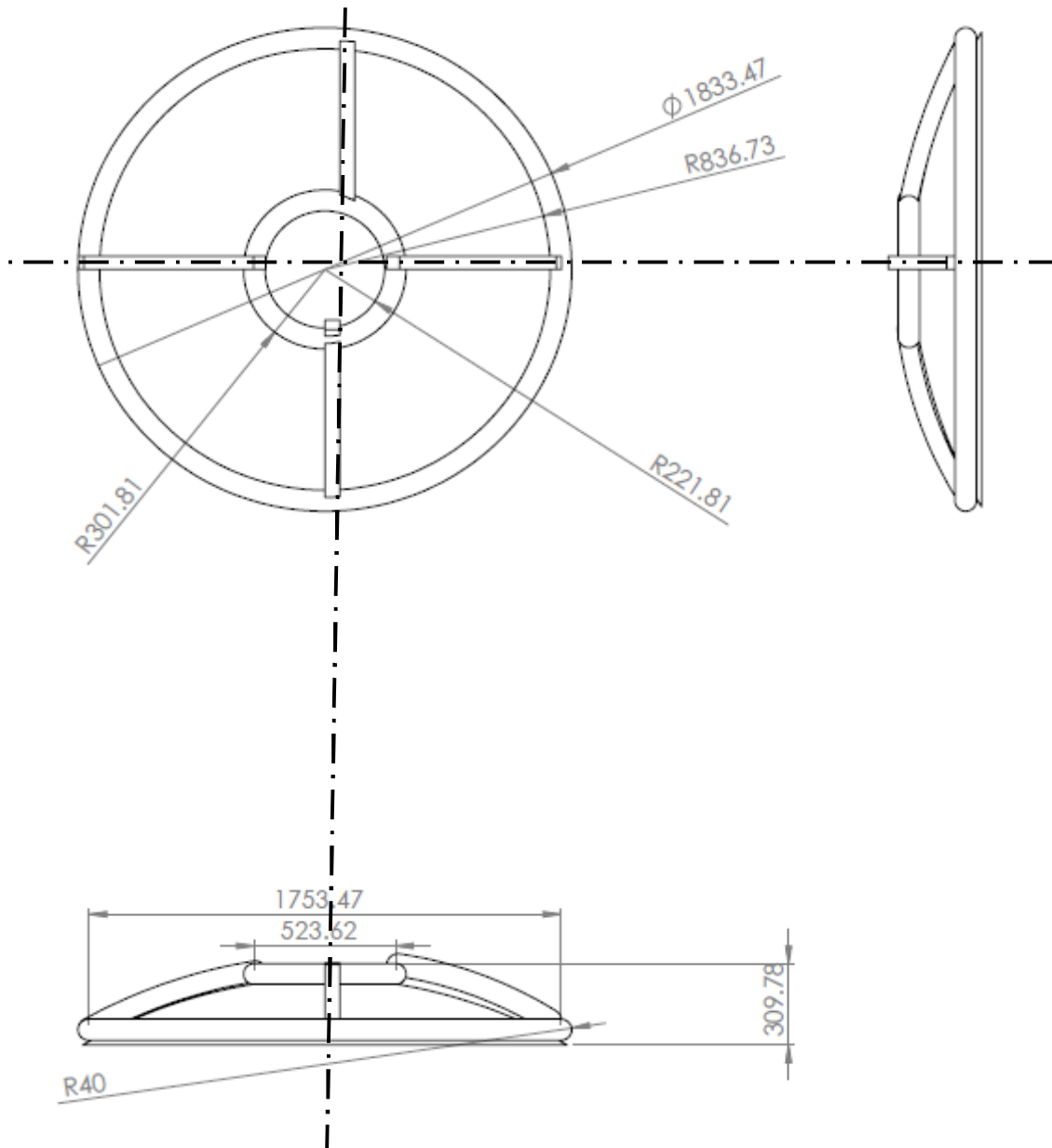


Figure II.9.b: Dessin de définition du réflecteur réalisé.

Les caractéristiques géométriques du réflecteur parabolique sont schématisées sur la figure. II.10 et décrites dans le tableau II.1.

Diamètre de la parabole	$d = 1.81\text{m}$
Taille de la parabole	$h = 0.26\text{ m}$
L'angle d'ouverture	$\psi_p = 59.7^\circ$
Distance focale	$f = 0.78\text{ m}$
Surface d'ouverture	$A_a = 2.57\text{ m}^2$

Tableau II.1. Caractéristiques géométriques du réflecteur.

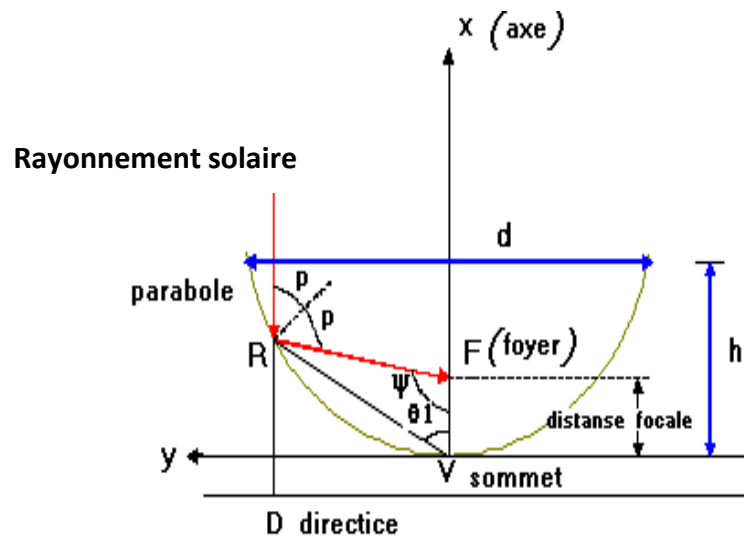


Figure II.10: Dimensions du réflecteur.

II.5.2. Le récepteur (plaque chauffante) :

Le métal récepteur doit avoir une bonne conductivité, nous avons choisi le cuivre (dont la conductivité thermique est de l'ordre de 360 W/ k.m^2). C'est une plaque de 100 mm de longueur, placée dans zone focale de la parabole face au réflecteur.

Les figures II.11.a, b, et c représentent des images réelles du récepteur.

Diamètre	$d = 0.1\text{m}$
profondeur	$h = 0.01 \text{ m}$

Tableau II.2 : Caractéristiques géométriques du récepteur.



Figure. II.11.a: Photo du foyer de l'absorbeur.

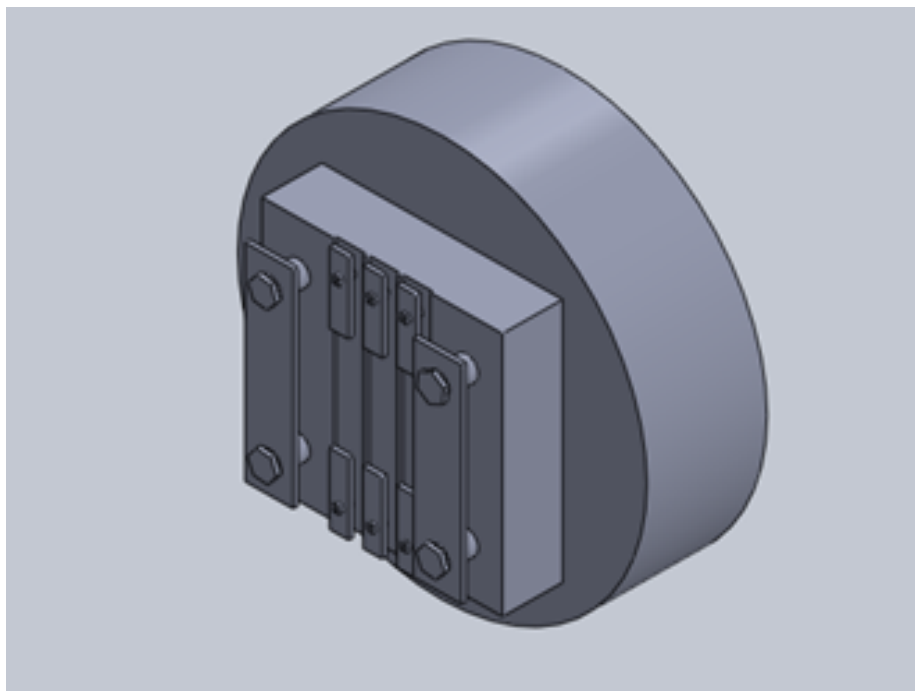


Figure. II.11.b: Dessin du foyer de l'absorbeur.

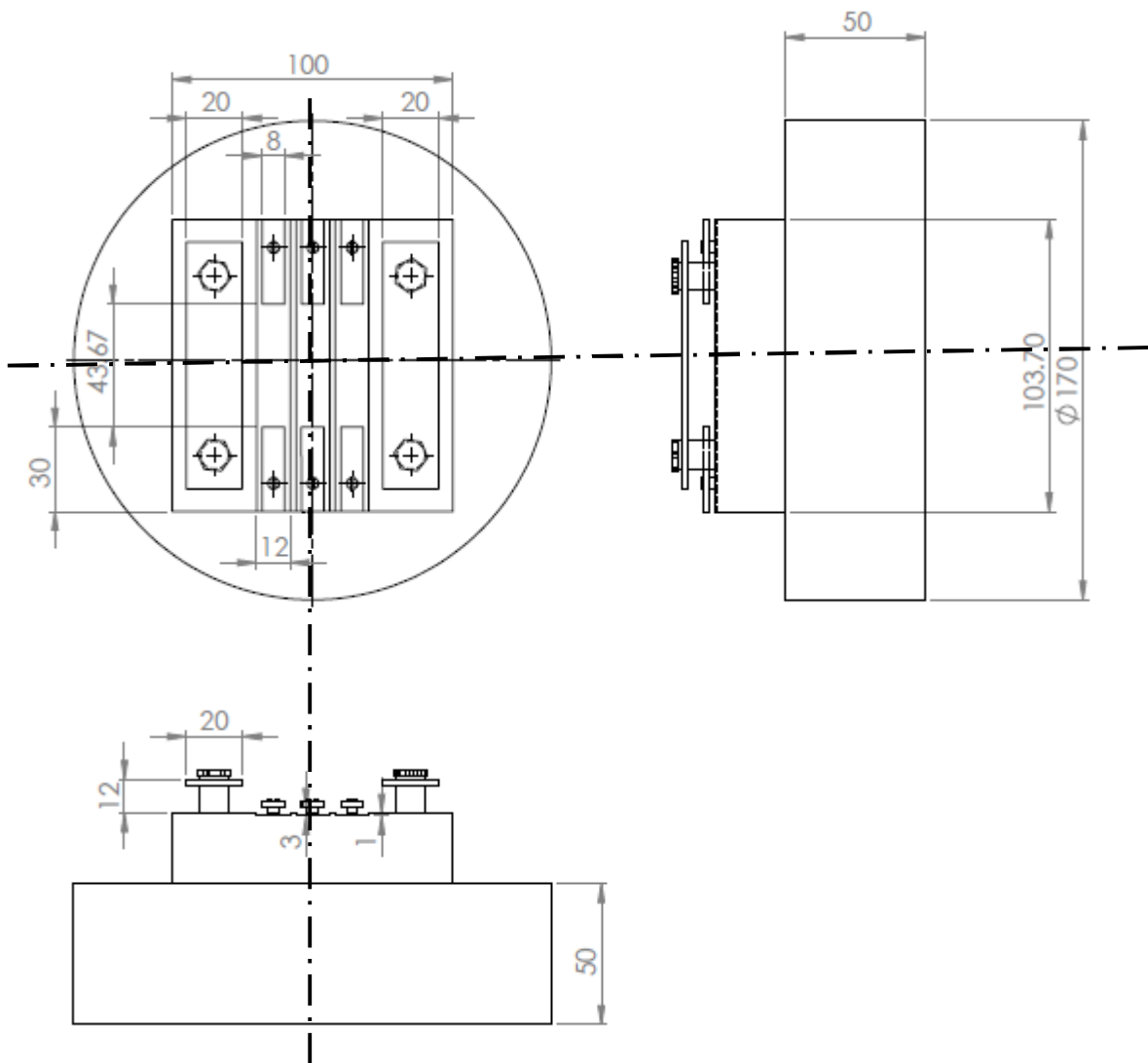


Figure. II.11.c: Dessin de définition de l'absorbeur.

II.5.3. Support

Le support est un élément qui porte le dispositif. Il est réalisé en tubes carrés soudés à l'arc électrique pour réduire le poids et faciliter la mobilité et le stockage. On note que le support contient deux étages l'un pour porter les accessoires et l'autre pour porter le dispositif.

Les figures II.12.a et b et c, montrent des images réelles du support conçu.



Figure. II.12.a: Photo du support métallique.



Figure II.12.b: Dessin du Support métallique.

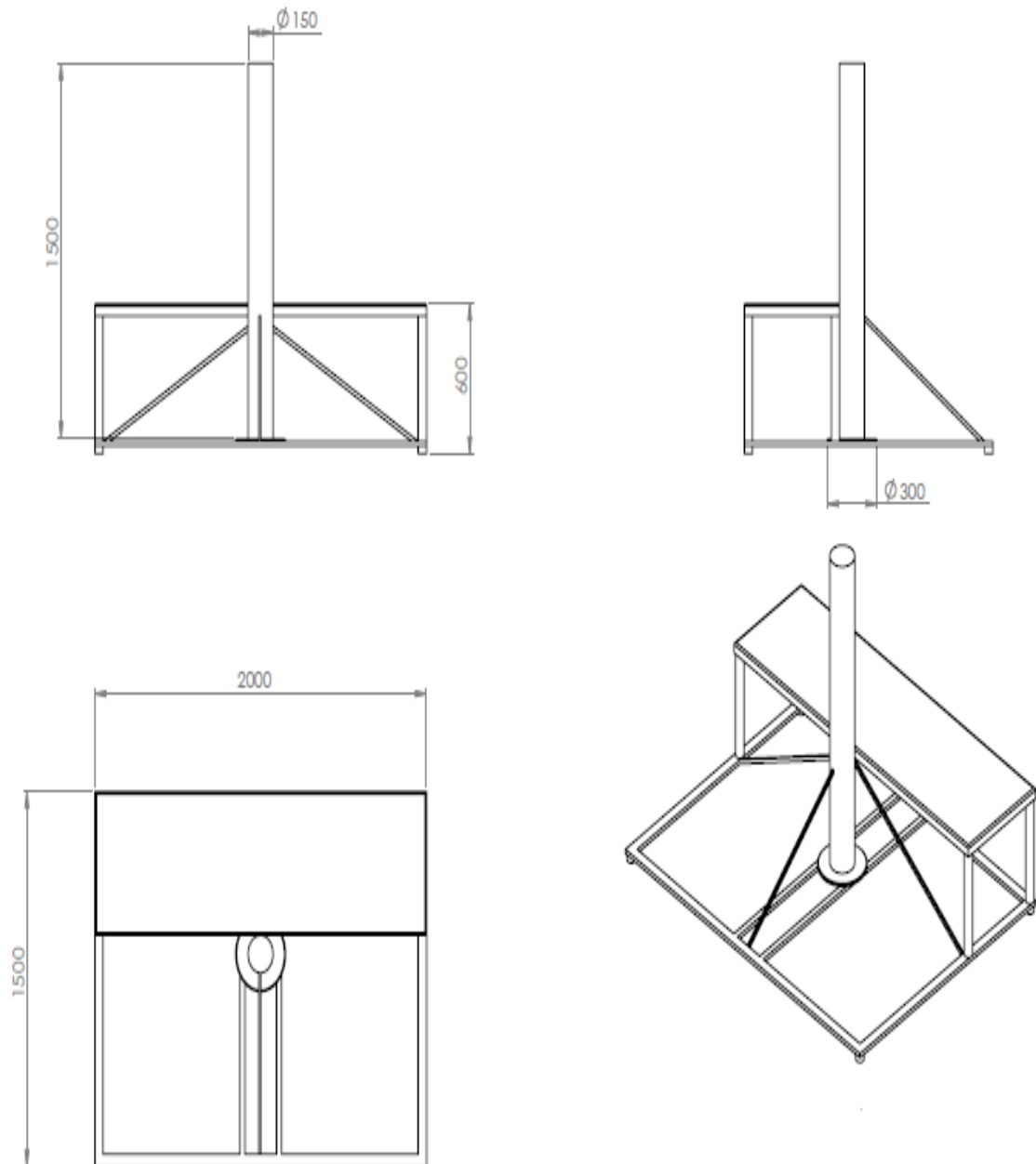


Figure. II.12.c: Dessin de définition du support métallique.

II.5.4. Système de poursuite manuel :

Le concentrateur parabolique nécessite un système de poursuite du mouvement du soleil pour atteindre le maximum de flux solaire. Nous avons adopté un mécanisme de poursuite très simple se basant sur un (vérins et un axe rotatif) pour tourner le four solaire à la position du soleil à tout instant.

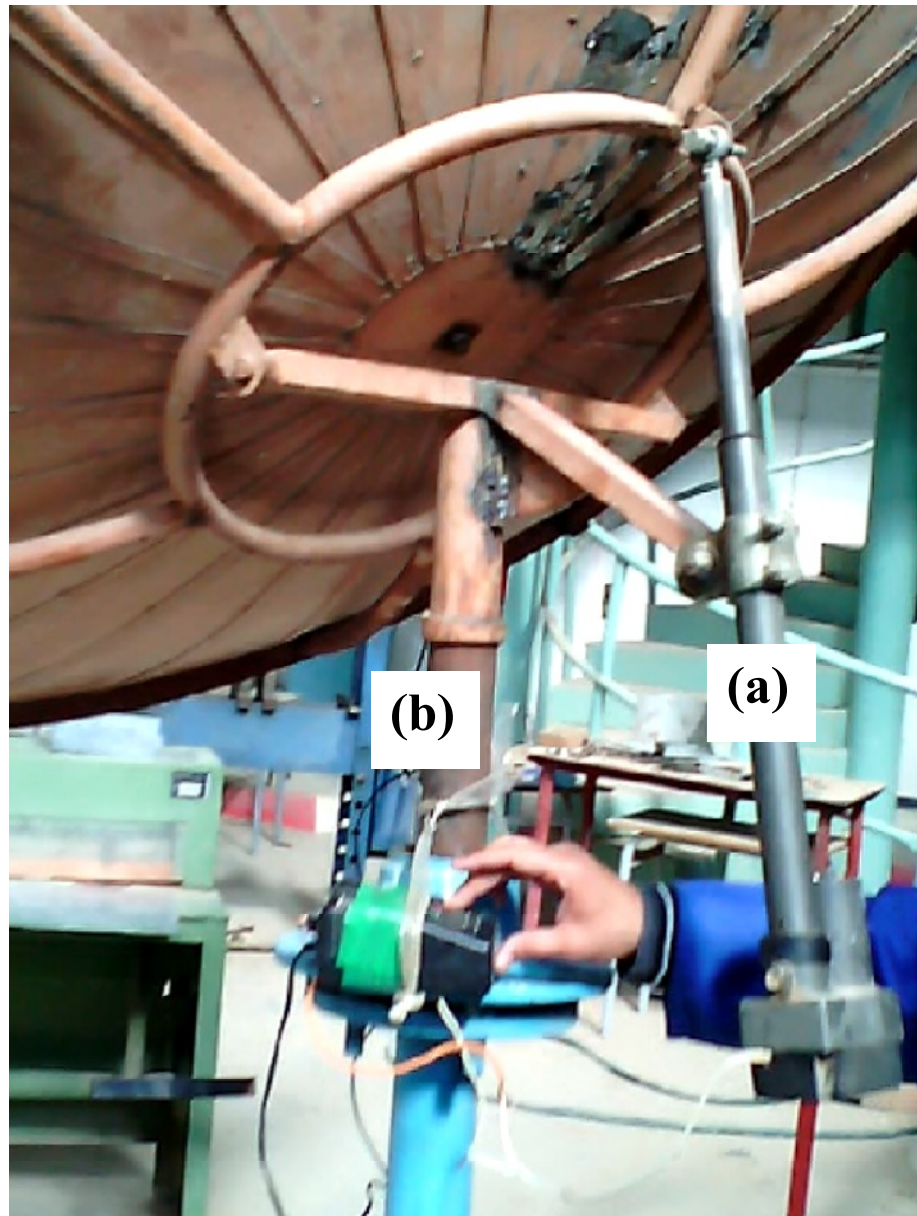


Figure. II.13: Photo du système de poursuite contenant un vérin (a) et un axe rotatif (b).

Le four solaire (voir Figure .II.14) est obtenu après assemblage de pièces citées auparavant :

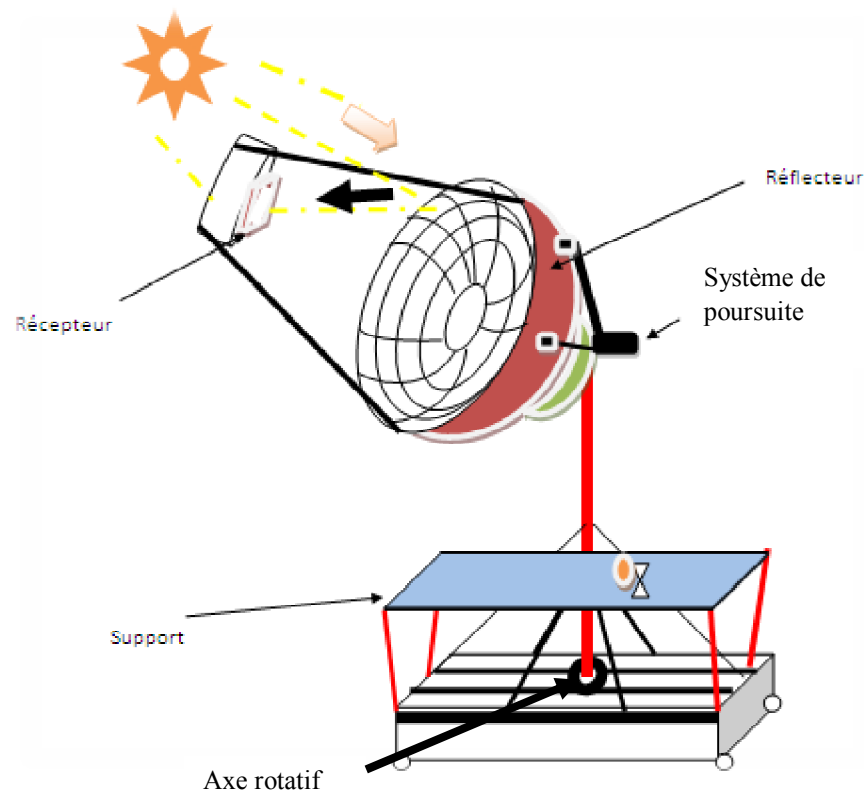


Figure .II.14: Montage complet du four solaire.

II.6. Instrumentations de mesure :

II.6.1. Mesure de la température :

II.6.1.1. Température ambiante (T_a) :

Nous avons utilisé un thermomètre digital dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Plage de température $-50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +70\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- Environnement d'utilisation $-10\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +50\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- Erreur $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- Lecture $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- Alimentation ; deux batteries (AG 13 ; 1.5 V).

II.6.1.2. Température du four: Nous avons utilisé un thermocouple (C100FK02 – M * AN) dont les caractéristiques sont les suivantes (figure. II.15):

- Model C100FK02 – M * AN ,
- Plage de fonctionnement K. 0 – 1300 °C ,



*Figure. II.15: Thermocouple (C100FK02 – M * AN).*

II.6.2. Mesure de la vitesse du vent : La figure (II.16) montre un anémomètre à hélice utilisé pour mesurer la vitesse du vent :



Figure. II.16: Anémomètre à hélice (KIMO).

II.7. Conditions expérimentales

Le fonctionnement idéal du four est lorsque le rayonnement solaire soit parallèle à son axe du foyer. Nous avons période où ce que notre dispositif soit dans un environnement à ciel clair, dans effet d'ombres.

II.7.1. Réglage du four

Le four est orienté face au soleil. A l'aide d'un système de poursuite commandé. Il est redirigé vers la position du soleil depuis son lever. Les rayons solaires sont réfléchis au foyer du paraboloïde formant ainsi la tache solaire qui devrait apparaître en face avant de la plaque à chauffer.

II.7.2. Emplacement des thermocouples :

Pour mesurer la température atteinte sur les surfaces du four, un thermocouple est placé sur la surface du four (La figure II.17) :

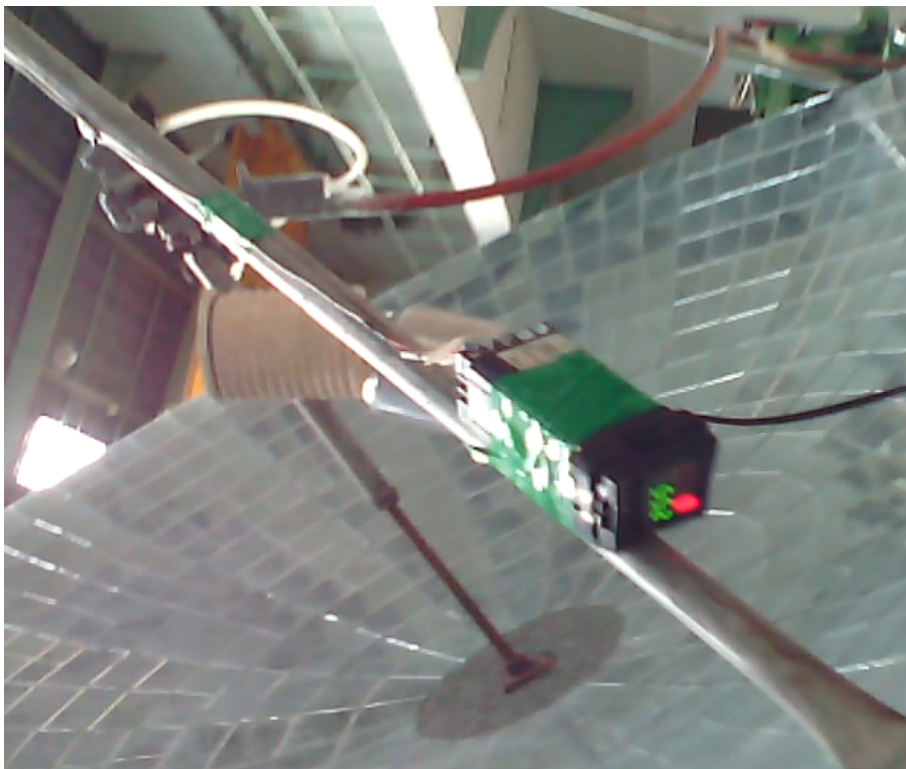


Figure. II.17: Position du thermocouple.

Les températures ont été mesurées à l'aide d'un thermocouple à affichage numérique. Le relevé de la température se fait toutes les 15 minutes. La plaque chauffante est à la température ambiante au début de l'expérience.

Les mesures faites sont indiquées dans le tableau suivant :

Temps (Heures)	T (four) (°C)	T ambiante (milieu ambiant) (°C)	Vitesse du vent (m/s)
9:00	27.5	27.5	0
9:15	264	28.7	0
9:30	438	29.4	0
9:45	429	29.5	2
10:00	439	30.4	2
10:15	451	29.6	2
10:30	447	29.4	2
10:45	431	31.3	2
11:00	460	30.4	0
11:15	470	30.8	0
11:30	485	31.3	0
11:45	500	31.6	0
12:00	520	30.9	0
12:15	540	31.5	0
12:30	550	30.6	0
12:45	535	31.5	0
13:00	520	31.8	0

Tableau II.3. Mesures des vitesses du vent et de la température de la surface du four (journée du 01/10/2015).

II.8. Résultats obtenus :

II.8.1. Evolution de la vitesse du vent :

Pour pouvoir estimer l'effet du vent sur la température de la plaque à chauffer on regroupe les variations des différents paramètres mesurés avec celle du vent en fonction du temps des tests.

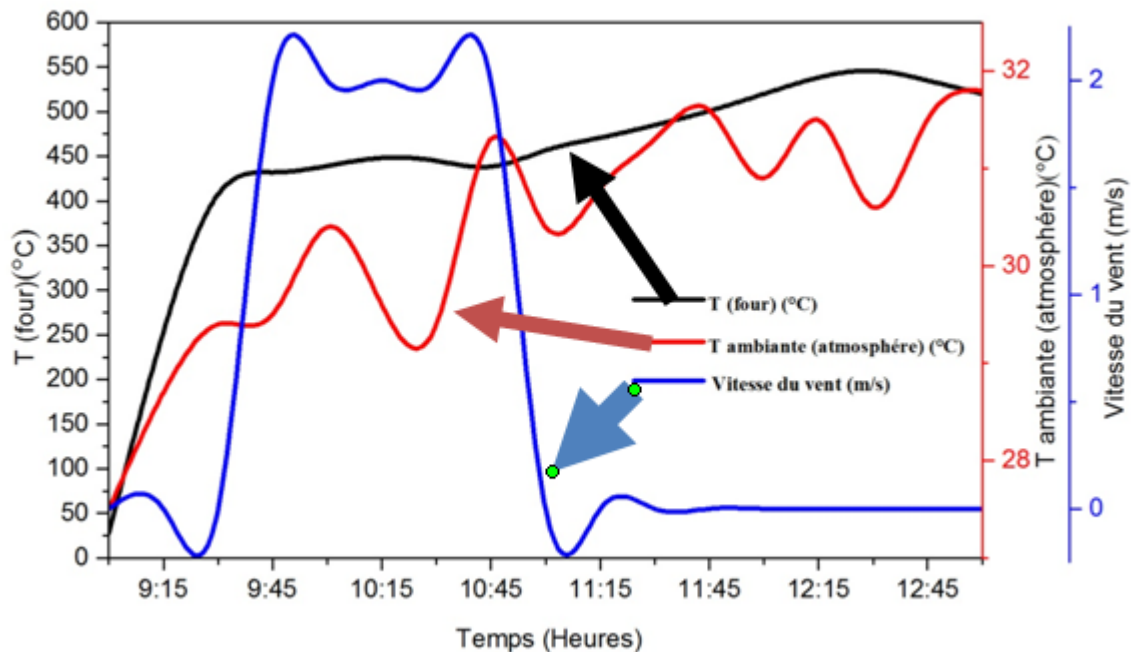


Figure. II.18: Evolution de la vitesse du vent et la température de la surface du four en fonction du temps (journée du 01/10/2015).

II.8.2. Chauffage continu du four :

Pour étudier l'évolution de la température de la surface du four nous permettant de connaître les différents mécanismes qui se produisent au cours du chauffage, nous exposons d'une façon continu la plaque aux rayonnements solaires.

La figure II.18 représente la variation de la température du four en fonction du temps pour les heures du test. A l'état initial la température du four est égale à celle ambiante, au cours du temps la température croît continuellement en fonction du rayonnement solaire concentré sur la surface focale du four et décroît dans l'intervalle 9h45 et 10h45 heures, à cause de la vitesse du vent.

Nous remarquons que la température du récepteur atteint des températures de l'ordre de 550°C.

II.9. Problèmes rencontrés :

Les problèmes rencontrés lors de la réalisation du prototype de concentrateur parabolique se résument comme suit :

- Le problème de fixation des thermocouples : il arrive que l'un des thermocouples se détache au cours de l'expérience,
- Le problème de relevé de la température car sa valeur varie rapidement sous l'influence de la vitesse du vent.

II.10. Conclusion

L'ensemble des tests effectués sur le four conçu nous ont permis d'obtenir des valeurs élevées permettant de réaliser des dépôts de couches minces ZnO. Les valeurs obtenus varient en fonction de l'intensité du rayonnement solaire entre 420 °C et 550°C.

CHAPITRE III
COUCHES MINCES DE (ZnO ET
SNO₂) ET TECHNIQUES DE
CARACTERISATION
ET
D'ELABORATION

Chapitre III : Couches minces de (ZnO et SnO₂) et techniques de caractérisation et d'élaboration

III .1.Introduction:

Dans ce chapitre, nous exposons les couches minces de l'oxyde de Zinc et l'oxydes d'étain en particulier (leurs propriétés cristallographiques, électriques et optiques) avec quelques applications, ainsi que la méthode de leur caractérisation utilisée (1.DRX, 2.Spectroscopie UV-visible, 3.Technique des quatre pointes ...).

Nous allons aussi porté un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par spray. Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux [53,54]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats [55]. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans ce travail.

Pour ce fait un banc de dépôt de couches minces par spray pyrolyse a été conçu.

III .2. L'oxyde de Zinc (ZnO) et oxyde d'étain (SnO₂) : propriétés et applications

III .2.1.L'oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semiconducteur de large gap par conséquent, transparent [56]. Le détail des propriétés est donné dans ce chapitre. Le ZnO présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications: varistances (dispositifs électroniques en céramique polycristallins avec des caractéristiques courant - tensions non linéaires) employées pour limiter de grandes coupures de tension. Il peut également trouver des applications en opto-électronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans la couche mince, comme matériel piézoélectrique, et enfin il présente un grand degré de photoconductivité [66].

III .2.1.1.Quelques propriétés de l'oxyde de zinc

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc sont dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique [67]. Aussi actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif

intérêt par ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

C'est une matière attirante et prometteuse pour beaucoup d'applications dans la surface des appareils de vague acoustiques, dans les électrodes transparents, émetteur léger dans le bleu et ultraviolet [65], fenêtres cellules solaires, sondes du gaz [68].

1. Propriétés structurales:

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [56], représentée dans la figure III.1, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = b = 3,252 \text{ \AA}, \quad c = 5,219 \text{ \AA}.$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P6₃mc [57].

$$\text{Zn} : 0,0,0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

$$\text{O} : 0,0,\mu ; 1/3, 2/3, \mu+1/2 \text{ avec } \mu = 0,375$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [59].

Le ZnO possède une structure hexagonale compacte (Joussot-Dubien 1962). Deux schémas correspondant à cette structure sont représentés à la figure III.1.

Cette structure consiste en un empilement de type ABAB de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (Figure III.1 (a)). Le réseau atomique suit donc le schéma hexagonal simple, mais possède une base formée de deux atomes identiques (les 2 ronds gris sur la figure III.1 (b)).

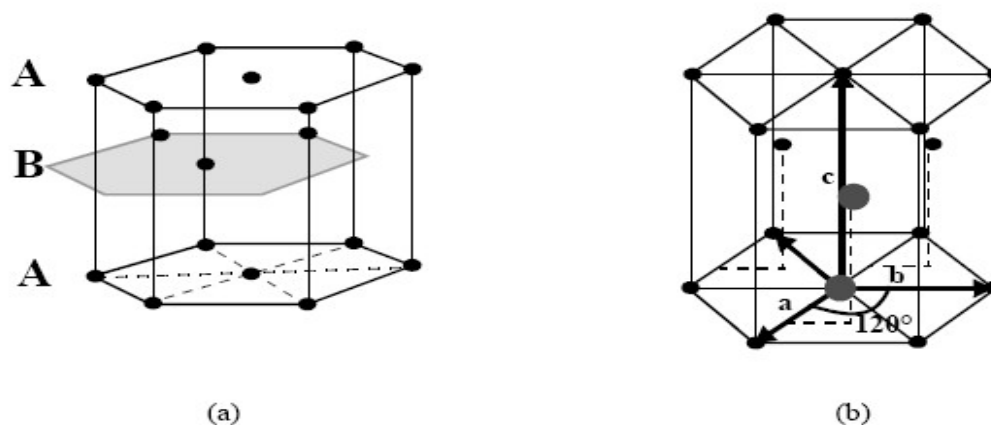


Figure III.1 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau III.1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité, de photocon- ductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [59].

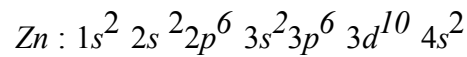
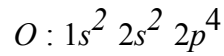
Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [18]
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [19]
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [20]

Tableau III.1 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO [58].

2. Structure électronique de bande:

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure III.2 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV [60].

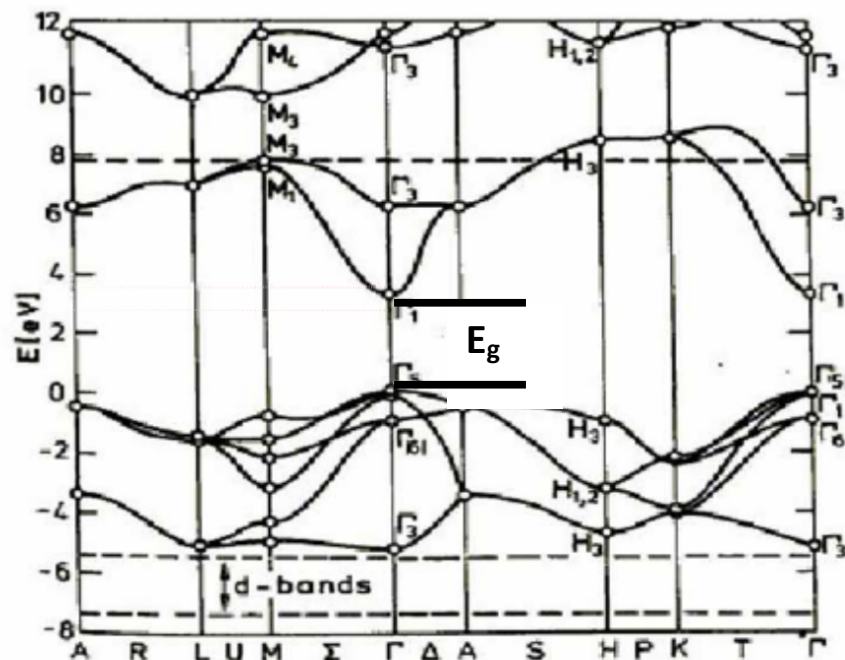


Figure III.2: Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de O6+ (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence [61])

3. Propriétés électriques :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A^{II}B^{IV} qui présente un grand exciton énergie 60 meV à température ambiante [62]. Avec une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [60]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [64]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons);
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes ét- -différente (élément du groupe III, F , Cl).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [70]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10²⁰ atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10⁻⁴ Ω.cm) [71].

Une conductivité élevée (> 5.10³ Ω⁻¹.cm⁻¹) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [72].

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm².v/s. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de » 200 cm².v/s.

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [73].

4. Propriétés optiques

Le tableau I.2 indique quelques propriétés optiques de ZnO. Ces dernières sont très sensibles à la présence d'impuretés, les études par photoluminescence [74] ont montré que la présence de Li favorise une émission visible centrée autour de 600 nm, cette émission noté DAP résulte d'une transition radiative d'un électron situé à un niveau donneur vers le niveau accepteur de Li. La présence des ions de Fe⁺³ donne elle aussi naissance à une émission visible centrée autour de 700 nm. D'autre part on note que les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence des centres isoélectroniques tel que Hg par exemple, ces centres jouent le rôle des centres de recombinaison pour les porteurs de charges, dans le cas de Hg l'étude réalisé par Fons et al [30] a montré la présence d'une bande d'émission situé entre 3.28 et 2.85 eV reliée directement à la présence de Hg dans le spectre de photoluminescence.

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

Tableau III.2: Quelques propriétés optiques de ZnO.

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Chen et al. a montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote [75,24], et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit [76,64], cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius :

$$I = I_0 \exp(-E_a / KT_r) \tag{III.2}$$

Avec : T_r : température de recuit, E_a : énergie d'activation =1.035eV.

D'autre part Guillen et al [77] ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ($E_g=3.3\text{eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [61]. Cette étude a montré une montée abrupte du coefficient d'absorption aux environs de $\lambda=385\text{nm}$ ($E_g=3.3\text{eV}$).

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [78]. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [77,79]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [80,81]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Alor que très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [77].

III .2.1.3.Applications du ZnO

Il existe de nombreuses applications faisant appel au ZnO dans de nombreux domaines, parmi lesquelles:

1. Les Cellules solaires

Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des nanofils de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs en dopant ces nanofils avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules (figure III.3) [82].

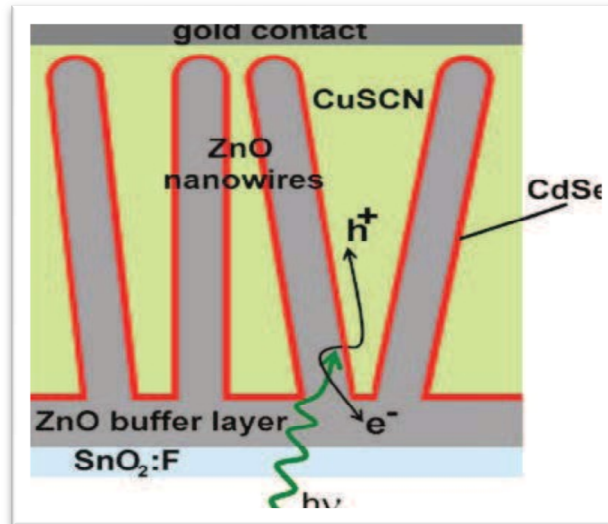


Figure III.3: Schéma d'une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p [82].

2. Les Générateurs d'électricité

Une autre application des nanofils de ZnO est la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique en se servant de leurs propriétés piézoélectriques. Ce type de procédés peut recouvrir la surface de fibres de Kevlar avec lesquelles on pourrait tisser une nouvelle génération de vêtements dans le but de récupérer l'énergie des mouvements corporels [2].

Les propriétés piézoélectriques des nanofils de ZnO sont aussi exploitées dans le cas des nanogénérateurs de courant piézoélectriques, et ceci par la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique, grâce à la déformation aisée de ces nanofils (figure III-4) [3].

Ces applications ont ouvert un nouveau domaine de recherche nommé la piézotronique qui étudie le couplage des propriétés semi-conductrices et piézoélectriques de certains matériaux.

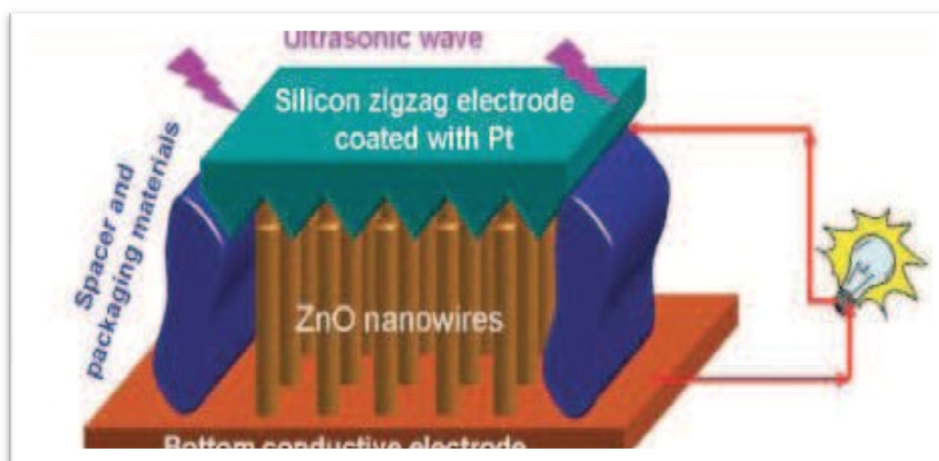


Figure III.4: Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO [3].

3. Les Diodes électroluminescentes

Depuis l'obtention expérimentale de l'émission laser du ZnO dans le domaine UV à la température ambiante [4], d'importants travaux de recherche sont menés actuellement pour résoudre le problème du dopage *p* du ZnO, indispensable pour la réalisation des jonctions PN à partir desquelles seront développés des lasers et des diodes électroluminescentes émettant dans l'UV.

4. Les Capteurs chimiques & détecteurs mécaniques

Le ZnO possède d'autres propriétés intéressantes pour les applications technologiques, tel que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur chimique ou d'humidité [83]. Il est aussi utilisé dans les détecteurs de mouvement en raison de ses propriétés piézoélectriques [84].

5. Les Vitrages intelligents & couches de revêtement anti UV

Le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultra violet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV. De plus, il a été montré que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électro-chromes [85] : elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique ; ce changement de couleur a pour effet de modifier les propriétés de transmission de la lumière du ZnO. Ceci permet

d'envisager son utilisation dans l'élaboration de vitrages intelligents qui moduleraient la lumière transmise en fonction de son intensité. Ainsi on pourrait contrôler l'éclairage à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtres.

III .2.2. L'oxyde de SnO₂

III .2.2.1. Propriétés de l'oxyde de SnO₂

1. Structure cristalline

L'oxyde d'étain cristallise avec une structure tétragonale de type rutile (figure III.5). Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : $a=b= 4.74\text{Å}$ et $c= 3.19\text{Å}$.

La maille contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain [87,88]. Dans ce système chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain et chaque atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène [86,38].

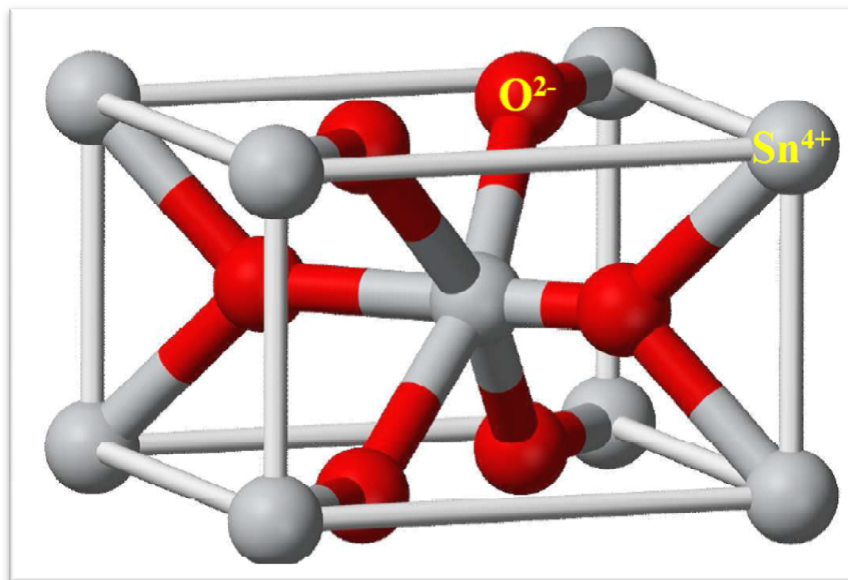


Figure III.5: Maille élémentaire du SnO₂ (structure rutile) [89].

2. Le gap du SnO₂

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2eV [39]. Ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs \vec{k} (figure I.13) (\vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin) [90,91]. Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement.

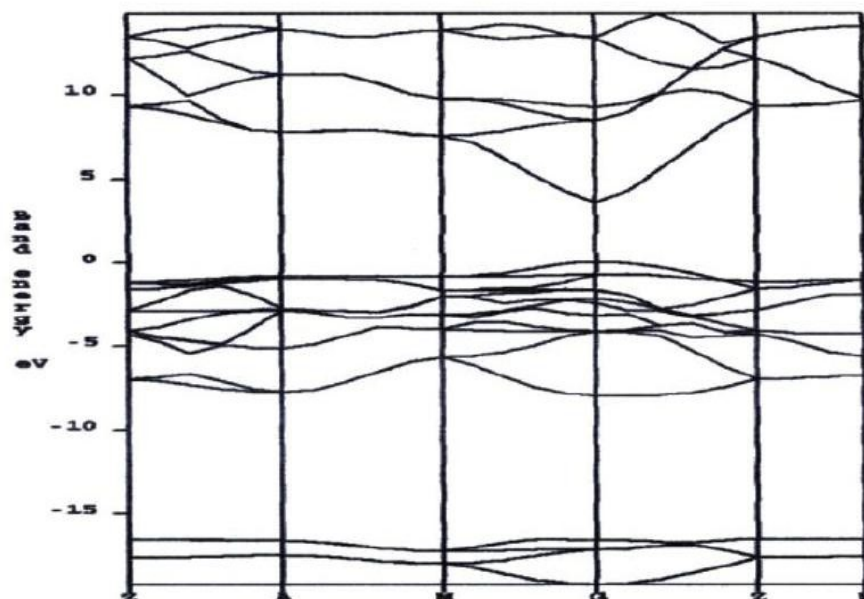


Figure III.6: Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain.

3. Propriétés optiques

SnO₂ présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge et une forte absorption dans le domaine ultraviolet, tandis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible et il devient opaque au-delà de 1200 nm. Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres [92,87]. La figure III .7 représente un spectre de transmission optique d'un film SnO₂ :F.

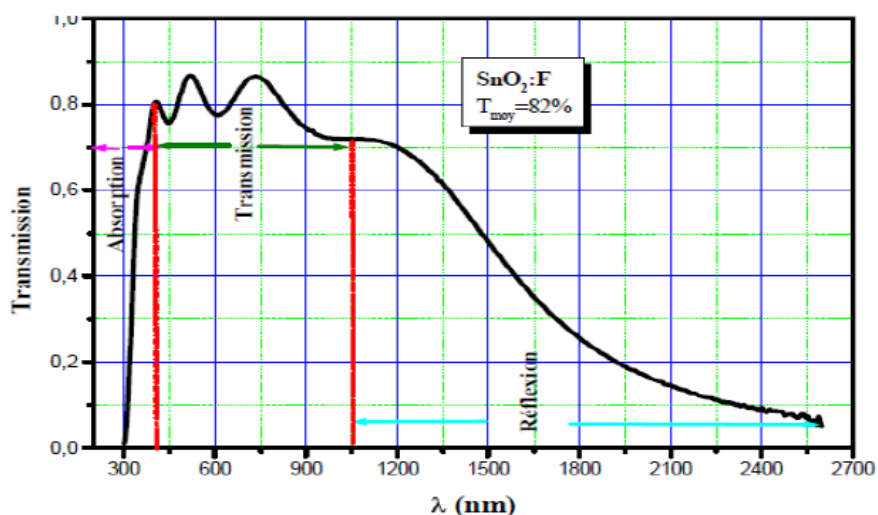


Figure III.7: Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dope fluor [92].

III .2.2.2.Applications

Les propriétés électriques et optiques particulières des couches d'oxyde d'étain (forte transmission optique dans le domaine du visible, caractère semiconducteur type-n, conductivité électrique élevée. . .) permettent un grand nombre d'applications mais nous nous attacherons à ceux du domaine des capteurs de gaz et à celui des applications photovoltaïques qui font des objectifs du laboratoire VTRS.

1. Vitrage à isolation thermique

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur [38,93].

Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur, les couches fines métalliques (par exemple, des couches d'argent de 10 à 15 nm) peuvent être substituées par des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor dont le nombre de porteurs de charge sera suffisant à la réflexion de IR. De plus, il sera préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques moindres [94]. Comme on peut le voir sur la figure.III.8, lorsque la résistivité des films diminue, la transmission dans la région des infrarouges diminue [95].

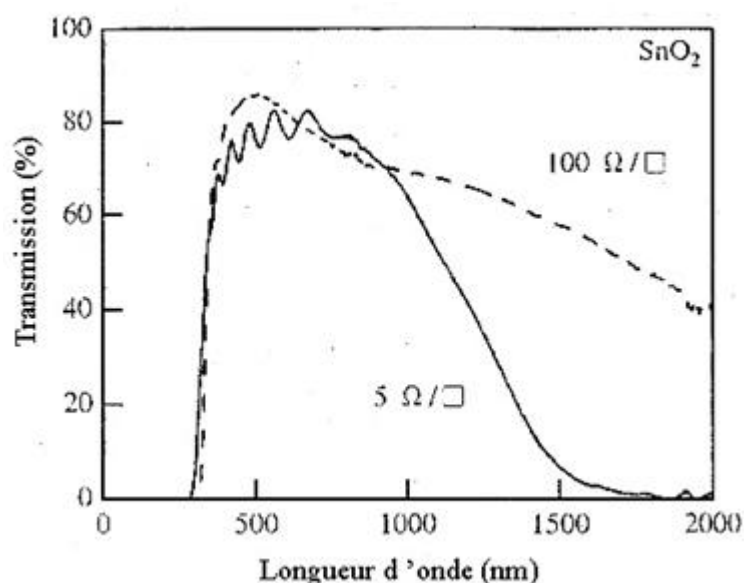


Figure III.8: Transmission optique en fonction de la résistivité de couches de SnO₂ [95].

2. Électrodes

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na₂SO₄, 0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits [96].

III.3. Techniques de caractérisation des couches minces

Parmi les techniques de caractérisations de couches minces, on peut citer :

III.3.1 : Caractérisation structurale

III.3.1.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de la croissance cristallographiques des couches [97, 98].

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la figure (III.9) les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur.

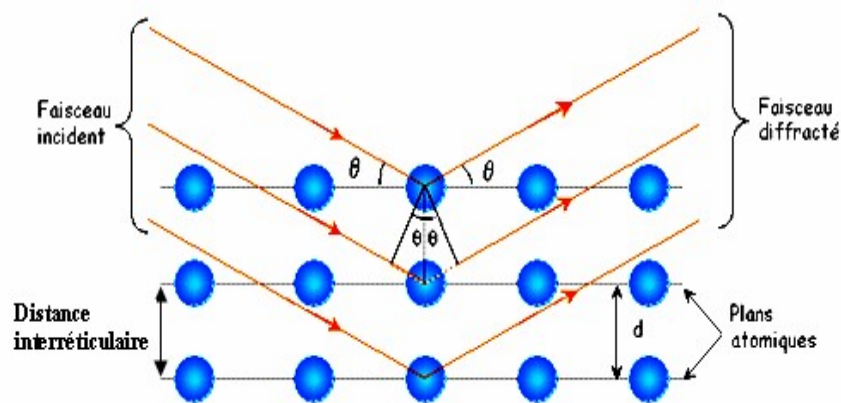


Figure III.9: Famille de plans cristallins en condition de Bragg [99].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

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

Où: d_{hkl} est la distance inter réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h,k et l) , θ l'angle d'incidence et donc réflexion par rapport à ces plans et enfin λ la longueur d'onde des photons X .

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro contraintes et la présence d'une texture.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffractions permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter-réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet et retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Pour notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre Philips X'Pert. Les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation CuK α à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$.

III.3.1.2. Détermination des contraintes et de la taille des grains :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter réticulaire d intervenir les paramètres de maille de l'échantillon.

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante [100] :

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

a et c étant les paramètres de maille.

De cette formule, on peut déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels $h=k=0, l=2$.

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons à la valeur théorique $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$ paramètre de maille de ZnO.

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [101] :

$$\sigma = \left(2c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{couverte}}{c_{13}} \right) \varepsilon_{zz} \quad , \quad (\text{III.5})$$

$$c_{33}^{couverte} = \frac{0.99c_{33}^{cristal}}{(1 - \varepsilon_{zz})^4} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{c_0 + c}{c_0} \quad (\text{III.6})$$

Où C_{ij} les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes :

$$C_{11} = 209,7 \text{ GPa}, C_{12} = 121,1 \text{ GPa}, C_{13} = 105,1 \text{ GPa}, C_{33} = 210,9 \text{ GPa} \quad (\text{III.7})$$

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [102,103]:

$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.8})$$

Où : G est la taille des grains ($[G] = \text{nm}$), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (figure III.10).

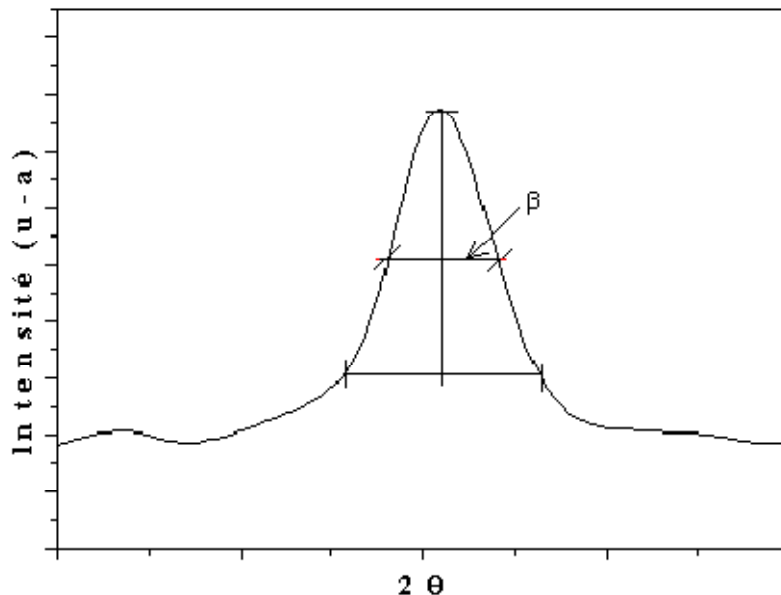


Figure III.10: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

III.3.2. Caractérisation électrique

Pour connaître directement la résistance surfacique R_s , nous avons employé un dispositif quatre pointes, modèle JIPELEC SRM 200 figure III.11.a. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, figure III.11.b. Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance "a"

entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince (d), i.e. $d \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{d} \quad (\text{III.9})$$

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

Le rapport caractérisant la couche se note R_S et s'exprime en Ω . A un coefficient K prêt, R est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $(\ln 2/\pi)$. D'après la relation (III.9), nous avons la formule (III.10) pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur d de la couche mince:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \right) d = R_S d \quad (\text{III.10})$$



Figure III.11.a: Montage expérimental de la technique des quatre pointes [38].

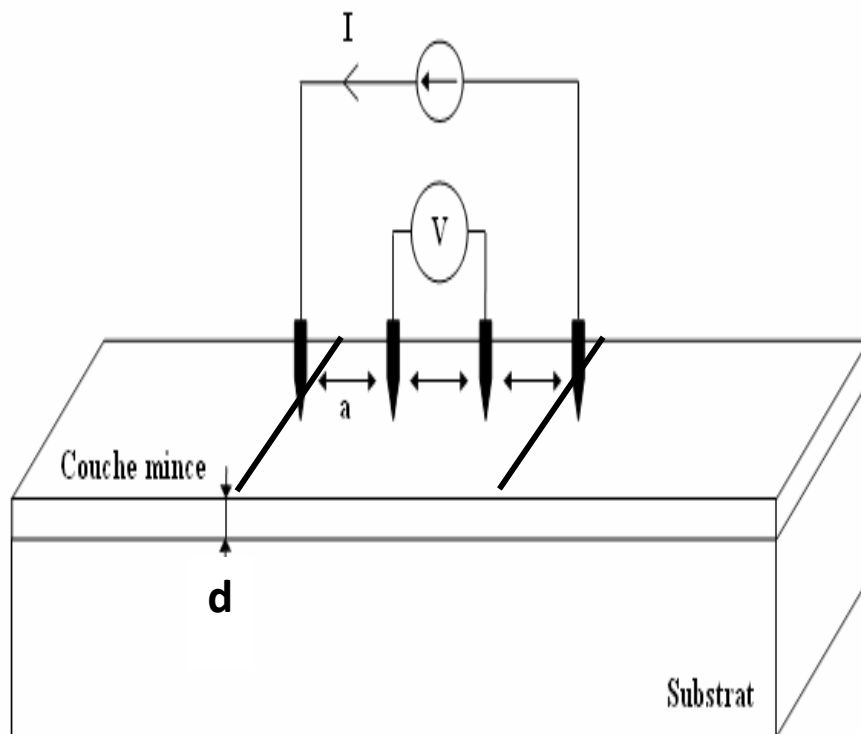


Figure III.11.b: Schéma d'un dispositif quatre pointes.

- **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 comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et TM_1 et TM_2 , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure III.12). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [104,105] :

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \quad (\text{III.11})$$

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{III.12})$$

S : indice de réfraction du substrat

et $N_{1,2}$ peut être calculé par la relation :

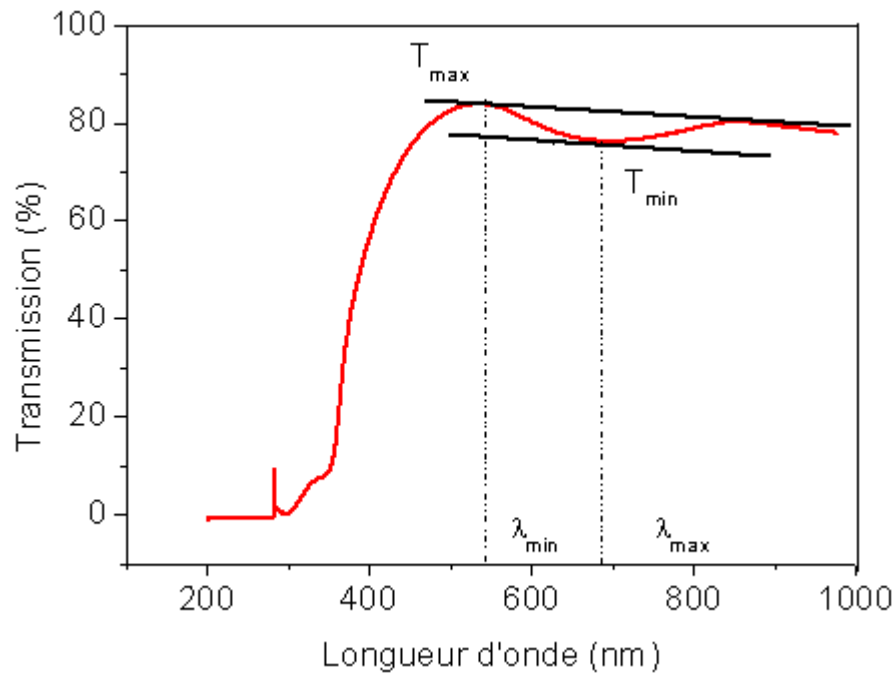


Figure III.12: Spectre de transmission d'une couche mince ZnO non dopé préparé à 400 °C pendant 2 min de déposition.

III.3.3. Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage par rapport aux méthodes électriques d'être non destructive et n'exigent pas la réaction, de contacts ohmiques.

On distingue deux types de méthodes optiques :

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

III.4. La technique d'élaboration utilisée: Technique de Spray

III.4.1. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au Hall technologique du département de génie mécanique de l'Université de Biskra. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde métallique. Le schéma du système de dépôt conçu et réalisé est montré sur la figure III.13.

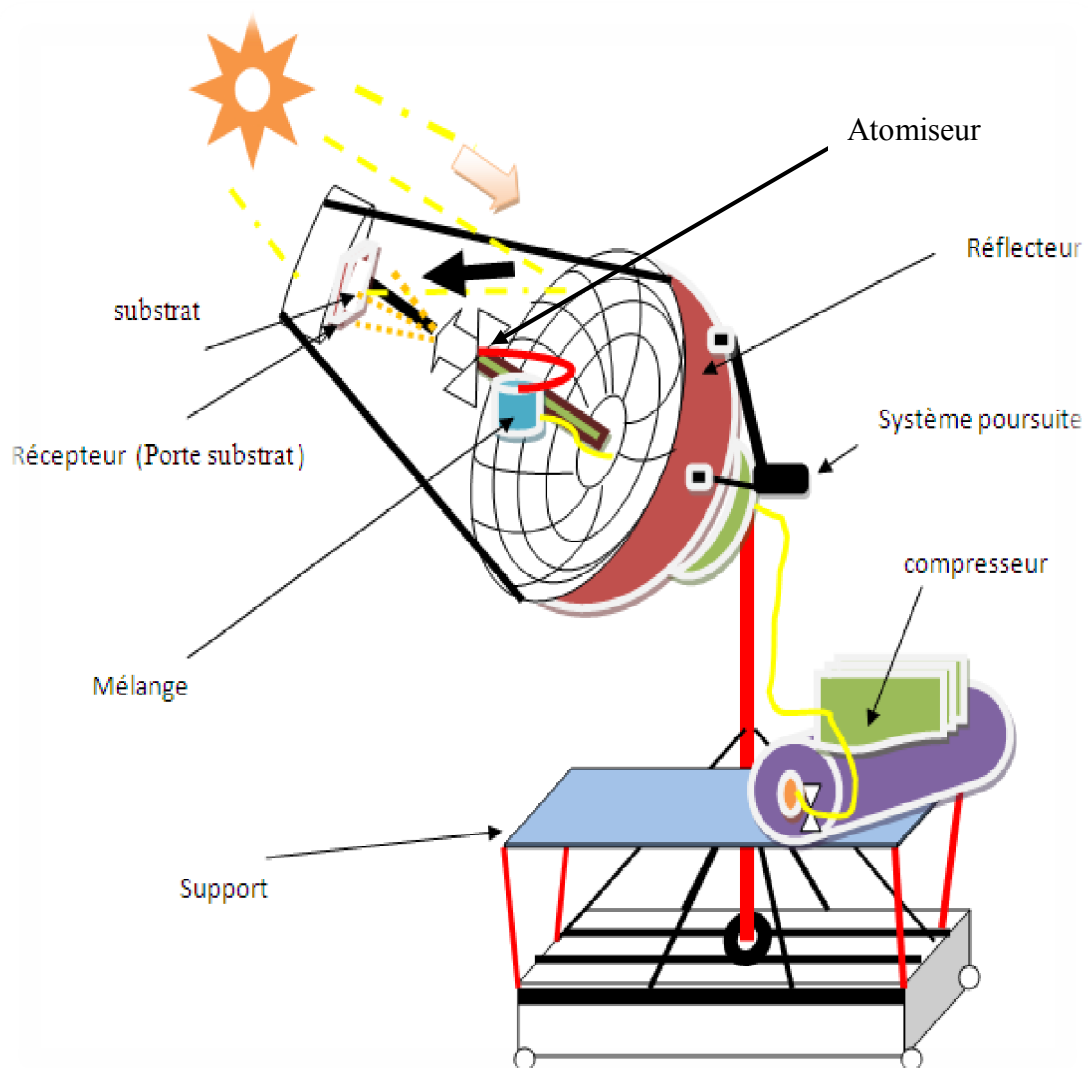


Figure III.13: Dispositif de dépôt de couches minces par la technique de Spray.

III.4. 2.Description des éléments du dispositif :

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray et son optimisation par l'étude des effets, des paramètres de dépôt sur la qualité des films.

Les principaux éléments du dispositif sont :

- Un réflecteur: C'est une parabole de récepteur satellitaire couverte par une centaine de petites surfaces de miroirs qui couvrent la surface intérieure du réflecteur. Les miroirs devraient avoir leurs côté brillant face au soleil.
- Un porte substrat : c'est un plateau de diamètre 25cm, chauffé par énergie solaire, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type (C100FK02 – M * AN). Cette température consigne peut être fixée à température ambiante et augmente jusqu'à 500°C.
- Un flacon porte solution : alimente par gravité un atomiseur à faible débit.
- atomiseur : C'est un élément qui transforme la solution en gouttelettes. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Dans ce travail, nous avons utilisé deux types de solutions sources: l'acétate de Zinc (C₄H₆O₄Zn. 2H₂O) et le chlorure d'étain pentahydraté (SnCl₄ _5H₂O). La solution utilisée a une grande pureté chimique.

III.5.Expérimentation

III.5.1.Choix du substrat de dépôt

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface de (7.5 x 1) cm et d'épaisseur égale à 1 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

- ✓ Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films et s'adapte bien pour sa transparence et son coefficient de dilatation théorique important donnant une bonne adhérence des couches déposées.

- ✓ Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) subit un refroidissement à 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. Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes. Ceci est lié au stress compressif causé par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2} = - 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [4,5] et aussi pour des raisons économiques.

III.5.2.Préparation des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier à l'œil que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour effectuer une étude opto-electrique des couches minces de ZnO et SnO₂, nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5min.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Lavage des substrats dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

III.5.3. Préparation des solutions et conditions opératoires

III.5.3.1. Préparation des solutions

Les précurseurs (par exemple, acétates, nitrateets.) sont dissous dans le éthanol ou l'eau distillée (dissolvant) selon le rapport molaire désiré.

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à élaborer des couches minces de ZnO et de SnO₂. Nous limiterons donc à la description de ces deux solutions, les solutions des dépôts sont mélangées à l'aide d'un agitateur magnétique à différentes températures.

III.5.3.2. dépôt de ZnO

Dans ce travail, nous avons utilisé l'acétate de zinc Zn(C₂H₃O₂)₂ 2H₂O), on a comme matériau source nous avons dissous dans l'éthanol avec une concentration de (0.1M).

L'objectif dans le cas de la couche de ZnO non dopée est d'étudier les effets suivants :

- ✓ L'effet de temps de dépôt des couches minces de ZnO;
- ✓ L'influence de la température du substrat de chaque dépôt des films minces;
- ✓ L'effet de recuit à une température de 500 °C pendant deux heures pour les couches minces de ZnO.

L'acétate de zinc :

- **Propriétés physiques [6] :**

Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique

La formule moléculaire : Zn(C₂H₃O₂)₂ 2H₂O

Masse molaire : 219,50 (g.mol⁻¹)

État physique : Solide

Masse moléculaire : 209,38 (g.mol⁻¹)

Densité : 1,735 (g.cm⁻³) à 20(°C)

Point de fusion : 237(°C)

III.5.3.3. dépôt de SnO₂

Pour obtenir une couche mince de dioxyde d'étain il faut une solution de départ qui contient l'étain et l'oxygène. Pour cela, nous avons utilisé comme source : le chlorure

d'étain pentahydraté (SnCl₄ 5H₂O). Nous présentons ci-dessous les différentes propriétés physiques de source.

L'objectif dans le cas de la couche de SnO₂ non dopée est d'étudier les l'effet de la concentration du précurseur.

Chlorure d'étain pentahydraté (SnCl₄ _5H₂O):

- **Propriétés physiques [6] :**

Nom: Chlorure d'étain (IV) pentahydraté

Synonymes: chlorure stannique ; tétrachlorure d'étain ;

Apparence : jaunâtre-blanc ; cristallin solide ; petits morceaux fusionnés

Formule moléculaire: (SnCl₄ _5H₂O)

Masse molaire: 350.60 (g.mol⁻¹)

Masse volumique: 2,04 (g.cm⁻³)

Densité : 2,04

Pureté: 97.5 (%)

III.5.4.Déposition des couches

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

On place le porte substrat au dessus d'un port substrat au foyer du four solaire. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement à la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour les dépôts. Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution l'amplitude de l'onde sonore et le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues). 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 arrête le chauffage par cocher les échantillons 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.

III.6. Les paramètres modulables :

Afin d'obtenir des couches minces reproductibles et ayant une bonne adhérence, nous avons entamé une étude des différents paramètres agissant directement sur le dépôt de la couche mince. La mise au point des différents paramètres de dépôt a nécessité plusieurs essais.

La méthode Spray est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés du précurseur, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts et la température du substrat. Néanmoins la température et le temps de recuit après déposition restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche.

- **Molarité** : Comme toute réaction chimique, la molarité de la solution est sensible à sa solubilité et son stœchiométrie. Parmi les principaux facteurs contrôlant ce processus, nous avons choisie la gamme de 0.05 mol/l, 0.1 mol/l, 0.15 mol/l, 0.2 mol/l.
- **Temps de dépôt (quantité pulvérisée)** : Pour arriver à l'épaisseur désirée la quantité pulvérisée est varié entre 10 et 35 ml.
- **La température du substrat** : La théorie de la méthode Spray indique que la croissance de films déposés dépend essentiellement du rapport de la température du substrat avec la température de fusion du matériau déposé. Dans notre travail la température du substrat a été variée entre 300 °C et 400 °C.
- **Recuit** : Un recuit à une plus haute température permet la cristallisation et la coalescence des cristallites de films. Les films obtenus ont subit des recuits sous air dans un four tubulaire à une température de 500 °C pendant 2 h ; pour voir l'effet du recuit sur les propriétés optiques et électriques de ZnO déposée.

III.7.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la technique de dépôt et de caractérisation adoptés dans notre étude. Nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO et SnO₂ élaborées. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons rappelé le principe de dépôt par Spray et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Le ZnO est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser un banc de dépôt, aussi sophistiqué soit-il, pour être certain d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques. Un travail réel d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré, en fonction des paramètres : température, molarité et temps de dépôt.

Dans ce chapitre, des couches minces de ZnO et SnO₂ ont été déposées par la technique de Spray à partir d'une solution d'acétate de Zinc et le chlorure d'étain pentahydraté. Les films ont été déposés sur des substrats de verre chauffés à l'aide du four solaire réalisé.

IV. 2. Caractérisation des couches minces de ZnO.

IV.2.1. Influence du temps de dépôt (quantité pulvérisée) sur la qualité des films minces de ZnO.

IV.2.1.1. Les propriétés structurales.

La Figure IV.1 illustre les diffractogrammes relatifs aux couches minces de ZnO élaborées. Les diffractogrammes obtenues sont en bon accord avec le groupe d'espace P63mc (186) (n ° 36-1451) [106] du ZnO. La figure montre qu'un seul pic relatif aux familles de plans cristallins de diffraction (002) qui est observé à $2\theta = 34,5^\circ$ pour des volumes inférieurs à 35 ml. Les différentes valeurs des angles de diffraction de pic (002) pour nos dépôts sont récapitulées dans le Tableau IV.1. La réalisation d'un film mince avec 30 ml, rend le pic (002) nettement observable, avec une intensité remarquablement plus améliorée, que pour les autres films déposés et révèle une structure des couches préférentiellement orientées selon l'axe « \vec{c} » normal au substrat. L'utilisation d'une telle quantité (de 30 ml) dans l'élaboration des films minces, améliore la poly-cristallinité du dépôt par rapport aux autres quantités. Des observations similaires ont été notées par Bretagnon et al.[107], Phuruangrat et al.[108] , et enfin par Tubtimtae et Lee[109] . En ce qui concerne l'élaboration de volume des solutions déposées, c.-à-d les temps de dépôt.

La croissance selon la direction « \vec{c} » est expliquée par certains chercheurs par le fait que sa formation de surface a la plus faible énergie comparé aux autres directions [110,111].

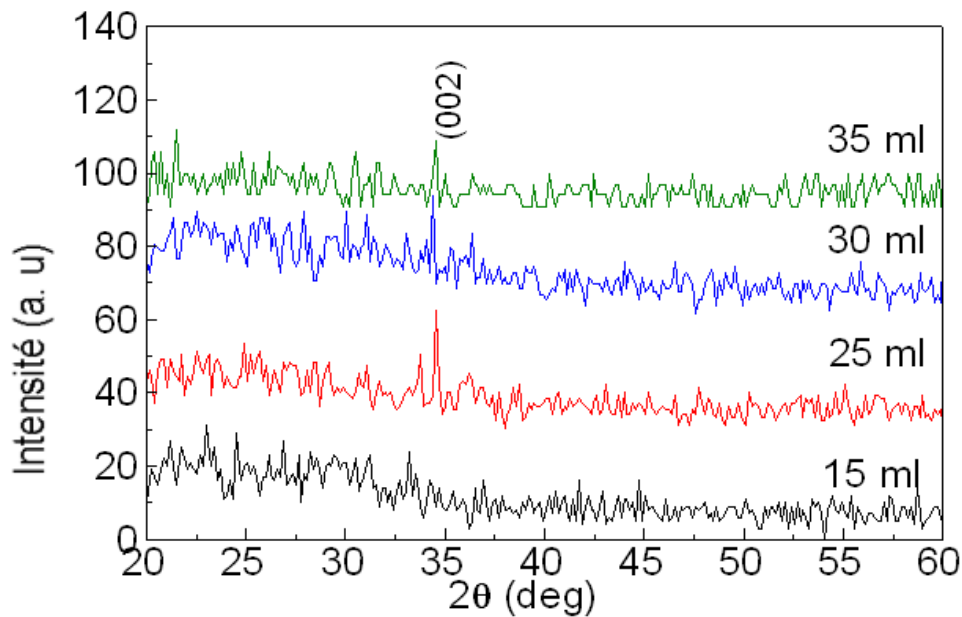


Figure IV.1: Diffractogrammes de films minces de ZnO pour différentes quantités pulvérisées.

Le paramètre de maille a et c ont été calculés à partir des diffractogrammes, en utilisant l'équation (IV.1) [112]:

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

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire relative à la famille de plans définis par les indices de Miller (h, k, l), a et c étant les paramètres de maille.

On peut définir le coefficient de dilatation ε_{zz} . Ce coefficient nous permet d'évaluer l'évolution des paramètres de maille de la surface du dépôt. On peut suivre cette évolution dans le plan au cours de la croissance de la couche mince et comparer les paramètres de maille du dépôt au paramètre de maille de ZnO standard c_0 . Dans la pratique, on définit le coefficient de dilatation du film de ZnO comme [113]:

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100 \% \quad (\text{IV.2})$$

Où, c_0 est le paramètre de maille d'un échantillon de ZnO standard et c est le paramètre de maille d'échantillons contraints (échantillons élaborés).

La taille moyenne des cristallites G (002) est estimée grâce à la formule de Scherrer, qui est définie par [114]:

$$G = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{IV.3})$$

Avec β est la largeur à mi-hauteur du pic, λ est la longueur d'onde dans la même unité que β et θ est l'angle correspondant au pic considéré.

La figure IV.2 montre la variation de la taille de cristallite et la valeur du coefficient de dilatation en fonction du temps de dépôt (volume pulvérisée) des couches minces de ZnO. Comme on le remarque la valeur du coefficient de dilatation décroît de façon notable. Ainsi nous avons noté que cette diminution est proportionnelle aux temps de dépôt. Nous avons remarqué aussi une diminution du coefficient de dilatation avec l'augmentation du temps de dépôt des films de ZnO jusqu'à 30 ml; avec une amélioration de la cristallinité des films minces de ZnO. Cette augmentation dans la taille de grains entraîne un soulagement de contrainte intérieure amenant à un étirement du paramètre c comme il a été remarqué dans le Tableau. IV.1.

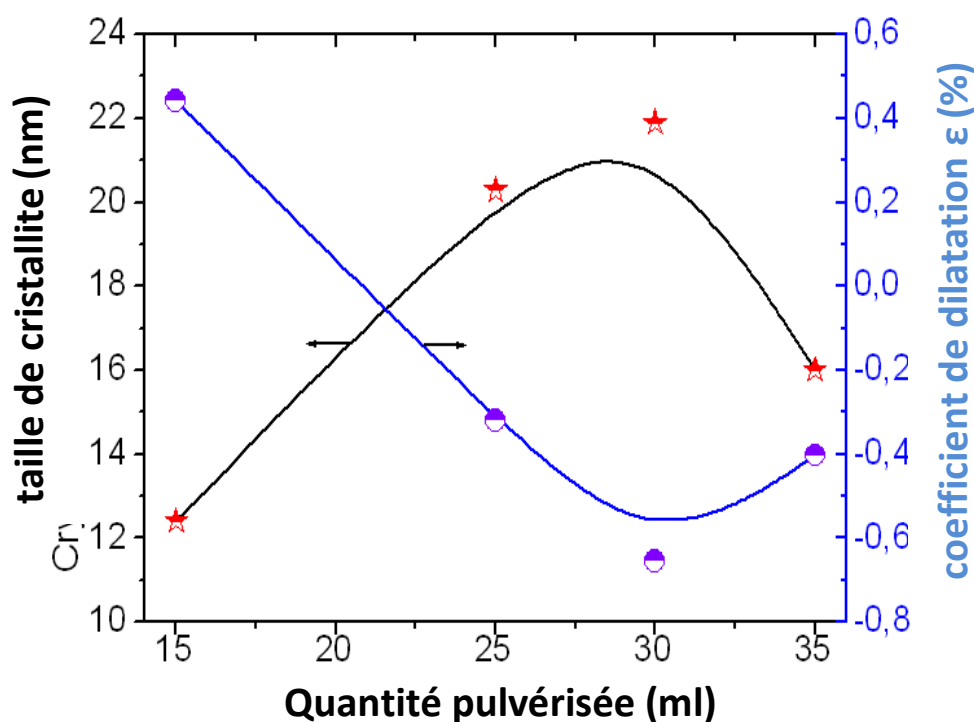


Figure IV.2: Variation de la taille de cristallite et la valeur du coefficient de dilatation en fonction du volume de dépôt des couches minces de ZnO.

La taille des cristallites de la couche mince de ZnO déposée à 30 ml, est la plus grande, cela veut dire que ce film mince présente une meilleure cristallinité par rapport

aux autres couches, au cela de volume 30 ml la taille de grain et le coefficient de dilatation changent leur sens de variation.

Le tableau IV.1 représente les caractérisations structurales en fonction du temps de dépôt pour (002) diffraction pic.

Tableau.IV1: Récapitulation des valeurs mesurées de l'angle de Bragg de (2θ), distance inter réticulaire (d_{hkl}), la largeur à mi-hauteur (LMH), la taille des cristallites (G), et les paramètres de maille (a et c) pour des films minces de ZnO en fonction de quantité pulvérisée.

Qua-pul (ml)	hkl	2θ (deg.)	(d_{hkl}) (Å)	FWHM (deg.)	G (nm)	c (Å)	a (Å)
15	002	34.57	2.59251	0.67	12.41	5.185024	3.240640
25	002	34.66	2.58599	0.41	20.29	5.171972	3.232482
30	002	34.54	2.59469	0.38	21.91	5.189391	3.243369
35	002	34.27	2.61452	0.52	16.01	5.229035	3.268147

IV.2.1.2. Les propriétés optiques des couches de ZnO

Les spectres de transmission des couches minces de ZnO élaborées sur des substrats de verre pour différentes temps de dépôt sont mesurés par spectrophotométrie UV-visible. Une comparaison graphique des spectres de transmission des films minces de ZnO, est illustrée sur la figure IV.3.

L'absorption de la lumière dans la région de longueur d'onde supérieure à 400 nm est causée par les défauts cristallins comme les joints de grains [115]. Comme elle peut être due à la réflexion ou de diffraction de la lumière.

Dans le domaine de longueurs d'ondes situées entre 400 et 900 nm, la transmission varie entre 60 et 90 %. Le domaine des longueurs d'onde λ inférieure à 400 nm correspond à l'absorption fondamentale, il varié entre 360 et 390 nm, ce qui correspond à l'absorption dans ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

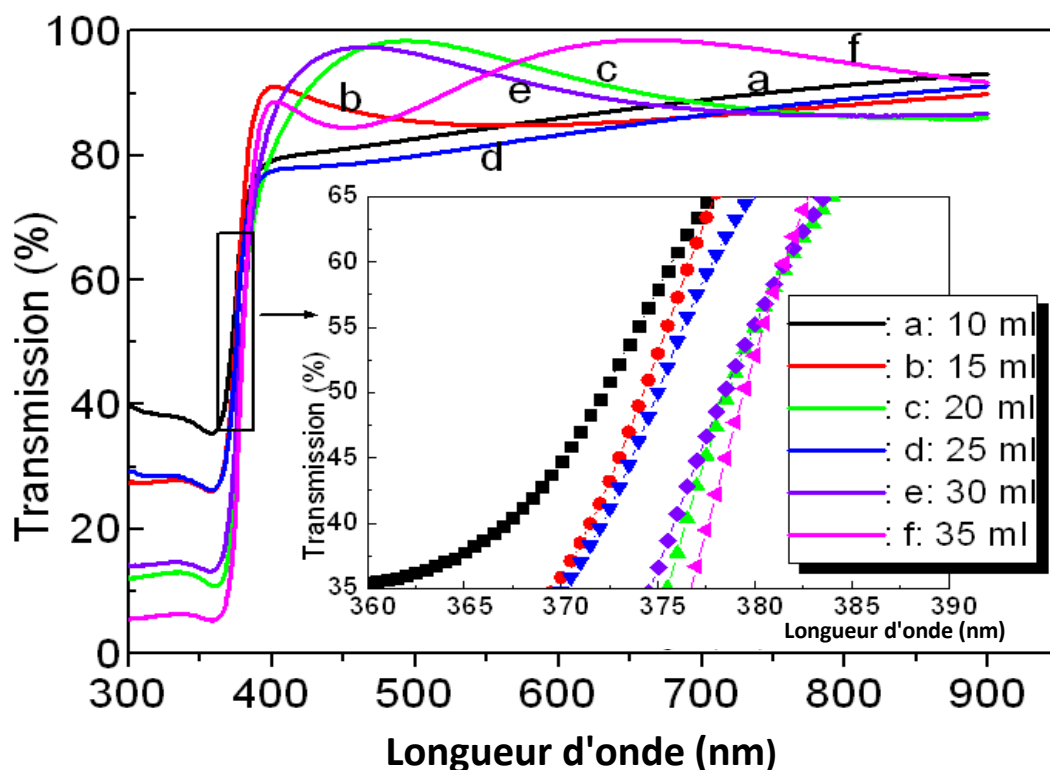


Figure IV. 3: Spectres de transmission des couches minces de ZnO en fonction du volume pulvérisé: (a) 10 ml, (b) 15 ml, (c) 20 ml, (d) 25 ml, (e) 30 ml et (f) 35 ml.

Le tableau IV.3 regroupe l’estimation de la transmission moyenne entre 400 et 800 nm de chacune de couches déposées en fonction de la quantité de 35ml. Les films déposés ou pulvérisés à 30 et 35 ml montrent que la transmission est plus grande parce que la réaction chimique pour former le ZnO est améliorée, et que la couche a moins de défauts.

Tableau IV.2: Variation de la transmission moyenne des films ZnO en fonction du temps de dépôt.

Quantité pulvérisée en ml	Transmission moyenne
10	87,03
15	86,89
20	90,69
25	84,59
30	90,11
35	93,34

1. Détermination du gap optique

Pour avoir plus d'informations sur les propriétés optoélectroniques de notre couches, on peut estimer les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction qui sont données par les formules suivantes [116,117]:

$$A = \alpha d = -\ln T \quad (\text{IV.4})$$

$$(Ah\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad / \quad A = \alpha d \quad (\text{IV.5})$$

Avec :

A : est l'absorbance de films,

d : est l'épaisseur de films,

T : est la transmission de films,

C : est une constante,

E_g : est le gap optique exprimé en eV,

$h\nu$: est l'énergie d'un photon en eV.

En traçant la courbe du produit $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (Figure IV.4), et en faisant une extrapolation, dans la zone linéaire de la courbe, vers $(Ah\nu)^2 = 0$ [56], on peut calculer la valeur du gap optique E_g , comme le montre la figure IV.4. Les résultats de E_g sont donnés dans le tableau IV.3.

2. Détermination de l'énergie d'Urbach

Un autre paramètre important, qui caractérise le désordre dans le matériau, est l'énergie de queue d'Urbach. Selon la loi d'Urbach l'expression de l'absorbance de films est de la forme [118] :

$$A = A_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{IV.6})$$

Où A_0 est une constante et E_u est l'énergie d'Urbach

En traçant la courbe de $\ln A$ en fonction de $h\nu$, comme il est indiqué sur la figure IV.5, on peut déterminer la valeur de E_u à partir de l'équation suivante:

$$\ln A = \frac{A}{E_u}(h\nu) + Cst$$

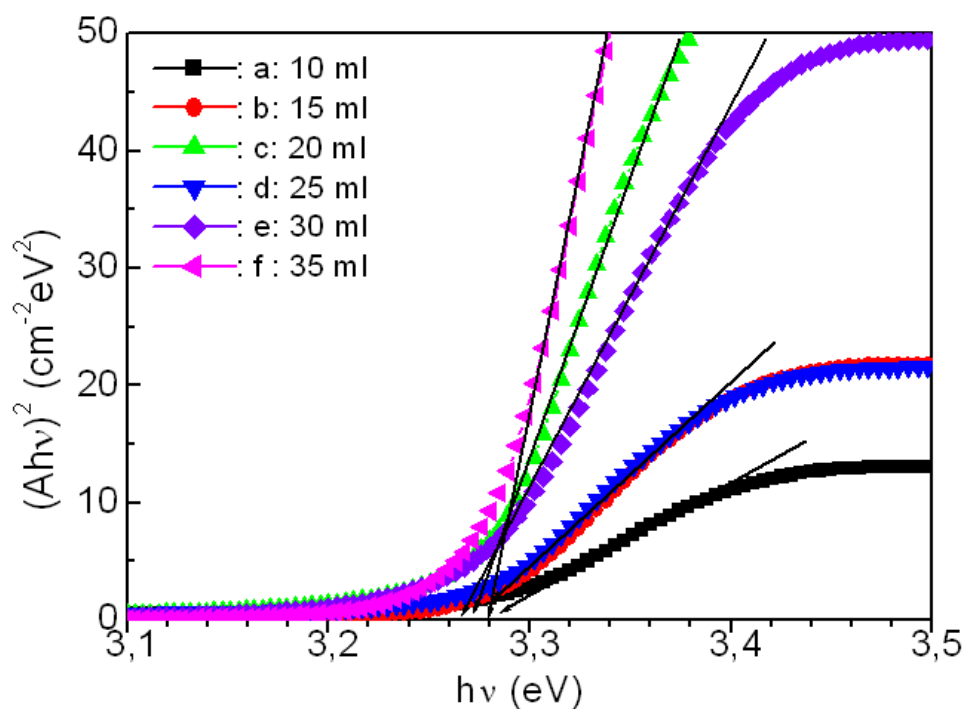


Figure IV.4: Variation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination du gap optique par extrapolation, des couches minces de ZnO en fonction de la quantité pulvérisée.

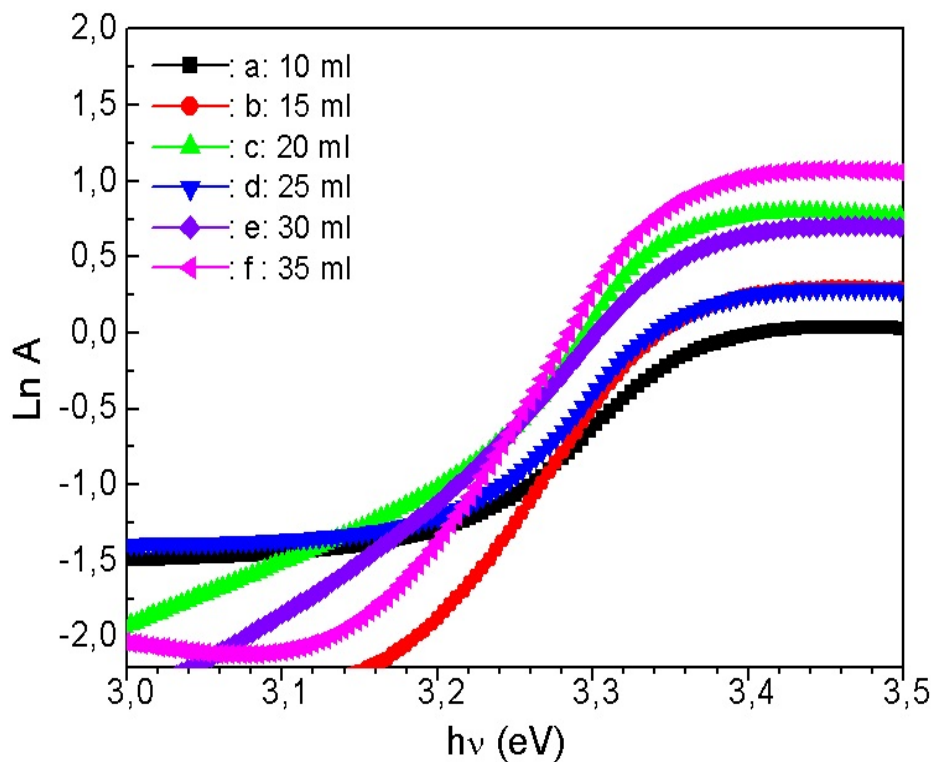


Figure IV.5: Variation de $\text{Ln} A$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination de l'énergie de queue d'Urbach des couches minces de ZnO en fonction de la quantité pulvérisée.

Tableau. IV.3: Variation de l'énergie de gap optique (E_g), l'énergie d'Urbach (E_u), et la résistivité électrique (ρ) pour les films minces de ZnO en fonction de la quantité pulvérisée.

Quantité pulvérisée (ml)	E_g (eV)	E_u (meV)	ρ (Ω .cm)
10	3.286	112.3	–
15	3.277	066.4	0.059
20	3.271	061.4	0.394
25	3.280	096.6	0.266
30	3.265	083.4	0.373
35	3.279	056.1	0.509

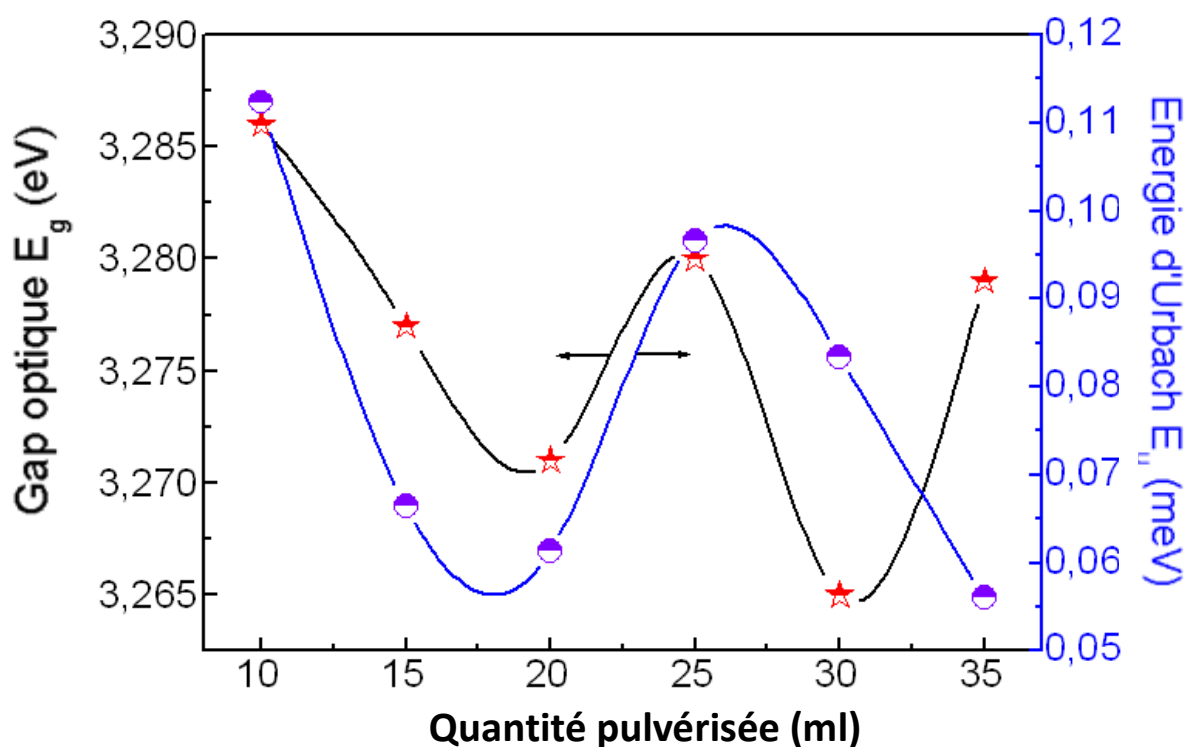


Figure. IV.6: Variation du gap optique et du désordre (queue d'Urbach) en fonction de la quantité pulvérisée.

Sur La Figure IV.6, nous avons rapporté la variation du gap optique et celle du désordre E_u (Energie d'Urbagh) pour les films du ZnO élaborés à différents volume de dépôt de 10 à 35 ml. Il est intéressant de dire que la variation de E_g en corrélation avec E_u (désordre) est physiquement significative qu'à partir du dépôt de volume supérieur à 25 ml (voir figure. IV.6) où elles seront en variation inverses.

IV.2.1.3. Propriétés électriques.

La Figure IV. 7, représente l'évolution de la résistivité des films de ZnO en fonction du volume de dépôt. Cette courbe montre que la résistivité des échantillons varie avec le volume de dépôt et atteint sa valeur minimale de $0.226 \Omega \cdot \text{cm}$ à un volume de 25 ml, après une valeur maximale à 20 ml, ensuite elle augmente de nouveau. Cette variation de la résistivité avec le volume de dépôt peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) et la diminution de la mobilité de porteurs [119].

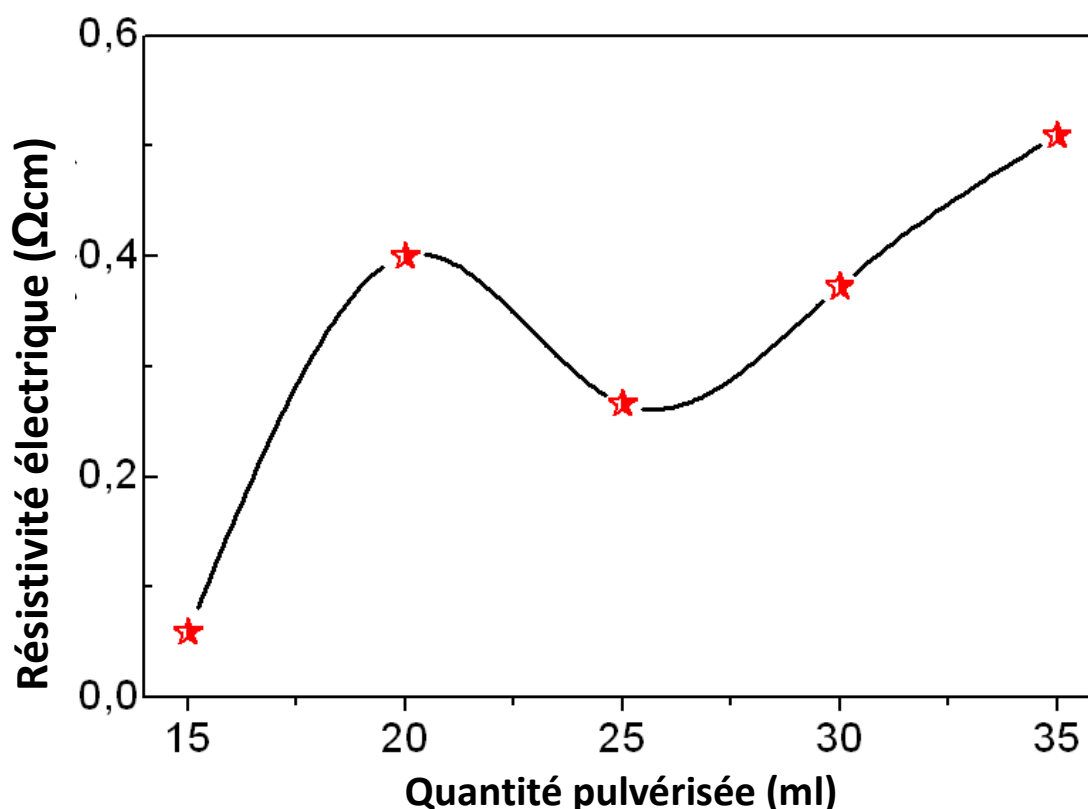


Figure IV. 7: Résistivité électrique des films de ZnO en fonction de la quantité pulvérisée.

IV.2.2. Influence de la température du substrat avant et après recuit sur la qualité des films minces de ZnO.

Pour améliorer les propriétés des couches, une des méthodes de traitement est appliquée dans ce travail qui est le traitement thermique. Pour cela on a choisi deux températures de recuit qui sont $350 \text{ }^\circ\text{C}$ et 500°C , pour deux températures de dépôt.

IV.2.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Nous rapportons sur les figures IV.8 et IV.9 les diffractogrammes relatifs à une série de couches minces de ZnO déposées sur des substrats de verre. La figure IV.8 montre les diffractogrammes des films déposés à deux températures différentes du substrat. Les films ont été réalisés sans recuit. Un seul pic de diffraction a été observé à $2\theta = 34,5^\circ$; il correspond à la famille de plans (002) de la phase ZnO.

L'existence de ce pic indique, que tous les films obtenus présentent une seule orientation selon (002) à structure cristalline hexagonale wurtzite [120], et d'orientation préférentielle d'axe « \vec{c} » normale au substrat. Comme nous avons indiqué dans un travail publié [121], l'intensité du pic (002) a augmenté jusqu'à un maximum de 350°C .

La cristallisation des couches de ZnO est obtenue par un recuit isotherme à la température de 500°C , pendant deux heures à l'air ambiant (voir Figure IV.8). En dessous de cette température, on obtient encore la présence de quelques pics de ZnO.

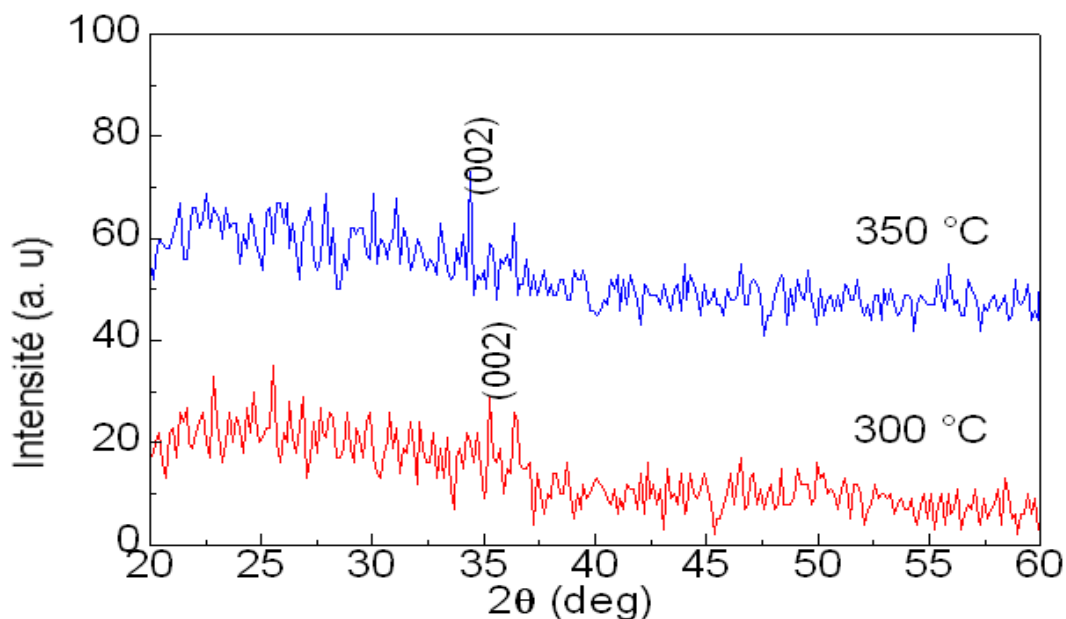


Figure.VI.8: Diffractogrammes des couches minces de ZnO en fonction de la température du substrat.

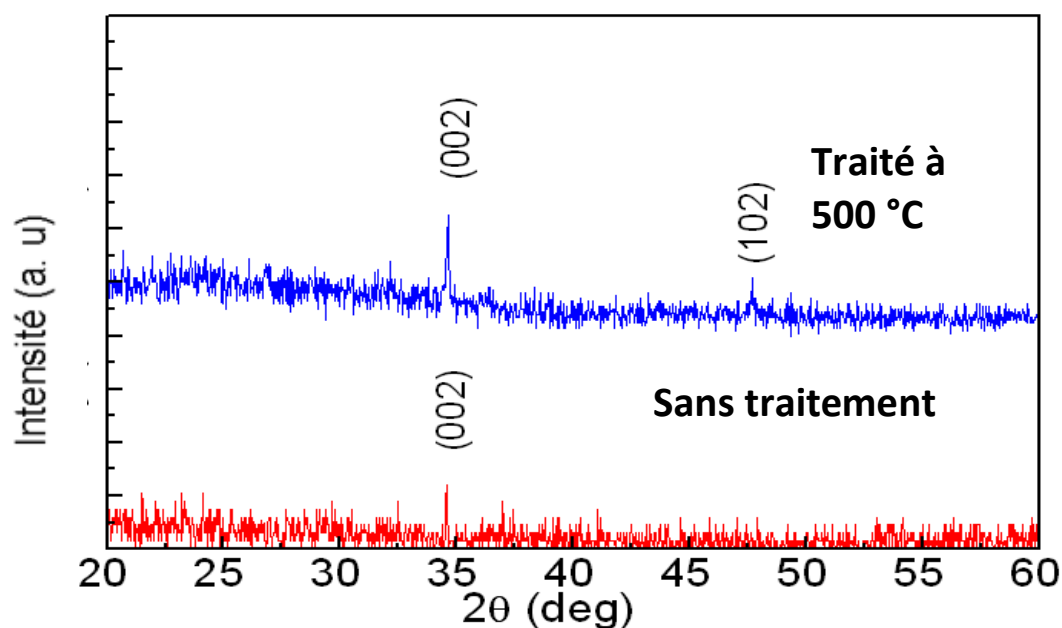


Figure. IV.9: Diffractogrammes des couches minces de ZnO avant et après un traitement recuit à 500 °C.

L'orientation préférentielle initiale n'est donc pas modifiée lors des traitements thermiques [122,123]. Cependant, l'évolution des caractéristiques de ce pic unique (position, intensité, largeur à mi-hauteur...) doit nous permettre de déterminer l'influence de recuit sur le paramètre de maille c et l'état de contrainte dans la couche.

On remarque aussi que l'intensité du pic de diffraction (002) augmente avec la température du substrat. Il a été noté aussi une augmentation de l'intensité de ce même pic après un traitement thermique (recuit), sur ce diffractogramme. Ceci montre que le recuit à l'air améliore la structure cristalline et l'intensité suivant l'orientation d'axe « \vec{c} » des films minces de ZnO [124], l'effet de la température de dépôt et l'effet de recuit sont visible dans les tableaux IV.4. et IV.5.

Tableau. IV.4: Variation des paramètres de la structure des films minces de ZnO en fonction de la température du substrat.

T_s (°C)	hkl	2θ (deg)	d (Å)	FWHM (deg)	G (nm)	c (Å)	a (Å)
300	002	35.29	2.54125	0.51	16.35	5.082502	3.176564
350	002	34.54	2.59469	0.38	21.91	5.189391	3.243369

Tableau. IV.5: Variation des paramètres de la structure des films minces de ZnO avant et après le traitement de recuit.

T_s	hkl	2θ	d	FWHM	G	c	a	ε
(°C)		(deg)	(Å)	(deg)	(nm)	(Å)	(Å)	(%)
Avant	002	34.27	2.61452	0.52	16.01	5.229035	3.268147	0.443
Après	002	34.63	2.54125	0.41	20.29	5.082501	3.176563	- 2.372

IV.2.2.2. Propriétés optiques

Les spectres de transmission totale de cette série d'échantillons en fonction de la température du substrat avant et après recuit sont présentés dans les figures IV.10 et IV.11. La figure IV.10. Représente les spectres de transmission optique des couches minces de ZnO déposées à deux températures différentes du substrat. Comme on peut le voir, dans la région du visible, la transmission moyenne est supérieure à 90%. La zone de l'arrêt d'absorption ou la transition entre la bande de valence et la bande de conduction est située entre 360 à 390 nm. Dans cette région, la transmission a diminué en raison de l'absorption fondamentale.

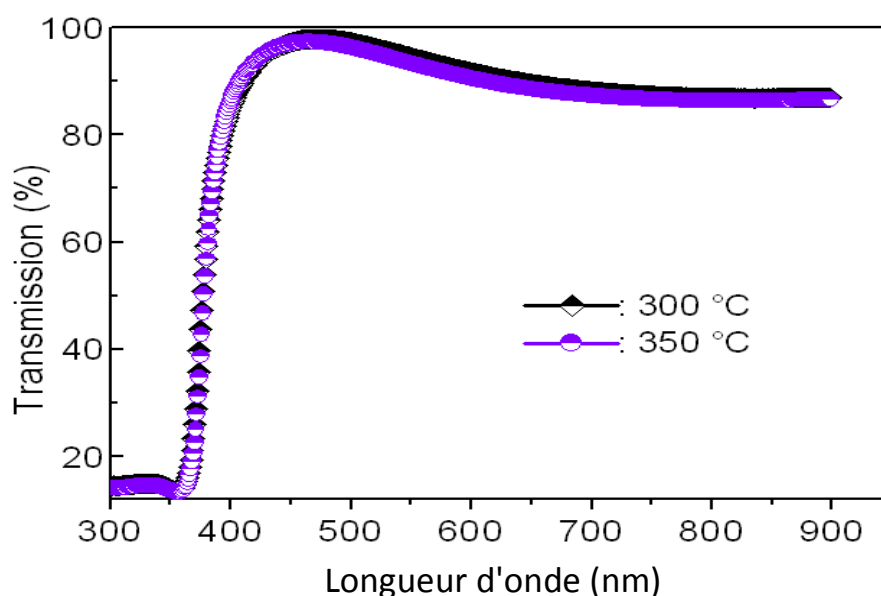


Figure. IV.10: Spectres de transmission des films minces de ZnO en fonction de la température du substrat.

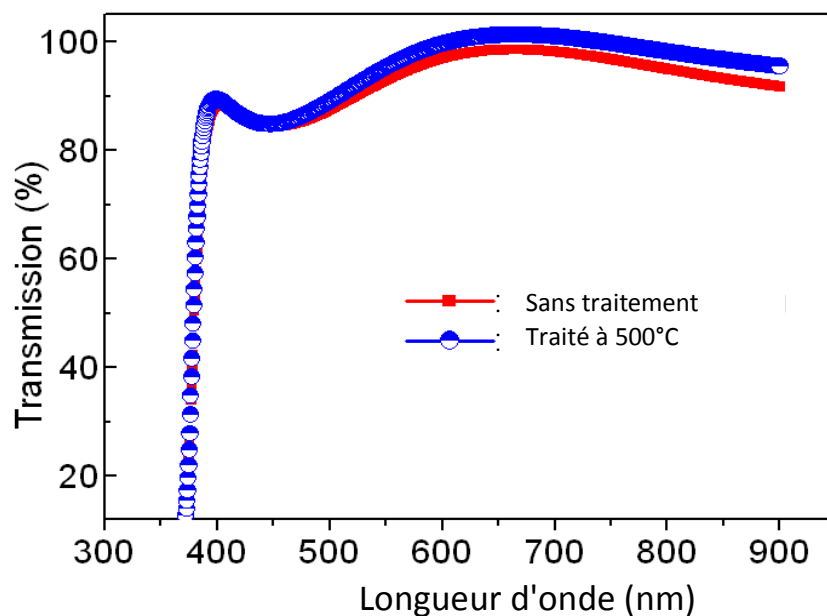
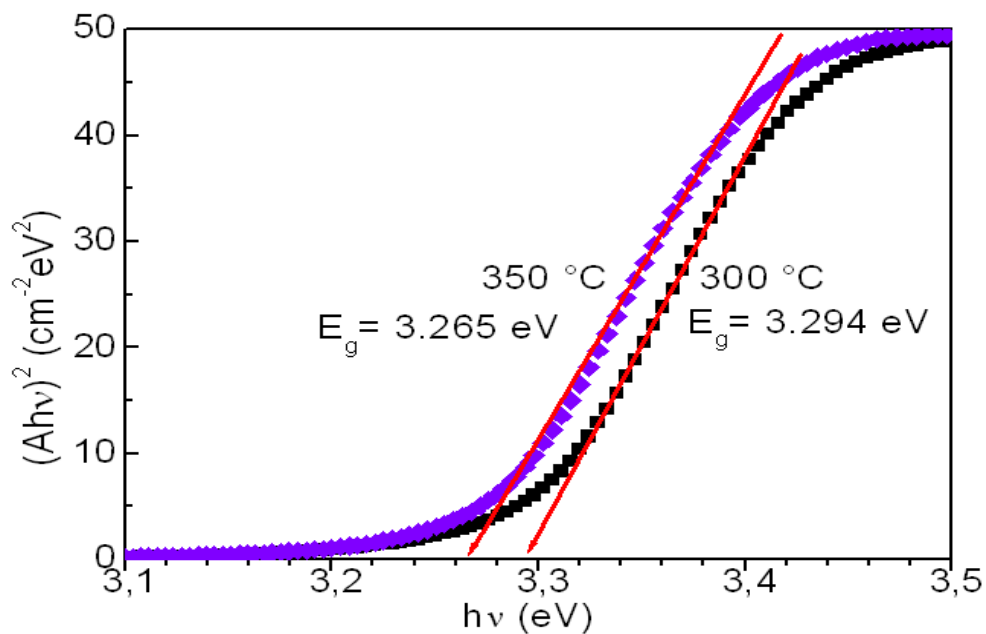


Figure. IV.11: Spectres de transmission des films minces de ZnO avant et après recuit à la température 500°C.

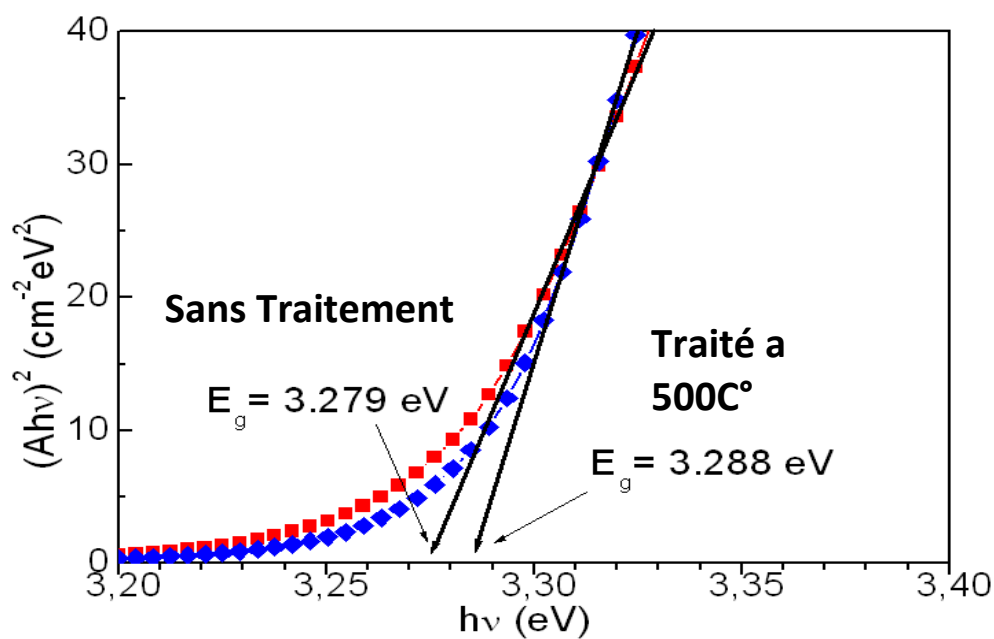
La figure IV. 11 montre les spectres de transmission optique des couches minces de ZnO avec ou sans recuit a la température 500 °C. Nous pouvons remarquer que le maximum de la transmission est situé dans la gamme du visible qui varie entre 90 % jusqu'à 100 %. Ces valeurs ont été rapportées par plusieurs auteurs [125,126]. On remarque que la transparence et l'absorption des films augmentent après le recuit à 500 °C.

Comme il est bien visible sur la figure IV.12b, l'énergie de gap optique des couches minces de ZnO est modifiée de 3,279 à 3,288 eV de films pulvérisés avec ou sans recuit à 500 °C, respectivement. Cependant, sur la Figure IV.12 a l'énergie de gap optique de ZnO diminue de 3.265 to 3.294 eV quand la température du substrat augmente de 300 à 350 °C, respectivement.

Contrairement pour l'énergie d'Urbach, la valeur minimale a été atteinte avec le film mince ZnO recuite à 500 °C (voir les tableaux IV.6, IV.7 et la Figure IV. 13).



a



b

Figure IV.12: Variation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination du gap d'énergie par l'extrapolation des couches minces de ZnO (a) avec la température du substrat et (b) avant et après la température de recuit.

Par ailleurs, pour une couche de ZnO donnée, la bande interdite augmente après la température de recuit. Ceci suggère que des défauts et des impuretés provenant d'atomes interstitiels de zinc disparaissent lorsque la température s'élève [127,128].

L'augmentation du gap après le recuit peut être influencée par la diffusion de l'oxygène avec la température de recuit car la diminution de concentration de l'oxygène a pour effet de diminution de l'énergie du gap après recuit [129-132]

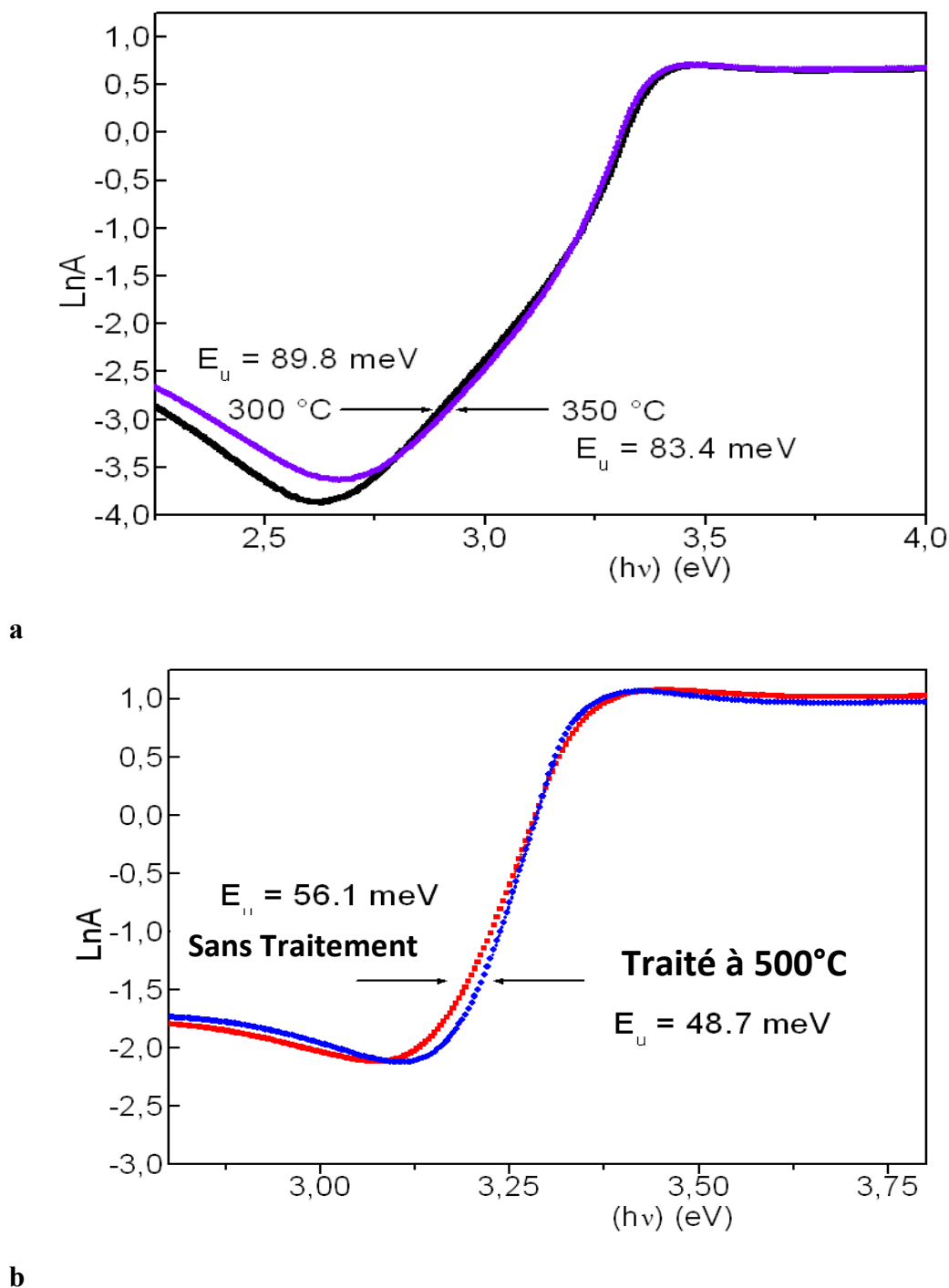


Figure IV.13: Variation de $\ln A$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination de l'énergie de queue d'Urbach des couches minces de ZnO(a) avec la température du substrat et (b) avant et après la température de recuit.

Tableau. IV.6: Variation des paramètres de l'optoélectronique des films minces ZnO déposés à 300°C et 350 °C.

T_s (°C)	E_g^a (eV)	E_u (meV)	ρ (Ω .cm)
300	3.294	089.8	0.359
350	3.265	083.4	0.373

Tableau. IV.7. Variation des paramètres optoélectronique des films minces ZnO déposés avant et après la température de recuit.

T_s (°C)	E_g^a (eV)	E_u (meV)	ρ (Ω .cm)
Avant	3.279	056.1	0.509
Après	3.288	048.7	0.421

IV2.2.3 : Propriétés électriques

Le tableau IV.6 et IV.7 montrent que les résistivités électriques de nos films sont en accords qualitatifs avec l'énergie de bande interdite (voir les tableaux IV.6 et IV.7). La diminution de la résistivité électrique peut être expliquée par l'augmentation des obstacles potentiels, parce que les atomes introduites sont ségrégués dans les joints de grains, cette interprétation est compatible avec celles avancées par certains auteurs [133-141]. Ceci peut être expliqué par une diminution de la taille des cristallites (voir tableau IV.6 et IV.7). On peut noter que l'effet de la température de recuit est clairement observé dans la qualité de couche.

IV. 3 : Caractérisation des couches minces de SnO₂

IV.3. 1: Propriétés structurales

Les spectres de diffractions des rayons X des films de SnO₂ non dopé, à différents concentrations du précurseur, sont regroupés dans la figure IV.14; ces spectres sont traités par le logiciels X'Pert High Score dans le but de voir s'ils possèdent la structure cristalline ou non. Dans cette analyse nous avons observé quelques débuts des plans qui sont difficilement comparés avec le fichier ASTM ((JCPDS 78-1063). On observe que le film

déposé à 0.1 M de SnCl_2 dans le précurseur de départ montre un début de cristallisation mais la direction reste indétectable. Les faibles intensités, qui ont été observées dans les spectres des films, peuvent être expliquées par les faibles températures de dépôt, car, la cristallisation du SnO_2 n'apparaît qu'à partir de 400°C [142] donc une augmentation de la température a été nécessaire à la cristallisation. Il est intéressant de dire que l'élévation des températures du substrat allant jusqu'à 500°C a été empêchée par les conditions météorologiques (le vent pendant les élaborations). Toute en signalant que les propriétés optiques et électriques du matériau sont obtenues comme on va le voir dans les sections suivantes.

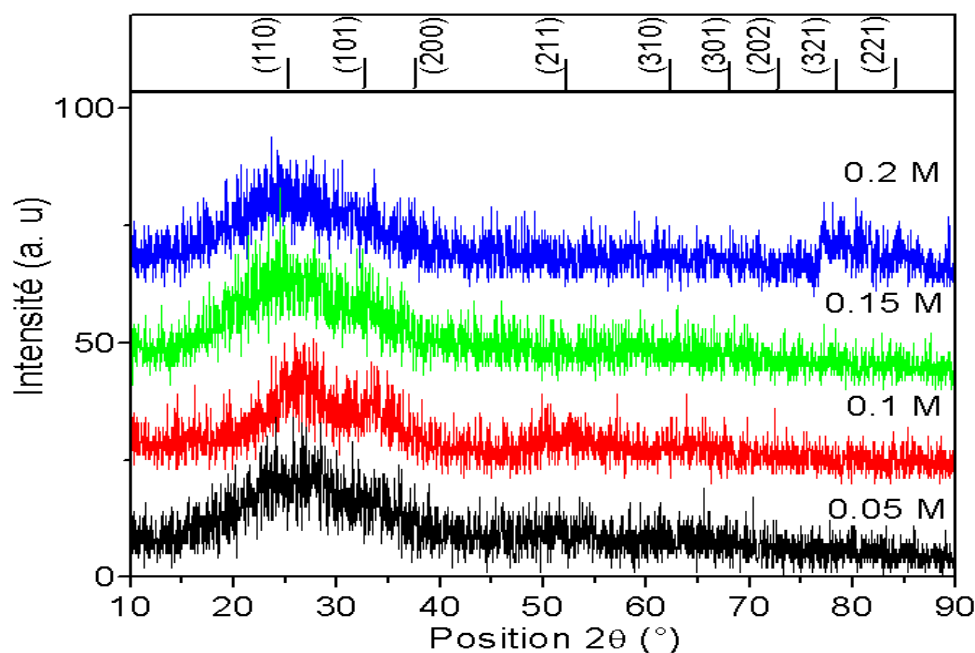


Figure IV.14: DRX des échantillons d'oxyde d'étain non dopé élaborés par spray à une température de substrat de 400°C pour différentes concentrations.

IV. 3. 2 : Propriétés Optiques

IV.3.2.1. Transmittance des films

Malgré que l'étude aux rayons X n'a pas donné les résultats attendus mais cela nous a pas empêché de faire une étude détaillée concernant les propriétés optiques en fonction de la molarité. Les courbes de la figure IV.15 représentent les spectres des transmissions des échantillons de SnO_2 déposé par spray à 400°C pour des molarités allant de 0.05 à 0.2M par palier de 0.05. On voit que la transmittance moyenne dans la gamme 400-900 nm est plus de 55% pour les films déposés avec des concentrations des précurseurs 0.1, 0.15 et 0.2M. Ces faibles valeurs de transmittance sont dues aux aspects amorphes des couches comme il a été montré dans la section précédente. Pour les

longueurs d'ondes inférieures à 400nm les transmittances évoquent bien le chut due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale) pour devenir pratiquement nuls d'où le nom de la fenêtre pour ce semi conducteur et qui servira comme filtre pour les rayonnements ultra violets; la détermination de largeur de la bande interdite E_g aura lieu dans les sections suivantes.

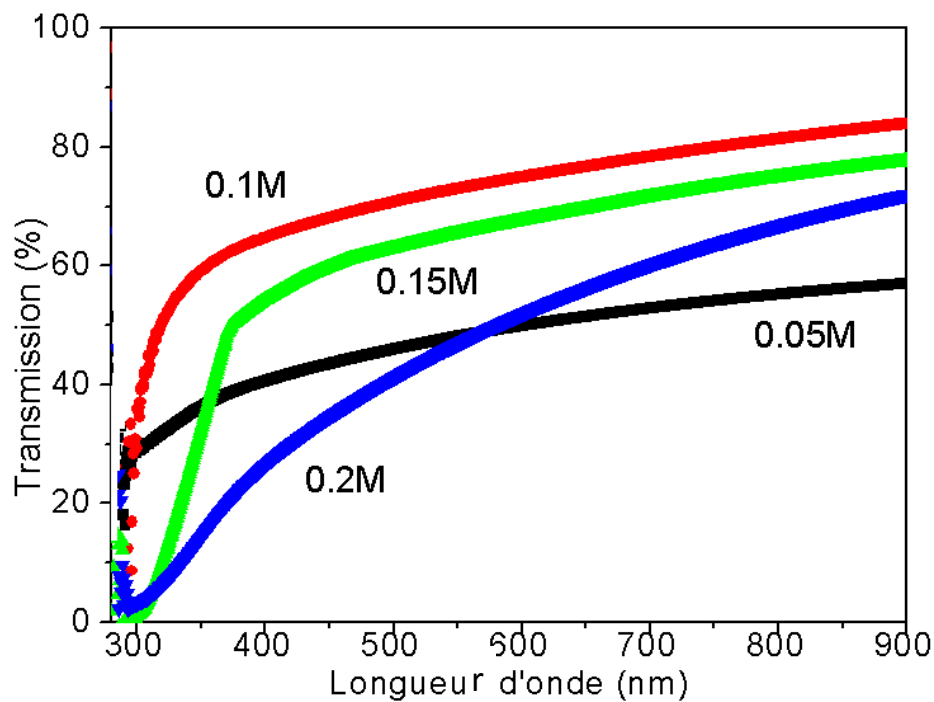


Figure IV.15: Spectres des transmittances des échantillons SnO₂ à une température de substrat de 400°C pour différentes concentrations du précurseur.

IV. 3. 2. 2 : Détermination du gap optique des couches minces de SnO₂

Le graphique de la figure IV.16 représente l'extrapolation de la variation linéaire de $(Ah\nu)^2$ dans le domaine d'absorption bande à bande de la couche. En traçant le produit $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, et en faisant une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers $(Ah\nu)^2 = 0$, on peut calculer la valeur du gap optique E_g , comme il est montré dans la figure IV.16. La valeur de E_g trouvée est de l'ordre de 4.05eV qui est dans la gamme des valeurs données dans la littérature [143,144].

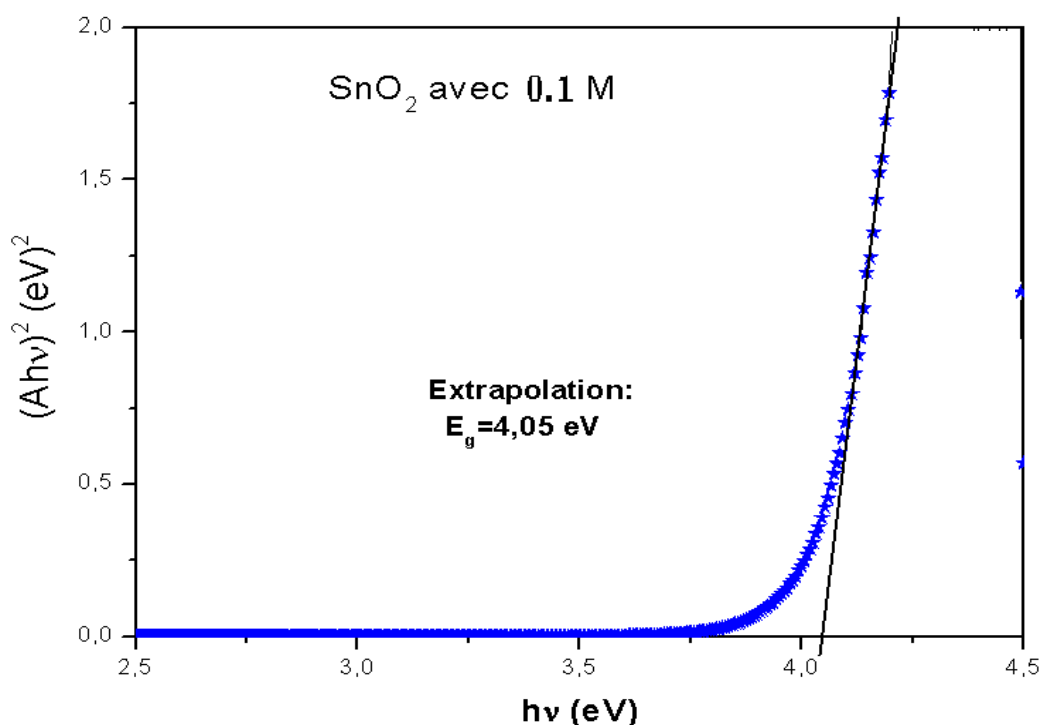


Figure IV.16: Détermination du gap optique de couches mince d'oxyde d'étain pour 0.2M déposée sur substrat de verre à 400 °C.

IV. 3. 2.3. Variation de l'énergie d'Urbach (E_u) en fonction de la molarité

Dans la méthode de dépôt par spray à ultrason, la croissance du film se fait par décomposition thermique d'un précipité au niveau du substrat. Dans cette situation, le matériau qui se forme renferme différents types de défauts entraînant un désordre dans la structure. Dans ce cas, les bords de bande du réseau cristallin délimité par la bande de valence E_V et la bande de conduction E_C peuvent disparaître ou entrer en chevauchements avec des états intermédiaires entraînant un rétrécissement de cette dernière. On observe ce que l'on appelle des états localisés dans la bande interdite qui apparaissent en queues des bandes (aux frontières des bandes de valence et de conduction (E_V et E_C)). Pour des énergies supérieures à E_V et inférieures à E_C , on retrouve les états étendus. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent se chevaucher. On définit alors la notion de paramètre d'Urbach (E_u) pour caractériser ce désordre. Pour ceci on trace $\ln A$ en fonction de $h\nu$ (comme l'illustre la figure IV.17) on peut déterminer la valeur de E_u en prenant l'inverse de la pente.

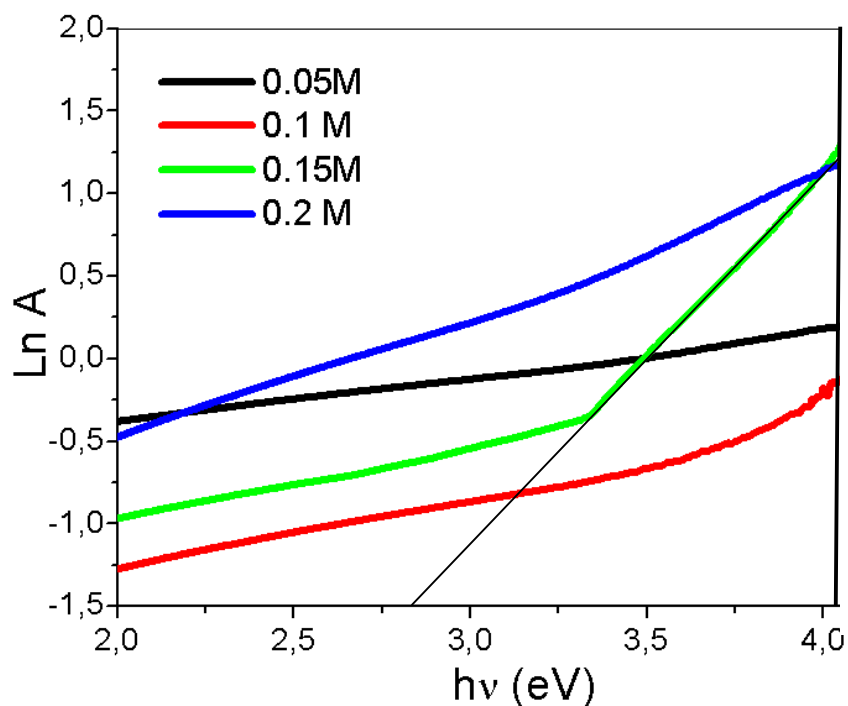


Figure IV.17 : Variation de $\ln A$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination de l'énergie de queue d'Urbach des couches minces de SnO_2 pour différentes concentrations.

IV.3.2.4: Corrélation entre le désordre et le gap optique en fonction de la molarité de solution

Une étude systématique reliant la variation d' E_g et le désordre en fonction de la solution de molarité du précurseur est nécessaire pour avoir une idée sur cette grandeur optique ainsi que le phénomène de croissance de ces couches faisant appel aux désordres. La figure IV.18 représente l'ensemble de nos résultats expérimentaux relatifs à la variation du gap optique des couches minces et aux désordres en fonctions des concentrations dans la solution de départ. Il est clair que la diminution des désordres est accompagnée par un élargissement du gap optique E_g sur toute la gamme des concentrations. C'est une variation physiquement acceptable et on peut dire pour la concentration 0.2 mol/l la couche a le moins désordre comme il a été montré par diffraction des rayons X dans le paragraphe ci-dessus.

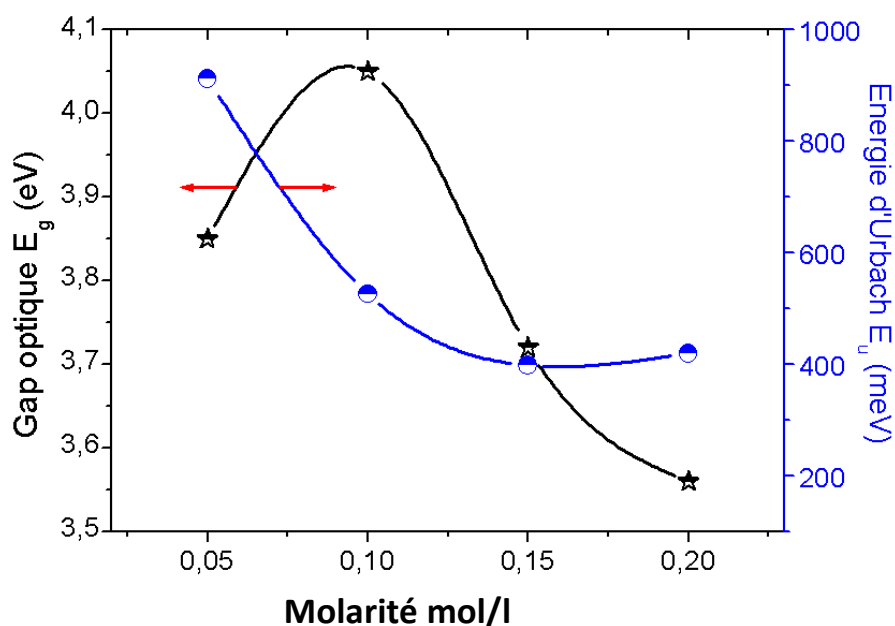


Figure IV.18: Variation du gap optique et du désordre (queue d'Urbach) en fonction de la molarité de la solution.

IV. 3. 3: Propriétés électriques

La figure IV. 19, montre l'évolution de la résistance des films de SnO₂ en fonction de la molarité de solution. Cette courbe montre que la résistance des échantillons diminue avec 0.1M et atteint sa valeur minimale de 1.4MΩ. À partir de ce point les résistances augmentent avec l'augmentation de la molarité de solution. Cette augmentation de la résistance avec l'augmentation de la molarité peut être interprétée par la diminution du nombre des porteurs de charges (électrons) et augmentation de la mobilité de porteurs.

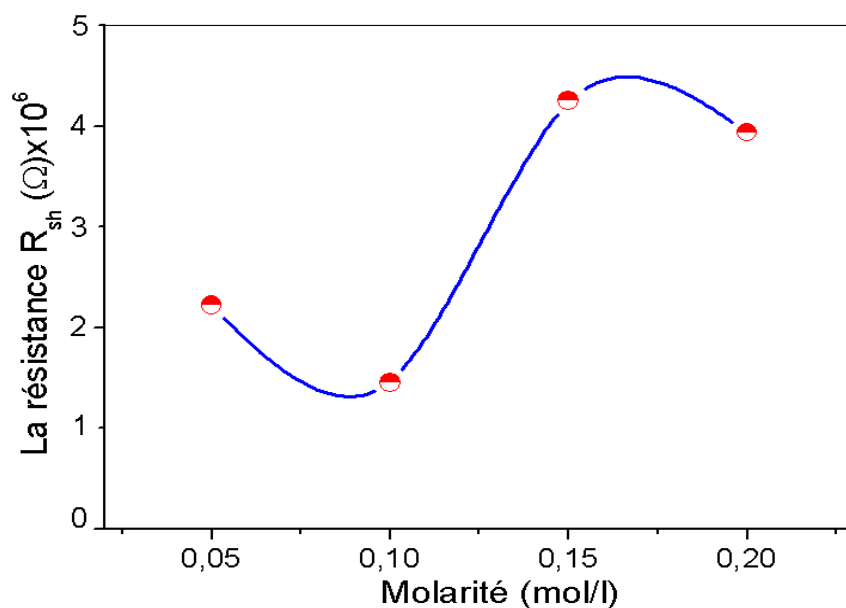


Figure IV.19: Variation de la résistance de films minces de SnO₂ en fonction de la molarité de la solution.

IV. 4. Conclusion

L'oxyde de zinc (ZnO) en films minces est déposé sur des substrats en verre par la technique de pulvérisation pyrolyse en décomposant de l'acétate de zinc di hydraté dans une solution d'éthanol avec différentes temps de dépôt, les couches minces de ZnO ont été déposées à 300 ° C et 350 ° C. Les substrats de référence R217102 ont été chauffés à l'aide d'un dispositif du four solaire. Ces films sont nanocristallins avec une structure hexagonale wurtzite avec une forte (002) orientation préférentielle qui a été observée sur toutes les couches élaborées. La valeur maximale de la taille des grains (21,91 nm) est atteinte dans le cas des films en pulvérisant avec 30 ml avec un abaissement de l'épaisseur de la couche des films. Ceci est probablement dû à une amélioration de la cristallinité des films. Par analyse spectroscopie UV-visible il est trouvé que la transmission moyenne de tous les films est d'environ 90-95%. Une variation de E_g entre 3,265 et 3,286eV obtenue en pulvérisant avec de 10 à 30 ml et qui a été affectée par les temps de dépôt. La résistivité électrique des couches a diminué de 0,394 à 0,266 (Ω .cm). Les meilleurs résultats sont obtenus pour les films pulvérisés avec une solution comprise entre 25 et 30 ml.

L'augmentation du gap après recuit peut être influencée par la diffusion de l'oxygène avec la température de recuit (i.e. les vacances d'oxygène diminuent d'où le nombre des porteurs décroît après recuit).

On ce qui concerne le SnO₂ on conclut les points suivants :

- Le film déposé à partir de 0.1 M de SnCl₂ dans le précurseur de départ montre un début de cristallisation mais la direction reste indétectable. Ceci a été expliqué par les faibles températures de dépôt, car, la cristallisation du SnO₂ n'apparaît qu'à partir de 400°C.
- La transmittance moyenne dans la gamme 400-900 nm est plus de 55% pour les films déposés avec des concentrations des précurseurs 0.1, 0.15 et 0.2M. Ces faibles valeurs de transmittance sont dues aux aspects amorphes des couches élaborées.
- La valeur de E_g trouvée est de l'ordre de 4.05eV qui est dans la gamme des valeurs données dans la littérature.
- La résistance des échantillons diminue et atteint sa valeur minimale de 1.4M Ω pour 0.1M comme solution pulvérisée, à partir de ce point les résistances augmentent avec l'augmentation la molarité de solution.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'étude, que nous avons réalisée sur le système de four solaire pour développer un prototype de Spray, nous a permis de mettre en évidence le fonctionnement de ce système, de prévoir la température que nous pouvons atteindre à l'ouverture de la plaque chauffante.

Nous avons montré qu'elle dépend de plusieurs facteurs dont les plus importants sont la variation de l'éclairement solaire, la géométrie du réflecteur, la nature, les dimensions de l'absorbeur et les qualités optiques de sa surface réfléchissante.

Pour valider l'efficacité de notre dispositif de Spray une étude a été faite faisant appel à la caractérisation par diffraction des rayons X sur des couches minces, d'oxyde de zinc et l'oxyde d'étain, déposées sur des lames de verre de référence 217102. Aussi les caractérisations optoelectriques ont été utilisées en faisant appel à un appareil UV-visible et la méthode des quatre pointes.

Dans le premier chapitre on a discuté la stratégie et l'aspect économique pour répondre à cette problématique qui comporte deux points importants.

- Réalisation d'un bâti de Spray CVD assisté d'un chauffage solaire.
- Optimisation des paramètres de dépôt des couches minces.

Les testes de four réalisé ont montré que le rayonnement solaire fourni des températures adéquates, qui sont comprises entre 420°C à 550°C, pour réaliser des dépôts des couches minces de ZnO et SnO₂.

Nous avons présenté, dans le chapitre III, la technique de dépôt et nous avons rappelé le principe de dépôt par Spray et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire. Dans la deuxième partie du chapitre III nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO élaborées.

L'oxyde de zinc (ZnO) en films minces déposés sur des substrats en verre par la technique de pulvérisation pyrolyse par la décomposition de l'acétate de zinc di hydraté dans une solution d'éthanol avec différentes temps de dépôt. Les couches minces de ZnO ont été déposées à 300 °C et 350 ° C, les substrats ont été chauffés à l'aide du dispositif du four solaire. Le substrat de verre était de référence R217102 dans une taille de 30 cm x 7,5 cm x 0,1 cm.

Conclusion générale

En ce qui concerne le ZnO, on peut conclure ce qui suit :

- Ces films sont nanocristallins avec une structure hexagonale wurtzite avec une forte (002) orientation préférentielle qui a été observée sur toutes les couches élaborées.
- La valeur maximale de la taille des grains (21,91 nm) est atteinte dans le cas de films pulvérisés avec 30 ml avec un abaissement de l'épaisseur de la couche des films.
- La diminution de la couche de films de ZnO est probablement dû à une amélioration de la cristallinité des films.
- Par analyse UV-vis on a trouvé que la transmission moyenne de tous les films est d'environ 90-95%. L'énergie de bande interdite varie de 3,265 à 3,286 eV et qui a été affectée par les temps de dépôt constituée d'une solution comprise entre 10 et 35 ml.
- La résistivité électrique des couches a diminué de 0,394 à 0,266 (Ω .cm). Les meilleurs résultats sont obtenus pour les films pulvérisés avec une solution comprise entre 25 et 30 ml.
- L'augmentation du gap après recuit peut être influencée par la diffusion de l'oxygène avec la température de recuit.

En outre, pour le SnO₂, on conclut que :

- Le film déposé à partir de 0.1 M de SnCl₂ dans le précurseur de départ montre un début de cristallisation mais la direction reste indétectable. Ceci a été expliqué par les faibles températures de dépôt, car, la cristallisation du SnO₂ n'apparaît qu'à partir de 400°C.
- La transmittance moyenne dans la gamme 400-900 nm est plus de 55% pour les films déposés avec des concentrations des précurseurs 0.1, 0.15 et 0.2M. Ces faibles valeurs de transmittance sont dues aux aspects amorphes des couches élaborées.
- La valeur de E_g trouvée est de l'ordre de 4.05eV qui est dans la gamme des valeurs données dans la littérature.
- La résistance des échantillons diminue et atteint sa valeur minimale de 1.4M Ω pour 0.1M comme solution pulvérisée, à partir de ce point les résistances augmentent avec l'augmentation de la molarité de solution.

En perspective, nous allons focaliser notre étude sur l'effet du dopage sur les propriétés des couches minces de ZnO et d'autres matériaux d'oxydes métalliques.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] L. Tomasini, Les traitements de surface sous vide, (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril (2001).
- [2] Y. Qin, X.D. Wang and Z.L. Wang, Microfibre–nanowire hybrid structure for energy scavenging, Nature, 451 (2008) : 809-813.
- [3] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, Direct-Current Nanogenerator Driven by Ultrasonic Waves, Science, 316 (2007) : 102-105.
- [4] C. Klingshirn, ZnO: Material, Physics and Applications, Chem. Phys.Chem. 8 (2007) : 782-803.
- [5] I.Wuled Lengooro, Y.C. Kang, T. Komiya, K. Okuyama and N. Tohge, Formation of Submicron Copper Sulfide Particles Using Spray Pyrolysis Method, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) : 288-290.
- [6] D. Vaufrey, Réalisation d’OLED à Emission par la surface: Optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques, Thèse de Doctorat, UMR CNRS. (2003).
- [7] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranfed, N. Ataf et M.S. Aida, Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray ultrasonique, Nature & Technologie, 06 (2012) : 25 -27.
- [8] C.V. Thompson, Secondary grain growth in thin films of semiconductors: theoretical aspects, J. Appl. Phys. 58 (1985) : 763 .
- [9] O. Daranfad, Elaboration et caractérisation des couches minces de Zinc préparé par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, (2007).
- [10] H.J. Frost, C.V. Thompson, Computer simulation of microstructural evolution in thin films, J. Elec. Mater. 17 (1988) : 447.
- [11] C.V. Thompson, Grain growth in thin films, Mater. Sci. 20 (1990) : 245-268.
- [12] S. Andrieu, Introduction aux couche mince et réseau. Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides-Brasov (2003).
- [13] <http://pero.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap-cm1>. (15 Mars 2015) .
- [14] N. Attaf, Etude énergétique d’une décharge lumineuse utilisée dans le dépôt de couches minces de a-Si :H, Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, (2003).
- [15] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, Transparent conductors—A status review, Thin Solid Films, 102 (1983) : 1-46.
- [16] Y. Aoun, Réalisation d'un système de dépôt des couches minces, Mémoire de Magister, Université Mohaied khider-Biskra, (2009).
- [17] H.J. Michel, H. Leiste, K.D. Scheibaum, J. Halbritter. Adsorbates and their effects on gas sensing properties of sputtered SnO₂ films, Appl. Surf. Sci. 126 (1998) : 57–64.

Bibliographie

- [18] R.Ayouchi,D.Leinen,F.Martin,M .Gabas,E.Dalchiele,J.R.Ramos-Barrado, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Film*. 42 (2003) : 68–77.
- [19] H. Abdelkader, Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine,(2007).
- [20] B .Elidrissi,M.Addou,M.Regragui,A.Bougrine,A.Akchouane,J.C.Bernède, Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis, *Chen.Phys.* 68 (2001) : 175–179.
- [21] Société Française du Vide, Cours d'obtention des couches minces, vol. 3, (1994).
- [22] A.Richard, A.M.Durand, Le vide – les couches minces – les couches dures, Editions In Fine, ISBN 2-84046-030-0, (1994).
- [23] C.Nouveau, "Etude de revêtements durs (Cr_xNy) obtenus par méthodes P.V.D. : relation et caractérisations. Application à l'usinage du bois", Thèse de Doctorat d'ENSAM de Cluny, (2001).
- [24] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan, High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn, *Journal of Crystal Growth*, 240 (2002) : 467–472.
- [25] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H.M. Lee, W.L. Mc, Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material, *Appl. Phys.Lett.* 51 (1987) : 619–623.
- [26] Y. jiang , Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur , Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, (1992).
- [27] V.Dimitrova,J.Tate, Synthesis and characterization of some ZnS-based thin film phosphors for electroluminescent device applications *Thin Solid Films*, 365 (2000) : 134-168.
- [28] A.Antony,K.V.Mirali,R.Manoj,M.K.Jayaraj, The effect of the pH value on the growth and properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films *Mater.Chem.Phys.*90 (2005) : 106 -110.
- [29] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, ENAM-0030 (2009).
- [30] J.Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistr+698y of transition metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry*, 18 (1988) :259-341.
- [31] G. Westin ,M. Nygren,Synthesis and characterization of Ni₂Sb₄(OEt)₁₆ and its hydrolysis products ,*J. Chemical Communications*, 4 (1994) : 1275-1282.
- [32] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration, *Conference Record of the Twenty Second IEEE*, 2 (1991) : 1156 - 1161.

Bibliographie

- [33] K. Okuyama, I. Wuled Lenggorro, Preparation of nanoparticles via spray route, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) : 537-547.
- [34] R. Schroeder, Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods, Thèse de Doctorat, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg VA, (2001).
- [35] B.Corea-Lozano, CH. Comminellis, A. De battisti, Preparation of SnO₂-Sb₂O₅ films by the spray pyrolysis technique, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26(1996) : 83-89.
- [36] <http://www.ushio.com/products/heater/index.htm>. (14 janvier 2015).
- [37] M. Salhi, Adaptation et caractérisation d'un système d'élaboration de couches minces par la technique PVD, Thèse de Magistère, Université M'Hamed Bougarra, Boumerdes, (2006).
- [38] S. Yahiaoui , L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique , Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider, Biskra, (2014).
- [39] www.boliviainiti-sudsoleil.org. (15 Mars 2015)
- [40] B.Jennifer, K. Roers, Parabolic solar cookers, Campus Center For Appropriate Technology Humboldt State University, (2012).
- [41] R.Benchirifa, D.Zejli, A.Bennouna, Potentiel de l'introduction de la Technologie Dish /Stirling au Maroc, Forum International Sur Les Energies Renouvelables Tétouane-Maroc, 8- 10mai (2012).
- [42] B.Stine ,M. Geyer, Power from the sun, Lyle Centre For Regenerative Studies (2001).
- [43] U.H.Kurzweg ,J.P.Benson ,Iso-Intensity absorber Configurations For parabolic Concentrators , *Solar energy*, 29(1982): 167-174.
- [44] D. dye, B. Wood, Non-imaging devices for uniform irradiation on Planar Surface For parabolic Concentrators , Semi-Annual Technical Progress Report August, (2002).
- [45] M.Srinivasan, L.V.Kulkarni, A simple technique of fabrication of parabolic concentrators. *Solar energy*, 22 (1978) : 463-465.
- [46] A.A.SFEIR, G.GUARRACINO, Ingénierie des systems solaires, application à l'habitat. Technique et Documentation, (1981).
- [47] M.dominique, M. Frémy, Le monde et Astronomie, quid 2001, France Loisir, Paris (2001).
- [48] J.E .Braun , J.C .Mitchell, Solar geometry for fixed and tracking surface. *Solar Energy*, 31 (1983) : 394-444.
- [49] V. Neeranartvong, Etude d'un concentrateur solaire a simple réflexion. Thèse de Docteur, Ingenieur, Institut National Polytechnique, Toulouse, (1983).
- [50] B.Y.H.Liu et R.C. Jordan, The interrelationship and characteristic distribution of distribution of direct, diffuse and total solar radiation, *Solar Energy*, 4 (1960) : 1-19.
- [51] H.Naito, Y.Kohsaka, D.Cooke, Development of solar receiver for high-Efficiency thermionic/

Bibliographie

- thermoelectric conversion system. *Solar Energy*, 58(4):191-195 · October (1996).
- [52] A. Steinfeld et R. Palumbo, Solar thermochemical process technology. *Encyclopedia of physical science et technology*, 15(2001) : 237-256.
- [53] L. Baghriche, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine (2006).
- [54] G. Huertas, Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des couches minces microbatteries au lithium, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (2007).
- [55] S. Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine (2010).
- [56] L. Ma, X. Ai, X. Huang, 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*, 50 (2011) : 703 -712.
- [57] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Influence of the chemical structure of polycarbonates on the contribution of crosslinking and chain scissions to the photothermal ageing, *Gardette, Euro. Polym. J*, 38 (2002) : 1349–1363.
- [58] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de Doctorat Université Mohamed Khider, Biskra (2012)
- [59] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris, (1962).
- [60] V.A. Coleman, C. Jagadish. *Zinc Oxide Bulk Thin Films and Nanostructures Processing Properties and Applications* Gainesville. FL, USA, (2006): 1–20.
- [61] W.H. Hirschwald et al. *Current Topics in Materials Science*, 7 (1981): 143–482.
- [62] T. Jiu, H. Liu, H. Gan, Y. Li et al. A new class of approach for hybrid inorganic/organic materials containing semiconductor ZnO *Synthetic Metals*, 148 (2005) : 313–319.
- [63] V. Srikant and D. R. Clarke, on the optical band gap of Zinc oxide, *J. Appl. Phys*, 83 (1998): 5447–5451.
- [64] M. Ohtsu. *Progress in Nano-Electro Optics VII*, Springer Series in Optical Sciences, (2010).
- [65] M. Ayadi, Elaborations et caractérisations de couches minces d'oxyde de titane (tio₂) obtenues par la méthode sol-gel, Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, (2015).
- [66] T. Nakamura, Y. Yamada, T. Kusumori, H. Minoura, H. Muto, Improvement in the crystallinity of ZnO thin films by introduction of a buffer layer, *Thin Solid Films*, 411 (2002) : 60–64.
- [67] M.A. Kastner, Mesoscopic physics and artificial atoms, *Physics Today*, (1993) : 275-573.
-

Bibliographie

- [68] S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD, *Superlattices and Microstructures*, 44 (2008) : 127–135.
- [69] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *App. Phys. Lett.* 80 (2002) : 3518-3522.
- [70] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO, *Phys. Rev.B.* 61 (2000) : 15019– 15024.
- [71] T.L.Chu, S.S.Chu, Thin Film II-VI Photovoltaics, *Solid-State Electronics* 38 (1995) : 533–536.
- [72] Y. Igasaki, H. Saito, Substrate temperature dependence of electrical properties of ZnO:Al epitaxial films on sapphire (1210), *J. Appl. Phys.* 69 (1991) : 2190–2195.
- [73] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser, *Doping Phys. Stat.Sol. (b)* 229 (2002) : 911–914.
- [74] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*. New York: John Wiley & Sons, second ed. (1981).
- [75] H. Belkhalifa1, R. Tala-Ighil, S. Sali, S. Kermadi, S. Sili, M. Boumaour, F. Tayour2, F. Ait Amar et Y. Si Ahmed, Effet du recuit de la métallisation par sérigraphie sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO déposées par spray, *Revue des Energies Renouvelables*, 12 (2009) : 347 – 354
- [76] J. Jacque Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4* (1989) : 1655–1660.
- [77] C. Guillen, J. Herrero, Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum, *Vacuum*. 84 (2010) : 924–929.
- [78] N.Bouhssira,, Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, *Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud* (1992).
- [79] S. Uthanna, T.K. Subramanyam, B. S. Naidu, G. M. Rao, Structure-Composition-Property dependence in reactive magnetron sputtered ZnO thin films, *Optical Materials*, 19 (2002) : 461–469.
- [80] B.L. Zhu, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li, X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, Low temperature annealing effects on the structure and optical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition, *Vacuum*. 84 (2010) : 1280– 1286.
- [81] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, Substrate temperature influence on ZnS thin films prepared by ultrasonic spray, *Thin Solid Films*, 518 (2009) : 1082– 1084.

Bibliographie

- [82] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN *eta*-solar cell, *Compte- Rendus Chimie.* 9 (2006) : 717-729.
- [83] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor; *Applied Surface Science*, 242 (2005) : 212-216.
- [84] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films, *Intergrated Ferroelectrics*, 17: (1997) 339.
- [85] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochromic Properties of ZnO Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999): 418.
- [86] La fiche J.C.P.D.S. de la structure tetragonale de SnO₂.
- [87] F. Medjaldi, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂), *Mémoire de Magister Université de Constantine*, (2012).
- [88] E. Elongovan , K. Ramamurthi, ptoelectronic properties of spray deposited sno₂:f thin films for window materials in solar cells *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 5 (2003) : 45-54
- [89] P. R. Ribic , G. Bratina, Behavior of the (0001) surface of sapphire upon high- temperature annealing, *Surf. Sci.* 601(2007) : 44.
- [90] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, and C.H. Bhosale, Effect of concentration of SnCl₄ on sprayed fluorine doped tin oxide thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 455(1-2) (2008) : 440-446.
- [91] B. Thangarajou, Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor, *Thin solid films*, 402 (2002)71-78.
- [92] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapour Deposition*, Norwich, NY Noyes Publications, (1999).
- [93] M. Malouki , Réalisation et caractérisation des couches minces SnO₂, TiO₂ pour cellules solaires de type Gratzel, *Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran* (2012).
- [94] Joret, Prost Vitrages à isolation thermique renforcée, *Techniques de l'ingénieur*, BE 9080, novembre (1999).
- [95] D. Ginley, C. Bright, *Transparent Conducting Oxides*, *Materials Research Society Bulle*, 25(2000) : 15-18.
- [96] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, Electrochemical waste treatment using high overvoltage anodes. Part1 : physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes , *Journal of Electrochemistry*, 21 (1991): 14.

Bibliographie

- [97] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films Appl. Phys,31 (1998) : 71.
- [98] J. Ian Ianford, D. Louër, Rep. Prog. Powder diffraction, Phys 59 (1996) : 131–234.
- [99] F. Grémy (éditeur), biophysique, Flammarion, Print book : Français, (1982).
- [100] D. Raoufi, T. Raoufi, The effect of heat treatment on the physical properties of sol–gel derived ZnO thin films, Applied Surface Science, 255 (2009) : 5812–5817.
- [101] K.T.R. Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat. Highly oriented and conducting ZnO:Ga layers grown by chemical spray pyrolysis, Techn, 151-152 (2002) : 110-113.
- [102] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Preparation and characterization of nano and microcrystalline ZnO thin films by PLD, Current Applied Physics, 9 (2009) : 1232–1236.
- [103] S. Benramache, B. Benhaoua, Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique, Superlattices and Microstructures, 52 (2012) : 807-815.
- [104] T. Güngör, Determination of Optical Constant and Thickness for a-SiN_x:H, Journal of Research in physics, 27 (1998) : 9 – 14.
- [105] T. Gungor , H. Tolunay, Turk. Eects of Substrate Temperature on Properties of a-SiN_x:H Films, J. Phys. (2002) : 269-275.
- [106] F. Bouaichi, , H. Saidi, , A. Attaf, , M. Othmane, , N. Lehraki, , M. Nouadji , M. Poulain, , S. Benramache, The synthesis and characterization of sprayed ZnO thin films: As a function of solution molarity , J,Main Group Chemistry,15(2015): 57-66.
- [107] T. Bretagnon, P. Lefebvre, P. Valvin, B. Gil, C. Morhain, X. Tang, J. Cryst. Growt. Time resolved photoluminescence study of ZnO/(Zn,Mg)O quantum wells. 287 (2006) : 12–15.
- [108] A. Phuruangrat, O. Yayapao, T. Thongtem, S. Thongtem, Preparation, characterization and photocatalytic properties of Ho doped ZnO nanostructures synthesized by sonochemical method, Superlattices Microstruct. 67 (2014) : 118–126.
- [109] A. Tubtimtae, M.W. Lee, ZnO nanorods on undoped and indium-doped ZnO thin films as a TCO layer on nonconductive glass for dye-sensitized solar cells, Superlattices Microstruct. 52 (2012) : 987–996.
- [110] Y. Zhao, M. Zhou, Z. Lv, Z. Li, J. Huang, X. Liang, J. Min, L. Wang, Superlattices Rapid thermal annealing effects on the structural and optical properties of Na–N codoped ZnO films ,Microstruct. 49 (2011) : 549–554.
- [111] M. Tomakin, Structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO microrods obtained by spray pyrolysis method using different solvents Superlattices Microstruct. 51 (2012) : 372–380.
- [112] B. Sahin, Y. Gülen, F. Bayansal, H.A. Çetinkara, H.S. Güder, Structural and optical properties of Ba-doped CdO films prepared by SILAR method, Superlattices Microstruct.

- 65 (2014) : 56–63.
- [113] G.K. Mani, J.B.B Rayappan, Impact of annealing duration on spray pyrolysis deposited nanostructured zinc oxide thin films Superlattices Microstruct. 67 (2014) : 82–87.
- [114] K. Karthick, K. Vijayalakshmi, Superlattices Influence of Mg doping on the properties of ZnO films prepared on c-cut sapphire by sputtering, Microstruct. 67 (2014) : 172–180.
- [115] D. W. Kang, S. H. Kuk, K. S. Ji, H. M. Lee and M. K. Han, Effects of ITO precursor thickness on transparent conductive Al doped ZnO film for solar cell applications, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95 (2011) : 138–141.
- [116] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, A. Chandra Bose, A. Chithambararaj, R. Suresh, M. Ragavendar, Structural, optical and electrical characterization of nebulizer-sprayed ZnO nano-rods, Superlattices Microstruct. 65 (2014) : 184–194.
- [117] Y. Wang, B. Chu, Structural and optical properties of ZnO thin films on (111) CaF₂ substrates grown by magnetron sputtering, Superlattices Microstruct. 44 (2008): 54–61.
- [118] T. Bretagnon, P. Lefebvre, T. Guillet, T. Taliercio, and B. Gil, Barrier composition dependence of the internal electric field in ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO quantum wells, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) : 201–912.
- [119] E. Amoupour, A.A. Ziabari, H. Andarva, F.E. Ghodsi, Influence of air/N₂ treatment on the structural, morphological and optoelectronic traits of nanostructured ZnO:Mn thin films, Superlattices Microstruct. 65 (2014) : 332–343.
- [120] N. Karak, P.K. Samanta, T.K. Kundu, Green photoluminescence from highly oriented ZnO thin film for photovoltaic application, Optik Optik, 124 (2013) : 6227– 6230.
- [121] E.F. Keskenler, G. Turgut, S. Dogan, Investigation of structural and optical properties of ZnO films co-doped with fluorine and indium Superlattices Microstruct. 52 (2012) : 107–115.
- [122] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, Sol–gel nanocrystalline ZnO:Ag films: Structural and optical properties, Superlattices Microstruct. 70 (2014) : 1–6.
- [123] A.D. Acharya, B. Sarwan, R. Panda, S.B. Shrivastava, V. Ganesan, Tuning of TCO properties of ZnO by silver addition, Superlattices Microstruct. 67 (2014) : 97–109.
- [124] Z. Wang, Y. Yue, Y. Cao, Influence of annealing temperature on properties of nitrogen-doped zinc oxide films deposited by magnetron sputtering Superlattices Microstruct. 65 (2014) : 7–13.
- [125] S. Benramache, B. Benhaoua, Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique, Superlattices and Microstructures 52 (2012) : 1062–1070.
- [126] M. Zamfirescu, A. Kavokin, B. Gil, G. Malpuech, M. Kaliteevski, ZnO as a mostly adapted for the realization of room-temperature polariton laser, Phys. Rev. B65 (2002).

- [127] B. Benhaoua, A. Rahal, S. Benramache, The Structural, optical and electrical properties of nanocrystalline ZnO:Al thin films Superlattices Microstruct. 68 (2014) : 38–47.
- [128] E. Isbilir, Z. Serbetci, M. Soyulu, ZnO nanostructured thin films: Structural and optical properties controlled by ruthenium content, Superlattices Microstruct. 67 (2014): 144–155.
- [129] A.A. Hendi, R.H. Alorainy, New fabrication of zinc oxide nanostructure thin film gas sensors, Superlattices Microstruct. 66 (2014): 23–32.
- [130] A.M. El Sayed, S. Taha, G. Said, F. Yakuphanoglu, Controlling the structural and optical properties of nanostructured ZnO thin films by cadmium content Superlattices Microstruct. 65 (2014): 35–47.
- [131] Benramache S, Benhaoua B, Chabane F, et al. Influence of growth time on crystalline structure, conductivity and optical properties of ZnO thin films. Journal of Semiconductors, 34(2) (2013): 023001.
- [132] Mohd Arshad, Ameer Azam, Arham S. Ahmed, S. Mollah, Alim H. Naqvi, Effect of Co substitution on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel route, J. Alloys Compd. 509 (2011): 8378–8381.
- [133] S. Vempati, A. Shetty, P. Dawson, K.K. Nanda, S.B. Krupanidhi, Solution-based synthesis of cobalt-doped ZnO thin films Thin Solid Films, 524 (2012): 137–143.
- [134] S. Benramache, B. Benhaoua, N. Khechai, F. Chabane, Elaboration and characterisation of ZnO thin films, Matériaux & Techniques, 100 (2012): 573–580.
- [135] R. Swapna, M. Ashok, G. Muralidharan, M.C. Santhosh Kumar, Microstructural, electrical and optical properties of ZnO:Mo thin films with various thickness by spray pyrolysis, J. Analyt. Appl. Pyroly. 102 (2013): 68–75.
- [136] S. Benramache, B. Benhaoua, F. Chabane, A. Guettaf, A comparative study on the nanocrystalline ZnO thin films prepared by ultrasonic spray and sol gel method, Optik 124 (2013): 3221–3224.
- [137] S. Benramache, A. Rahal, B. Benhaoua. The effects of sol-vent nature on spray deposited ZnO thin film prepared from Zn (CH₃COO)₂ · 2H₂O, Optik, 125 (2014): 663.
- [138] S. Benramache, B. Benhaoua, F. Chabane. Effect of substrate temperature on the stability of transparent conducting cobalt doped ZnO thin films J. Semiconds, 33 (2012).
- [139] S. Rahmane, M.A. Djouadi, M.S. Aida, N. Barreau, B. Abdallah, N. Hadj Zoubir, Power and pressure effects upon magnetron sputtered aluminum doped ZnO films properties. Thin Solid Films, 519 (2010): 5–10.
- [140] C. Zhang, High-quality oriented ZnO films grown by sol–gel process assisted with ZnO seed layer, J. Phys. Chemist. Soli. 71 (2010) : 364–369.
- [141] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, In doped ZnO thin films, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) : 7267–7270.

Bibliographie

- [142] A. Rahal, A. Benhaoua, M. Jlassi, B. Benhaoua. Structural, optical and electrical properties studies of ultrasonically deposited tin oxide (SnO₂) thin films with different substrate temperatures *Superlattices and Microstructures*, 86 (2015) : 403–411.
- [143] A. Rahal, A. Benhaoua, C. Bouzidi, B. Benhaoua, B. Gasmi. Effect of antimony doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic *Superlattices and Microstructures*, 76 (2014) : 105–114.
- [144] B. Benhaoua, S. Abbas, A. Rahal, A. Benhaoua, M.S. Aida. Effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of SnO₂: F thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells applications. *Superlattices and Microstructures*, 83 (2015): 78–88.