

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la  
Recherche Scientifique**



**Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued**

**FACULTE DE TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE**



**Mémoire de fin d'étude**

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MASTER ACADEMIQUE**

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie mécanique

Spécialité : Energétique et Énergies renouvelables

### Thème

**Etude D'un Prototype De Spray Pyrolyse Alimente Par  
Energie Solaire Pour L'élaborations Des Oxyde  
Métallique**

Devant le jury composé de :Présenté par :

LAOUINI .A.

Président

- BAHRI Boubaker

GUERFI.Y

Examinateur

- EL AOUAMER Elhadi

GOURAH .A

Examinateur

AOUN .Y

Encadreur

**2016-2017**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# Remerciements

*Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser cette étude en apportant des renseignements ou en acceptant de répondre à mes questions.*

*En premier lieu je tiens à remercier chaleureusement, mon encadreur: **Dr. AOUN YACINE** qui n'a épargné aucun effort pour m'aider et diriger durant la réalisation de ce modeste travail. Je lui suis très reconnaissant pour la patience dont il a fait preuve le long de ce projet qui a nécessité un travail de longue haleine.*

*Mes plus vifs remerciements s'adressent également aux **Dr. BENHAOUA Boubaker** et **Mr. Ougali MEBROUK**, pour ces efforts remarquables qui m'ont permis d'acquérir de précieuses connaissances scientifiques.*

*J'exprime également ma profonde gratitude à tous les enseignants du département de mécanique,*

*Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

# *SOMMAIRE*

# Sommaire

Liste des figures .....	VI
Liste des tableaux .....	X
Nomenclature .....	XI

## **Introduction générale**

<i>Introduction générale</i> .....	02
------------------------------------	----

## **Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôts**

<i>I.1. Introduction</i> .....	05
<i>I.2. Couche mince</i> .....	05
<i>I.3. Procédure de dépôt des couches minces et leurs analyse.</i> .....	06
<i>I.4. Méthode d'analyse d'une couche mince.</i> .....	08
<i>I.5. Applications des couches minces</i> .....	09
<i>I.6. Elaboration d'une couche mince</i> .....	10
<i>I.7. Méthodes générales de dépôt de couches minces</i> .....	10
<i>I.7.1. Dépôt en phase vapeur physique (PVD)</i> .....	11
<i>I.7.2. Dépôt en phase vapeur chimique ("CVD")</i> .....	18
<i>I.7.2.1. Méthode de sol gel</i> .....	19
<i>I.7.2.2. Méthode de spray pyrolyse</i> .....	21
<i>1. Principe général du procédé spray</i> .....	21
<i>2. Mode de chauffage</i> .....	23
<i>I.8. Problématique de la thèse</i> .....	27

## **Chapitre II : Réalisation d'un prototype d'un spray pyrolyse**

<i>II.1. Introduction</i> .....	29
<i>II.2. Etude théorique d'un four solaire</i> .....	29
<i>II.2.1. Les modèles de fours solaires</i> .....	29
<i>a. Le four boîte</i> .....	30
<i>b. Le four à panneaux</i> .....	30
<i>c. Le four parabolique</i> .....	31
<i>II.3. La géométrie parabolique</i> .....	32
<i>II.3.1. Définition</i> .....	32
<i>II.3.2. Taille d'une parabole</i> .....	34
<i>II.3.3. Longueur d'une parabole</i> .....	35
<i>II.3.4. Surface d'une parabole</i> .....	35
<i>II.3.5. Angle d'ouverture d'une parabole</i> .....	35
<i>II.4. Les composants d'un four solaire parabolique</i> .....	36
<i>II.4.1. Réflecteur</i> .....	36
<i>II.4.2. Récepteur (absorbeur)</i> .....	38
<i>II.4.2.1. Dimension du récepteur</i> .....	39

II.4.3. Support.....	40
II.4.4. Le système de poursuite.....	40
II.4.5. Le miroir .....	40
II.5. Description et réalisation des composants du prototype .....	40
II.5.1. Réflecteur.....	42
II.5.2. Le récepteur ( plaque chauffante) .....	43
II.5.3. Support .....	45
II.5.4. Système de poursuite manuel.....	48
II.6. Instrumentations de mesure .....	49
II.6.1. Mesure de la température .....	49
II.6.1.1. Température ambiante ( $T_a$ ) .....	49
II.6.1.2. Température du four.....	49
II.6.2. Mesure de la vitesse du vent .....	50
II.7. Conditions expérimentales .....	51
II.7.1. Réglage du four .....	51
II.7.3. Emplacement des thermocouples .....	51
II.8. Résultat obtenus.....	53
II.8.1. Evolution de la vitesse du vent .....	53
II.8.2. Chauffage continu du four .....	53
II.9. Problèmes rencontrés.....	54
II.10. Conclusion.....	54

### **Chapitre III : Couches minces de ( $ZnO$ et $SnO_2$ ) et techniques de caractérisation et élaboration**

III .1. Introduction.....	56
III .2. L'oxyde de Zinc ( $ZnO$ ), L'oxyde d'étain ( $SnO_2$ ) propriétés et applications.....	56
III .2.1. L'oxyde de Zinc.....	56
III .2.1.1. Quelques propriétés de l'oxyde de zinc.....	56
1. Propriétés structurales.....	57
2. Structure électronique de bande.....	59
3. Propriétés électriques .....	60
4. Propriétés optiques .....	61
III .2.1.3. Applications du $ZnO$ .....	63
1. Les cellules solaires.....	62
2. Les générateurs d'électricité.....	63
3. Les diodes électroluminescentes.....	64
4. Les capteurs chimiques & détecteurs mécaniques.....	64
5. Les vitrages intelligents & couches de revêtement anti UV.....	64
III .2.2. L'oxyde de $SnO_2$ .....	65
III .2.2.1. Propriétés de l'oxyde de $SnO_2$ .....	65
1. Structure cristalline.....	65
2. Le gap du $SnO_2$ .....	65
3. Propriétés optiques .....	66

III .2.2.2.Applications .....	67
1 Vitrage à isolation thermique .....	67
2 Électrodes .....	68
III.3. Techniques de caractérisation des couches minces .....	68
III.3.1 : Caractérisation structurale .....	68
III.3.1.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X .....	68
III.3.1.2. Détermination des contraintes et de la taille des grains .....	70
III.3.2. Caractérisation électrique .....	71
III.3.3. Caractérisation optique .....	74
III.4.La technique d'élaboration utilisé .....	75
III.4.1.La technique de spray .....	75
III.4.1.1.Montage expérimental utilisé .....	75
III.4.1.2.Description des éléments du dispositif .....	76
III.5.Expérimentation .....	76
III.5.1.Choix du substrat de dépôt .....	76
III.5.2.Préparation des substrats .....	77
III.5.3.Préparation des solutions et condition opératoires .....	78
III.5.3.1.Préparation des solutions .....	78
III.5.3.2. dépôt de ZnO .....	78
III.5.3.3. dépôt de SnO <sub>2</sub> .....	78
III.5.4.Déposition des couches .....	79
III.6.Les paramètres modulables .....	80
III.7. Conclusion .....	81

## **Chapitre IV: Résultats et discussions**

IV.1. Introduction .....	83
IV.2. Caractérisations des couches minces de ZnO .....	83
IV.2.1. Influence du temps de dépôt (quantité pulvérisée) sur leur qualité des films minces de ZnO .....	83
IV.2.1.1. Les propriétés structural .....	83
IV.2.1.2. Les propriétés optiques des coches de ZnO .....	86
1. Détermination du gap optique .....	88
2. Détermination l'énergie d'Urbach .....	88
IV.2.1.3. Propriétés électriques .....	91
IV.2.2. Influence de la température du substrat avant et après du recuit sur la qualité des films minces de ZnO .....	91
IV.2.2.1. Analyses par diffraction des rayons X .....	92
IV.2.2.2. Propriétés optiques .....	94
IV.2.2.3 Propriétés électriques .....	98
IV.3. Caractérisations des couches minces de SnO <sub>2</sub> .....	98
IV.3.1. Les propriétés structural .....	98
IV.3.2. Propriétés optiques .....	99
IV.3.3. Propriétés électriques .....	103

<i>IV.4. Conclusion</i> .....	104
<i>Conclusion Générale</i> .....	106
<i>Bibliographie</i> .....	109

## Liste des figures

### *Chapitre I : Couches Minces Et Techniques De Spray Pyrolyse*

<b>Figure I.1.</b> Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide .....	
<b>Figure I.2.</b> Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique.....	
<b>Figure I.3.</b> Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin .....	
<b>Figure I.4.</b> Différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol - gel.....	
<b>Figure I.5.</b> Modèle 1D en régime permanent de la plaque chauffante.....	
<b>Figure I.6.</b> 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.....	
<b>Figure I.7.</b> Détail d'une lampe infrarouge.....	
<b>Figure I.8.</b> Spectre d'absorption du substrat borosilicaté (trait plein) et spectre d'intensité relative émis par une lampe infrarouge (trait pointillé).....	

### *Chapitre II : Réalisation d'un prototype d'un spray pyrolyse*

<b>Figure. II.1.</b> Paraboloïde de révolution.....	36
<b>Figure. II.2.</b> Élément différentiel de surface parabolique.....	37
<b>Figure. II.3.</b> L'image ellipse.....	39
<b>Figure. II.4.a.</b> Vue générale du réflecteur réalisé.....	41
<b>Figure. II.4.b.</b> Dessin définition d'un réflecteur réaliser.....	42
<b>Figure. II.5.</b> Dimensions du réflecteur.....	43
<b>Figure. II.6.a.</b> Photo du foyer de l'absorbeur.....	44
<b>Figure. II.6.b.</b> Dessin du foyer de l'absorbeur.....	44
<b>Figure. II.6.c.</b> Dessin définition de l'absorbeur.....	45
<b>Figure. II.7.a.</b> Photo du support métallique .....	46
<b>Figure II.8.</b> Photo du système poursuite contenant une vérin (a) et un axe rotatif (b) .....	48
<b>Figure II.9.</b> Montage complet du four solaire.....	49
<b>Figure II.10.</b> Thermocouple.....	50
<b>Figure II.11.</b> Evolution du vent et la températures de la surface de four en fonction du temps durant la journée du 25/04/2017.....	53

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

<b>Figure III.1.</b> Structure cristalline de l'oxyde de zinc.....	58
<b>Figure III.2.</b> 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
<b>Figure III.3.</b> Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO .....	64
<b>Figure III.4.</b> Famille de plans cristallins en condition de Bragg .....	69
<b>Figure III.5.</b> Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	71
<b>Figure III.6.a.</b> Montage expérimental de la technique des quatre pointes.....	72
<b>Figure III.6.b.</b> Schéma d'un dispositif quatre pointes.....	73
<b>Figure III.7.</b> Dispositif de dépôt de couches minces par la technique de Spray.....	75

## ***Chapitre IV : Résultats et discussions***

<b>Figure IV.1.</b> Diffractogrammes de films minces ZnO pour différents concentrations.....	
<b>Figure IV.2.</b> Variation de la taille de cristallite en fonction des concentrations molaire .....	85
<b>Figure IV.3.</b> Spectres de transmission des différents couches minces de ZnO en fonction du longueur d'onde.....	87
<b>Figure IV.4.</b> Variation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination du gap optique par extrapolation, des couches minces de ZnO a différentes concentrations.....	89
<b>Figure IV.5</b> Variation de $LnA$ 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 molaire..... .....	89
<b>Figure IV.6</b> Variation du gap optique et du désordre (queue d'Urbach) en fonction de la quantité Molaire.....	90
<b>Figure IV.7.</b> Résistivité électrique des films de ZnO en fonction de la quantité molaire .....	91

## Liste des tableaux

### ***Chapitre II : Couches Minces Et Techniques De Spray Pyrolyse.***

<b>Tableau. II.1.</b> Caractéristiques géométriques du réflecteur.....	
<b>Tableau. II.2.</b> Caractéristiques géométriques du récepteur.....	
<b>Tableau. II.3.</b> Mesures des vitesses de vent et la température de la surface du four durant la journée du 25/04/2017.....	

### ***Chapitre III: Couches minces de (ZnO) et techniques de caractérisation Et d'élaboration***

<b>Tableau. III.1.</b> Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.....	
--	--

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

<b>Tableau. IV.1.</b> Récapitulation des valeurs mesurées de l'angle de Bragg de ( $2\theta$ ), 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
<b>Tableau. IV.2.</b> Variation de la transmission moyenne des films ZnO en fonction du temps de dépôt.....	87
<b>Tableau. IV.3.</b> Variation de l'énergie de gap optique ( $E_g$ ),l'énergie d'Urbach ( $E_u$ ), et la résistivité électrique ( $\rho$ ) pour films minces de ZnO en fonction de la quantité pulvérisée.....	90
<b>Tableau. IV.4.</b> Variation des paramètres de la structure des films minces de ZnO en fonction de la température substrat.....	93
<b>Tableau IV.5.</b> Variation des paramètres de la structure des films minces de ZnO avant et après le traitement de recuit.....	94
<b>Tableau IV.6.</b> Variation des paramètres de l'optoélectronique des films minces ZnO déposés à 300 et 350 °C.....	98
<b>Tableau IV.7.</b> 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 <sup>2</sup> ]
$f$ : Distance focale	[m]
$p$ : Rayon parabolique	[m]
$\Psi$ : Angle de mesure a partir de la ligne (VF) et le rayon parabolique (P)	[degré]
$\Psi_p$ : Angle d'ouverture de la parabole	[degré]
$h$ : Taille de la parabole	[m]
$A_x$ : Surface de la parabole	[m <sup>2</sup> ]
$S$ : Longueur de la parabole	[m]
$A_s$ : Surface du paraboloïde	[m <sup>2</sup> ]
$\theta_s$ : Diamètre apparent du disque solaire	[rad]
$\theta$ : 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]
$\alpha$ : Coefficient d'absorption du récepteur	
$\varepsilon$ : Coefficient émissivité du récepteur	
$A$ : Constante	
$rf$ : Diamètre de l'image circulaire	[m]
$\lambda$ : Longueur d'ondes des photons X	[nm]
$G$ : Taille des grains	[nm]
$\rho$ : Résistivité électrique	[ $\Omega$ .cm]
$I$ : Intensité du courant	[A]
$\varepsilon_{zz}$ : Coefficient de dilatation	[%]
$c_0$ : Paramètre de maille	[ $\text{Å}$ ]
$c$ : Paramètre de maille d'échantillons contraints (échantillon élaboré)	[ $\text{Å}$ ]
$(2\theta)$ : Angle de Bragg	[degré]
$(G)$ : Taille des cristallites	[nm]
$A$ : Absorbance de films	[ $\Omega$ .cm]

## *Nomenclature*

---

<b>T</b> : Transmission de films	[%]
<b>E<sub>g</sub></b> : Gap optique	[eV]
<b>h<sub>v</sub></b> : Energie d'un photon	[eV]
<b>E<sub>u</sub></b> : 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].

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 prototype d'un spray pyrolyse 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 prototype d'un spray pyrolyse solaire.

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

Les couches minces de ZnO 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 SPRAY  
PYROLYSE***

# Chapitre I : Couches Minces Et Techniques De Spray Pyrolyse

## 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 . 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.

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 [8]. 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[9,10]. 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 [11].

### **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) [12,13]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure (I-1).

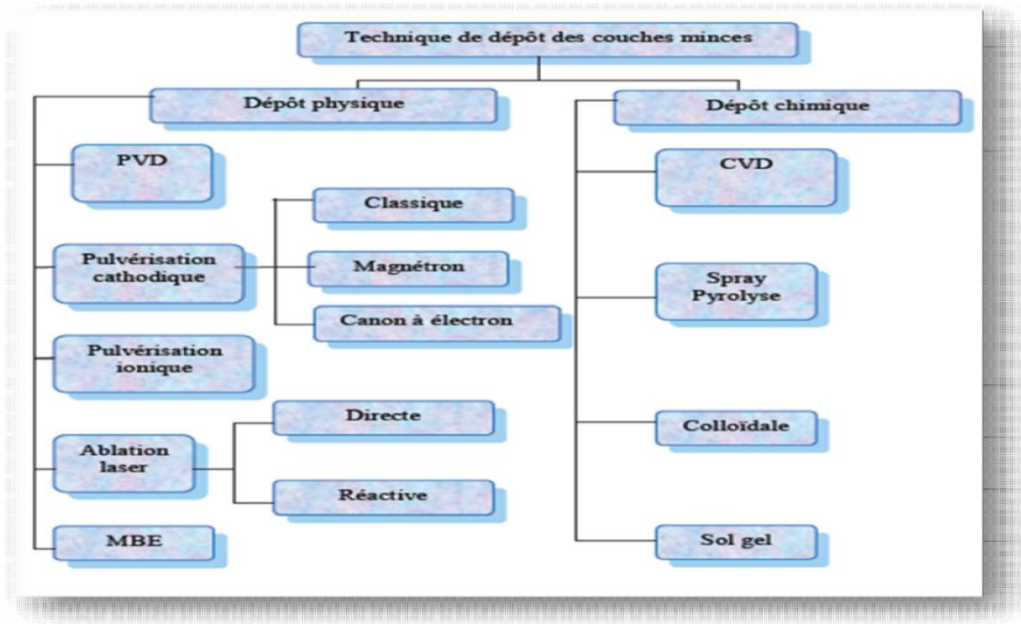


Figure I.1: Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide [19].

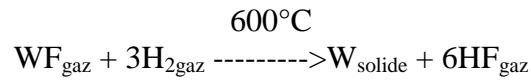
### I.7.2. Dépôt en phase vapeur chimique ("CVD")

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.

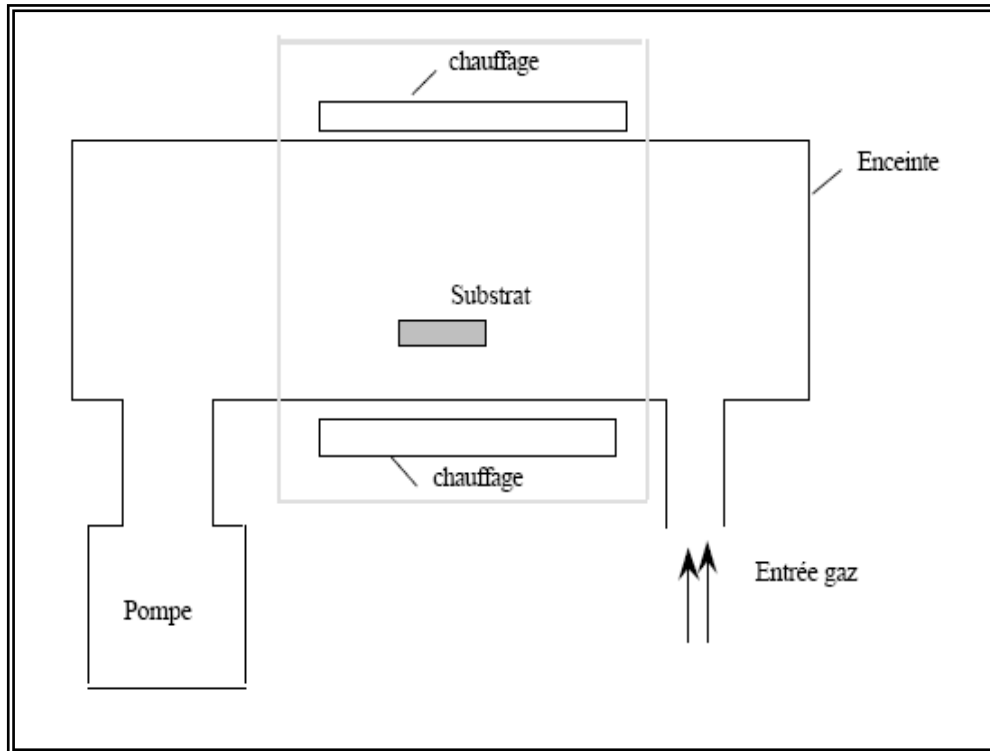
Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats [14].

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 mtor, 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-2), dans le cas de la paroi chaude [15].

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 H<sub>2</sub>, une couche de tungstène peut être obtenue avec la méthode CVD.



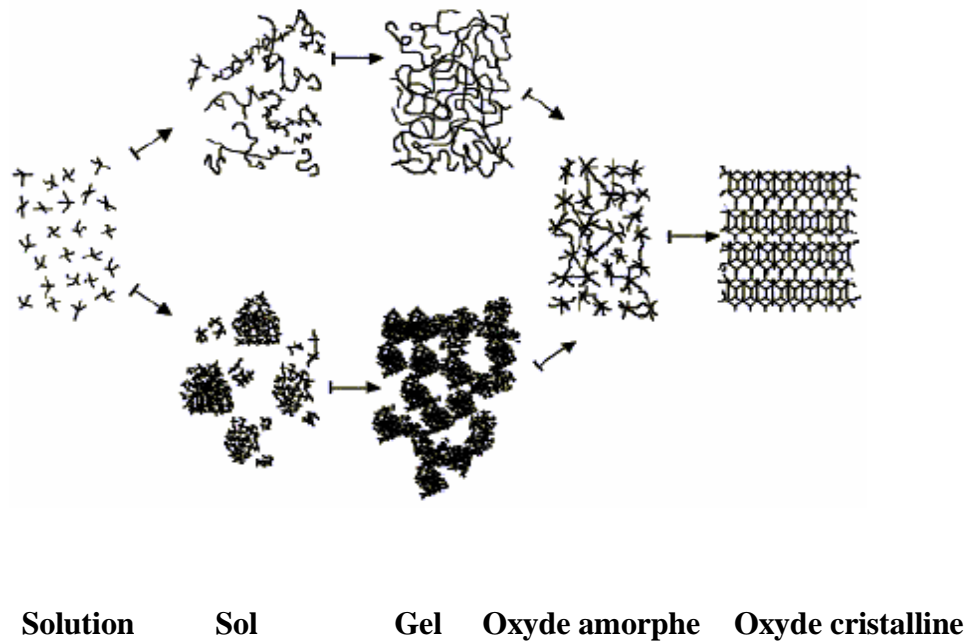
*Figure I.2: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique.*

### 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 [16].

Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la (figure I.3).

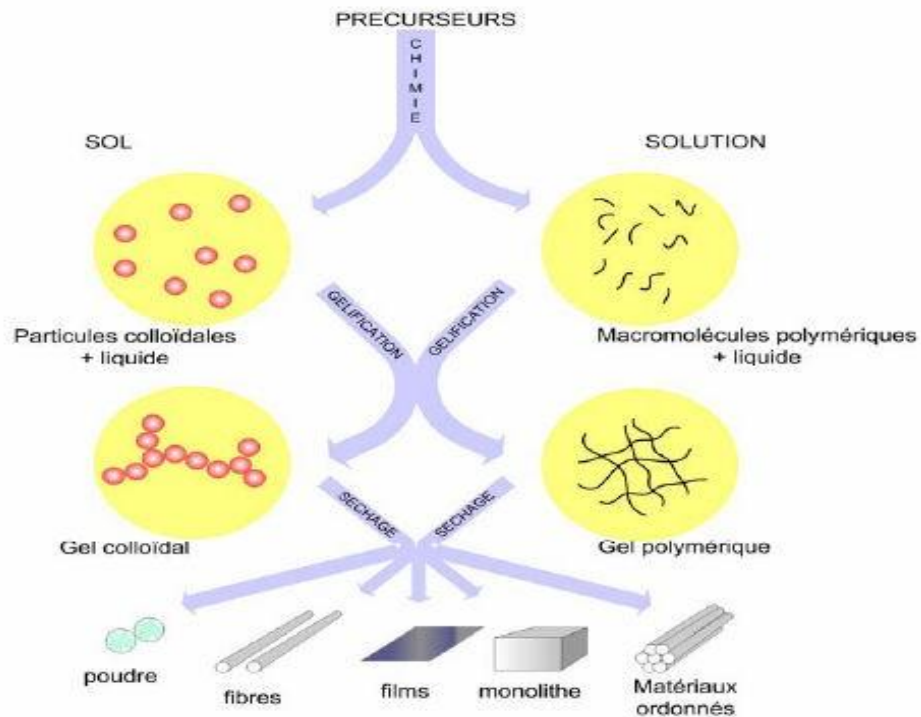
Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules.



*Figure I.3: Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin[17].*

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.4).

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.4: 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 [18]. 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 [19].

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) [20].

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 [19].

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 [18].

**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 [5-19].

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 [20].

**c. Réaction chimique sur le substrat(dépôt) :**

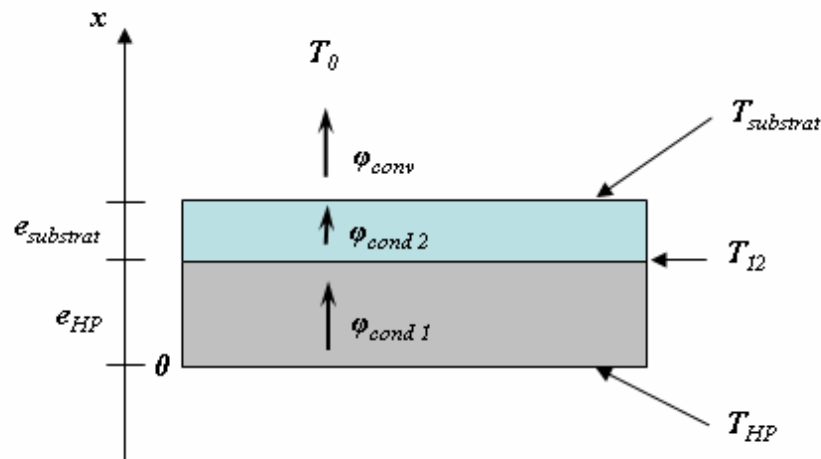
**d.** Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200- 600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [20].

**e.** 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 résolu 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.



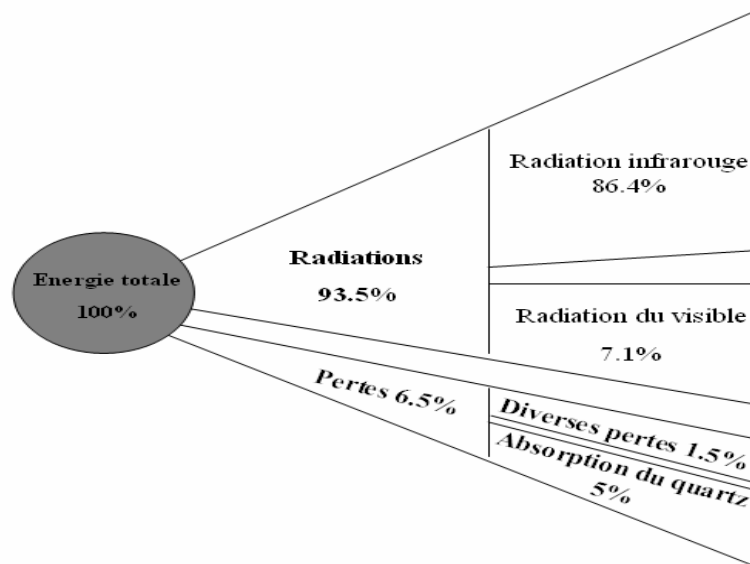
*Figure I.5: Modèle 1D en régime permanent de la plaque chauffante.*

- 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
  - $T_{I2}$  : 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
  - $\varphi_{conv}$  : 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**

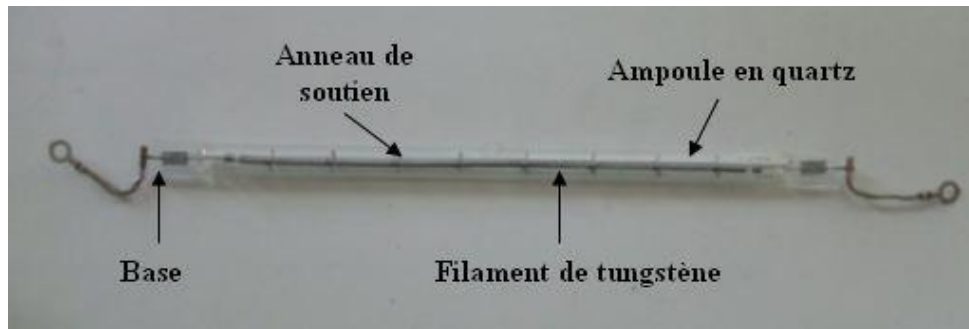
Le chauffage infrarouge est basé sur le contrôle de la puissance des lampes [15]. Avec asservissement de la température du susceptible et de la puissance des lampes, un contrôle précis de la température est réalisé. La figure I.6 représente le bilan énergétique d'une lampe infrarouge (voir caractéristique 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 suspecter assurant le maintien en température du substrat.



**Figure I.6 :** 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.

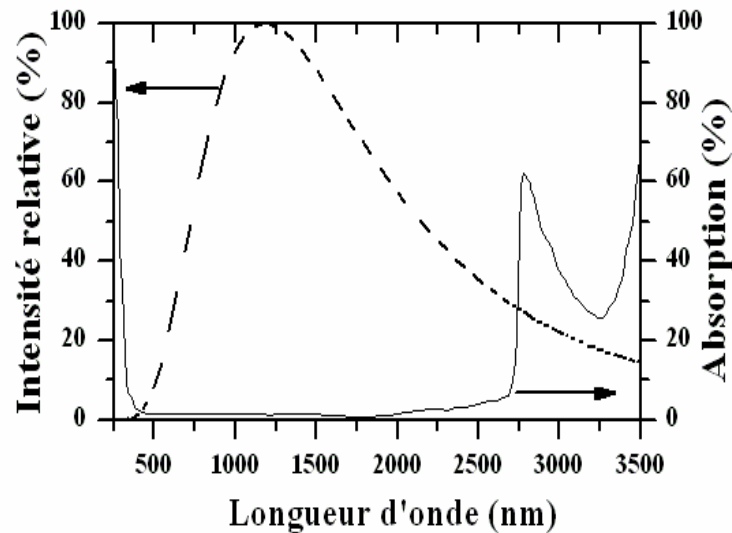
Chaque lampe est constituée d'un filament de tungstène situé au centre d'une ampoule de quartz (Figure I.7). Les lampes utilisées sont commercialisées par la société USHIO [36]. D'après leurs caractéristiques lorsqu'elles sont traversées par un fort courant (environ 8A) correspondant avec une puissance de 1200W par lampe, elles émettent un spectre centré sur la longueur d'onde de 1  $\mu\text{m}$  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.7 : Détail d'une lampe infrarouge [15].*

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.6 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.8: 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***  
***PROTOTYPE D'UN SPRAY***  
***PYROLYSE***

## Chapitre II : REALISATION D'UN PROTOTYPE D'UN SPRAY PYROLYSE

### 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 [21].

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 Hamma Lakhdar de EL OUED. 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. 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.2.1. Réflecteur :

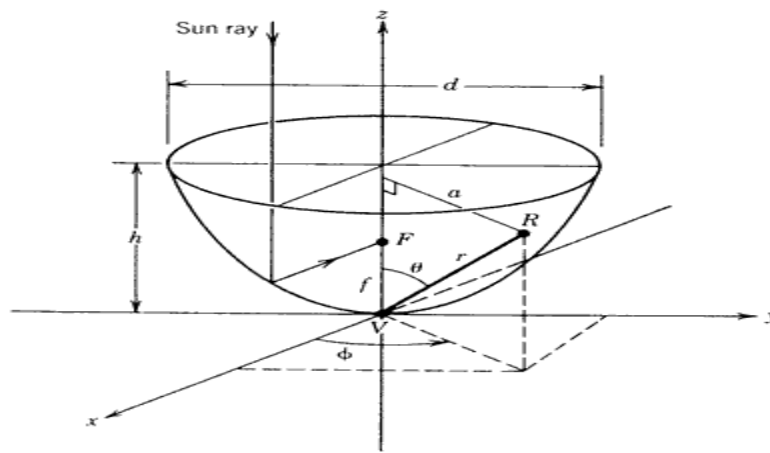
La surface formée par la rotation d'une courbe parabolique autour de son axe est appelée un paraboloïde de révolution. Les concentrateurs solaire ayant une surface réfléchissante et sont souvent appelés concentrateurs paraboliques. L'équation pour le paraboloïde de

révolution comme représentée sur la figure (II-1) en coordonnées rectangulaires utilisant l'axe  $z$  tant qu'axe de symétrie,

$$X^2 + Y^2 = 4fZ \quad (\text{II.1})$$

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

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



*Figure. II.1 : Paraboloïde de révolution.*

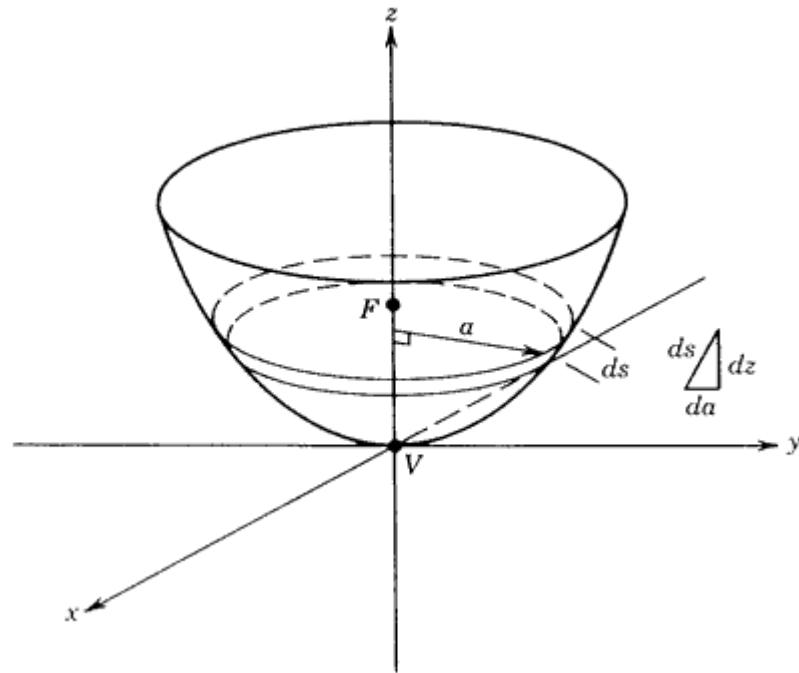
En coordonnées sphériques, l'équation de la paraboloïde de révolution dont le sommet est l'origine(V) et( $r$ ),et définissant la position du point (R) sur le paraboloïde, est:

$$\frac{\sin^2 \theta}{\cos^2 \theta} = \frac{4f}{r} \quad (\text{II.3})$$

$\theta$ : Angle d'incidence

La surface du paraboloïde de peut être trouvée en intégrant l'équation II.1 on respectant les limites appropriées. Nous pouvons définir une bande surface différentielle circulaire sur le paraboloïde comme le montre la figure II.2, et tel que l'élément de surface  $dA_s$  est définit :

$$dA_s = 2\pi a \sqrt{dz^2 + da^2} \quad (\text{II.4})$$



**Figure .II.2:** 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.2), nous exprimons la bande de zone de différentiel comme suivant :

$$dA_s = 2\pi a \sqrt{\left(\frac{a}{2f}\right)^2 + 1} da \quad (\text{II.5})$$

La surface totale  $A_s$  d'un paraboloïde ayant une distance focale et un diamètre d'ouverture peut être trouvée en intégrant l'équation II.5.

$$A_s = \int_0^{d/2} dA_s = \left\{ \left[ \left(\frac{d}{4f}\right)^2 + 1 \right]^{3/2} - 1 \right\} \quad (\text{II.6})$$

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:

$$A_a = \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{II.7})$$

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:

$$A_a = \frac{\pi}{4} (2\pi \sin \psi_p)^2 \quad (\text{II.8})$$

$$A_a = 4\pi f^2 \frac{\sin^2 \psi_p}{(1 + \cos \psi_p)^2} \quad (\text{II.9})$$

$\psi_p$ : Angle d'ouverture de la parabole

$f$ : Distance focale

### II.2.2. 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 [22].

La surface du récepteur doit avoir les caractéristiques suivantes[23] :

- 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 cavitair 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 [24,25] :

$$s_f = \frac{f \theta_s}{(1 + \cos \psi)} \quad (\text{II.10})$$

$$r_f = \frac{f \theta_s}{(1 + \cos \psi) \cos \psi} \quad (\text{II.11})$$

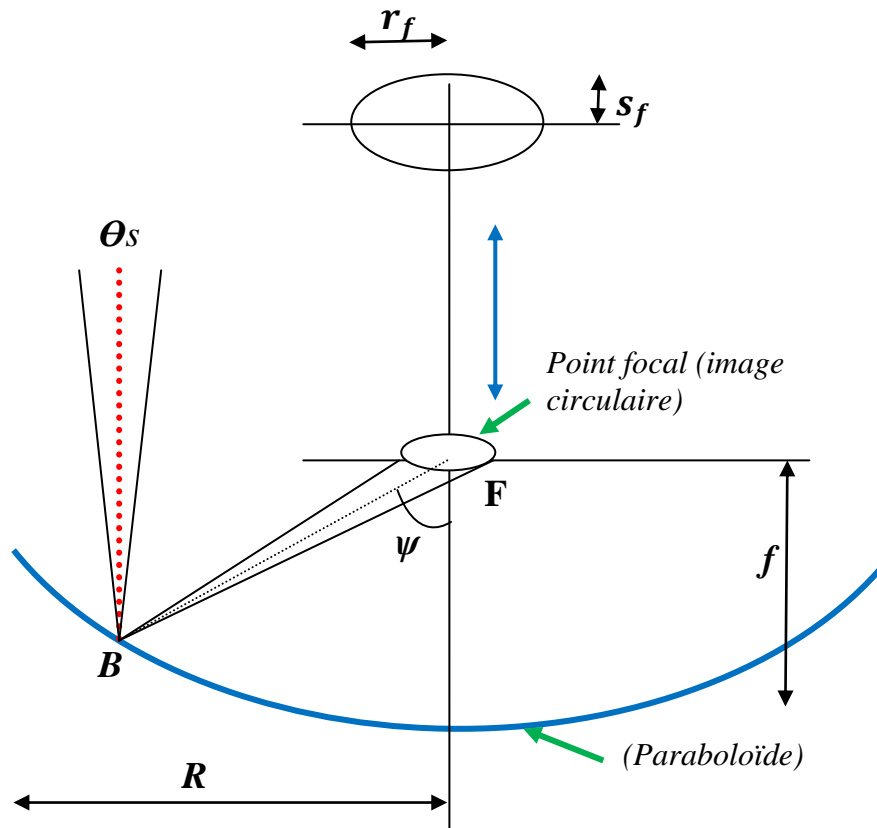


Figure. II.3: L'image ellipse.

### II.2.3. 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.2.4. 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.2.5. 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 % [24].

- 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.3. 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.3.1. 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 (figures. II.4 a.b). 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.4.a: Vue générale du réflecteur réalisé.*

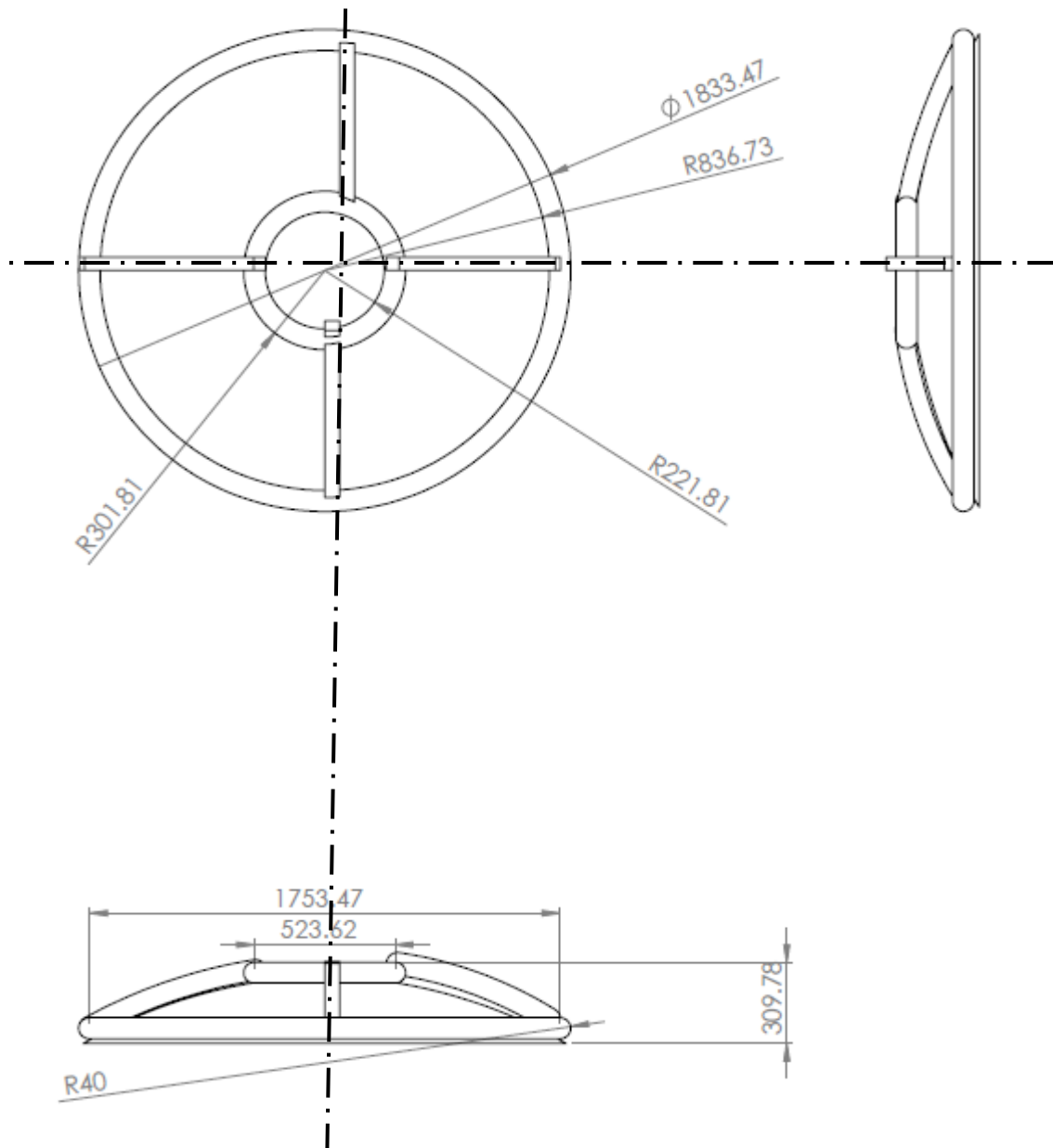


Figure. II.4.b: Dessin de définition du réflecteur réalisé.

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

<b>Diamètre de la parabole</b>	$d = 1.76\text{m}$
<b>Taille de la parabole</b>	$h = 0.26\text{ m}$
<b>L'angle d'ouverture</b>	$\psi_p = 59.7^\circ$
<b>Distance focale</b>	$f = 0.74\text{ m}$
<b>Surface d'ouverture</b>	$A_a = 2.57\text{ m}^2$

Tableau II.1. Caractéristiques géométriques du réflecteur.

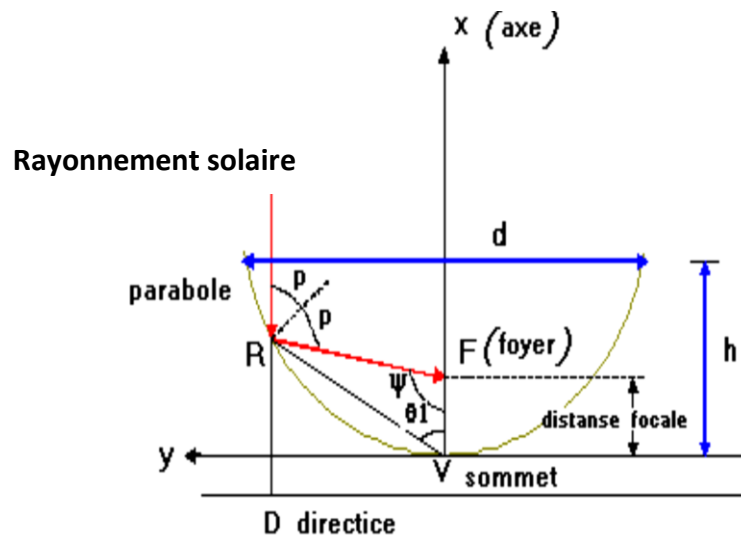


Figure II.5: Dimensions du réflecteur.

### II.3.2. 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  $360 \text{ W/ k.m}^2$ ). C'est une plaque de 100 mm de longueur, placée dans zone focale de la parabole face au réflecteur.

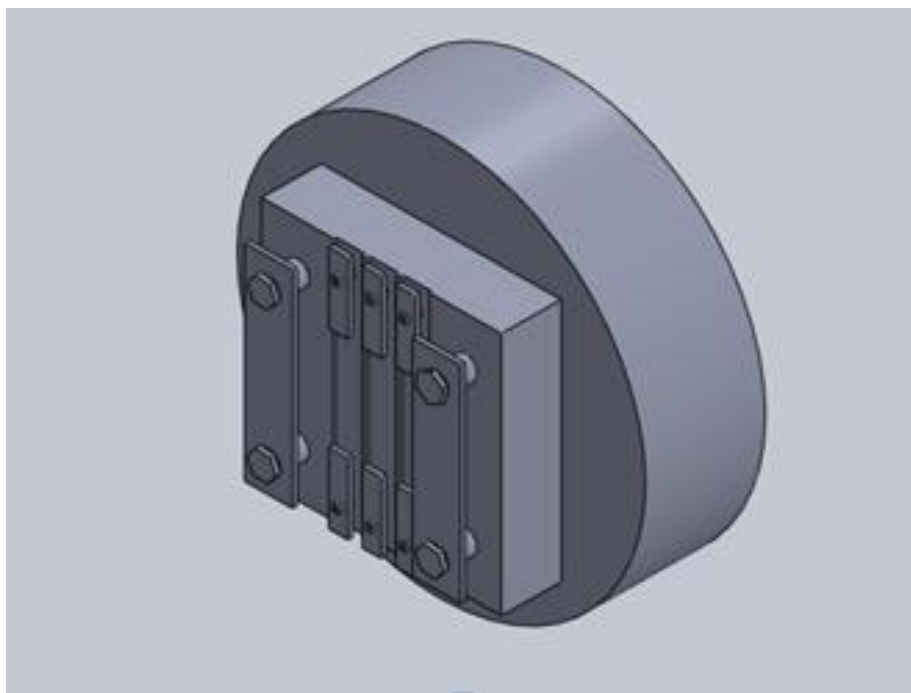
Les figures II.6.a, b, et c représentent des images réelles du récepteur.

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

Tableau II.2 : Caractéristiques géométriques du récepteur.



*Figure. II.6.a: Photo du foyer de l'absorbeur.*



*Figure. II.6.b: Dessin du foyer de l'absorbeur.*

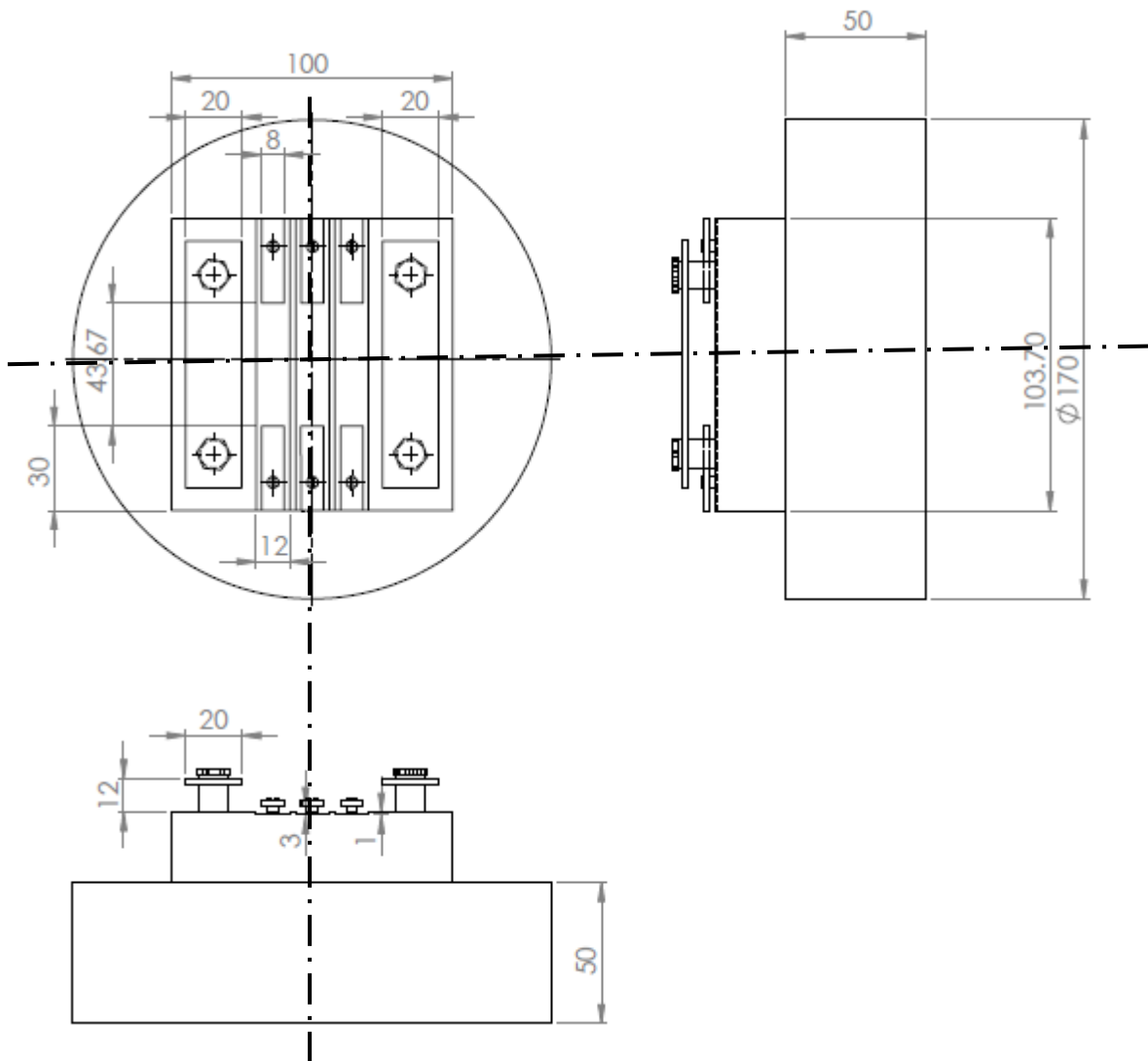
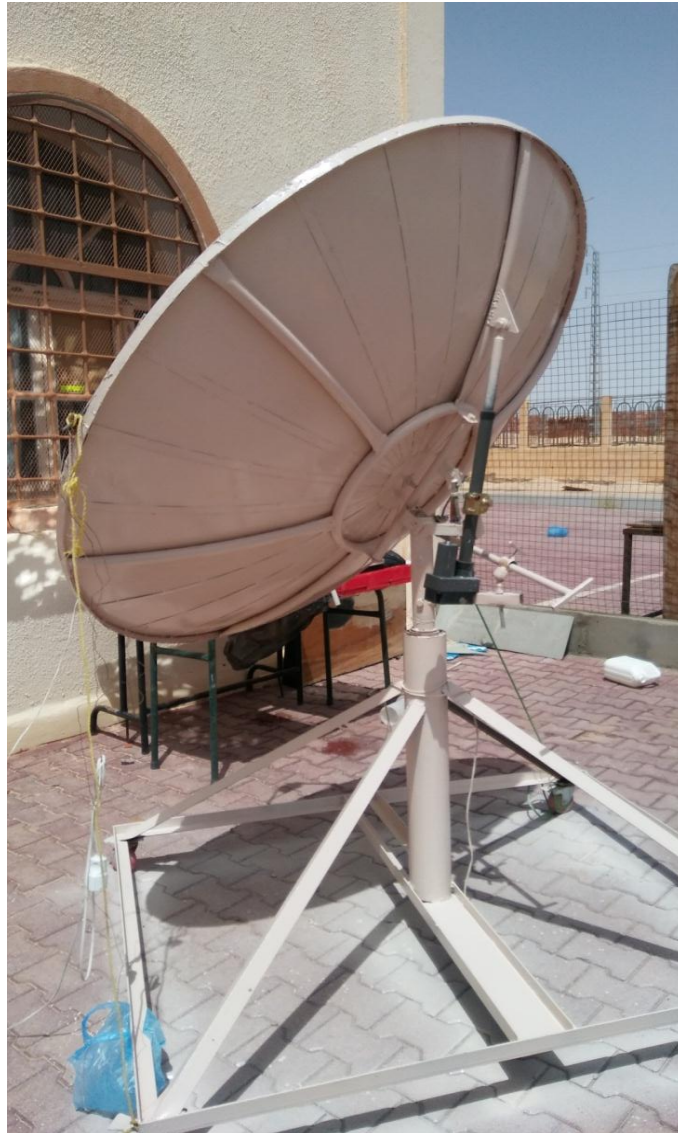


Figure. II.6.c :Dessin de définition de l'absorbeur.

### II.3.3. Support

Le support est un élément qui porte le dispositif. Il est réalisé en tubes carrés soudé sa l'arc électrique pour réduire le poids et faciliter la mobilité et le stockage.



*Figure. II.7. Photo du support métallique.*

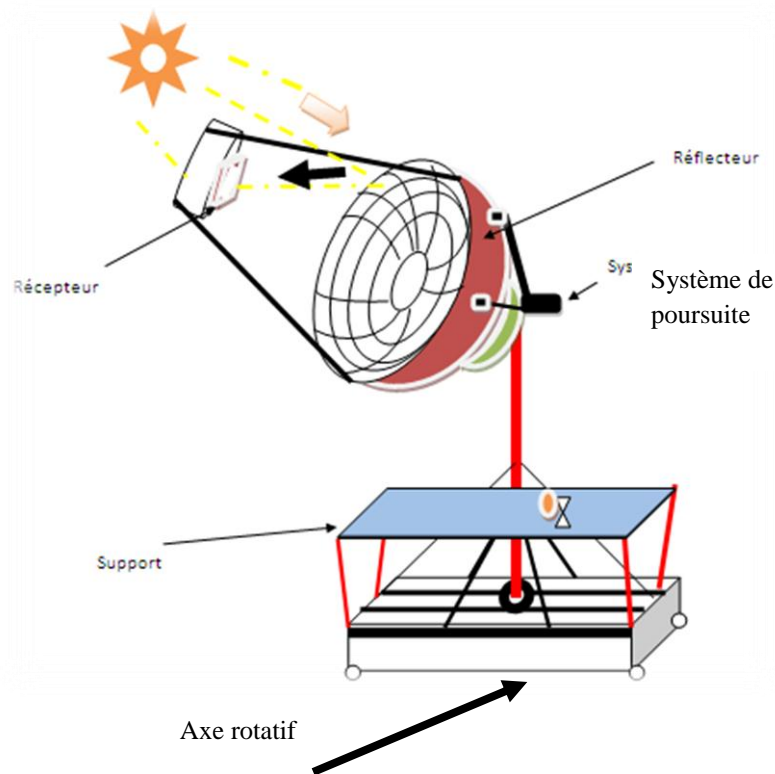
### II.3.4. Système de poursuite manuel :

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.8: Photo du système de poursuite contenant un vérin et un axe rotatif.*

Le four solaire (voir Figure .II.9) est obtenu après assemblage de pièces citées auparavant :



*Figure .II.9:Montage complet du four solaire.*

## II.4. Instrumentations de mesure :

### II.4.1. 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  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,

**II.4.2. Température du four:** Nous avons utilisé un thermocouple (ASTONIA M890C+) dont les caractéristiques sont les suivantes (figure. II.10):

- Model M890C,
- Plage de fonctionnement K. ( $-40 \rightarrow 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),



Figure. II.10: Thermocouple Model M890C

## II.5. 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.

### 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.

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 :

	<b>T (four) (°C)</b>	<b>T ambiante (milieu ambiant)(°C)</b>	<b>Vitesse du vent (m/s)</b>
<b>8:00</b>	403	16	0.9
<b>8:30</b>	480	17	0.9
<b>9:00</b>	530	18	1
<b>9 :30</b>	539	19	1
<b>10:00</b>	635	19	1
<b>10:30</b>	675	23	1
<b>11 :00</b>	680	23	1.2
<b>11 :30</b>	689	23.5	1.2
<b>12:00</b>	763	24	1.2
<b>12 :30</b>	766	25	1.2
<b>13 :00</b>	765	27	1.2
<b>13 :30</b>	720	27	1.2
<b>14 :00</b>	720	28	1.2
<b>14 :30</b>	660	28	1.2
<b>15 :00</b>	670	30	1.2
<b>15:30</b>	633	31	1.2
<b>16 :00</b>	530	31	1.2

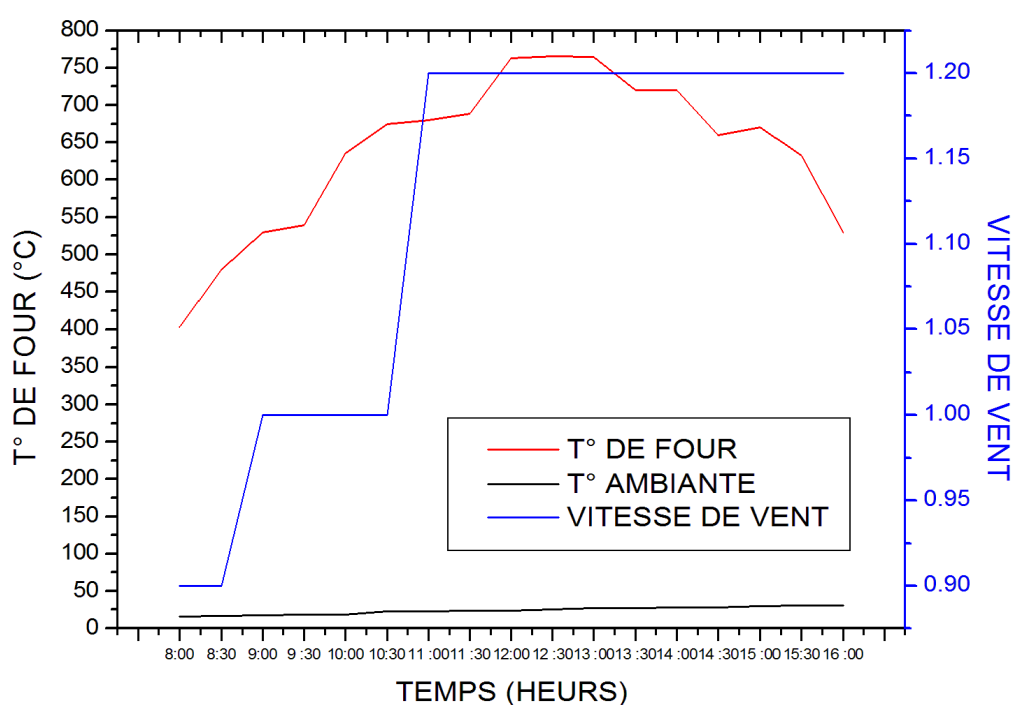
**Tableau II.3.** Mesures des vitesses du vent et de la température de la surface du four

(journée du 25/04/2017).

## II.6. Résultats obtenus :

### II.6.1. 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 mesurées avec celle du vent en fonction du temps des tests.



*Figure. II.11: Evolution de la vitesse du vent et la température de la surface du four en fonction du temps (journée du 25/04/2017).*

### II.6.2. Chauffage continu du four :

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

La figure (II.16) 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 13H00 et 15h30 heures, à cause de la vitesse du vent.

Nous remarquons que la température du récepteur atteint des températures de l'ordre de 766 °C à 12h30.

### **II.7. 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.8. 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 obtenues varient en fonction de l'intensité du rayonnement solaire entre 400 °C et 550°C.

***CHAPITRE III***  
***COUCHES MINCES DE***  
***(ZNO) ET TECHNIQUES DE***  
***CARACTERISATION***  
***ET D'ELABORATION***

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

### III .1.Introduction:

Dans ce chapitre, nous exposons les couches minces de l'oxyde de Zinc 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 [26,27]. 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 [28]. 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): propriétés et applications

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

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semiconducteur de large gap par conséquent, transparent [29]. 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 [30].

#### III .2.2 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 [31]. 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 [32], fenêtres cellules solaires, sondes du gaz [33].

### 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 [29], 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].

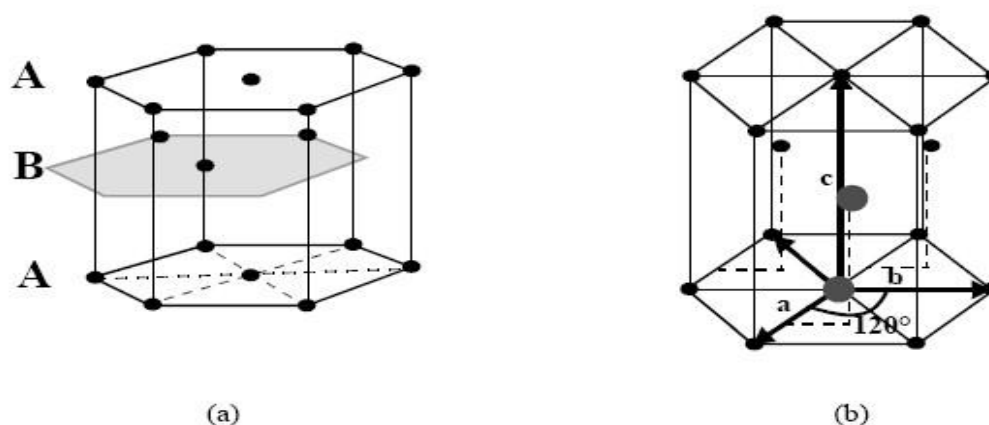
$$\text{Zn} : 0,0,0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

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

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 [34].

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 photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [34].

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]

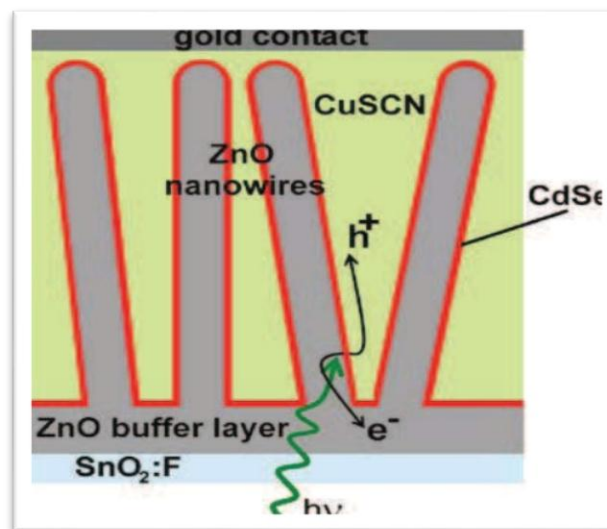
**Tableau III.1 :** Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO [35].

### III.2.3.Applications du ZnO

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

#### III.2.3.1. 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) [36].



**Figure III.2:** 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  $p$  [36].

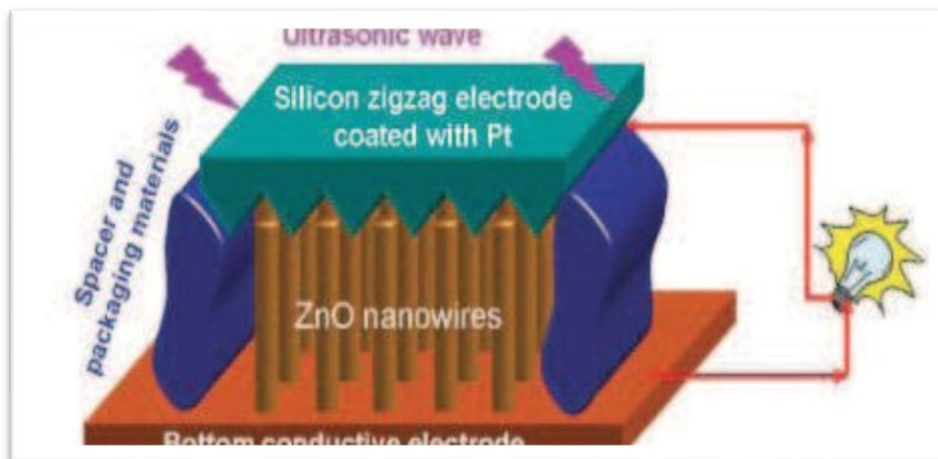
#### III.2.3.2. Les Générateurs d'électricité

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.3: Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO [3].*

### III.2.3.3. 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.

### III.2.3.4. 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 [37]. Il est aussi utilisé dans les détecteurs de mouvement en raison de ses propriétés piézoélectriques [38].

### III.3 : Caractérisation structurale

#### III.3.1. 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 [39, 40].

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.4) les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur.

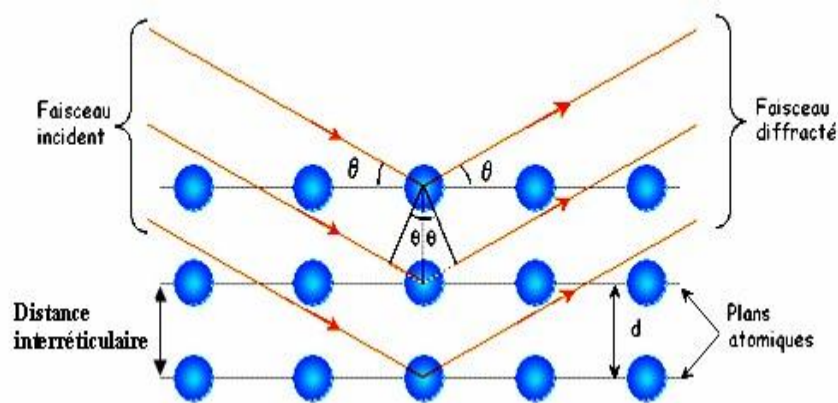


Figure III.4: Famille de plans cristallins en condition de Bragg [99].

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

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

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

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  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 de 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  $\text{CuK}\alpha$  à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de  $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ .

### III.3.2. 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 intervenant 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 [41] :

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

$a$  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] :

$$\sigma = \left( (2c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{couche}}{c_{13}}) \right) \varepsilon_{zz} \quad , \quad (III.3)$$

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

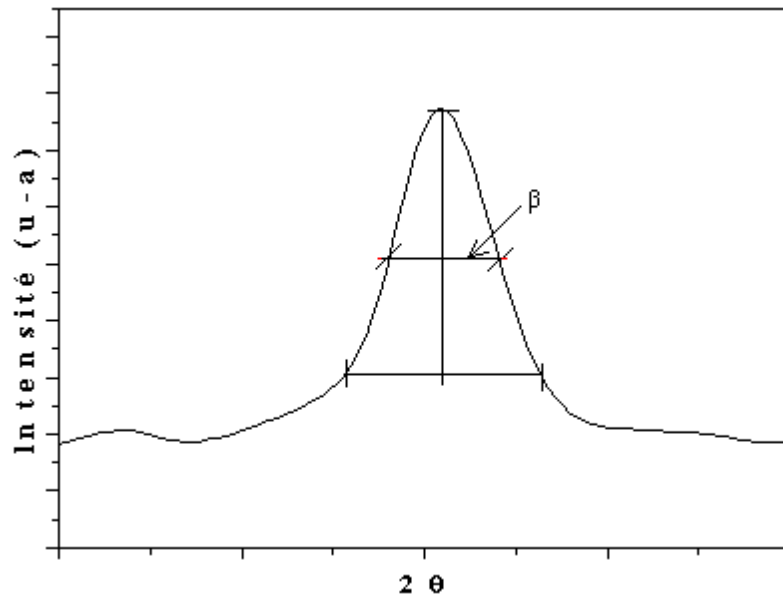
Où  $C_{ij}$  les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes :

$$C_{11} = 209,7 \text{ GPa}, C_{12} = 121,1 \text{ GPa}, C_{13} = 105,1 \text{ GPa}, C_{33} = 210,9 \text{ GPa} \quad (III.5)$$

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

$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (III.6)$$

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



*Figure III.5: Illustration montrant la définition de  $\beta$  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.6.a. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, figure III.6.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 :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{d} \quad (\text{III.7})$$

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

Le rapport caractérisant la couche se note  $R_S$  et s'exprime en  $\Omega$ . A un coefficient  $K$  prêt,  $R$  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.6), nous avons la formule (III.7) pour déduire la résistivité de la mesure quatre points en connaissant l'épaisseur  $d$  de la couche mince:

$$\rho = \left( \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \right) d = R_S d \quad (\text{III.8})$$



*Figure III.6.a: Montage expérimental de la technique des quatre pointes [42].*

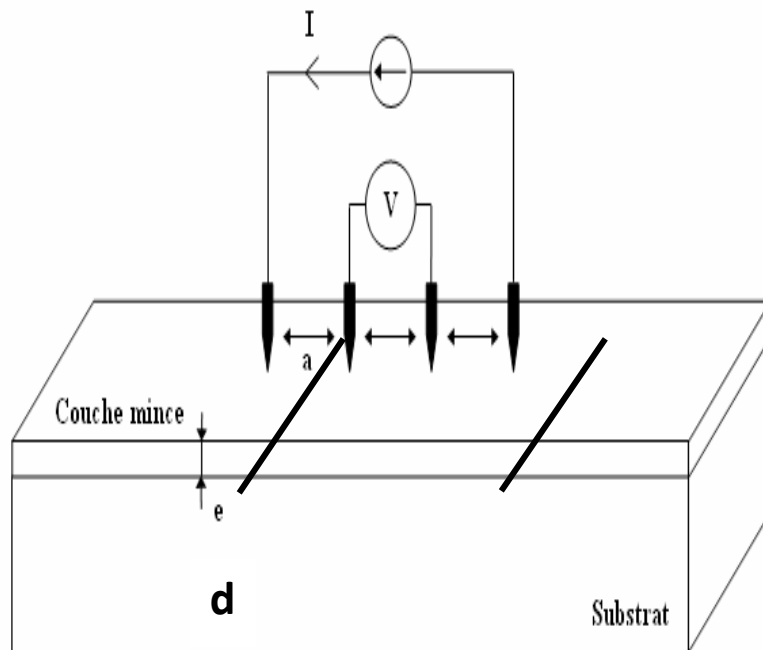


Figure III.6.b: Schéma d'un dispositif quatre pointes.

### III.3.4. 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 :

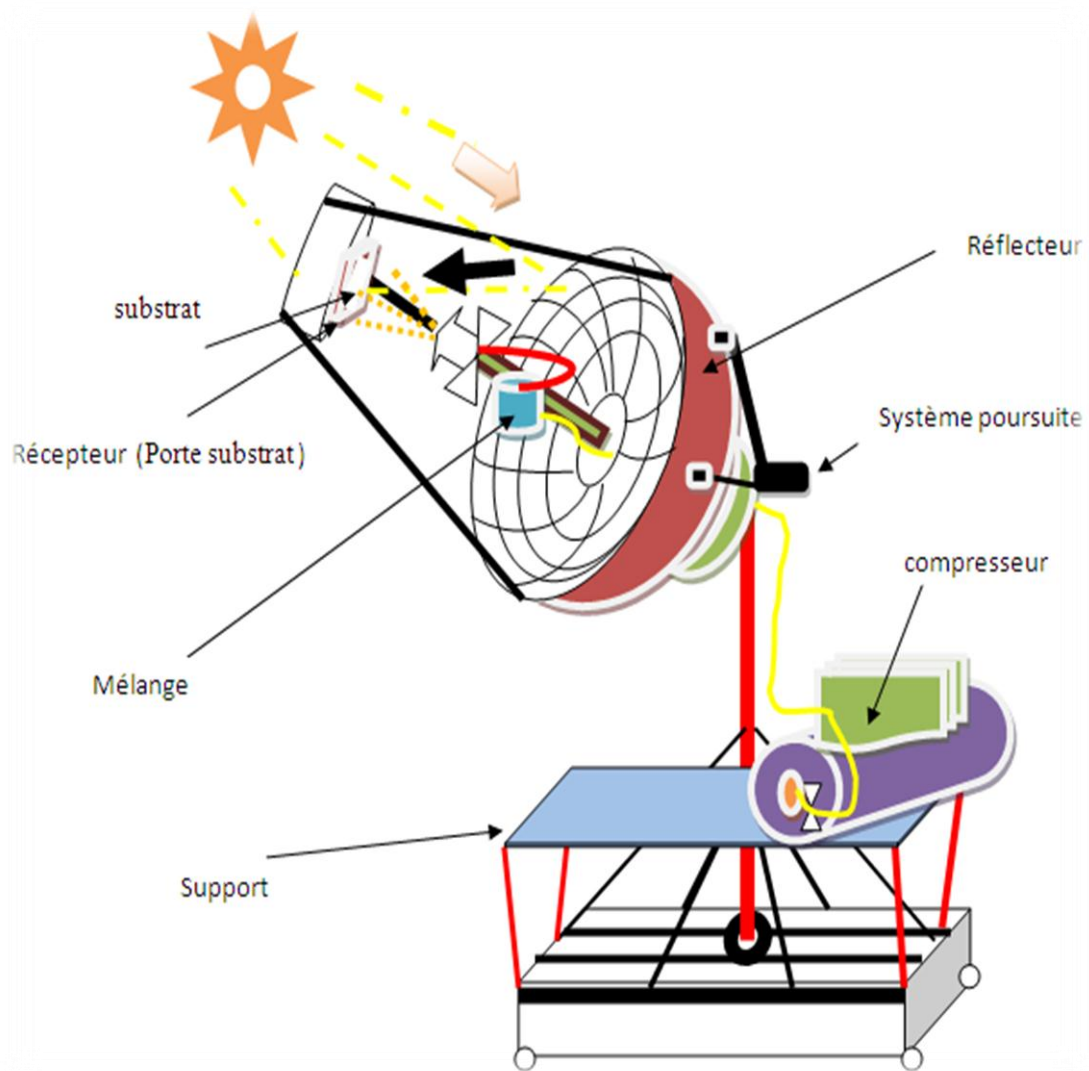
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telles que photo et cathodo-luminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que; les mesures de transmittance et de réflectance et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques 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 El oued. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples aux

quels 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.7.



*Figure III.7: Dispositif de déposition 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 (ASTONIA M8900C). Cette température consigne peut être fixée à température ambiante et augmente jusqu'à 766°C.
- Un flacon porte solution : alimente par gravité un atomiseur à faible débit.

### 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  $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 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, 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, nitrate ...ets.) 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. Nous limiterons donc à la description de ces solutions, le solution 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  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ , on a comme matériau source nous avons dissous dans l'eau distillé avec divers concentration molaire de

(0,05, 0,1, 0,15 et 0,2 M).

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'acétate de zinc :**

- **Propriétés physiques:**

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

La formule moléculaire :  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Masse molaire : 219,50 ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

État physique : Solide

Masse moléculaire : 209,38 ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Densité : 1,735 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) à 20(°C)

Point de fusion : 237(°C)

### 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 concentration (0.05 mol/l, 0.1 mol/l, 0.15 mol/l et 0.2 mol/l.)
- **Quantité pulvérisée** : Pour arriver à l'épaisseur désirée la quantité pulvérisée est 10 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 400 °C et 550 °C.

### 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 de couches minces de ZnO élaborée. 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 de dépôt.

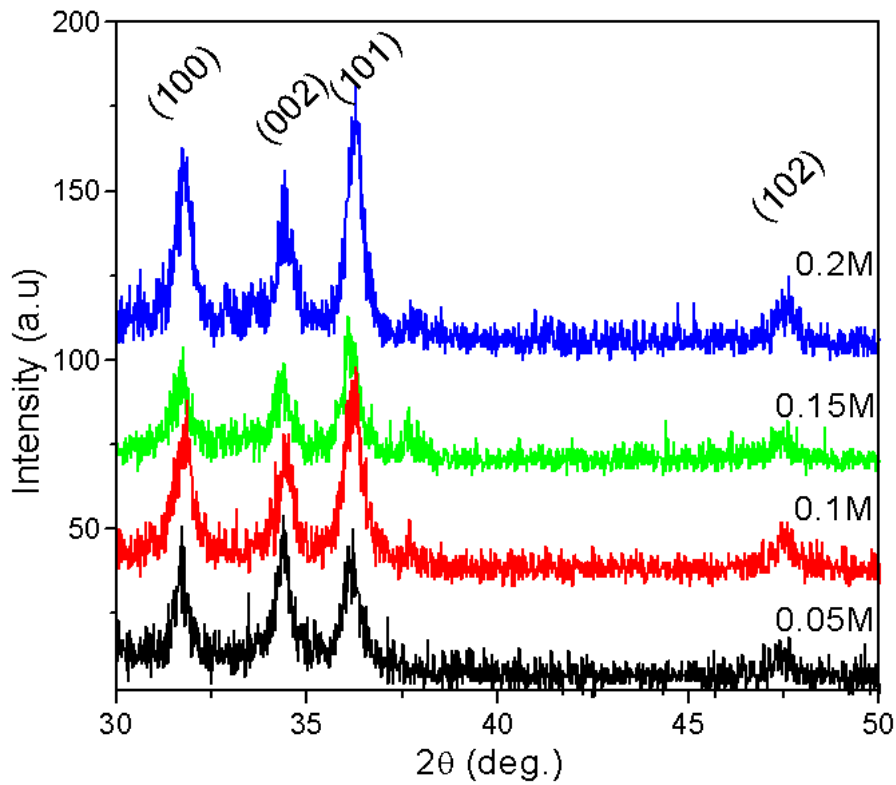
Dans ce chapitre, de couche minces de ZnO ont été déposée par la technique de Spray à partir d'une solution d'acétate de Zinc et d'eau distille pentahydraté. Les films ont été déposés sur des substrats de verre chauffés à l'aide du four solaire réalisé.

### IV. 2. Caractérisation des couches minces de ZnO.

#### IV.2.1.Influence du concentration de dépôt sur la qualité des films minces de ZnO.

##### IV.2.1.1.Les propriétés structurales.

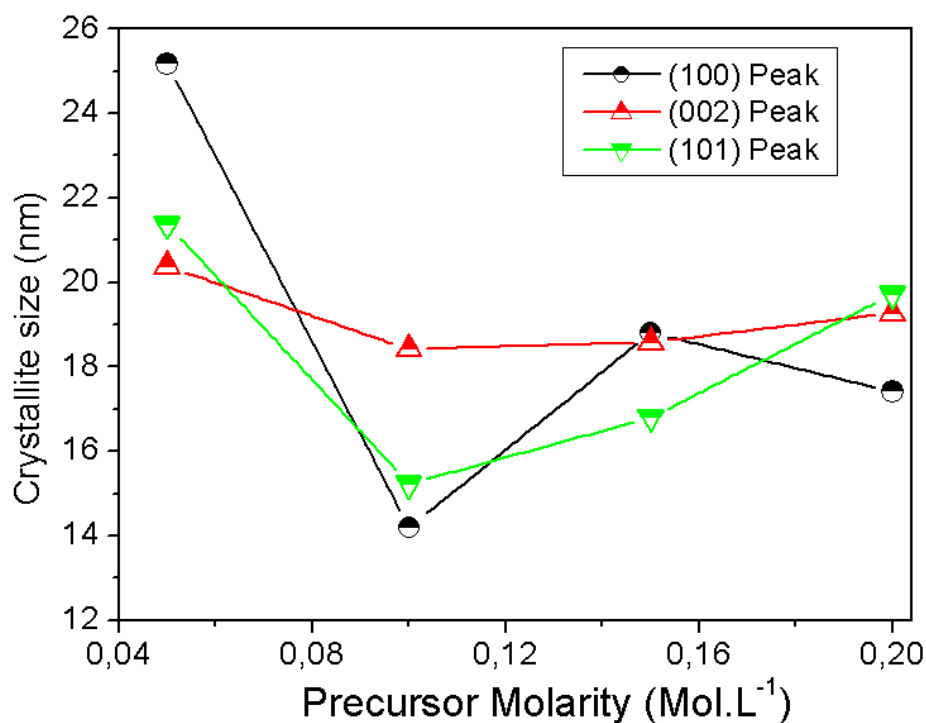
La Figure IV.1 illustre les diffractogrammes relatifs aux couches minces de ZnO élaborées. Les diffractogrammes obtenues sont en bon accord avec le groupe d'espace P63mc (186) (n ° 36-1451) [106] du ZnO. La figure montre plusieurs pics relatif aux familles des plans cristallins de diffraction (100),(101),(002) et (102) qui est observé à  $2\theta = (31.5^\circ, 35.5^\circ, 34^\circ \text{ et } 47,5^\circ)$  pour des volumes de 10 ml de solution d'acétate de zinc à différentes concentration (0.05 , 0.1, 0,15 et 0,2 M ) en vu que tout la concentrations le pic le plus intense est (101) sauf la concentration 0,05 M les trois pics (100),(101),(002) de même intensité.



**Figure IV.1:** Diffractogrammes de films minces de ZnO pour différentes concentrations

La figure IV.2 montre la variation de la taille de cristallite en fonction de concentration de dépôt des couches minces de ZnO.

La taille des cristallites de la couche mince de ZnO déposée à  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ , est la plus grande, cela veut dire que ce film mince présente une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches, au cela de concentration de  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  est la plus petite que les autres couches.



*Figure IV.2: Variation de la taille de cristallite en fonction des concentrations molaire .*

#### 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 concentration 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 350 nm est causée par les défauts cristallins comme les joints de grains [43]. Comme elle peut être due à la réflexion ou de diffraction de la lumière.

Dans le domaine de longueurs d'ondes situées entre 350 et 900 nm, la transmission varie entre 30 et 70 %. Le domaine des longueurs d'onde  $\lambda$  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.

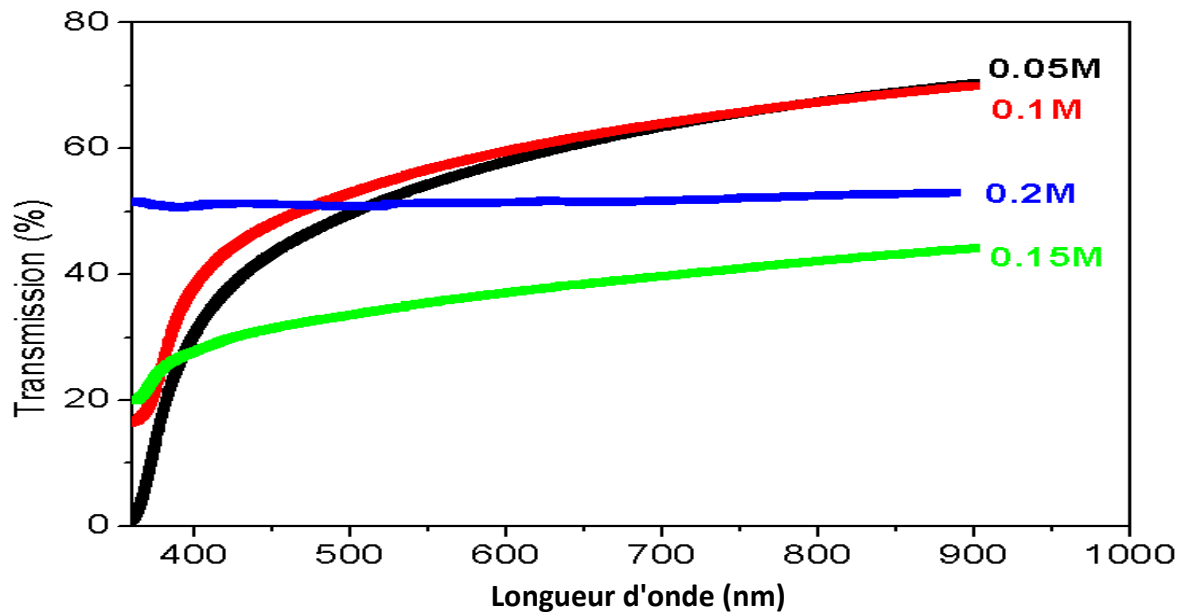


Figure IV. 3: Spectres de transmission des différentes couches minces de ZnO en fonction de la longueur d'onde.

### 1. Détermination du gap optique

Pour avoir plus d'informations sur les propriétés optoélectroniques de notre couches, on peut estimer les transitions énergétiques permises et la bande de conduction qui sont données par les formules suivantes [44,45]:

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

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

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  $(Ah\nu)^2 = 0$  [29], 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

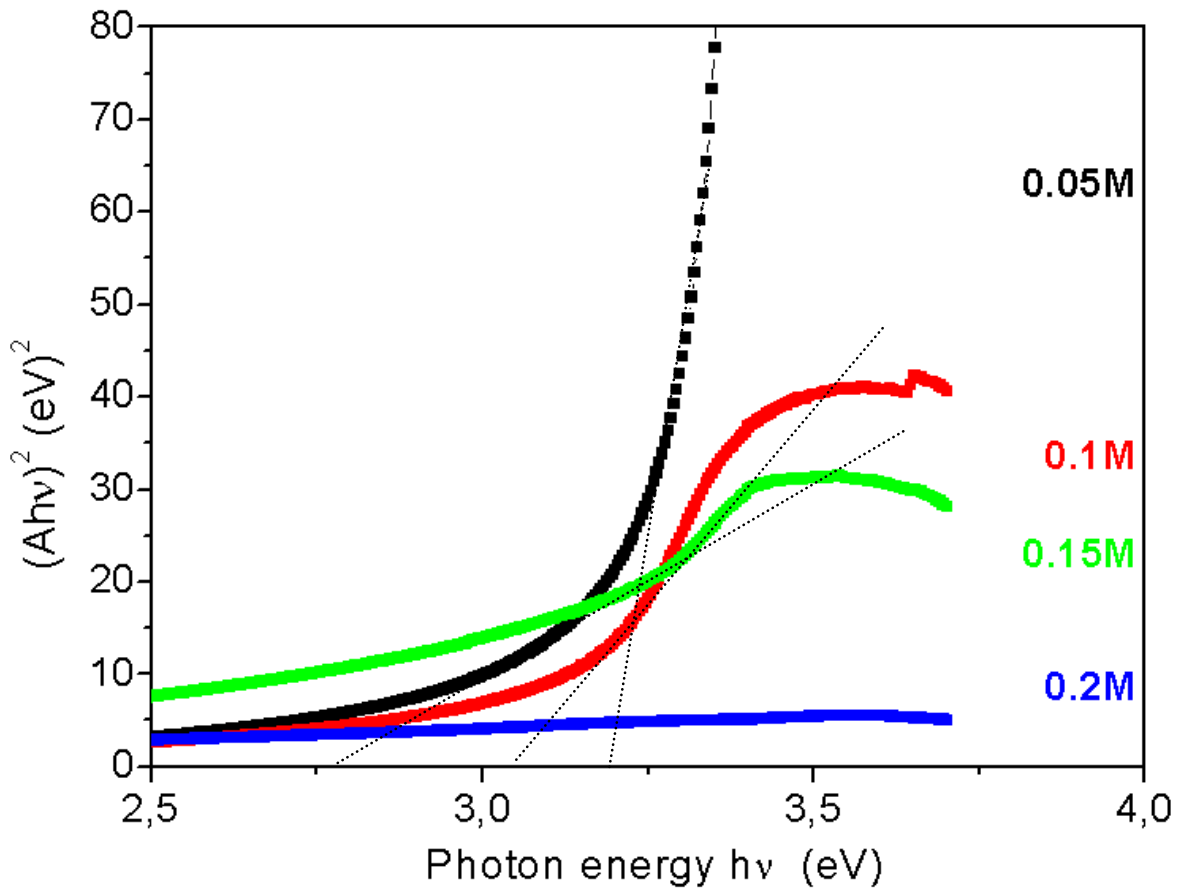
Un autre paramètre important, qui caractérise le désordre dans le matériau, est l'énergie de queue d'Urbach. Selon la loi d'Urbach l'expression de l'absorbance de films est de la forme [46] :

$$A = A_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \tag{IV.6}$$

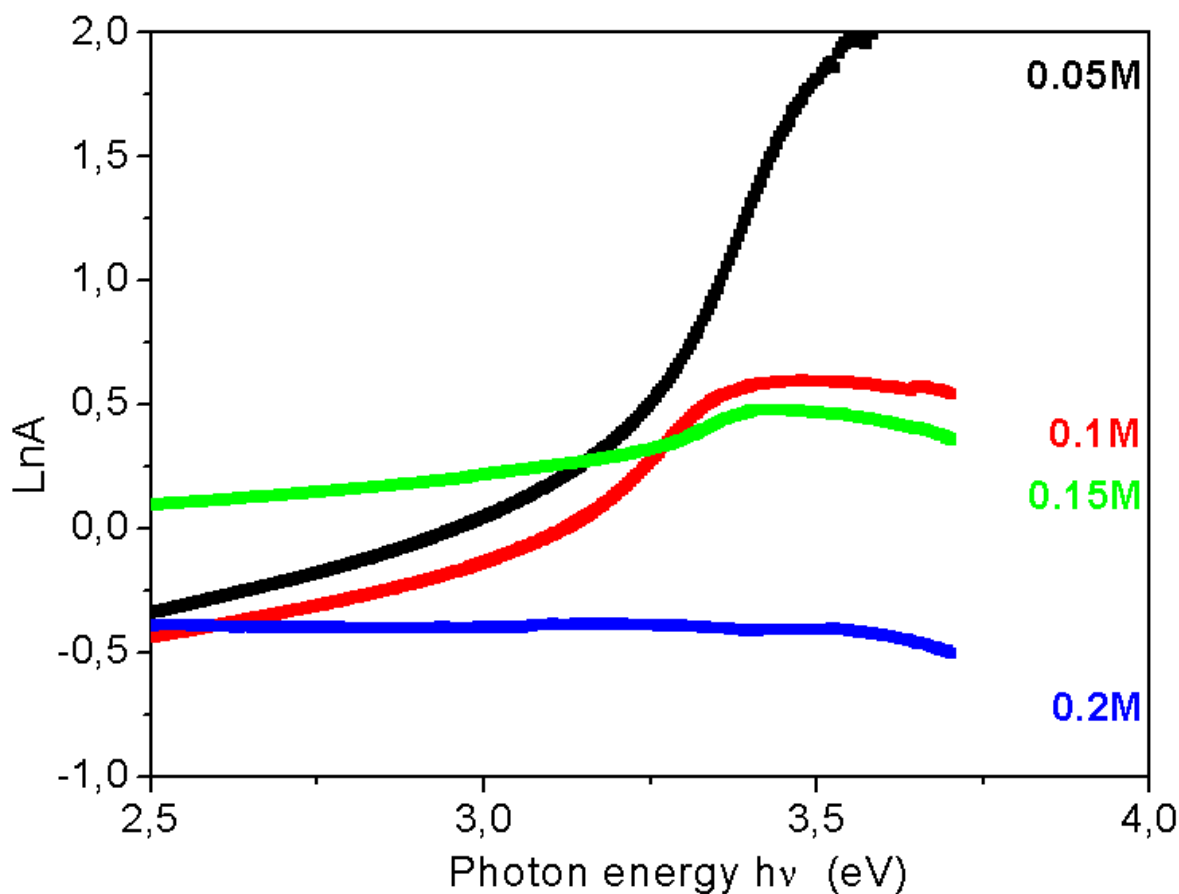
Où  $A_0$  est une constante et  $E_u$  est l'énergie d'Urbach

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

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



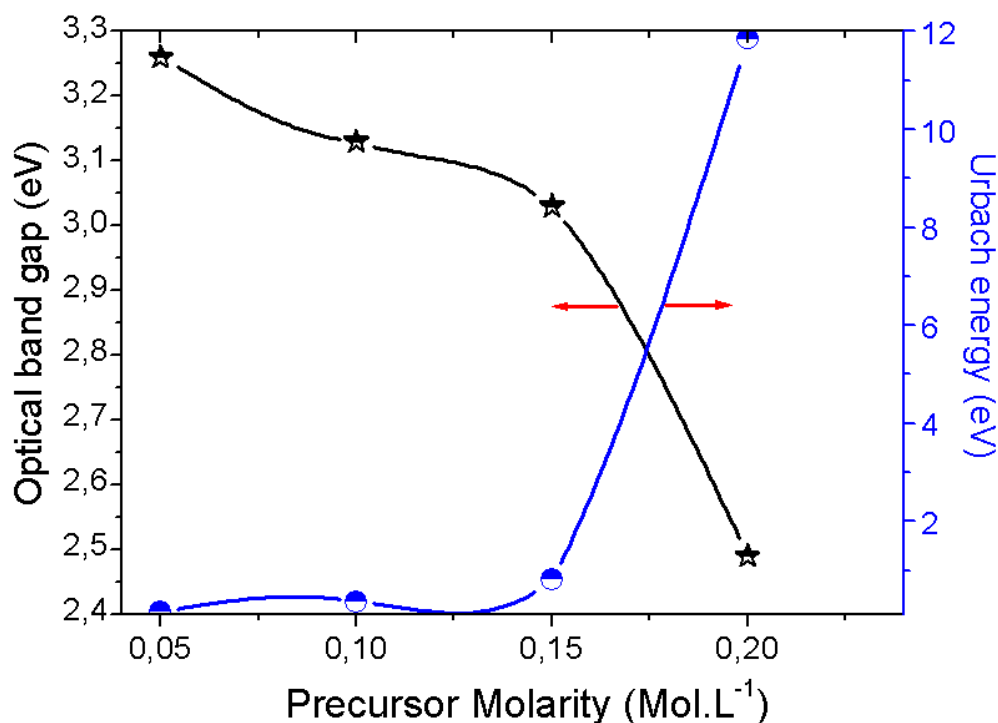
**Figure IV.4:** Variation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour la détermination du gap optique par extrapolation, des couches minces de ZnO a différentes concentrations.



**Figure IV.5:** Variation de  $LnA$  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 molaire

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

Quantité molaire(M/L)	$E_g$ (eV)	$E_u$ (meV)	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )
0.05	3.25	–	–
0.1	3.15	1	0.059
0.15	3.05	1.5	0.394
0.2	2.5	12	0.266



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

Sur La Figure IV.6, nous avons rapporté la variation du gap optique et celle du désordre  $E_u$  (Energie d'Urbach) pour les films du ZnO élaborés à différents concentrations de dépôt de 5 à 20 Mol /l. 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 concentration supérieur à 0.15 M/L (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 concentration de dépôt. Cette courbe montre que la résistivité des échantillons varie en fonction de concentration et atteint sa valeur minimale de **0.226  $\Omega$ .cm à un concentration de 0,15 M L<sup>-1</sup>, après une valeur maximale à 0,05 ml**, ensuite elle augmente de nouveau. Cette variation de la résistivité avec le concentration de dépôt peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) et la diminution de la mobilité de porteurs [47].

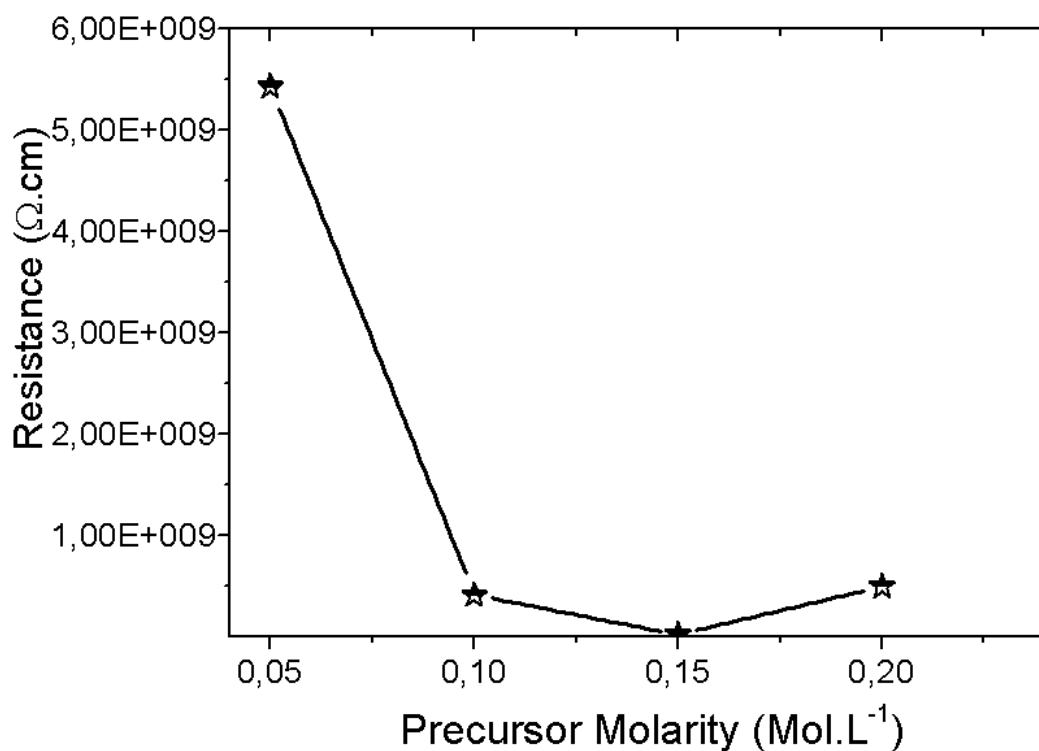


Figure IV. 7: Résistivité électrique des films de ZnO en fonction de la quantité molaire.

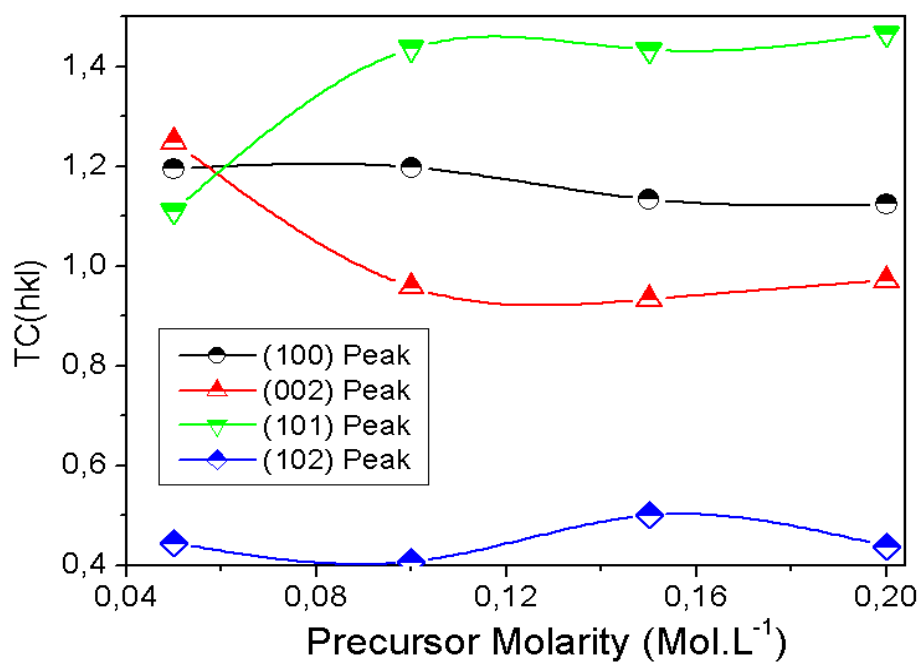


Figure IV. 8: Variation ce cf TC(hkl) valeurs de ZnO

On constate que la hauteur TC (hkl) était en phase (101) pour que tous les valeurs de différent concentration molaire

#### 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 dihydraté dans une solution l'eau distillé avec différentes concentrations de dépôt, les couches minces de ZnO ont été déposées à 400° C et 550 ° 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 plusieurs pics et le plus forte (101) avec le orientation préférentielle qui a été observée sur toutes les couches élaborées. La valeur maximale de la taille des grains (25,26 nm) est atteinte dans le cas des films de concentration avec 0.05 M/l 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 de tous les films est d'environ 30 à 70%. Une variation de  $E_g$  entre 2,265 et 3,286eV obtenue en pulvérisant avec une concentration entre 0,05 à 0,2 M/L et qui a été affectée par les dépôt. La résistivité électrique des couches a diminué de 0,394 à 0,266 ( $\Omega$ .cm). Les meilleurs résultats sont obtenus pour les films pulvérisés avec une solution comprise la concentration de 0.05 M/l.

# *Conclusion générale*

## 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 R217102. 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 prototype réalisés ont montré que le rayonnement solaire fourni des températures adéquates, qui sont comprises entre 400°C à 550°C, pour réaliser des dépôts des couches minces de ZnO.

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 de l'eau distillé avec différentes concentration de dépôt entre (0.05, 0.1, 0.15 et 0.2 Mol/l) Les couches minces de ZnO ont été déposées à 400 °C et 550 ° 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.

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

- Ces films sont nanocristallins avec une structure hexagonale wurtzite avec des plusieurs pics et plus forte (101) orientation préférentielle qui a été observée sur

toutes les couches élaborées.

- La valeur maximale de la taille des grains (25,26 nm) est atteinte dans le cas de films pulvérisés avec 10 ml avec une concentration de 0.05 Mol /L 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 30-70 %. L'énergie de bande interdite varie de 3,265 à 3,286 eV et qui a été affectée par divers concentration molaire de dépôt constituée d'une solution comprise entre 0.05 et 0.20 Mol/ L .
- La résistivité électrique des couches a diminué de 0,394 à 0,266 ( $\Omega$ .cm). Les meilleurs résultats sont obtenus pour les films pulvérisés de 10 ml avec une concentration molaire de 0.05 et 0.2 M
- La transmittance moyenne dans la gamme 400-900 nm est plus de 55% pour les films déposés avec des concentrations des précurseurs 0.05, 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 $\Omega$  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.

# ***RESUME***

*Etude D'un Prototype De Spray Pyrolyse Alimente Par Energie Solaire Pour  
L'élaborations Des Oxyde Métallique*

## 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 300-700°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 déposées sur de substrats en verre de référence R217102 chauffé à 400 et 550°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 (101) 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'eau distille). La valeur maximale de la taille des grains (25,26 nm) est atteinte dans le cas de couches minces obtenus par pulvérisation de 10 ml de la solution. Avec différentes concentration 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 30-70%. L'énergie de bande interdite ( $E_g$ ) varie de 3,265 à 3,286eV et qui a été affectée par les concentration de dépôt correspondant aux solutions comprises de 10 ml. La résistivité électrique des couches, déduite par la méthode de quatre points, a diminué de 0,3266 à 0,266 ( $\Omega.cm$ ). Les meilleurs résultats sont obtenus pour les films pulvérisés avec la concentration de 0.05 M/l.

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

---

# دراسة و 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 300-700 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 على حوامل من الزجاج مرجعه (ref 217102) المسخن عند الدرجة الحرارية 400-550° بفضل هذا الفرن الشمسي.

تحصلنا من المعايرة بالأشعة السينية للشرائح الرقيقة على النتائج التالية:

بالنسبة لشرائح أكسيد الزنك

- المنتج البلوري المفضل للشرائح هو (101) لكل العينات المتوضعة
- ابعاد حبيبات المدة المتوضعة قدر بـ ( 25نانو متر) وكان من اجل رش محلول فقدر بـ 10مل واكثافه ب 0.05 مول /ل

تحصلنا من المعايرة با لمطيافية المرئية والبنفسجية للشرائح الرقيقة على النتائج التالية:

- النفاذ للشرائح من رتبة قدرت بالمجال (30-70%).
- مقدار العصابة الضوئية المانعة Eg هو من رتبة 3,265 الى 3,286 الكترون 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 تركيزه بين 0.05 الى 0.20 مول.

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

# ***BIBLIOGRAPHIE***

## **Bibliographie**

- [1] L. Tomasini, Les traitements de surface sous vide, 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] H.J. Frost, C.V. Thompson, Computer simulation of microstructural evolution in thin films, J. Elec. Mater. 17 (1988) : 447.
- [9] C.V. Thompson, Grain growth in thin films, Mater. Sci. 20 (1990) : 245-268.
- [10] S. Andrieu, Introduction aux couche mince et réseau. Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides-Brasov (2003).
- [11] <http://pero.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap-cm1>. ( 15 Mars 2015) .
- [12] 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).
- [13] K.L.Chopra, S.Major, D.K.Pandya, Transparent conductors—A status review, Thin Solid Films, 102 (1983) : 1-46.
- [14] Y.Aoun, Réalisation d'un système de dépôt des couches minces, Mémoire de Magister, Université Mohaed khider-Biskra, (2009).
- [15] H.J.Michel, H.Leiste, K.D.Scheibaum, J.Halbritter. Adsorbates and their effects on gas sensing properties of sputtered SnO<sub>2</sub> films, Appl.Surf.Sci. 126 (1998) : 57–64.
- [16] 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.

## Bibliographie

---

- [17] H. Abdelkader, Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2007).
- [18] 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.
- [19] Société Française du Vide, Cours d'obtention des couches minces, vol. 3, (1994).
- [20] 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).
- [21] [www.boliviainiti-sudssoleil.org](http://www.boliviainiti-sudssoleil.org). (15 Mars 2015)
- [22] V. Neeranartvong, Etude d'un concentrateur solaire a simple réflexion. Thèse de Docteur, Ingenieur, Institut National Polytechnique, Toulouse, (1983).
- [23] 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.
- [24] H. Naito, Y. Kohsaka, D. Cooke, Development of solar receiver for high-Efficiency thermionic/thermoelectric conversion system. [Solar Energy](#), 58 (1996): 191-195 .
- [25] A. Steinfeld et R. Palumbo , Solar thermochemical process technology. *Encyclopedia of physical science et technology*, 15(2001) : 237-256.
- [26] 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).
- [27] 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).
- [28] 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).
- [29] 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.
- [30] 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.

- [31] M.A. Kastner, [Mesoscopic physics and artificial atoms](#), *Physics Today*, (1993) : 275-573.
- [32] S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD, *Superlattices and Microstructures*, 44 (2008) : 127–135.
- [33] 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.
- [34] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson & Cie. Paris, 8 (1962).
- [35] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de Doctorat Université Mohamed Khider, Biskra (2012)
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] J. Ian Ianford, D. Louër, *Rep. Prog. Powder diffraction*, *Phys* 59 (1996) : 131–234.
- [41] 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.
- [42] S. Yahiaoui , L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique , Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider, Biskra, (2014).
- [43] 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.

## Bibliographie

---

- [44] 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.
- [45] Y. Wang, B. Chu, Structural and optical properties of ZnO thin films on (111) CaF<sub>2</sub> substrates grown by magnetron sputtering, *Superlattices Microstruct.* 44 (2008): 54–61.
- [46] T. Bretagnon, P. Lefebvre, T. Guillet, T. Taliercio, and B. Gil, Barrier composition dependence of the internal electric field in ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) : 201–912.