

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur 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 : Energie Renouvelable

Thème

**Étude les propriétés des couches minces
de SnO₂ dopées Cuivre déposées par
spray pyrolyse solaire**

Devant le jury composé de :

D.r BOUSBISSALEH Saifeddine

D.r Khechana Mohammed

D.r Menaceur Noureddine

D.r. AOUN Yacine

Président

Examineur

Examineur

Encadreur

Présenté par :

- DJOUADI Faouzi

- DERROU Laid

- ABADI Laid

-AHMED SALAH Moutaz billah

2021-2022

Remerciements

Nous remercions, Allah le Tout Puissant de nous avoir accordé la volonté et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Nous tenons Nos sincères remerciements et nos profondes reconnaissances vont à notre directeur de mémoire Dr. Yacine AOUN pour son soutien, ses conseils, Ses compétences scientifiques, ses qualités humaines, sa disponibilité et son aide précieuse au quotidien en font un encadrant exceptionnel et ses conseils qui nous étaient très précieux.

Nous voudrions remercier aussi les membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce travail.

Nos profonds remerciements vont également à chef de département **Dr .MENACER** et à tous nos enseignants, ainsi que tout le personnel de Faculté de Technologie et Département de Génie Mécanique de l'Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued, en particulier

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail :

*A nos très chers parents leurs affections et leur amour Que dieu les
garde et les protège.*

A nos très chers frères et sœurs.

A toutes nos familles.

A tous les amis et collègues et à tous ceux qui nous connaissent

Table Des Matières

Remerciements	
Dédicace.....	
Table Des Matières.....	
Liste de Figures.....	
Liste des Tableaux.....	
Nomenclature.....	
Introduction générale.....	1
Chapitre I :Informations générales sur l'énergie solaire et les couches minces de SnO₂	
I.1. Introduction	4
I.2. Énergie solaire.....	4
I.2.1. Le soleil	4
I.2.2. L'énergie du soleil	5
I.2.3. Le Gisement Solaire en Algérie	6
I.2.4. Utilisations de l'énergie solaire.....	7
a) Chauffe-eau solaire.....	7
b) Chauffage solaire des bâtiments	7
c) Distillation solaire.....	8
d) Pompage solaire	8
e) Séchage solaire des produits agricoles et animaux.....	8
f) Fours solaires	8
g) Cuisson solaire	9
h) Production d'énergie électrique solaire	9
i) Production d'énergie thermique solaire.....	9
j) Production de couches minces	10
I.3. Films minces.....	11
I.3.1. Définition du film mince	11
I.3.2. Applications de la couche mince.....	12
I.3.3. Couches minces de SnO ₂	12
I.3.3.1. Définition Dioxyde d'Étain (SnO ₂).....	12
I.3.3.2. Propriétés de SnO ₂	13
I.3.3.2.1. Propriétés optiques	13
I.3.3.2.2. Propriétés électriques	14

I.3.4. Applications des couches minces de SnO ₂	15
I.4. Techniques d'élaboration des couches minces	15
I.4.1. Méthodes de dépôt de couches minces.....	16
I.4.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	16
I.4.1.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	17
I.4.1.2.1. Un aperçu du dépôt chimique en phase vapeur	17
I.4.1.2.2. Définition des MCV	18
I.4.2. Spray Pyrolyse	20
I.4.2.1. Principe	20
I.4.2.2. Schéma de pyrolyse et dépôt de couches minces.....	21
I.4.2.3. Facteurs influençant la création de couches minces à l'aide de la méthode de spray pyrolyse	21
I.4.2.4. Mérite de la technique de pyrolyse par spray	21
I.4.2.5. Spray pyrolyse Solaire.....	22
I.5. Conclusion	22

Chapitre II : Techniques d'élaboration et dispositifs de caractérisation pour couches minces (SnO₂)

II.1. Introduction :	24
II.2. Techniques d'élaboration de films minces (SnO ₂) :	24
II.2.1. Montage expérimental utilisé :	24
II.2.2. sélection et préparation du support et substrats.....	27
II.2.3. Préparation des solutions.....	28
II.2.4. Instruments de mesure :	29
II.2.4.1. mesure de Température :	29
II.2.4.2. Mesure de Pression :	30
II.2.4.3. Mesure de masse :	30
II.2.5. Conditions expérimentales :	31
II.2.6. Étapes de l'expérience :	32
II.2.7. Les problèmes rencontrés :	34
II.3. Techniques de caractérisation.....	34
Partie A : Caractérisation structurale	35
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	35
II.3.1.1. Principe de l'analyse DRX	35
II.3.1.2. Détermination des paramètres cristallins	36

II.3.1.3. Détermination de la taille cristalline.....	36
II.3.1.4. Informations pouvant être obtenues à partir d'un diffractogramme	37
Partie B : Caractérisation Optique.....	37
II.3.2. Spectroscopie UV-Visible	38
II.3.3. Détermination du gap optique	39
II.3.4. Détermination de l'énergie d'Urbach	40
Partie C : Caractérisation électrique.....	40
II.3.5. Mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes.....	40
II.4. Conclusion.....	41
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1. Introduction.....	43
III.2. résultats et discussion	43
III.3. Caractérisation structurale	43
III.3.1. Spectres de diffraction des rayons X (DRX).....	43
. Taille des cristallites.....	44
III.4. Caractérisation optiques	47
a- Détermination d'énergie de Gap optique E_g	48
b- Energie d'Urbach (désordre)	49
III.5. Caractérisation électriques.....	51
III.6. conclusion	52
Conclusion générale	53
Références bibliographiques	55
Résumé	63

Liste des Figures

Figure I. 1 : Une image du Soleil [3].	4
Figure I. 2 : Relation Soleil - Terre.	5
Figure I. 3 : La carte solaire algérienne [7].	7
Figure I. 4 : Concentrateur solaire et moteur sterling	10
Figure I. 5 : Vue générale du concentrateur solaire utilisé (laboratoire22, Université EchahidHamma Lakhdar, El Oued). [62].	10
Figure I. 6 : Schéma d'un film mince déposé sur un substrat de verre.	11
Figure I. 7 : Applications des couches minces [11].	12
Figure I. 8 : Maille élémentaire du SnO ₂ (structure rutile) [18].	13
Figure I. 9 : Transmission etRéflexion d'un film SnO ₂ dopé fluor [20].	14
Figure I. 10 : Diagramme énergétique du SnO ₂ [20].	14
Figure I. 11 : Exemples de la méthode de dépôt physique et chimique [24].	15
Figure I. 12 : Schéma de principe du dépôt de couches minces [52]	16
Figure I. 13 : Vues schématiques de la technique de traitement PVD [53].	17
Figure I. 14 : Schéma d'un procédé CVD : agencement d'un système CVD.	18
Figure I. 15 : Schéma d'un procédé CVD : un modèle CVD.	19
Figure I. 16 : Schéma de principe du système de spray pyrolyse [26].	20
Figure I. 17 : Schéma de principe d'un équipement de spray pyrolyse.	21
Figure II. 1 : Assemblage complet du four solaire utilisé [63].	24
Figure II. 2 : Vue générale du réflecteur utilisé.	25
Figure II. 3 : affiche une image réelle du récepteur utilisé.	25
Figure II. 4 : Photo du support métallique.	26
Figure II. 5 : Photo du système de suivi contenant un cylindre et un axe rotatif.	26
Figure II. 6 : Le compresseur augmente la pression requise.	27
Figure II. 7 : Le type de substrat utilisé.	28
Figure II. 7 : Le mélangeur des solutions utilisé.	29
Figure II. 8 : multimètre numérique (ALTAY).	30
Figure II. 9 : mesure de pression.	30
Figure II. 11 : échelle numérique	31
Figure II. 12 : La température à laquelle le substrat est chauffé (400 C°).	31
Figure II. 13 : Balance électrique sensible MH-999.	32
Figure II. 14 : Oxyde d'Etain [66].	33
Figure II. 15 : Réglage manuel du four	33

Figure II. 16 : Appareil de mesure de la température et le détecteur	34
Figure II. 17: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	35
Figure II. 18: Montre le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [30].....	36
Figure II. 19 : Illustration montrant la définition de β (la largeur à mi-hauteur du rayon X de diffraction) [33].....	37
Figure II. 20 : Dispositif expérimental de spectroscopie UV-visible utilisé (laboratoire des matériaux organiques. Université EchahidHamma Lakhdar).	38
Figure II. 21 : La disposition d'un spectrophotomètre imaginaire [35].....	39
Figure II. 22 : Le montage expérimental de l'équipement utilisant la méthode des quatre sondes (Laboratoire, Université EchahidHamma Lakhdar, ElOued).	41
Figure II. 23 : Schéma d'un dispositif à quatre points [46].	41
Figure III. 1 : Les spectres XRD des films minces de SnO ₂ pur et dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%)..	44
Figure.III.2 : La variation de la taille des cristallites du plan (110) dans les films minces de SnO ₂ pur et dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).	46
Figure.III.3 : La variation de la densité de dislocation du plan (110) dans les films minces de SnO ₂ pur et dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).	46
Figure.III.4 : La variation de la déformation du réseau du plan (110) dans les films minces de SnO ₂ pur et dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).	47
Figure.III.5 : La transmission optique de couches minces de SnO ₂ pur et dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).	47
Figure.III.6 : La variation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour chaque épaisseur de film pour le calcul optique d'énergie. Pour couches minces de SnO ₂ dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).	48
Figure.III.7 : La variation de $(\ln\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour l'énergie d'Urbach estimée pour les couches minces de SnO ₂ dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).	50
Figure.III.8 : La variation de la bande interdite optique E_g et de l'énergie d'Urbach E_u de couches minces de SnO ₂ dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).	51
Figure.III.9 : La variation de la conductivité électrique des couches minces de SnO ₂ dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).	51

Liste des Tableaux

Le tableau I.1 : Présente la répartition des concentrations d'énergie solaire en Algérie.	6
Tableaux I.2 : Quelques applications de couche minces [24].....	15
Tableau II.1 : Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO ₂ non dopée et dopées en Cuivre (1%, 3%, 5% et 7%).	28
Tableau II.2 : Chlorure d'étain (II) dihydraté (SnCl ₂ _ 2H ₂ O)	29
Tableau III.3 : variation de la taille des cristallites densité de dislocation et la déformation du réseau du plan (110)des Films SnO ₂ dopées Cuivre.	45
Tableau III.4 : Valeurs du gap optique des Films SnO ₂ dopées Cuivre.	49
Tableau III.5 : Valeurs d'énergie d'Urbach des Films SnO ₂ dopées Cuivre.....	50

Nomenclature

TCO : oxydes conducteurs transparents

SnO₂ : oxyde de l'étain

PTC : Collecteurs paraboliques de temperature

HFC : Collecteur de champ Heliostat

CLFR : Réflecteur de Fresnel linéaire à concentration

PDC : Concentrateurs Paraboliques

ALD : Atomic Layer Deposition

TN : Température de Néel

ALE : Atomic Layer Epitaxy

CBD : Chemical Bath Deposition

LPE : Liquid Phase Epitaxy

IBAD : dépôt assisté par faisceau d'ions

BLT : théorie de la couche limite

SPT : technique de spray pyrolyse

XRD : diffraction des rayons X

UV : ultraviolets

FWHM : pleine largeur à mi-hauteur

PVD : dépôt physique en phase vapeur

CVD : dépôt chimique en phase vapeur

σ : conductivité électrique [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]

E_g : énergie de bande interdite (gap optique) [eV]

ϵ : Constante diélectrique [F/m]

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire [$\text{\AA}$]

a : Paramètre de maillage [$\text{\AA}$]

θ : Angle d'incidence (angle de réflexion) [degré]

λ : longueur d'onde des photons X incidents [$\text{\AA}$]

n : Ordre de diffraction (nombre entier)

D : Taille des cristallites [nm]

α : Coefficient d'absorption [m^{-1}]

h : la constante de Planck est $6,63.10^{-34}$ [J.s]

ν : fréquence d'onde

[Hz]

E_u : énergie d'Urbach	[J]
R_s : Résistance superficielle	[Ω]
ρ : Résistivité électrique	[$\Omega.cm$]
I : Intensité du courant	[A]
U : Tension actuelle	[V]
T : Transmission	[%]
d : Épaisseur	[nm]
n :Quantité de matière [taupe]	
m :Masse[g]	
M :Masse molaire[g/mole]	
C :Concentration[mole/l]	
V :Volume [ml]	

Introduction générale

Introduction générale

L'énergie solaire est considérée comme l'une des branches les plus importantes des énergies renouvelables en raison de la disponibilité de sa source principale "le soleil" dans le monde entier, ce qui a conduit à la diffusion de l'utilisation de l'énergie solaire dans la plupart des pays. Parmi ces types de concentrateurs paraboliques, qui ont à leur tour de multiples utilisations, par exemple, la production de films minces.

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux étonnants à bien des égards. Leur double propriété, conductivité électrique et transparence apparente, en fait d'excellents candidats pour une utilisation en optoélectronique, photovoltaïque et fenêtres électrochromes [79].

Les autres utilisations du TCO incluent les capteurs optiques, les contacts électriques transparents dans les cellules solaires, les écrans plats, les écrans à cristaux liquides et les écrans tactiles.

L'utilisation de couches minces est particulièrement attrayante dans les industries où la réduction de la taille et la faible dimensionnalité des dispositifs sont nécessaires, comme l'industrie de la microélectronique.

Parmi ces matériaux, le dioxyde d'étain (SnO_2) a fait l'objet de recherche approfondie en raison de ses propriétés structurales, optiques et électriques et du grand nombre d'applications dans les dispositifs commerciaux [80]. SnO_2 est devenu un matériau prometteur en raison de ses propriétés uniques telles que la haute conductivité électrique et une transparence optique élevée dans la partie visible (300 – 800 nm) [80].

De plus, SnO_2 est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite directe [62]. Le dopage de SnO_2 peut améliorer les propriétés précédentes. Ainsi, l'expérimentation de différents dopants avec SnO_2 a été toujours un sujet intéressant pour les chercheurs. Les métaux de transition étant rentables et facilement disponibles, se présentent comme des candidats parfaits en tant que dopants. Le dopage de SnO_2 avec un métal de transition offre une approche efficace pour contrôler les propriétés structurales, optiques et électriques. Ont été signalés comme étant de bons candidats pour le dopage de SnO_2 dans un réseau cristallin. Ainsi, le domaine d'application de SnO_2 peut être étendu à de larges régions lors du dopage avec un métal de transition. Dans ce travail, des couches minces à base de SnO_2 pur et dopées au Cuivre (Cu) ont été élaborées en utilisant la méthode de spray pyrolyse. L'effet du taux de dopage au Cuivre (1%, 3%, 5% et 7%) sur les propriétés structurales, optiques et électriques du SnO_2 a été étudié en

détail. Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier ces propriétés de ces matériaux déposés.

Le mémoire comprend trois chapitres, en plus une introduction et une conclusion générale. Le premier chapitre sera consacré aux Informations générales sur l'énergie solaire et les couches minces de SnO_2

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les différentes étapes d'élaboration des films de SnO_2 non dopé et dopés au Cuivre par la technique spray pyrolyse, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Et dans le troisième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus pour l'effet de dopage par Cuivre sur les propriétés structurales, optiques et électriques de nos films à base de SnO_2 préparées par spray pyrolyse

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre I :
Informations générales
sur l'énergie solaire et les
couches minces de SnO₂

I.1. Introduction

L'industrie de l'énergie se développe chaque année, donc la recherche sur une autre nouvelle source d'énergie, en particulier les énergies renouvelables, et en particulier l'énergie solaire, est nécessaire. L'énergie solaire est obtenue à partir du soleil et peut être représentée par deux systèmes : les systèmes solaires thermiques (chaleur) tels que les capteurs solaires thermiques et les systèmes solaires photovoltaïques (électricité) tels que les capteurs solaires photovoltaïques (panneau solaire). Cette recherche s'intéresse à l'utilisation thermique de l'énergie solaire en utilisant un capteur solaire parabolique dans ce travail.

De plus, dans ce chapitre, nous allons aborder des généralités concernant les films minces avant de citer des techniques spécifiques de leurs dépôts physiques et chimiques, ainsi que les caractéristiques des substances choisies. Enfin, ce chapitre expose le procédé de spray pyrolyse.

I.2. Énergie solaire

I.2.1. Le soleil

Notre système solaire tourne autour du soleil, qui est l'étoile centrale. Il s'agit principalement d'hydrogène, qui représente environ les trois quarts de sa masse totale, et d'hélium, qui représente environ un quart de sa masse totale. [1] Le reste de sa masse est constitué d'autres éléments qui sont présents en quantités considérablement moindres et représentent un peu moins de 2 % de la masse du soleil.

Le carbone, l'azote, l'oxygène, le néon, le magnésium, le silicium, le soufre et le fer font partie de ces éléments. À l'état de traces, plus de 50 éléments supplémentaires peuvent être découverts. La surface du Soleil a une température de 5778 K (5505°C). [2]

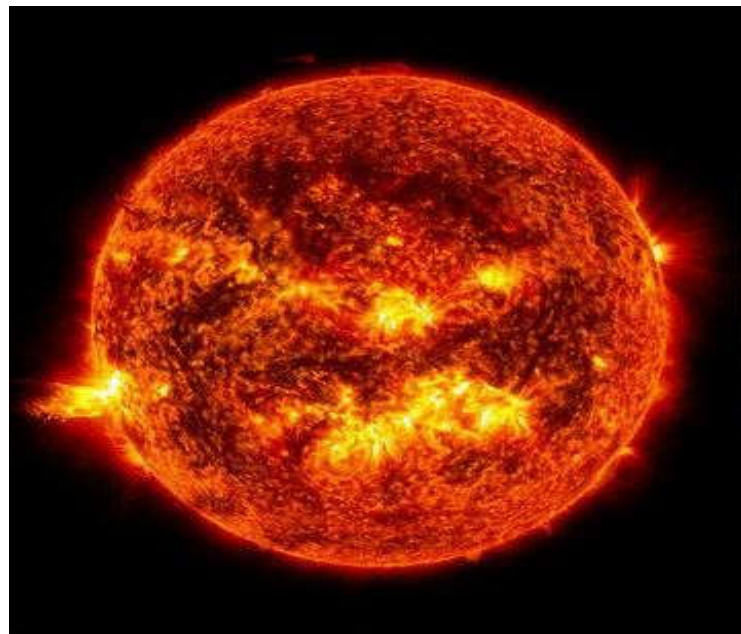


Figure I. 1 : Une image du Soleil [3].

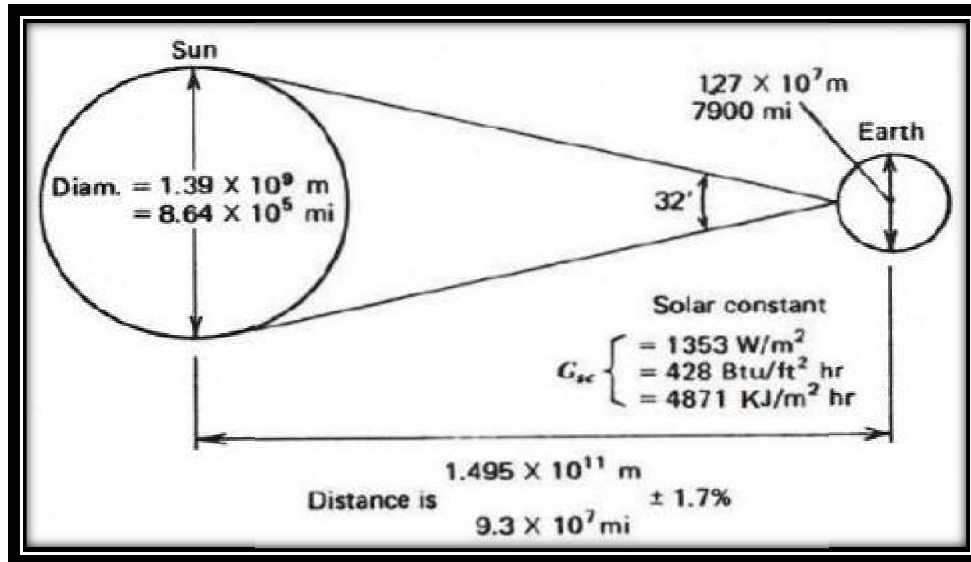


Figure I. 2 : Relation Soleil - Terre.

Seule une proportion modifiée de l'énergie solaire atteint la surface terrestre après avoir été absorbée et diluée en pénétrant dans l'atmosphère, constituée de trois formes principales de rayonnement :

- Rayonnement direct : rayonnement solaire reçu directement. Un pyrhéliomètre peut être utilisé pour le mesurer.
- Rayonnement diffus : un type de rayonnement qui provient de tout le ciel. Ce rayonnement est causé par l'absorption et la dispersion de l'énergie solaire par l'atmosphère, ainsi que par sa réflexion par les nuages. Un pyranomètre avec un écran de masquage solaire peut être utilisé pour le mesurer.
- Le rayonnement solaire réfléchi, souvent appelé albédo du sol, est le rayonnement réfléchi par le sol ou les objets à sa surface. Lorsque le sol est exceptionnellement réfléchissant, cet albédo peut être critique (eau, neige).

I.2.2. L'énergie du soleil

L'énergie du Soleil est essentielle à la vie sur la planète.

Non seulement il permet à la vie de perdurer, mais il est aussi à l'origine de la majorité de l'énergie utilisée par l'humanité.

Le Soleil est la source de biomasse, de combustibles fossiles et d'autres énergies renouvelables comme l'électricité éolienne et solaire. L'énergie solaire est simplement conservée comme une forme secondaire dans les combustibles fossiles. [4] La photosynthèse capte l'énergie initiale du Soleil et la conserve dans des liaisons chimiques au fur et à mesure que les plantes fleurissent. Après que ces plantes se sont transformées en combustibles fossiles, cette énergie est émise des millions d'années plus tard.

Tous les combustibles fossiles sont fondamentalement composés d'énergie dérivée de la lumière du soleil.

Même après avoir parcouru des centaines de kilomètres dans l'atmosphère terrestre, le rayonnement solaire atteint finalement la planète, transportant une quantité considérable d'énergie. Généralement, la puissance solaire atteignant la Terre à la surface de la couche supérieure de l'atmosphère est d'environ 1367 W/m^2 à pleine intensité. [5] La puissance de sortie est d'environ 340 W/m^2 , en tenant compte du fait que seule la moitié de la Terre fait face au Soleil, ainsi que des quantités variables de lumière solaire qui frappent différentes latitudes et du volume d'atmosphère que les rayons solaires doivent traverser.

L'énergie du soleil produit non seulement de l'électricité, mais elle chauffe également la Terre à un degré de température habitable (la structure de l'atmosphère contribue également au quota énergétique de la Terre en maintenant une température stable et durable).

Les conditions météorologiques ainsi que les courants océaniques et aériens sont tous causés par le Soleil. [4]

I.2.3. Le Gisement Solaire en Algérie

L'Algérie couvre plus de 2,3 millions de kilomètres carrés, le Sahara représentant respectivement 80% et 20% de la superficie combinée du Sahara africain. C'est un avantage non négligeable pour le pays car il dispose d'un important stock d'énergie solaire, qui est considéré comme l'une des plus grandes réserves mondiales, avec un ensoleillement de plus de 3000 heures par an.

<i>Zone</i>	<i>Zone côtière</i>	<i>Hauts plateaux</i>	<i>Désert</i>
<i>Surface</i>	<i>4%</i>	<i>10%</i>	<i>86%</i>
<i>Durée moyenne d'ensoleillement (h/an)</i>	<i>2659</i>	<i>3000</i>	<i>3500</i>
<i>Énergie moyenne obtenue ($\text{kWh/m}^2/\text{an}$)</i>	<i>1700</i>	<i>1900</i>	<i>2650</i>

Le tableau I.1 : présente la répartition des concentrations d'énergie solaire en Algérie.

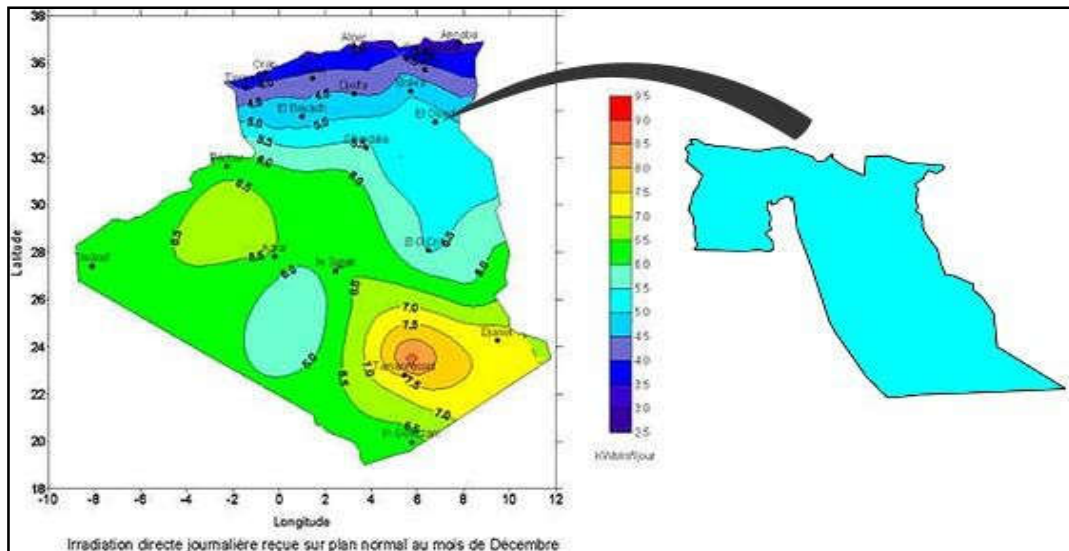


Figure I. 3 :La carte solaire algérienne [7].

A Hassi Al-Raml, en Algérie, une centrale électrique hybride a été construite. Le premier du genre au monde, est alimenté par une combinaison de gaz et d'énergie solaire, avec une capacité de 150 mégawatts, tandis que l'autre est à Ghardaia, avec une capacité de 1,1 mégawatt.

Ainsi, Willaya El-Oued est l'un des endroits les plus importants d'Algérie en raison de la longue journée et de la température élevée qu'il peut atteindre. De plus, la majeure partie de l'année est ensoleillée et claire.

I.2.4. Utilisations de l'énergie solaire

Le chauffage solaire de l'eau, le chauffage solaire des bâtiments, la distillation solaire, le pompage solaire, le séchage solaire des produits agricoles et animaux, les fours solaires, la cuisson solaire, la production d'énergie électrique solaire, la production d'énergie solaire thermique et les serres solaires ne sont que quelques-unes des nombreuses applications de l'énergie solaire.

a) Chauffe-eau solaire

Un collecteur métallique plat noirci et des tubes métalliques, faisant face à la direction générale du soleil, constituent un système de chauffe-eau solaire. Un couvercle en verre transparent se trouve au-dessus du collecteur à plaques, avec une couche d'isolation thermique en dessous.

b) Chauffage solaire des bâtiments

Ce système, qui s'applique à des bâtiments industriels, commerciaux et résidentiels, est composé d'un capteur solaire installé sur le mur extérieur le plus ensoleillé du bâtiment et d'un système de distribution d'air avec ventilateur à l'intérieur du bâtiment.

c) Distillation solaire

La distillation solaire de l'eau est le processus de séparation de l'eau douce des sels ou d'autres impuretés en utilisant l'énergie du soleil.

L'eau non traitée absorbe la chaleur et monte progressivement à des températures élevées. L'eau s'évapore, se refroidit et se condense en vapeur sous l'effet de la chaleur, laissant les impuretés derrière.

Les distillateurs solaires peuvent être utilisés pour alimenter des systèmes d'approvisionnement en eau de faible capacité et autosuffisants[8].

d) Pompage solaire

L'électricité produite par l'énergie solaire est utilisée pour pomper l'eau à des fins d'irrigation dans le cadre du pompage solaire.

Le besoin de pompage de l'eau est plus grand pendant les mois chauds d'été, qui coïncident avec un rayonnement solaire plus élevé, et par conséquent cette approche est la mieux adaptée à l'irrigation.

Pendant les périodes d'intempéries, lorsque les rayonnements solaires sont faibles, le besoin de pompage de l'eau est également réduit car les pertes par transpiration des cultures sont faibles.

e) Séchage solaire des produits agricoles et animaux

Depuis l'aube de la civilisation, le séchage solaire a été utilisé pour sécher les stocks agricoles ainsi que d'autres biens. Les méthodes traditionnelles, bien que peu coûteuses, produisent souvent des produits de moins bonne qualité, dans lesquels l'hygiène ne peut être garantie. En utilisant les dernières technologies, des améliorations majeures dans le séchage au soleil peuvent être réalisées. L'énergie solaire a longtemps été utilisée pour sécher une variété de légumes et de fruits, de noix de palme, de coprah, de soja, de viande et de poisson. L'application systématique du séchage solaire moderne à des produits de grande valeur soigneusement sélectionnés pour l'exportation ou la consommation par les personnes aisées devrait se traduire par des matériaux propres et raffinés, une réduction de poids significative et une conservation et une saveur améliorée. Ces éléments peuvent avoir un impact significatif sur le marketing. [9]

f) Fours solaires

Des températures élevées sont générées dans un four solaire en concentrant les radiations solaires sur un spécimen à l'aide d'un certain nombre d'héliostats (miroirs tournants) positionnés sur une surface inclinée. Le four solaire est utilisé pour rechercher les propriétés de la céramique à des températures extrêmement élevées qui dépassent la plage détectable dans les laboratoires utilisant des flammes et des courants électriques.

Le chauffage peut être effectué sans contaminer l'objet mis au point, et la température peut être facilement régulée en déplaçant la position de la substance mise au point. Ceci est particulièrement bénéfique dans les activités métallurgiques et chimiques. Sur un spécimen ouvert, de nombreuses mesures de propriétés sont disponibles. La fabrication d'acide nitrique et d'engrais à partir de l'air est une application potentielle importante des fours solaires.

g) Cuisson solaire

La cuisson solaire est l'utilisation de l'énergie solaire directe pour cuire et chauffer les aliments. Le concept d'utilisation de la chaleur du soleil remonte à l'époque d'Archimède de Syracuse dans le monde classique. Le soleil est une source d'énergie inépuisable pour l'humanité. [10]

h) Production d'énergie électrique solaire

Les cellules photovoltaïques peuvent produire directement de l'énergie électrique ou de l'électricité à partir de l'énergie solaire. La cellule photovoltaïque est un dispositif de conversion d'énergie qui convertit directement les photons solaires en électricité. Il est constitué de semi-conducteurs, qui absorbent les photons du soleil et produisent des électrons libres à haute énergie.

i) Production d'énergie thermique solaire

La production d'énergie thermique solaire est le processus de conversion de l'énergie solaire en électricité via l'énergie thermique. Le rayonnement solaire est d'abord utilisé dans cette technique pour chauffer un fluide de travail, un gaz, de l'eau ou tout autre liquide volatil.

Cette énergie thermique est ensuite transformée en énergie mécanique grâce à l'utilisation d'une turbine. Enfin, l'énergie mécanique est convertie en énergie électrique via un générateur standard relié à une turbine.

Dans les pays à fort ensoleillement, comme l'Algérie, l'énergie solaire thermodynamique est efficace.

Parmi les techniques employées dans cette catégorie figurent :

- Collecteurs paraboliques (PTC)
- Collecteur de champ Heliostat (HFC)
- Réflecteur de Fresnel linéaire à concentration (CLFR)
- Concentrateurs à antenne parabolique (PDC)

La géométrie parabolique de ce dispositif permet de concentrer l'ensemble des rayons lumineux qui tombent sur la surface du plat en un point où est posé le plat de cuisson. La puissance de cet appareil dépend bien entendu de la taille de la parabole ; avec une parabole de 1,4 mètre de diamètre, plusieurs litres d'eau peuvent être bouillis en 30 minutes ; les plus grandes paraboles permettent d'atteindre des températures de l'ordre de 800 degrés (four solaire dans les Pyrénées Orientales). Il est plus dangereux à utiliser car il atteint des températures élevées. Les appareils dont le foyer est en dehors de la parabole sont dangereux car la puissance disponible à ce foyer atteint rapidement quelques centaines de watts : cela peut par exemple provoquer de graves lésions à l'œil ou être à l'origine d'un incendie.

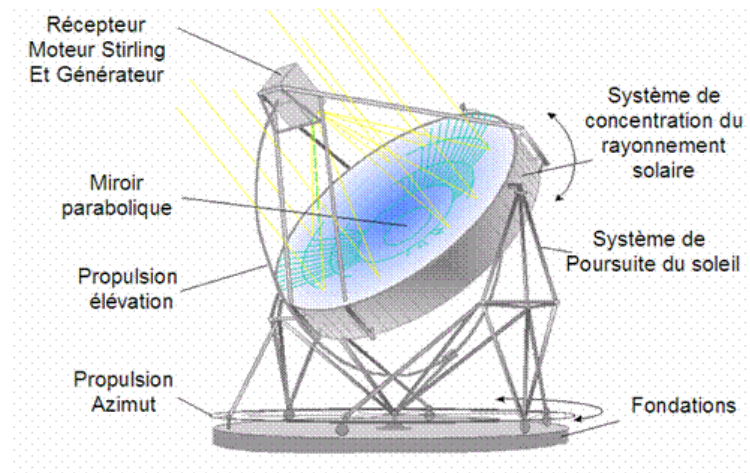


Figure I. 4 :concentrateur solaire et moteur sterling

j) Production de couches minces

L'une des applications les plus récentes de l'énergie solaire est la production de couches minces, dans lesquelles la parabole réfléchissante est utilisée pour produire de la chaleur en focalisant la lumière du soleil sur une plaque de verre et en pulvérisant la solution à appliquer sur la surface. Dans ce cas, le radiateur électrique est remplacé par une alternative plus écologique.

Notre étude nécessitant des températures élevées supérieures à 300°C , nous allons donc étudier un four solaire sous forme parabolique et réussir par la suite à l'utiliser.

Cette étude utilise les concentrateurs paraboliques comme four pour produire des films minces comme montre au figure I.5.



Figure I.5 : Vue générale du concentrateur solaire utilisé (laboratoire22, Université Echahid Hamma Lakhdar, El Oued). [62].

I.3. Films minces

I.3.1. Définition du film mince

En théorie, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, appelée épaisseur, a été fortement réduite au point de pouvoir s'exprimer en nanomètres, et cette faible distance entre les deux surfaces frontières (cette quasi bi dimensionnalité) provoque une perturbation de la plupart des propriétés physiques [11]. La distinction fondamentale entre un matériau à l'état solide et un matériau en couches minces est qu'à l'état solide, la fonction des limites dans les caractéristiques est souvent négligée, mais dans une couche mince, ce sont les effets liés aux surfaces limites qui prédominent [12]. L'effet de bi dimensionnalité sera accru lorsque l'épaisseur d'une couche mince diminue, et lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil, l'influence de l'épaisseur deviendra mineure et le matériau retrouvera ses caractéristiques. Une substance solide bien connue [13] (Figure I.6).

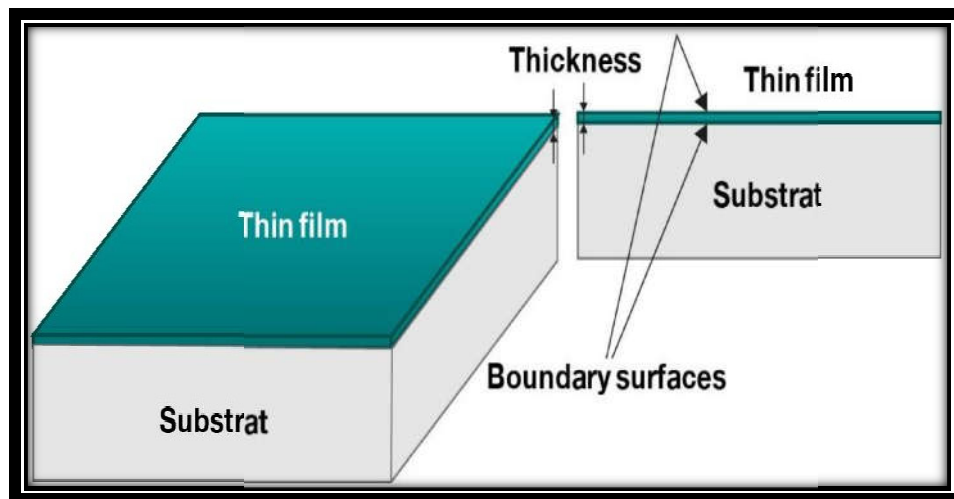


Figure I. 6 :Schéma d'un film mince déposé sur un substrat de verre.

La deuxième qualité importante d'un film mince est qu'il est toujours intégré au support sur lequel il est créé, quel que soit le procédé de fabrication utilisé. Par conséquent, il sera critique de prendre en compte cet élément important dans la conception, à savoir que le support a un impact significatif sur les caractéristiques structurales de la couche déposée dessus. Ainsi, selon qu'elle est posée sur un substrat isolant amorphe tel que du verre ou un substrat de silicium monocristallin, une couche mince d'un même matériau de même épaisseur peut présenter des caractéristiques physiques très différentes.

La conclusion suivante découle de ces deux caractéristiques clés d'un film mince : un film mince est de construction anisotrope.

La préparation de couches minces peut se faire de différentes manières [14]. Nous ne citerons que les plus utilisés dans le domaine de l'électronique, ce qui serait susceptible d'omettre pratiquement toutes les applications et procédés particuliers de la chimie, de la pharmacie et de la biologie.

Les procédés physiques de dépôt de matériau sur un substrat initialement dépourvu de dépôt constituent la méthodologie de production la plus courante utilisée par les producteurs de

composants électroniques actifs et passifs. En conséquence, l'épaisseur de la couche mince augmentera à partir de zéro [15,16]. Bien qu'il existe des procédures de décapage qui permettent de niveler un matériau angström par angström, cette méthode n'est presque jamais utilisée pour obtenir un revêtement mince d'une épaisseur spécifique.

En pratique, il existe deux grandes familles de procédés : ceux qui utilisent un gaz vecteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient vers le substrat et s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication de composants actifs, et ceux qui font intervenir un environnement à pression très réduite et dans lequel le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [17].

I.3.2. Applications de la couche mince

La technologie de fabrication des couches minces a trouvé des applications dans un large éventail de secteurs industriels, notamment les composants électroniques, les capteurs, l'optique et les surfaces de protection (figure I.7).

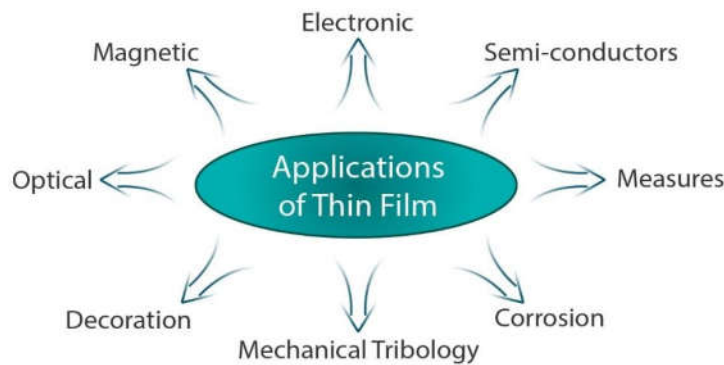


Figure I. 7 : Applications des couches minces [11].

Les couches minces seront employées en électronique pour les interconnexions entre différents dispositifs éloignés d'une puce, par exemple. Nous utiliserons pour cela de fines couches d'aluminium, d'or ou de cuivre, car ce sont de bons conducteurs et relativement peu coûteux. Les couches minces peuvent également être utilisées dans les têtes de lecture de disque dur. Ensuite, des films minces magnétiques sont utilisés.

Les couches minces seront utilisées dans l'optique pour créer des films anti-reflet, des verres, des pare-brise automobiles et même des films réfléchissants. De même, des couches minces peuvent être utilisées pour créer des surfaces anti-corrosion, des surfaces qui permettent aux matériaux sur lesquels elles sont posées de durcir, ou encore des surfaces décoratives.

I.3.3. Couches minces de SnO_2

I.3.3.1. Définition Dioxyde d'Étain (SnO_2)

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un semi-conducteur très étudié pour ses propriétés physiques et chimiques. On le retrouve par exemple dans le développement de batteries, de cellules solaires, de supports catalytique, en photo catalyse, dans les matériaux conducteurs transparents ou utilisé

comme détecteur de gaz. SnO_2 à l'avantage d'être un oxyde métallique parmi les plus stables thermiquement et chimiquement [6].

I.3.3.2. Propriétés de SnO_2

SnO_2 présente une seule phase stable à pression ambiante appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est $P4/m\text{mm}$ [18]. La maille élémentaire a pour paramètres $a = b = 0.475 \text{ nm}$ et $c = 0.318 \text{ nm}$ et contient six atomes. Chaque ion étain Sn^{+4} , est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène O^{2-} , tandis que chaque O^{2-} est entouré par trois Sn^{+4} situés aux sommets d'un triangle isocèle (voir la figure I.8).

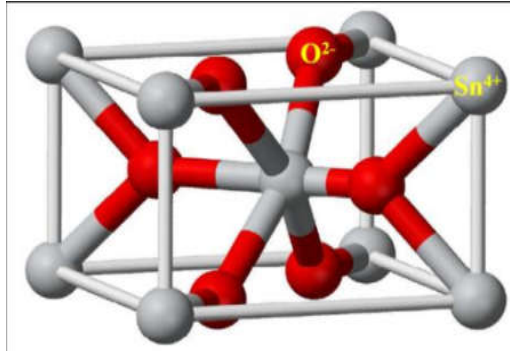


Figure I.8 : Maille élémentaire du SnO_2 (structure rutile) [18].

La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de SnO_2 , la plupart des auteurs trouve une orientation préférentielle en (110) de basse énergie de formation et en (101). La cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépendent de la température d'élaboration, et d'autres paramètres tels que les méthodes d'élaboration et le taux de dopage. Ainsi, comme il a été constaté que pour des températures inférieures à 350°C , les films déposés sont amorphes. Martel et al, notent que l'évolution de structure cristalline change en fonction des conditions de synthèse des films SnO_2 . Alors que le dopage au fluor affecte légèrement la taille de grain [19].

I.3.3.2.1. Propriétés optiques

Le SnO_2 présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge et une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet, tant dis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme de visible [20].

Le SnO_2 non dopé est hautement transparent dans le domaine de visible lorsqu'il ne possède que très peu de défaut. Ce sont en effet les défauts qui créent des niveaux de transition d'énergie dans le gap, capable d'absorber les photons entre 400nm et 800nm et il devient opaque au-delà de 1200 nm. Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres. La figure I.7 présente la transmission et la réflexion de SnO_2 dopé Fluor [20].

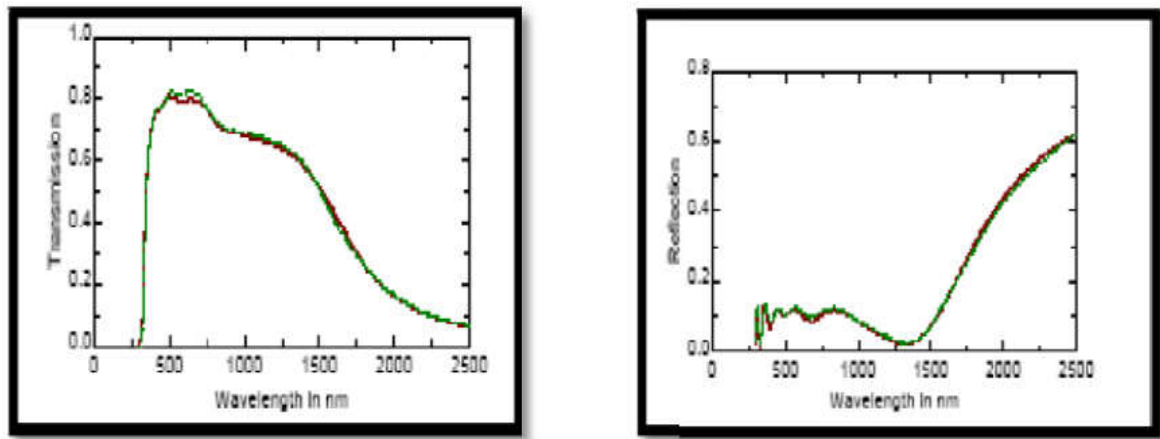


Figure I.9 : Transmission et Réflection d'un film SnO_2 dopé fluor [20].

I.3.3.2.2. Propriétés électriques

Les propriétés électriques du SnO_2 caractéristiques sont la résistivité des films, la densité de porteurs de charge et leur mobilité. Plusieurs techniques peuvent être utilisées comme :

Méthode de quatre pointes.

Méthode de deux pointes.

Effet hall.

SnO_2 est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite 3.6 eV [22]. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de ce type. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède deux électrons, elle est alors dite neutre quelle peut être cédée sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn^{+4} . Ils deviennent alors Sn^{+2} et se comportent comme des donneurs d'électrons (voir la figure I-6) [20].

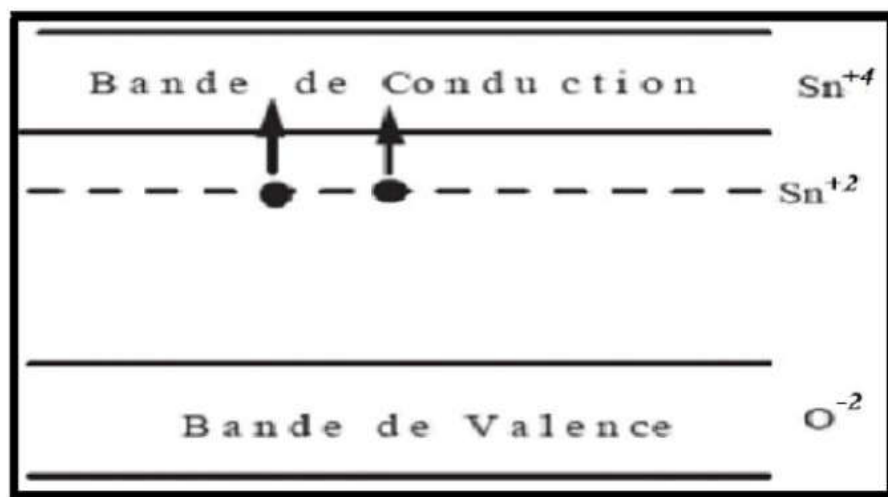


Figure I.10 : Diagramme énergétique du SnO_2 [20].

I.3.4. Applications des couches minces de SnO₂

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé, grâce à sa propriétés, et un semi-conducteur utilisée dans plusieurs domaines d'applications comme, cellules solaires, anode dans les batteries à base de lithium, transistors, électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques et comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats.

D'après la littérature, les chercheurs ont développé des capteurs à base de SnO₂ en couche mince pour des applications très variées en améliorant la sélectivité par l'ajout de dopants [23]. Le tableau I.2 montre quelques domaines d'applications mise en œuvre pour l'utilisation des couches minces de SnO₂.

Tableaux I.2 : Quelques applications de couche minces [24].

Domaine d'application	Exemples
Optique	Revêtement anti-réflexion pour lentilles, cellules photovoltaïques, revêtement pour miroirs
Chimie	Barrière de diffusion, protection anticorrosion
Mécanique	Réduction de friction, amélioration d'adhésion, résistance mécanique, dureté
Magétisme	Disque dur, mémoire vive RAM
Téchnologies semi-conducteurs	Circuits intégrés
Sciences de matériaux	Synthèse de nouvelles phases
Médicale	Capteurs neurologiques, revêtement d'implants
Electronique	Capaciteurs, résistances, capteurs, piézoélectriques, transistors diodes, revêtements antistatiques
Décoration	Revêtements pour horloge

I.4. Techniques d'élaboration des couches minces

Selon, le type du matériau utilisé comme source (solide, gaz, liquide) pour déposer une couche mince, et suivant le procédé de transport vers le substrat, on distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces (voir la figure I-11): les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la décomposition en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition).

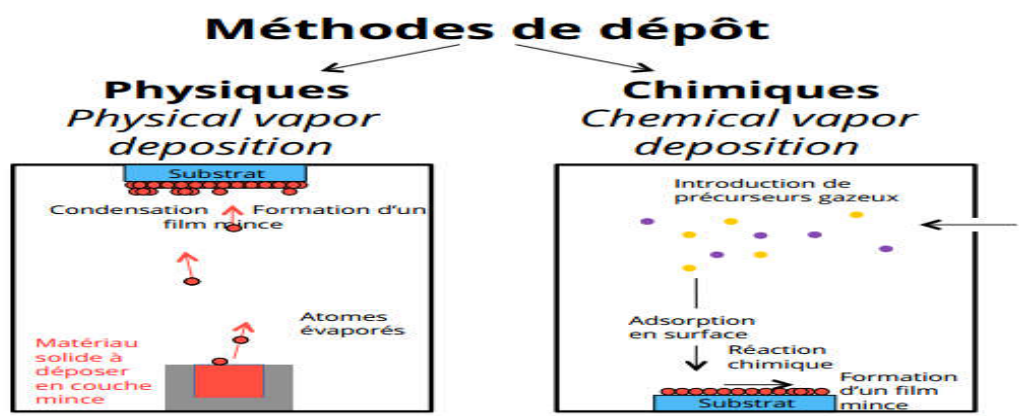


Figure I.11 : Exemples de la méthode de dépôt physique et chimique [24].

L'un des procédés physiques (PVD), avec l'ablation laser [39], l'épitaxie par faisceau moléculaire [40] et la pulvérisation magnétron [41, 42], est le dépôt physique en phase vapeur.

Les techniques de dépôt chimique comprennent le dépôt en phase gazeuse et en phase liquide (Figure I.9). Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et l'épitaxie en couche atomique (ALE) [43] sont des techniques en phase gazeuse, tandis que la pyrolyse par pulvérisation [44,45], et le sol-gel [46], l'électrodéposition [47], le dépôt en bain chimique (CBD) [48], l'épitaxie en phase liquide (LPE) [49], le spin-coating [50] et le dip-coating [51] sont des méthodes en phase liquide.

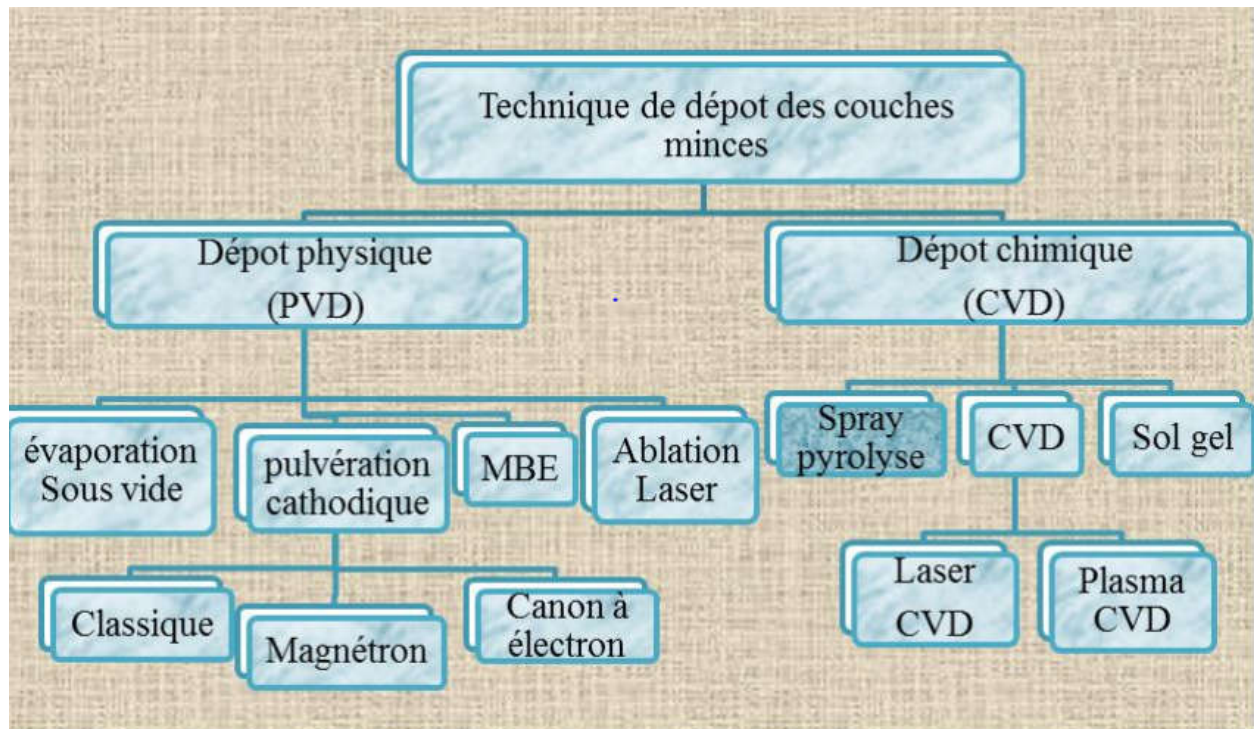


Figure I.12 :Schéma de principe du dépôt de couches minces [80]

I.4.1. Méthodes de dépôt de couches minces

I.4.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les techniques PVD (Figure II.12) sont des procédures de dépôt dans lesquelles les atomes ou les molécules d'un matériau sont vaporisés à partir d'une source solide ou liquide, transférés sous forme de vapeur via un vide ou un environnement gazeux à basse pression, et se condensent sur un substrat. Les méthodes PVD peuvent déposer des films constitués de matériaux élémentaires, alliés et composés, ainsi que de certains matériaux polymères.

Les procédés PVD sont classés comme suit :

Le matériau provenant d'une source de vaporisation thermique atteint le substrat sans entrer en collision avec des molécules de gaz dans l'espace entre la source et le substrat lors d'une évaporation sous vide. Dépôt par pulvérisation - une surface (cible) exposée à la pulvérisation physique est la source de matière évaporée. Le dépôt par pulvérisation doit être en

outre classé en dépôt par pulvérisation à haute et basse pression en fonction des caractéristiques du film. Dépôt en phase vapeur à l'arc - utilise un arc électrique à courant élevé et basse tension dans un gaz à basse pression pour éroder l'électrode cathodique solide ou faire fondre et évaporer l'électrode anodique.

Le placage d'ions est une méthode qui consiste à modifier et à réguler la composition et les caractéristiques d'une couche de dépôt en le soufflant avec des particules énergétiques de taille atomique sur une base continue ou périodique. Dans le placage ionique, la pulvérisation par évaporation sous vide ou la vaporisation à l'arc peut être utilisée comme substrat de dépôt de matériau. Le dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD) fusillade la couche de dépôt avec des ions stables ou réactifs pour modifier ses propriétés et, dans le cas d'un ion réactif, pour stimuler les réactions chimiques. Les différentes procédures PVD sont décrites dans la (Figure II.12).

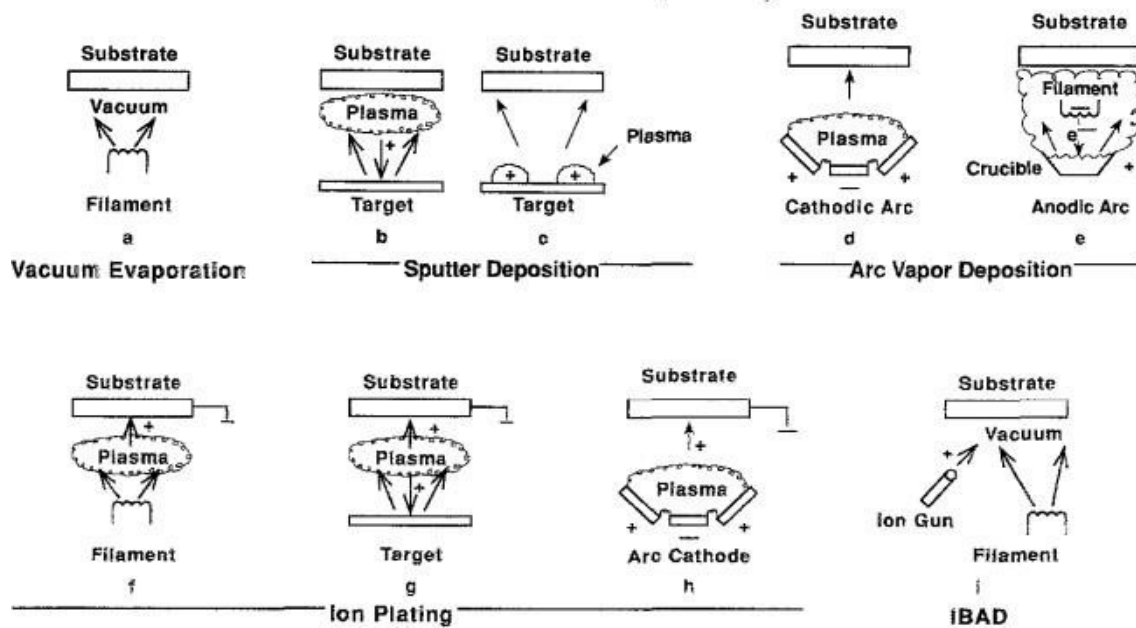


Figure I.13: Vues schématiques de la technique de traitement PVD [53].

I.4.1.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

I.4.1.2.1. Un aperçu du dépôt chimique en phase vapeur

Depuis sa création en tant que moyen efficace de créer une grande variété d'éléments et de produits avec des compositions de matériaux potentiellement variables, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) a imposé comme une technologie de fabrication innovante dans un large éventail de secteurs industriels. A savoir, ces dernières incluent les productions de semi-conducteurs et de céramiques. À la suite d'efforts intensifs de recherche et développement par des chercheurs universitaires et des utilisateurs finaux industriels, la tendance à étendre ses applications de la fabrication initiale de semi-conducteurs de masse et de microélectronique à un plus large éventail d'applications a pris une importance considérable. [54]

I.4.1.2.2. Définition des MCV

Le dépôt d'un solide sur une surface chauffée à la suite d'une réaction chimique en phase vapeur est connu sous le nom de dépôt chimique en phase vapeur. Il s'agit d'une technique de transfert de vapeur atomistique, ce qui implique que les espèces de dépôt sont des atomes, des molécules ou une combinaison des deux. Outre le CVD, ils comprennent également des techniques PVD telles que l'évaporation, la pulvérisation, l'épitaxie par jet moléculaire et le placage ionique [54]. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est devenu un outil essentiel dans l'industrie des semi-conducteurs. La théorie de la couche limite (BLT), qui décrit comment la réponse CVD se produit, est essentielle pour comprendre le mécanisme CVD. Un ingénieur de procédés ayant une vaste connaissance du BLT peut apporter des modifications intelligentes à un procédé complexe. La compréhension du BLT est essentielle pour les ingénieurs en semi-conducteurs lors de la recherche de nouvelles méthodes CVD telles que le dépôt épit axial, à moyenne température, à basse température et amélioré par plasma. [56]

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), sous ses diverses formes, est un processus de dépôt de couches minces essentiel. Les éléments du film à déposer sont amenés dans une chambre de réaction sous forme de vapeur ou de gaz en CVD traditionnel. Dans de nombreux cas, les précurseurs sont des liquides ou des solides qui doivent être chauffés à basse pression afin de fournir suffisamment de vapeur pour créer des taux de dépôt raisonnables. Certains précurseurs sont instables et se décomposent dans ces paramètres dans certaines circonstances. Beaucoup de ces précurseurs CVD sont coûteux. Le dépôt de revêtements multiéléments nécessite généralement l'utilisation d'un système compliqué pour gérer les nombreux précurseurs élémentaires. [57]

(Figure I.14) : illustre un système CVD détaillé dans lequel des gaz réactifs, souvent appelés gaz précurseurs de CH_3SiCl_3 et H_2 , sont injectés à une température prédéfinie dans une chambre de réaction. Lorsque les gaz traversent le réacteur, ils entrent en contact avec une surface chauffée, où ils réagissent et forment une couche de SiC solide à la surface du substrat. Dans la plupart des cas, un gaz inerte, tel que l'Air, est utilisé comme gaz diluant. La température et la pression de dépôt sont des facteurs critiques dans ce processus. Suite aux réactions, les gaz d'échappement contenant du HCl sont collectés par NaOH avant d'être condensés par un piège à N_2 liquide et rejetés dans l'atmosphère.

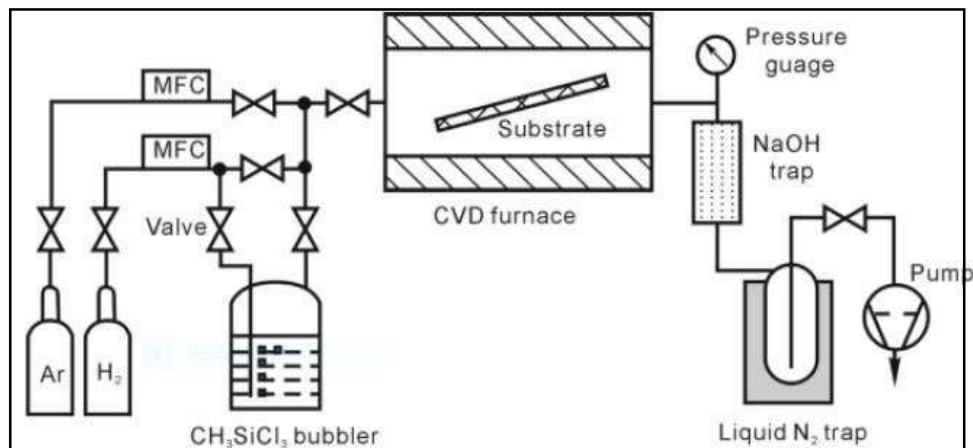


Figure I. 14 :Schéma d'un procédé CVD : agencement d'un système CVD.

CVD est donc un terme fourre-tout pour une série de techniques qui impliquent la formation d'une couche mince par réaction chimique et le dépôt d'une couche de matériau solide sur des substrats.

(Figure I.15) Spear [58] présente un modèle qui inclut les phases physiques et chimiques séquentielles qui se produisent au cours d'un processus CVD. Ces dernières sont les suivantes :

1. Transport en masse d'espèces gazeuses réactives au voisinage du substrat.
2. Diffusion d'espèces réactives à la surface du substrat à travers la couche limite ou réactions chimiques homogènes pour produire des intermédiaires.
3. Adsorption d'espèces réactives ou d'intermédiaires à la surface du substrat
4. La migration de surface est illustrée par une réaction hétérogène, l'intégration d'atomes de revêtement dans la surface en croissance et la génération d'espèces de sous-produits.
5. Désorption des espèces de sous-produits de réaction de surface
6. Diffusion des espèces de sous-produits dans le gaz en vrac
7. Élimination du substrat des espèces gazeuses sous-produits (échappement).

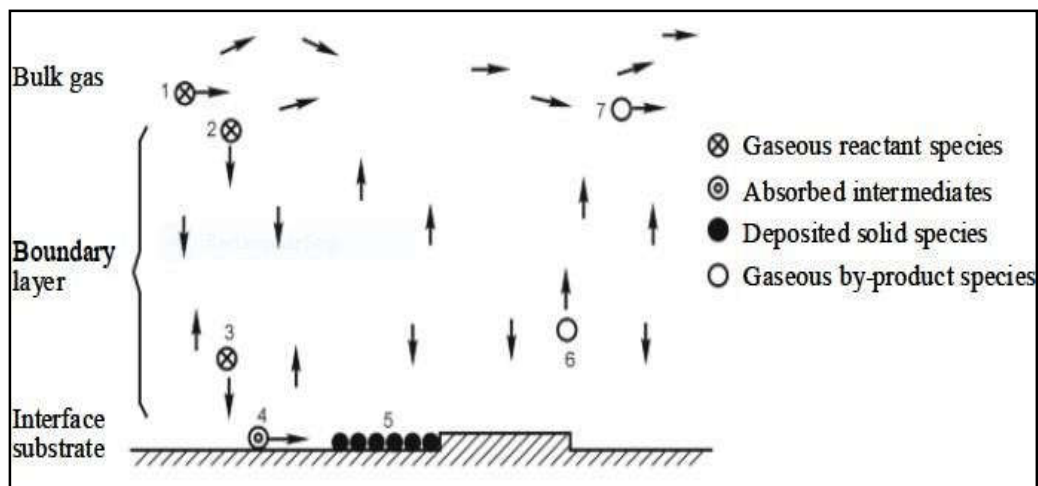


Figure I. 15 :Schéma d'un procédé CVD : un modèle CVD.

Pour les méthodes de dépôts physiques (voir la figure I-10) en phase vapeur PVD (Physical Vapor Déposition), si lorsque le matériau déposé est solide, son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce dépôt peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs (pulvérisation).

Pour les méthodes de dépôts chimiques (voir la figure I-15) en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Déposition), si lorsque les procédés qui utilisent le matériau de base sous forme de gaz évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus tels que : l'épitaxie en couches atomiques (Atomic Layer Epitaxy), spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dip-coating [25].

I.4.2. spray Pyrolyse

I.4.2.1. Principe

La technique de dépôt spray pyrolyse fait partie des méthodes de dépôt chimique (voir la figure I-12). Elle est très simple à réaliser et relativement efficace en termes de qualité des couches par rapport au coût de l'équipement. Elle permet d'obtenir en une seule synthèse un grand nombre d'échantillons.

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer des couches minces ou épaisses, couches denses, poreuses, multicouches et même pour produire une poudre. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse est une méthode très simple n'exigeant pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. De plus, cette technique polyvalente peut être également utilisée pour la préparation des films multicouches.

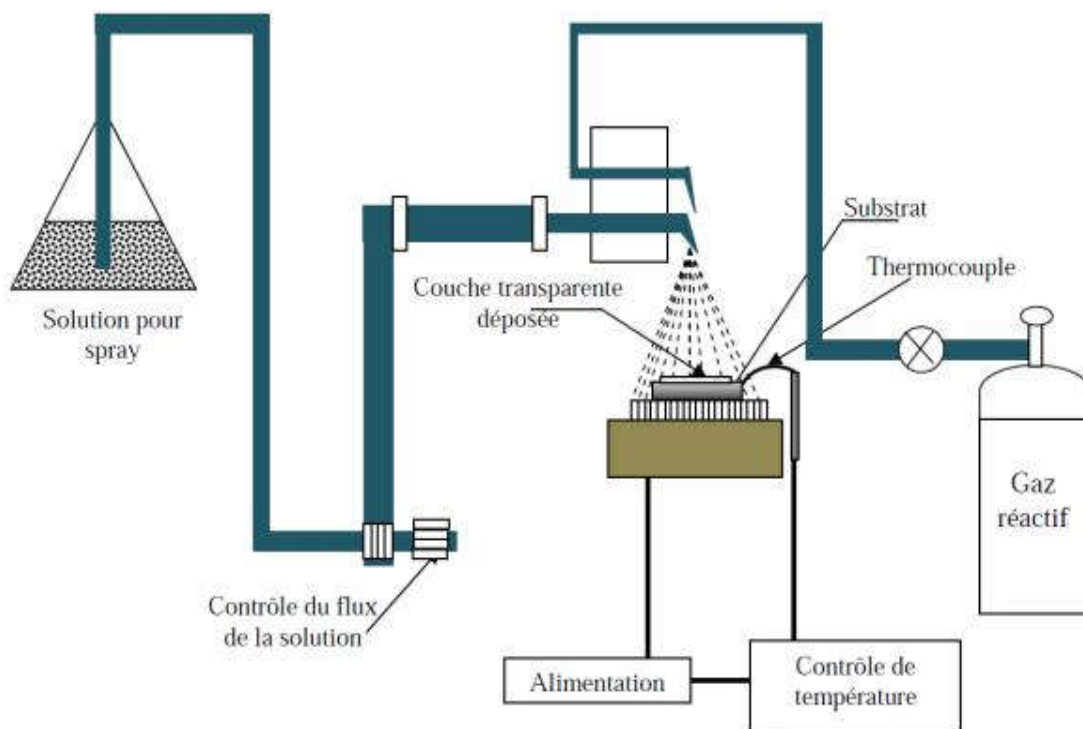


Figure I. 16 : Schéma de principe du système de spray pyrolyse [26].

L'équipement de pyrolyse par spray comprend généralement un atomiseur, une solution précurseur, un réchauffeur de substrat et un contrôleur de température. Le souffle d'air (le liquide est exposé à un jet d'air), les ultrasons (les fréquences ultrasonores produisent les courtes longueurs d'onde nécessaires à une atomisation précise) et les atomiseurs électrostatiques sont fréquemment utilisés dans la pyrolyse par pulvérisation (le liquide est exposé à un champ électrique élevé). [60]

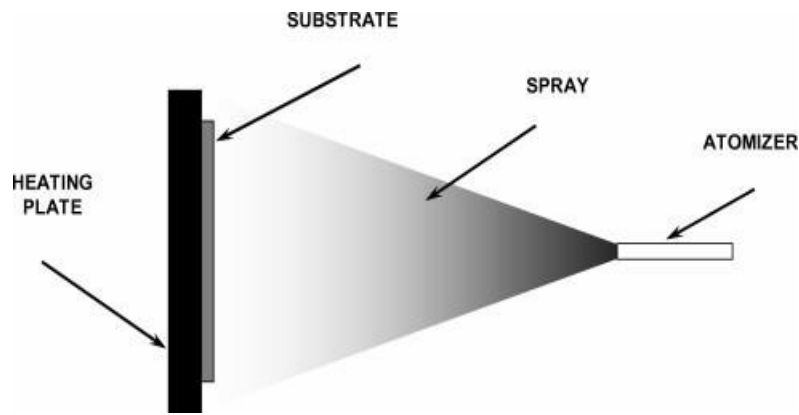


Figure I. 17 :Schéma de principe d'un équipement de spray pyrolyse.

I.4.2.2. Schéma de pyrolyse et dépôt de couches minces

Les facteurs expérimentaux de pyrolyse par spray tels que la solution de précurseur, la décomposition du précurseur, l'atomisation et le transport des aérosols sont essentiels pour évaluer les caractéristiques structurales, compositionnelles, topologiques de surface, électriques et optiques des couches minces. Plusieurs de ces exigences sont abordées dans la section suivante.

I.4.2.3. Facteurs influençant la création de couches minces à l'aide de la méthode de spray pyrolyse

Deux variables qui affectent le processus de formation du film sont l'automatisation de la solution de pulvérisation en une pulvérisation de minuscules gouttelettes en ce qui concerne la géométrie de la buse de pulvérisation et la pression d'un gaz porteur.

La température du substrat, l'évaporation du solvant, la taille des gouttelettes, le gaz porteur, le taux de pulvérisation dans l'environnement ambiant et le temps de refroidissement après le dépôt ont tous un impact significatif sur les caractéristiques des films produits.

L'épaisseur du film, quant à elle, est proportionnelle à la concentration de la solution, à la distance entre le substrat et la buse et à la température du substrat [61].

I.4.2.4. Mérite de la technique de pyrolyse par spray

Il fournit une méthode simple pour déposer des films avec pratiquement n'importe quel composant dans n'importe quelle proportion en l'ajoutant simplement sous une forme quelconque à la résolution de pulvérisation.

Par rapport à l'approche CVD fermée, l'approche de pyrolyse par pulvérisation ne nécessite pas de cibles et/ou de substrats de première qualité, ni de vide à aucun moment, ce qui constitue un avantage significatif si l'approche doit être utilisée pour des applications industrielles.

L'épaisseur des films et la vitesse de dépôt peuvent être facilement régulées à l'aide de réglages de pulvérisation, éliminant l'inconvénient fondamental des méthodes chimiques telles que le sol-gel, qui génèrent des films d'épaisseur limitée.

- Cette méthode fonctionne à des températures moyennes comprises entre 200°C et 600°C.
- Il ne provoque pas d'échauffement natif susceptible d'endommager les matériaux à déposer.
- Pratiquement, il n'y a aucune limitation sur le matériau du substrat, sa dimension ou son profil de surface [61].

I.4.2.5. Spray pyrolyse Solaire

La technologie de spray pyrolyse est l'une des méthodes les meilleures et les plus simples. De plus, le dispositif utilisé pour la méthode de spray pyrolyse est de deux types : le four électronique, qui est le dispositif utilisé partout dans le monde, et le four solaire [62].

➤ Four solaire

C'est une nouvelle méthode qui diffère de la méthode classique dans la partie chauffage. On chauffe le porte-substrat en focalisant les rayons solaires sur le porte-substrat afin d'obtenir la température nécessaire à l'expérience. Alors que le PDC est utilisé comme un four au lieu d'un four électronique.

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé à apprendre la structure et les caractéristiques du soleil, puis l'énergie que nous pouvons en tirer.

De plus, nous avons parlé du champ solaire en Algérie et de l'application de l'énergie solaire. Après cela, la description d'une coupelle de capteur solaire comme un four pour produire des couches minces.

Dans un second temps, nous avons présenté les différentes propriétés structurales, électroniques, électriques et optiques des couches minces de SnO_2 . De plus, nous avons parlé des méthodes de dépôt de couches minces, nous avons discuté du principe du dépôt solaire par spray pyrolyse.

Cette recherche s'intéresse à l'utilisation thermique de l'énergie solaire en utilisant la technique de spray pyrolyse solaire dans ce travail.

Dans le chapitre suivant, nous allons voir plus de détails sur le dépôt par spray pyrolyse solaire et sur les techniques d'élaboration et les dispositifs de caractérisation des couches minces (SnO_2).

Chapitre II :

**Techniques d'élaboration et
dispositifs de caractérisation
pour couches minces (SnO₂)**

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre ; nous introduisons les détails expérimentaux du dépôt de SnO_2 , y compris la description de l'équipement et des procédures de dépôt utilisées. Ensuite, la préparation des solutions de substrat et de précurseur est décrite. Et différentes techniques de caractérisation (1.DRX, 2. Technologie quatre points, 3. Spectroscopie UV-visible) utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO_2 .

II.2. Techniques d'élaboration de films minces (SnO_2) :

II.2.1. Montage expérimental utilisé :

Il s'agit d'une charpente réalisée dans le laboratoire de génie mécanique 22 de l'Université d'El Oued. Il est composé d'éléments simples. Nous avons modifié cela pour produire un film mince de l'Oxyde d'Etain SnO_2 d'une nouvelle manière.

Le concentrateur solaire se compose des éléments suivants :

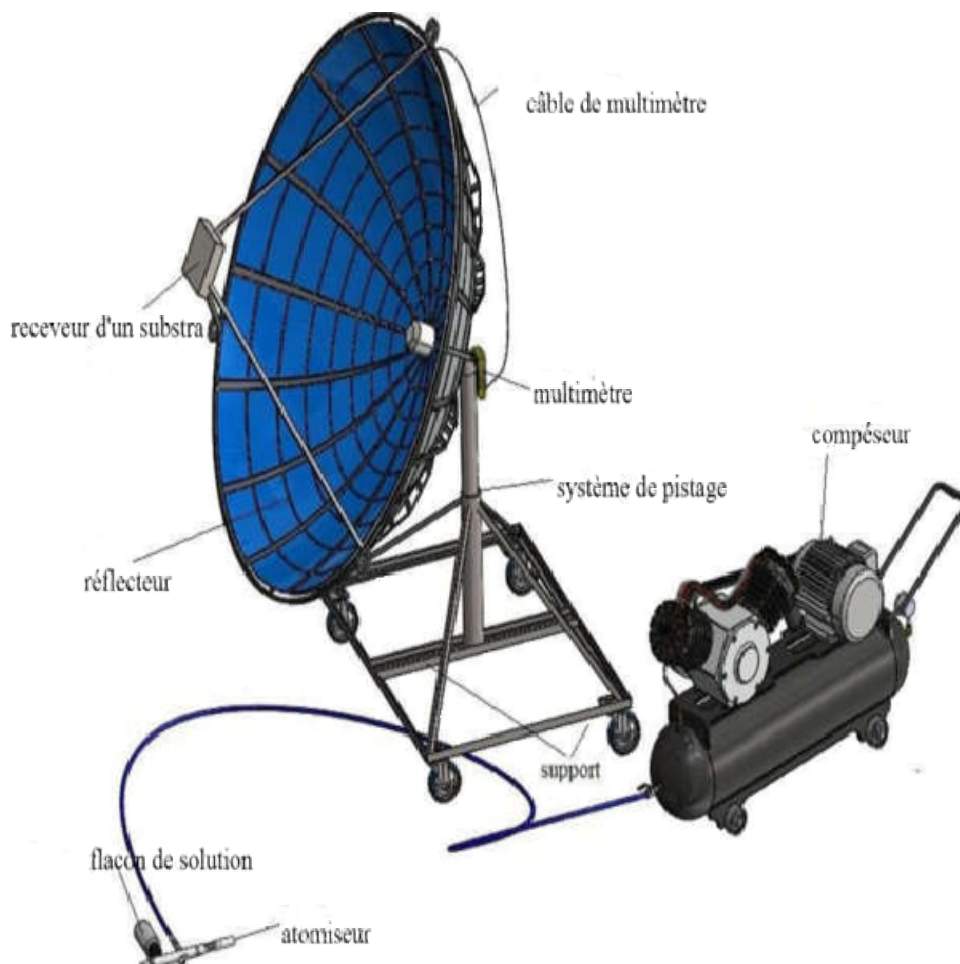


Figure II. 1 : Assemblage complet du four solaire utilisé [63].

• Réflecteur

Un paraboloïde de révolution est la surface produite par la rotation d'une courbe parabolique autour de son axe. Les concentrateurs solaires à surface réfléchissante sont également appelés concentrateurs paraboliques.



Figure II. 2 : Vue générale du réflecteur utilisé.

Le réflecteur composé de plusieurs miroirs qui recouvrent la surface intérieure du réflecteur comme indiqué dans (figure .II.2). Les miroirs doivent avoir leurs côtés brillants face au soleil. La parabole repose sur un support mobile qui facilite son déplacement en plus du mécanisme de repérage fonctionnant selon deux axes.

• Récepteur

Le récepteur solaire convertit le rayonnement solaire concentré en chaleur utilisable. L'efficacité du récepteur solaire reflète sa capacité à transférer le maximum de puissance radiative incidente à la plaque chauffante à température de travail avec des pertes thermiques minimales.

L'élément actif du récepteur est la plaque chauffante [64], c'est une plaque placée dans la zone focale de la parabole face au réflecteur.



Figure II. 3 : Image réelle du récepteur utilisé.

• Support

C'est un élément qui maintient ensemble les composants ci-dessus et permet au four de tourner pour suivre le soleil lorsqu'il se déplace dans le ciel et permettant d'installer son panneau à l'endroit le plus favorable. . Comme le montre la figure II.4



Figure II. 4 : Photo du support métallique.

• Système de pistage

C'est un système qui suit la course du soleil sous plusieurs angles, de sorte qu'il irradie complètement le panneau. Cela améliore l'efficacité des panneaux solaires de 30 à 40 %.

Notre système a adopté un mécanisme de suivi très simple basé sur un (vérins et un axe rotatif) pour faire tourner le four solaire à la position du soleil à tout moment. Comme le montre la (figure .II.5).



Figure II. 5 : Photo du système de suivi contenant un cylindre et un axe rotatif.

• Atomiseur

C'est un élément qui transforme la solution en gouttelettes. Il est posé sur un support réglable en hauteur afin de contrôler la distance bec-substrat.

• Compresseur

C'est un appareil qui fournit la pression à l'atomiseur afin de le faire fonctionner. Comme le montre la figure II.6



Figure II. 6 : Le compresseur augmente la pression requise.

II.2.2. sélection et préparation du support et substrats

La qualité des dépôts et la qualité des échantillons dépendent de la propreté et de l'état du support. Le nettoyage est donc une étape très importante. Toutes les traces de graisse et de poussière doivent être éliminées et la surface du substrat doit être inspectée visuellement pour détecter les rayures ou les irrégularités. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhésion du dépôt au substrat et à son homogénéité (épaisseur constante). Nous utilisons un substrat en verre de type (CITOPLUS-REF-0302-0004). Comme le montre la (Figure II.7)

Ces substrats ont été nettoyés pour assurer l'adhérence de la couche. Ce processus de nettoyage est divisé en plusieurs étapes :

- Laver dans un bain acide pendant 5 min.
- Laver à l'eau distillée, puis à l'acétone pendant 15 min.
- Laver à l'eau distillée.
- Séchage des substrats en verre



Figure II. 7 : Le type de substrat utilisé.

II.2.3. Préparation des solutions

Nous avons utilisé, dans notre travail, le chlorure d'étain di hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme matériau source de SnO_2 que nous avons dissous dans l'eau distillé (le volume utilisé est 05 ml pour chaque dépôt) avec une concentration de 0.1 mol/litre. En plus pour étudier l'effet de dopage par Cu, nous avons préparé quatre solutions toujours avec le même volume (05 ml) pour les différentes concentrations de Cuivre entre 1% et 7% avec un pas de 2%. Pour la source de Cuivre (Cu) nous avons utilisé $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les conditions expérimentales utilisées dans notre étude pour élaborer ces couches minces de SnO_2 pur et dopés en Cu sont présentées sur le tableau (II.1) :

Solutions le chlorure d'étain di hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (0.1mol/litre)	Dopage, (%)	Temps de dépôt, (min)	Distance bec substrat, (cm)	Température de substrat, ($^{\circ}\text{C}$)
Source du dopant ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0	20	05	400
	1	25	05	400
	3	18	05	400
	5	22	05	400
	7	17	05	400

Tableau II.1 : Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO_2 non dopée et dopées en Cuivre (1%, 3%, 5% et 7%).

Dans ce travail nous avons choisir comme source d'étain le chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), qui présente les propriétés physiques et chimiques suivantes :

Nom :	chlorure d'Etain di Hydrate, appelé aussi chlorure stanneux ou sel d'étain.
Apparence :	solide cristallin blanc inodore.
La formule moléculaire :	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Etat physique :	solide
Masse moléculaire :	225.63 (g/mole)
Densité :	2.71g/ml
Point de fusion :	38°C
Solubilité :	1187 g/l dans l'eau à 20°C.
Pureté (%)	99
Référence [CAS]	10025-69-1

Tableau II.2 : Chlorure d'étain (II) dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Pour préparer nos solutions nous utilisons les équations chimiques suivantes :

- $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{Sn}(\text{OH})_2$.
- $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{Cu}(\text{OH})_2$.



Figure II. 7 : Le mélangeur des solutions utilisé.

II.2.4. Instruments de mesure :

II.2.4.1. mesure de Température :

Nous avons utilisé un multimètre numérique (ALTAY) avec les caractéristiques suivantes :

- Modèle IEC61010-1
- Plage de fonctionnement : 0 - 1000°C.
- Alimentation, pile simple (9V).



Figure II. 8 : multimètre numérique (ALTAY).

II.2.4.2. Mesure de Pression :

Aussi, nous avons utilisé une mesure de pression avec les caractéristiques suivantes :

- Modèle DAC 24D
- Plage de fonctionnement : 0 – 12 bars.



Figure II. 9 : mesure de pression.

II.2.4.3. Mesure de masse :

Nous avons utilisé une balance numérique (MIHEE) avec les caractéristiques suivantes :

- Modèle : MH-999
- Capacité : $600 \text{ g} \times 0,01 \text{ g}$.
- Plage de température de fonctionnement : 10 – 30°C.



Figure II. 10 : échelle numérique

II.2.5. Conditions expérimentales :

- Volume de solution : 5 ml. (5 échantillons)
- Concentration de la solution : 0,1 mole l^{-1}
- Température du support : 400°C
- La distance entre le bec et le support : 5 cm.
- Pression : 2 bars. . Comme le montre la figure II.9



Figure II. 12 : La température à laquelle le substrat est chauffé (400 C°).



Figure II. 13 : Balance électrique sensible MH-999.

La solution a été préparée selon les relations :

$$n = C \times V \quad (\text{II.1})$$

$$n = m / M$$

$$m = M \times C \times V \quad (\text{II.3})$$

n : Quantité de matière

m : masse

M : masse molaire

C : Concentration

V : Volume

II.2.6. Étapes de l'expérience :

Dans cette expérience, nous avons réalisé des couches minces avec du SnO_2 déposé à l'aide de concentrateurs solaires, où le processus s'est déroulé en plusieurs étapes :

a- Préparation de la solution :

On prépare 2,98 g d'oxyde d'étain $\text{SnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et on le met dans un bêre contenant 100 ml d'eau distillée et on mélange à l'aide d'un mélangeur magnétique pendant 30 minutes à une température de 20°C .



Figure II. 14 : Oxyde d'Etain [66].

b- Réglage du four :

Le fonctionnement idéal du four est lorsque le rayonnement solaire est parallèle à son axe du porte-substrat, nous avons période où notre appareil est dans un environnement à ciel dégagé.

Le four fait face au soleil. Utilisez un système de suivi contrôlé. Depuis que le soleil s'est levé, il a été redirigé vers la position du soleil. Les rayons du soleil se réfléchissent au foyer de la parabole pour former une tache noire, qui doit apparaître sur la face avant de la plaque à chauffer. Comme le montre la figure II.15



Figure II. 15 : Réglage manuel du four

c- Emplacement du multimètre :

Pour mesurer la température atteinte à la surface du four, nous avons placé la sonde multimètre sur la surface du récepteur.

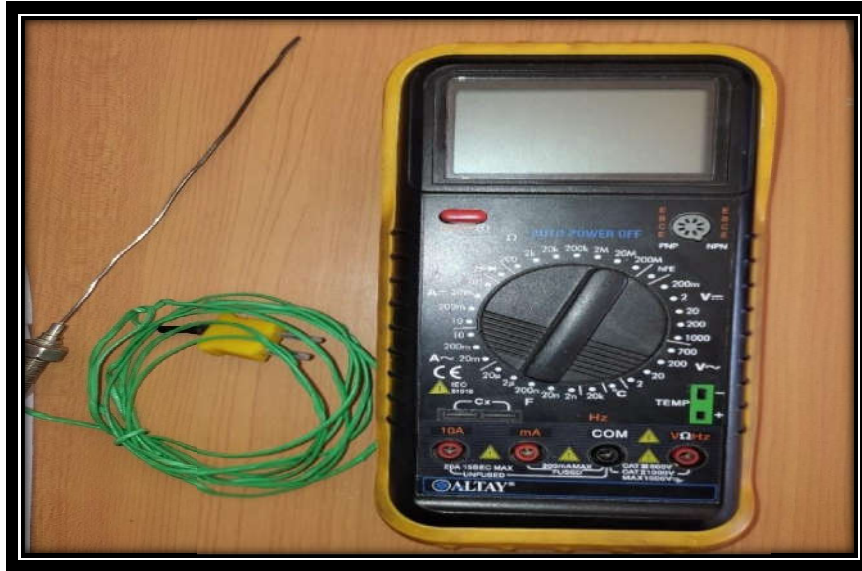


Figure II. 16 : Appareil de mesure de la température et le détecteur

d- Préparation de substrat :

Le processus se fait en lavant le substrat dans une solution d'éthanol puis dans de l'eau distillée pour éliminer toute trace organique pouvant affecter les résultats de l'expérience.

e- processus de pulvérisation :

Nous prélevons 5 ml de la solution à l'aide d'une aiguille de mesure et la versons dans le porte-solution, puis la pulvérisons sur le substrat à une température spécifiée (400 °C).

II.2.7. Les problèmes rencontrés :

Les problèmes rencontrés dans le processus de production des films minces à l'aide du prototype de concentrateur parabolique, peuvent être résumés comme suit :

- Le problème de lecture de la température, car sa valeur va changer rapidement sous l'influence du climat.
- Le problème de fixation de la sonde multimètre et du système de pulvérisation (atomiseur) devant le porte-substrat en verre.

II.3. Techniques de caractérisation

Dans les paragraphes suivants, nous avons expliqué les différentes techniques utilisées pour caractériser et mesurer les propriétés structurales, optiques et électriques de nos films minces de SnO_2

Partie A : Caractérisation structurale**II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permettent l'identification des phases présentes, la mesure des contraintes résiduelles, le paramètre de maille et la taille des cristallites.

II.3.1.1. Principe de l'analyse DRX

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est partiellement réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux.

La diffraction ne se produira que dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.4})$$

d_{hkl} : est la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallino-graphiques,

θ : l'angle d'incidence et donc l'angle de réflexion par rapport à ces plans,

λ : la longueur d'onde des photons X incidents,

n : l'ordre de diffraction (entier).

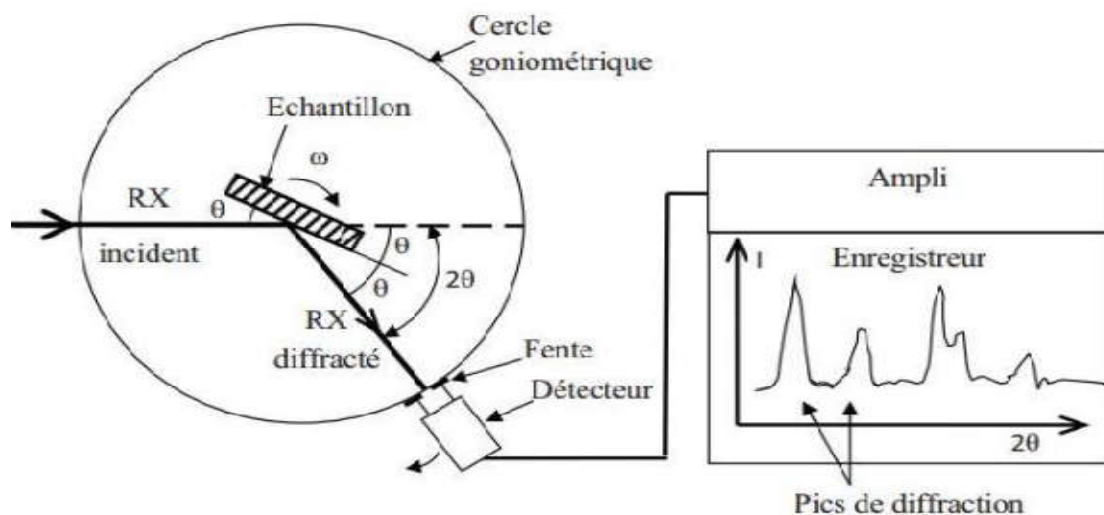


Figure II. 17: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

L'identification des phases et des structures cristallines de l'échantillon peut être effectuée par simple comparaison des spectres enregistrés avec les bases de données des fiches ASTM (ASTM : American Society for Testing Materials).

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sûres :

- La ou les phases cristallines (position des pics).
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur).
- Les défauts d'empilement (forme des pics).
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

Dans le diffractomètre, les rayons X ont été produits à partir d'une source de rayonnement $\text{CuK}\alpha$ avec une longueur d'onde de $1,540593 \text{ \AA}$.

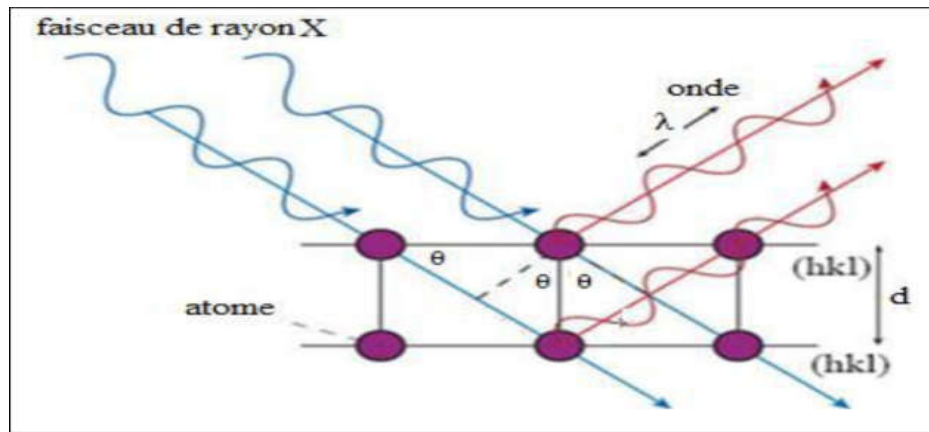


Figure II. 18 : Le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [30].

II.3.1.2. Détermination des paramètres cristallins

Pour calculer le paramètre cristallin (a) des couches minces de SnO_2 la relation entre la distance inter-réticulaire des plans (hkl) et le paramètre a a été utilisée cristallographie [31] :

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 \quad (\text{II.5})$$

II.3.1.3. Détermination de la taille cristalline

En ce qui concerne l'estimation de la taille cristalline des différents échantillons à partir des spectres de diffraction, nous avons utilisé la formule de Scherrer [32, 33] :

$$D = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II.6})$$

D : la taille des cristaux,

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X,

β : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction, exprimée en radian (figure II.11),

θ : l'angle de diffraction.

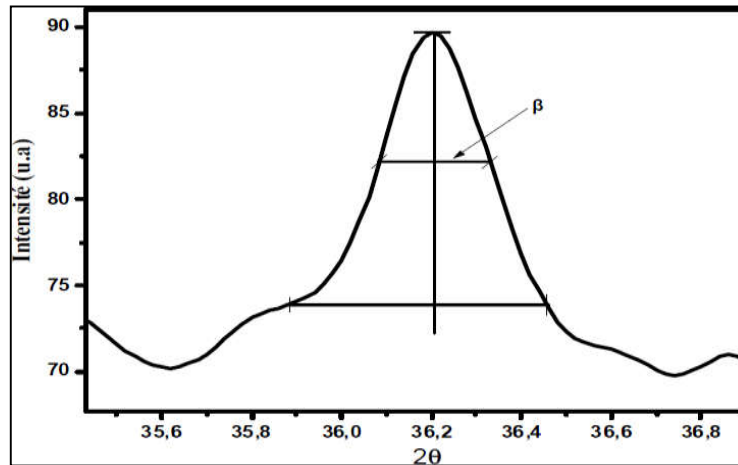


Figure II. 19 : Illustration montrant la définition de β (la largeur à mi-hauteur du rayon X de diffraction) [33].

II.3.1.4. Informations pouvant être obtenues à partir d'un diffractogramme

- Analyse qualitative : Chaque substance cristalline a un schéma de diffraction unique. Cela peut être considéré comme l'empreinte digitale de l'échantillon. En comparant les données acquises à la base de données, le matériau peut être déterminé.
- Analyse quantitative : Si l'échantillon n'est pas un matériau pur, mais plutôt un mélange de plusieurs phases, la quantité relative de chaque phase peut être déterminée.
- Paramètres de réseau : Comme indiqué précédemment, le matériau cristallin est organisé selon un motif régulier. La cellule unitaire du matériau est le plus petit composant de cette structure régulière. La taille de la cellule unitaire peut être déterminée en utilisant XRD. Cela peut être particulièrement intrigant dans des situations non ambiantes.
- Taille et déformation des cristallites : La largeur des pics obtenus est affectée par la taille des cristallites de la poudre. Des pics plus larges seront produits par des cristallites inférieures à 120 nm. Cela peut être utilisé pour obtenir des données sur la taille des cristallites. L'élargissement du pic peut également être causé par une micro-contrainte dans l'échantillon. Encore une fois, les mesures XRD peuvent être utilisées pour quantifier cet impact.

Partie B : Caractérisation Optique

De nombreux paramètres sont caractérisés à l'aide de techniques optiques. Ils ont l'avantage sur les techniques électriques en ce qu'ils sont non destructifs et n'ont pas besoin d'interactions chimiques pour réagir.

Les techniques optiques sont classées en deux catégories :

- Méthodes d'étude de la réponse optique d'un matériau à une stimulation, comme la photoluminescence et la cathode-luminescence.
- Méthodes d'analyse des caractéristiques optiques d'un matériau, telles que les mesures de transmission et de réflectance.
- L'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et l'écart optique sont tous déterminés par ces mesures spectroscopiques.

II.3.2. Spectroscopie UV-Visible

La fonction des équipements de mesure optique (Figure II.22) est basée sur l'observation des changements et des effets produits par le rayonnement électromagnétique et l'interaction avec la matière. D'un point de vue technologique, il s'agit de produire un rayonnement électromagnétique, de modifier ses propriétés et de réguler sa dispersion dans une zone particulière. De même, "l'empreinte" laissée par la substance sur le rayonnement doit être générée dans un format compréhensible (Figure II.23). [34]



Figure II. 20 : Dispositif expérimental de spectroscopie UV-visible utilisé (laboratoire des matériaux organiques. Université Echahid Hamma Lakhdar).

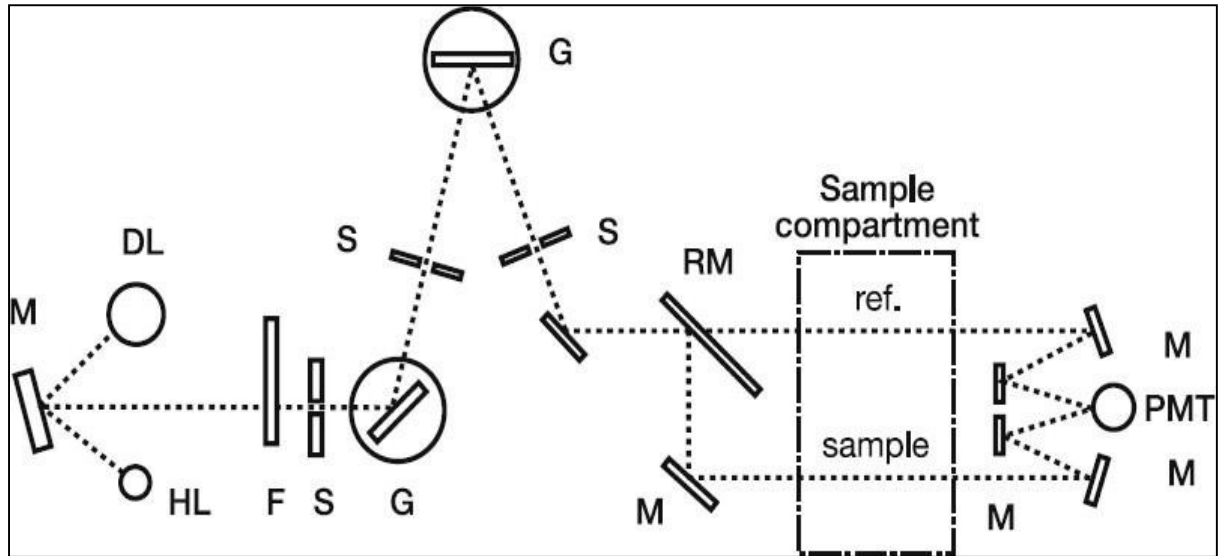


Figure II. 21 : La disposition d'un spectrophotomètre imaginaire [35].

Le trajet lumineux est indiqué par une ligne pointillée. Les composants sont représentés comme suit : HL = lampe halogène.

DL = lampe au deutérium.

M = miroir.

F = roue à filtres.

S = fente.

G = grille.

RM = miroir tournant.

PMT = détecteur (tube photomultiplicateur)

II.3.3. Détermination du gap optique

Le matériau SnO_2 a un écart direct. Ainsi, l'expression du coefficient d'absorption (α) en fonction du gap optique (E_g) et de l'énergie ($h\nu$) des photons s'écrit sous la forme (équation de Tauc) [36]:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

Où :

A : une constante,

E_g : la bande interdite (ou gap optique exprimé en eV).

$h\nu$: l'énergie d'un photon en eV.

α : le coefficient d'absorption.

n : égal à 1/2 pour une transition droite autorisée. L'extrapolation de la zone linéaire du tracé $(h\nu)^2$ contre $h\nu$ [56] donne la valeur d'énergie de la bande interdite optique E_g .

II.3.4. Détermination de l'énergie d'Urbach

Dans le domaine des propriétés optiques, nous avons calculé l'énergie d'Urbach (E_u) pour déterminer l'état de désordre du matériau. En effet, le coefficient d'absorption, selon la loi d'Urbach, est donné par la relation [37, 38] :

$$\alpha = \alpha_0 + e^{(h\nu/E_u)} \quad (\text{II.10})$$

α : est le coefficient d'absorption.

E : est l'énergie du photon et est égale à $h\nu$

E_u : est l'énergie d'Urbach.

Partie C : Caractérisation électrique

II.3.5. Mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes

Pour connaître directement la résistance de surface R_s , nous avons utilisé un dispositif à quatre points (figure II.20). La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés (figure II.21). Une source fournit un courant I parcourant l'extérieur des bornes. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme dans une mesure de résistance classique, élimine le besoin de résistance de pointe et ne mesure que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance « a » entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince « d », les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de conduction est considéré :

$$U/I = K\rho/d \quad (\text{II.7})$$

ρ : la résistivité de la couche

d : l'épaisseur.

Le rapport caractérisant cette couche est représenté par R_s et Ω . Pour le facteur de préparation K , R est le rapport de la tension U au courant I . Compte tenu de la propagation cylindrique des lignes de champ dans le film, le coefficient K est $(\ln 2 / \pi)$.

De la relation (II.7), on a la formule (II.8) pour déduire la résistivité de la mesure en quatre points connaissant l'épaisseur d de la couche mince :

$$\rho = (\pi / \ln 2 \times U/I) d = R_s \times d \quad (\text{II.8})$$

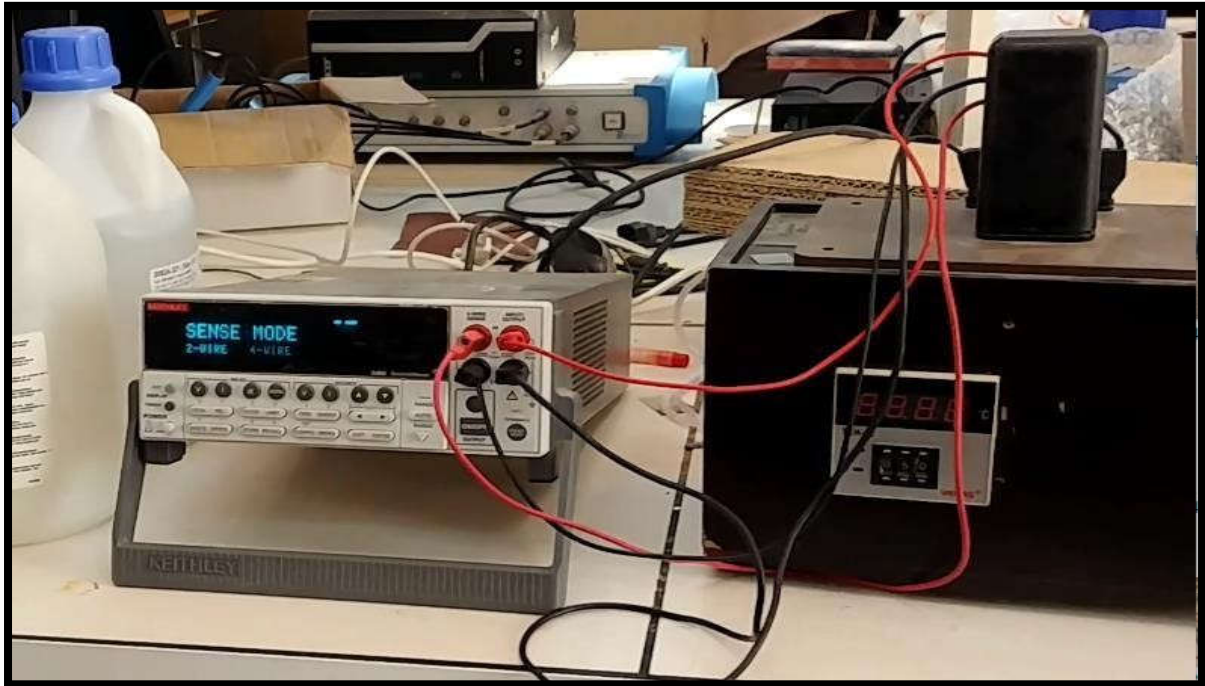


Figure II. 22 : Le montage expérimental de l'équipement utilisant la méthode des quatre sondes (Laboratoire, Université Echahid Hamma Lakhdar, ElOued).

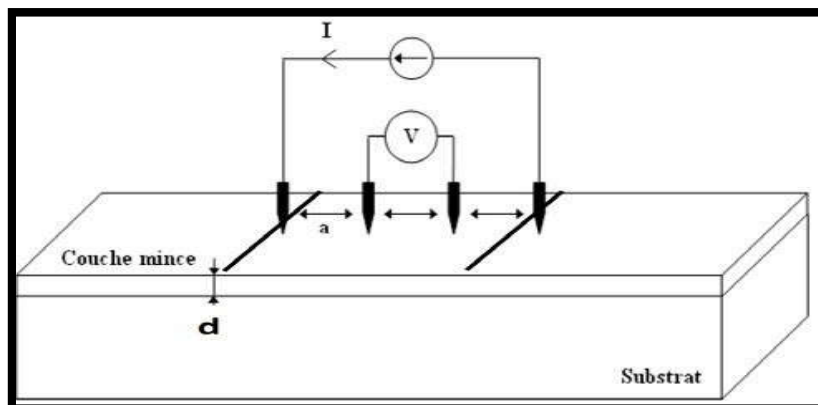


Figure II. 23 : Schéma d'un dispositif à quatre points [46].

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé le principe du dépôt par Spray solaire puis présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire, et décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO_2 .

Chapitre III:

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, des couches minces de SnO_2 ont été formées sur des substrats de verre chauffés avec des concentrations de Cu variées (0%, 1%, 3%, 5% et 7%) en utilisant le procédé de pyrolyse par pulvérisation. Les caractéristiques physiques des films minces de SnO_2 déposés ont été étudiées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (XRD), d'un spectrophotomètre UV-vis et d'une technique à quatre sondes.

Nous rappelons que les conditions de dépôts utilisés dans ce travail sont maintenant constantes pour tous les couches minces déposés (Distance Bec (atomiseur)-porte substrat = 05 cm, Temps de dépôt = 10 min, Molarité = 0.1 mol/litre le solvant de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le solvant (l'eau distillé et le méthanol). Température de substrat = 400 °C).

III.2. résultats et discussion

Les caractérisations structurales ont été réalisées par diffraction des rayons X (DRX) avec un diffractomètre X (BRUKER-AXS type D8) équipé d'une source de rayonnement CuK , avec une longueur d'onde de 1,540593, et une plage de balayage de 2θ de 20 à 80 °.

Un spectrophotomètre UV-visible a été utilisé pour tester la transmission optique des films minces déposés dans la plage de 200 à 1000 nm (SHUMATZU 1800).

Pour valider la conduction et son évolution avec la concentration du précurseur, l'effet Seebeck et une sonde à quatre points ont été utilisés sur des papiers de 2x1 cm pour tous les échantillons.

III.3. Caractérisation structurale

III.3.1. Spectres de diffraction des rayons X (DRX)

Les propriétés structurales de film a été obtenue par diffraction de rayons X. Comme nous l'avons signalé avant, l'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases présentes dans les couches minces synthétisées en l'état. Les spectres de diffraction des rayons X de cinq films de SnO_2 pur et de SnO_2 dopés Cuivre (1%, 3%, 5% et 7%) sont reportés dans la figure III.1

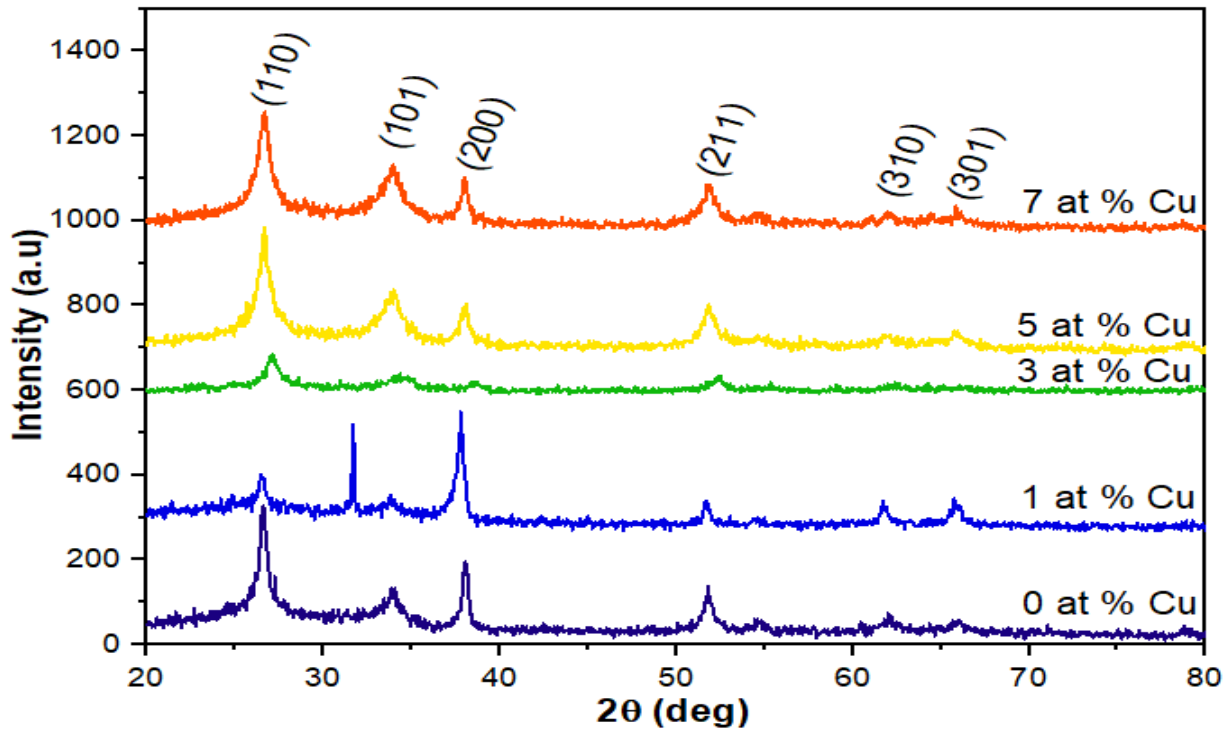


Figure III. 1 : Les spectres XRD des films minces de SnO₂ pur et dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).

D'après la figure III.1 on observe la présence de plusieurs pics dans les spectres de diffraction des rayons X pour les couches minces de SnO₂ pur et dopées Cu (1%, 3%, 5% et 7%), à $2\theta = 26.61^\circ$, 33.98° , 38.04° , 51.77° , 65.97° et $2\theta = 66.07^\circ$ correspondent respectivement aux plans (110), (101), (200), (211), (310), et (301).

Suivant les fichiers ASTM (JCPDS 78-1063), les couches élaborées sont polycristallines avec une structure cubique due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (110) situé autour de l'angle 26.61° pour tous les films déposés [65]. De plus, on constate aussi une augmentation dans l'intensité de l'orientation préférentielle (110) en fonction de dopage 5%Cu et 7%Cu. Le même résultat a été trouvé par Guernat et al. [66] en étudiant des films de SnO₂ dopés Fluor déposés par la technique spray pyrolyse. D'après Daranfed et al. [65], cette croissance dans l'intensité de l'orientation préférentielle (110) est interprétée par l'amélioration de la cristallinité des films élaborés.

• Taille des cristallites

L'équation suivante est utilisée pour calculer le paramètre de maillage a pour SnO₂ dans une structure cubique :

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 \quad (\text{III.1})$$

Où hkl sont les indices de Miller et d_{hkl} est l'espacement inter-réticulaire tel que déterminé par la loi de Bragg :

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

Où n est l'ordre de diffraction (premier ordre), λ est la longueur d'onde du rayonnement ($\lambda = 1,540593 \text{ \AA}$) pour le rayonnement CuK α , θ est l'angle de diffraction Bragg du pic en radians. En utilisant l'équation de Scherrer, la mesure du grain D des films a été déterminée pour le plan (110) :

$$D = 0,9/\beta \cos \theta_{hkl} \quad (\text{III.3})$$

Si β est la pleine largeur de l'angle de diffraction à mi-hauteur (FWHM), λ est la longueur d'onde des rayons X du rayonnement entrant ($1,540593 \text{ \AA}$).

La contrainte moyenne ε dans les couches minces de SnO₂ peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\varepsilon = (a - a_0) / a_0 \times 100 \% \quad (\text{III.4})$$

Où a et a_0 sont les paramètres de maillage des couches minces de SnO₂, le paramètre de maillage standard du matériau de cœur est ($a_0 = 4,1769 \text{ \AA}$) selon la carte standard (JCPDS, numéro 004-0835).

La densité de dislocations, définie comme le nombre de lignes de dislocations par unité de volume, a été déterminée à l'aide de la formule suivante :

$$\delta = 1/D^2 \quad (\text{III.5})$$

A l'aide de la formule de Scherrer les valeurs obtenues de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la taille de cristallite sont illustrées dans la figure suivante.

dopage Cu %	2 θ (deg)	Constantes de réseau ($\text{\AA}^\circ$)	β (deg) FWHM	D (nm)	Déformation du réseau (%)	$\delta \times 10^{15}$ (lignes/m ²)
0	26,617	2,279	0,038	32,4	0,477	0,953
1	26,538	2,384	0,063	18,8	0,812	2,829
3	27,115	1,841	0,103	16	0,937	3,906
5	26,730	2,150	0,040	32,4	0,477	0,953
7	26,826	2,057	0,080	16,9	0,902	3,501

Tableau III.3 : variation de la taille des cristallites densité de dislocation et la déformation du réseau du plan (110)des Films SnO₂ dopées Cuivre.

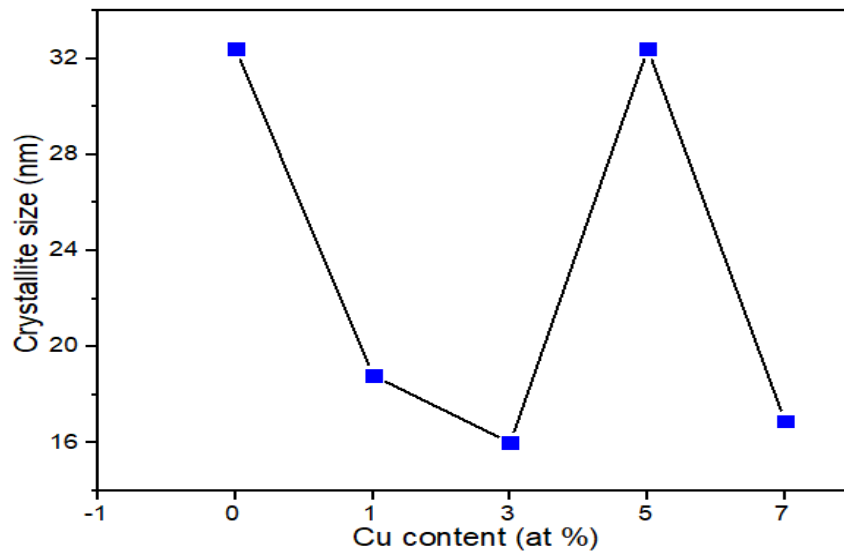


Figure.III.2 :La variation de la taille des cristallites du plan (110) dans les films minces de SnO₂ pur et dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).

D'après la figure III.2 on remarque que les valeurs de FWHM changent inversement avec la taille des cristallites. Comme on le voit, les variations de FWHM et la taille des cristallites sont très bien corrélées. Ce comportement est en accord avec ceux publiés par plusieurs auteurs [69][68][70]. De plus, on remarque aussi une diminution dans la valeur de la taille des cristallites entre de 33.45 nm et 15.90 nm avec le dopage entre de 0% jusqu'à 3% Cuivre, respectivement. D'après la littérature [71][72], cette variation similaire à déjà observé par d'autres chercheurs. Ce comportement est du probablement à l'augmentation des joint de grain. Selon Yue Guan et al. [71], ce phénomène indique que le dopage avait tendance à s'élargir légèrement le réseau du SnO₂. Autrement dit, dans la gamme de dopage de 5% Cu, on constate une augmentation de la taille des cristallites est du peut être à la déformation de rayons ioniques Cu⁺² qui provoque des déformations dans le réseau [73].

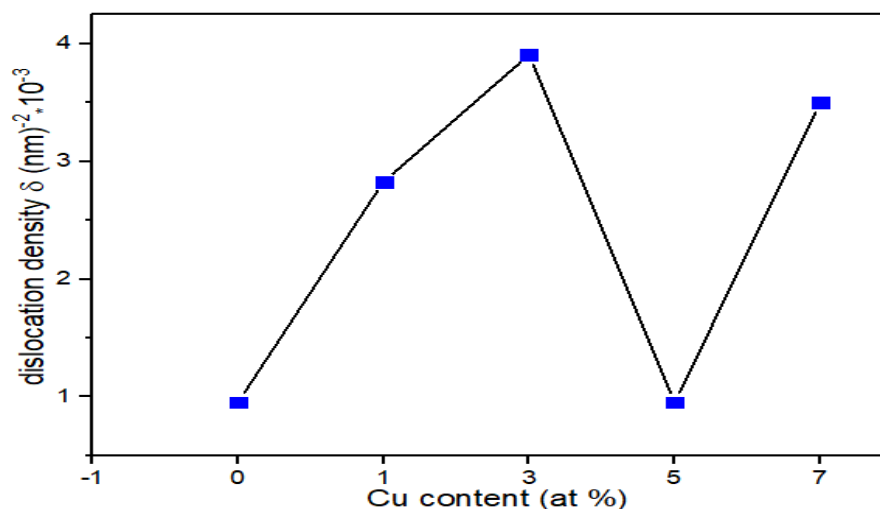


Figure.III.3 :La variation de la densité de dislocation du plan (110) dans les films minces de SnO₂ pur et dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).

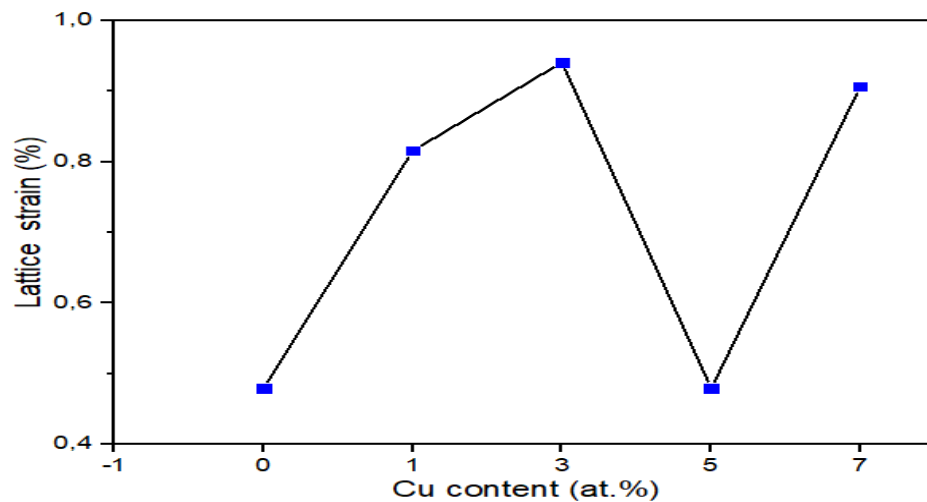


Figure.III.4 : La variation de la déformation du réseau du plan (110) dans les films minces de SnO₂ pur et dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).

III.4. Caractérisation optiques

Les caractérisations optiques sont basées sur des mesures qui ont été effectuées par la spectroscopie de transmission dans l'UV- visible.

La figure III.5 représente les courbes de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ non dopé et dopés Cu (1%, 3%, 5% et 7%) en fonction de la longueur d'onde (300 nm-900nm).

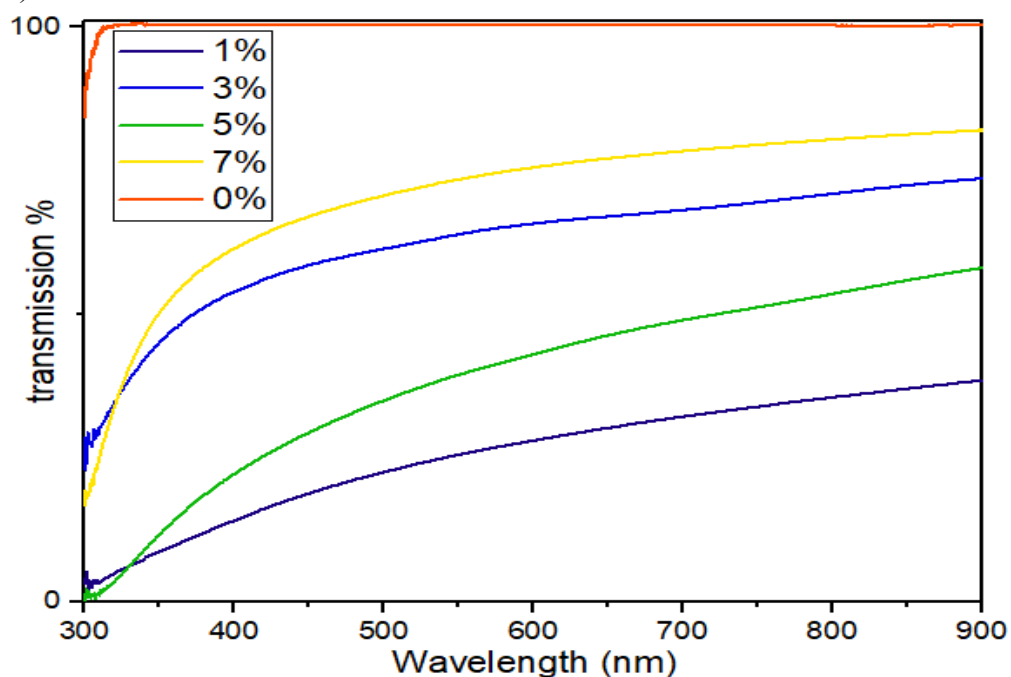


Figure.III.5 : La transmission optique de couches minces de SnO₂ pur et dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).

D'après la figure III.5 nous constatons une amélioration dans la transmission lors du dopage de SnO₂ et la valeur de la transmission moyenne autour de 62.16% (tableau III.2), d'une part. D'autre part, on observe aussi une augmentation dans la transmittance jusqu'à le film de SnO₂

dopé 3%Cu. Au-delà de cette valeur de dopage (3%Cu) on constate une faible décroissance dans les valeurs de la transmittance jusqu'à le film dopé 5%Cu. Les résultats trouvés sont en bon accord avec la littérature [74]. Selon les travaux de Dien et al. [75] la transmission des films diminue considérablement si l'épaisseur est élevée, la lumière est plutôt absorbée que transmise à cause de la taille des grains élevées. Pour cela, cette diminution de la transmittance est interprétée par l'augmentation de l'épaisseur de nos films.

a- Détermination d'énergie de Gap optique E_g

A partir d'un spectre de la transmission dans le domaine UV- visible, on peut déterminer le gap optique. Pour un gap direct tel que celui du SnO₂, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.6})$$

A : constant.

E (eV): gap optique.

h (eV): l'énergie d'un photon.

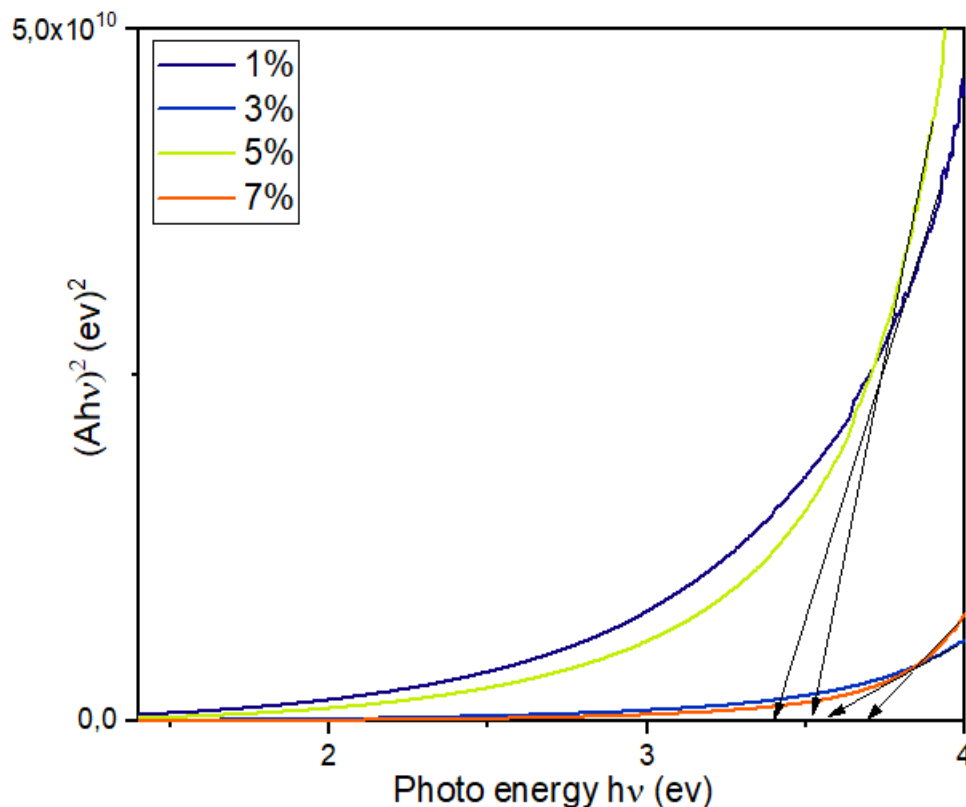


Figure.III.6 : La variation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour chaque épaisseur de film pour le calcul optique d'énergie. Pour couches minces de SnO₂ dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).

Le gap optique (E_g) des films SnO₂ non dopé et dopés Cu élaborés dans ce travail est compris dans la gamme entre 3.41 et 3.70 eV en fonction de différents pourcentages de Cuivre (tableau III.4).

Echantillon	Gap optique, (eV)
SnO ₂ pur	-----
SnO ₂ 1% Cu	3,41
SnO ₂ 3% Cu	3,57
SnO ₂ 5% Cu	3,51
SnO ₂ 7% Cu	3,70

Tableau III. 4 : Valeurs du gap optique des Films SnO₂ dopées Cuivre.

Sur la figure III.6, nous avons rapporté la variation du gap optique des films SnO₂ non dopé et dopés Cu pour différents pourcentages de dopage. D'après la figure précédente on remarque une croissance du gap optique jusqu'à 3% Cu. L'augmentation du gap optique dans l'intervalle 1% Cu - 3% Cu est essentiellement due à un élargissement provoqué dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage). Cette augmentation du gap avec le dopage probablement est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films SnO₂. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Burstein-Moss (BM) [76]. Donc on peut dire, que la présence de Cuivre avec petite valeur $\leq 3\%$ dans la couche jouant bien le rôle de dopant. Autrement dit, l'ajoute du Cuivre avec des faibles pourcentages dans la couche c.-à-d. dans la solution mère, les porteurs de charge introduits en plus dans les couches de SnO₂ remplissent les bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau. Pour des valeurs de pourcentages $\geq 3\%$, on constate diminution dans le gap optique. Le même comportement a été observé par les travaux de A. Tombak et al. [77], la décroissance du gap optique en fonction de %Cu est dû aux défauts (concentration en Cu) et la taille des cristallites. Donc les résultats trouvés sont en bon accord avec la variation obtenu par les résultats structuraux (figure III.1).

b- Energie d'Urbach (désordre)

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [76]:

$$\alpha(\lambda) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{III.7})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_u :

$$\ln \alpha(\lambda) = \ln \alpha_0 + (h\nu/E_u) \quad (\text{III.8})$$

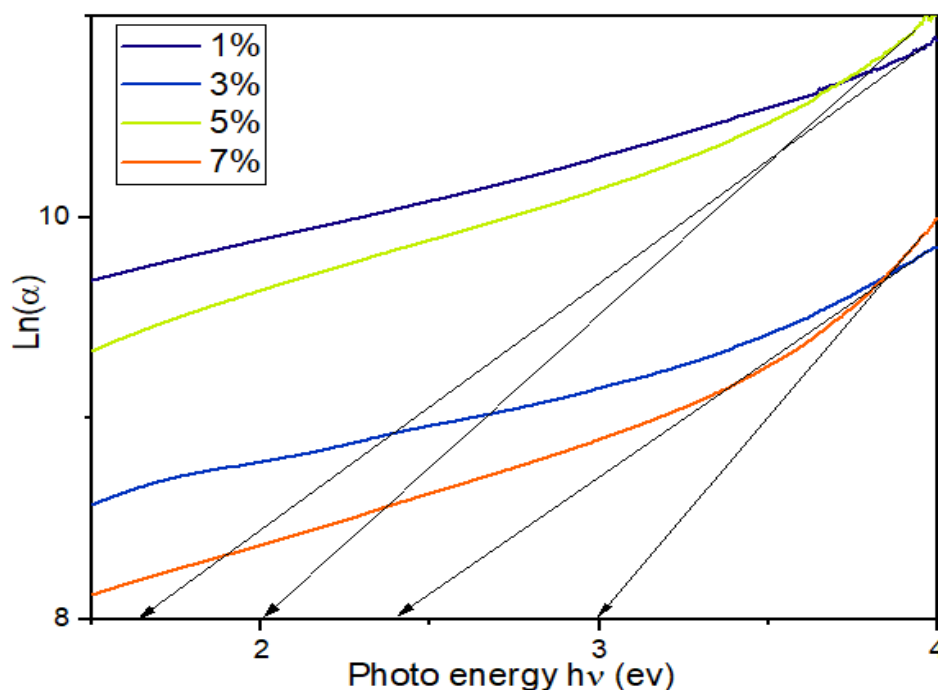


Figure.III.7 : La variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour l'énergie d'Urbach estimée pour les couches minces de SnO_2 dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).

Nous avons calculé la largeur de queue Eu dans les films dopés Cuivre (tableau III.5). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.7.

Echantillon	Gap optique, (eV)	Energie d'Urbach Eu (eV)
SnO_2 pur	-----	-----
SnO_2 1% Cu	3,41	0,609
SnO_2 3% Cu	3,57	0,415
SnO_2 5% Cu	3,51	0,500
SnO_2 7% Cu	3,70	0,333

Tableau III.5 : Valeurs d'énergie d'Urbach des Films SnO_2 dopées Cuivre.

D'après la figure III.8, on constate une décroissance du désordre apparaît avec l'introduction du dopant entre 1% Cu et 3% Cu dans le réseau du SnO_2 . Cette diminution est du probablement par la diminution de désordre structurales et que la stœchiométrie s'améliore [76]. Avec l'augmentation de dopage entre 3% jusqu'à 5% on observe une augmentation de l'énergie d'Urbach. Cette augmentation est fort possible causée par l'augmentation avec l'épaisseur (tableau III.1) du nombre d'atomes de l'étain ou de Cuivre on position interstitiel. Il faut rappeler qu'à forte vitesse de croissance les atomes n'ont pas suffisamment le temps de se réorganiser et

d'occuper des sites stables et favorables ce qui a pour conséquence l'apparition d'une large densité de défauts de structure caractérisée par un fort désordre dans le réseau du film. Par conséquent l'augmentation de l'épaisseur conduit à un film fortement désordonné.

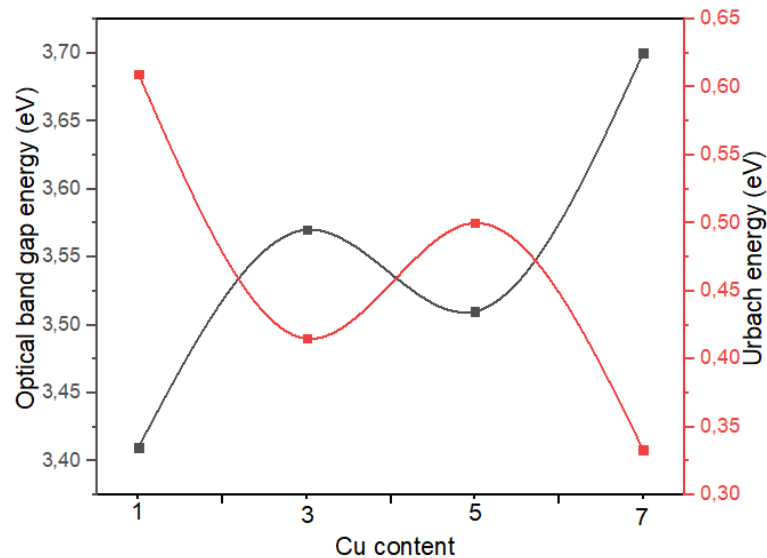


Figure.III.8 :La variation de la bande interdite optique E_g et de l'énergie d'Urbach E_u de couches minces de SnO₂ dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).

III.5. Caractérisation électriques

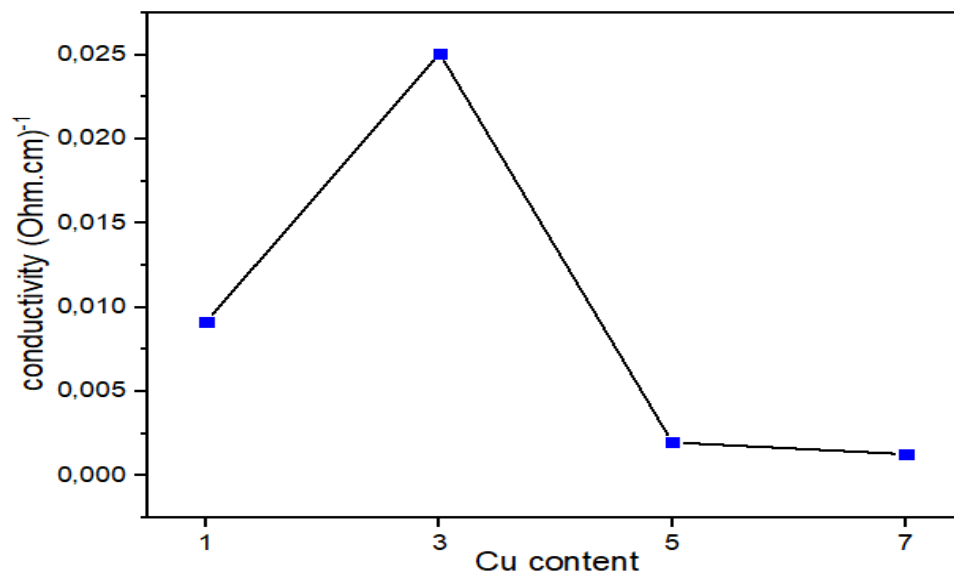


Figure.III.9 :La variation de la conductivité électrique des couches minces de SnO₂ dopés au Cu (1%, 3%, 5% et 7%).

La figure III.9, représente la variation de la conductivité des films de SnO_2 en fonction de différents taux de dopage en Cuivre. D'après la figure précédente, on remarque une diminution de la conductivité du film SnO_2 en fonction du pourcentage en Cuivre dopé entre 3% jusqu'à 7% (c'est-à-dire la conductivité pour la couche SnO_2 égal 0.025 diminue à $0.0017 (\Omega.\text{cm})^{-1}$). Ce comportement est dû à la modification de la structure interne des couches de SnO_2 par l'effet d'augmentation de pourcentage du dopant par la diminution de la taille de cristallite, qui provoque aussi l'augmentation de la diffusion des porteurs de charge par les joints des grains [78] [79].

D'après la figure III.9 on remarque aussi une augmentation de la conductivité électrique dans la gamme de taux de pourcentage entre 1% et 3%Cu, Cette augmentation de la résistance avec l'augmentation de la concentration du Cu peut être interprétée par la diminution du nombre des porteurs de charges (électrons) et augmentation de la mobilité de porteurs.

III.6. conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus lors des différentes caractérisations menées (DRX, UV-Visible et les quatre pointes) pour nos films élaborés à partir de SnO_2 pur et dopés en Cuivre (1%, 3%, 5% et 7%) par la technique Spray pyrolyse. Les résultats de la caractérisation obtenue de DRX montrent que les couches minces élaborées sont poly cristallines avec une structure cubique due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (110) situé autour de l'angle 26.61° . Un décalage de la position du pic (110) vers les angles plus faibles ou plus élevés du au dopage qui conduit à une déformation dans le réseau. L'analyse UV-Visible montre une valeur de la transmission moyenne acceptable autour de 71.27%. L'ajoute de Cuivre avec des valeurs $\leq 5\%$ augmente le gap optique, mais au-delà de cette valeur le gap optique est toujours inférieure au gap de SnO_2 pur. La conductivité électrique de nos films a été influée par le dopage en Cuivre avec une meilleure conductivité en 3%Cu.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail de mémoire de Master on s'est intéressé à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de semi-conducteur à base de l'Oxyde d'Etain (SnO_2) non dopé et déposés en Cuivre sur des substrats en verre ordinaire déposés par la technique spray pyrolyse. L'objectif de cette étude est l'étude de l'effet de taux de différents pourcentages de dopage en Cu sur les propriétés physiques qui en résultent : structurales, optique et électriques de nos films.

Nous avons commencé à apprendre la structure et les caractéristiques du soleil, puis l'énergie que nous pouvons en tirer. De plus, nous avons parlé du champ solaire en Algérie et de l'application de l'énergie solaire. Après cela, la description d'une coupelle de capteur solaire comme un four pour produire des couches minces.

Dans un second temps, nous avons présenté les différentes propriétés structurales, électroniques, électriques et optiques des couches minces de SnO_2 . De plus, nous avons parlé des méthodes de dépôt de couches minces, nous avons discuté du principe du dépôt solaire par spray pyrolyse.

Nous avons rappelé le principe du dépôt par Spray solaire puis présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire, et décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO_2 .

Nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus lors des différentes caractérisations menées (DRX, UV-Visible et les quatre pointes) pour nos films élaborés à partir de SnO_2 pur et dopés en Cuivre (1%, 3%, 5% et 7%) par la technique Spray pyrolyse. Les résultats de la caractérisation obtenue de DRX montrent que les couches minces élaborées sont poly cristallines avec une structure cubique due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (110) situé autour de l'angle 26.61° . Un décalage de la position du pic (110) vers les angles plus faibles ou plus élevés du au dopage qui conduit à une déformation dans le réseau. L'analyse UV-Visible montre une valeur de la transmission moyenne acceptable autour de 71.27%. L'ajoute de Cuivre avec des valeurs $\leq 5\%$ augmente le gap optique, mais au-delà de cette valeur le gap optique est toujours inférieure au gap de SnO_2 pur. La conductivité électrique de nos films a été influée par le dopage en Cuivre avec une meilleure conductivité en 3%Cu.

Après les résultats trouvés on peut conclure que les conditions optimales sont obtenues pour une meilleure transmittance et une conductivité élevée pour les films dopés avec 1% et 5%Cuivre, respectivement. Comme perspective, pour améliorer la conductivité des autres films dopés en Cu on propose un co-dopage Fluor et Cuivre ou augmenter le taux de dopage au-delà de 7%Cu et/ ou de déposer des films par d'autres méthodes d'élaboration, ou de changer certaines condition d'élaboration.

Références bibliographiques

- [1] Space, What Is Our Sun Made Of? Space.com: [//www.space.com/14745-sun-composition.html](http://www.space.com/14745-sun-composition.html), (2012, March1).
- [2] NASA, Sun Fact Sheet[Online]Available: <https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/sunfact.html>. (August 4,2015).
- [3] NASA Goddard Space Flight Center, The Sun [Online]. Available: <https://www.flickr.com/photos/gsfc/>, (July 30,2015).
- [4] Jump up to: 4.0 4.1 What You Need to Know About Energy, Our Energy Sources: The Sun [Online]. Available:<http://needtoknow.nas.edu/energy/energy-sources/the-sun/>, (31 juillet 2015).
- [5] ITACA,theSunasaSourceofEnergy[Online].Available:<http://www.itacanet.org/the-sun-as-a-source-of-energy/part-2-solar-energy-reaching-the-earths-surface/>, (August 4, 2015).
- [6] Vincent Roge, “Etude, fabrication et caractérisation de nanostructures catalytiques de type ZnO/SnO₂ intégrées à des membranes modelés pour la dépollution de l’eau ”, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2015.
- [7] A. Messai, Y. Benkedda, S. Bouaichaoui, and M. J. E. P. Benzerga, "Feasibility study of parabolic trough solar power plant under Algerian climate," vol. 42, pp. 73-82, 2013.
- [8] Hancock, N, Solar Water Distillation. Safe Drinking Water Foundation. <https://www.safewater.org/fact-sheets-1/2016/12/8/solar-water-distillation>. (22Février 2019).
- [9] Solar Drying. Solar Drying - an overview | ScienceDirect Topics. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/solar-drying>, Examens énergétiques renouvelables et durables, 2018.
- [10] What is solar cooking? One Earth Designs Inc. (n.d.). <http://www.oneearthdesigns.org/what-is-solar-cooking/>.
- [11] L. Tomasini, Les traitements de surface sous vide, (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril (2001).
- [12] C.V. Thompson, Secondary grain growth in thin films of semiconductors: theoretical aspects, J. Appl. Phys. Vol.58, 763, (1985).
- [13] O. Daranfad, Elaboration et caractérisation des couches minces de Zinc préparé par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, (2007).

- [14] H.J. Frost, C.V. Thompson, Computer simulation of micro structural evolution in thin films, J. Elec. Mater. Vol.17, 447, (1988).
- [15] C.V. Thompson, Grain growth in thin films, Mater. Sci. Vol.20 245-268, (1990).
- [16] S. Andrieu, "Introduction aux couches minces et réseau". Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides-Brasov, (2003).
- [17] Boudrifa Ouassila, "Mecanisme De Formation De Couches Minces De Fer- Nickel Obtenues Par Pvd", Thèse Magister, Université Ferhat Abbas–SETIF, 2010.
- [18] Salah Yahiaoui, "L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2014.
- [19] Noubel Guermat, Warda Daranf, Kamel Mirouh, Badreddine Bouchouachi, Abdelhalim Larbi, "Elaboration and characterization of SnO₂/Ni thin films grown by pyrolysis spray", La 5ème Conférence Internationale sur les Avancées en Génie Mécanique, 17 – 19 Décembre 2019, Istanbul – Turkey.
- [20] Haya Soumia, "Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO₂dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photo catalytiques ", Thèse de Doctorat, Université de Constantine1, 2018.
- [21] Adel Taabouche, "Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser ", Mémoire de Magister, Université de Constantine1, 2010.
- [22] Noubel Guermat, Warda Daranf and Kamel Mirouh, "Enhancement in the electrical and optical properties of sprayed ZnO films by simultaneous doping of Cobalt and Nickel", La 2ème Conférence Internationale Algéro-Allemande sur les Nouvelles Technologies et leurs applications, 21–23 Septembre 2019, Sétif – Algérie.
- [23] Chourouk Nassiri, "Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d'étain (SnO₂) dopé (Fer, Antimoine, Fluor) ", Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, 2017.
- [24] Ulrike Iuders, Techhour, "introduction aux couches minces ", chargé de recherche CNRS, laboratoire Crismat, UMR CNRS-Université Caen Normandie-Ensicaen, 2018.
- [25] Safa Besra et Soumia Afif, "Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse", Mémoire Master, Université d'Ouargla, 2017.
- [26] Nacer Boubrik, "Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction ", Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, (2013).

- [27] V. Neeranartvong, Etude d'un concentrateur solaire à simple réflexion. Thèse de Docteur, Ingénieur, Institut National Polytechnique, Toulouse, (1983).
- [28] B.Y.H.Liu and R.C. Jordan, The interrelationship and characteristic distribution of distribution of direct, diffuse and total solar radiation, Solar Energy, (1960).
- [29] K.Kamli, "Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain", Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, 2013.
- [30] Karima Madoui, " Étude des propriétés photo-physiques de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en présence d'un colorant et son application", Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2019.
- [31] H. Benzarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO , NiO), Thèse de Master, Université de Annaba (Algérie), (2008).
- [32] H.Nanto, T.Minami, S.Takata, Phys. Stat. Sol. A. 65, K 131, 1981.
- [33] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de Doctorat en science, Université Mohamed Khider– Biskra (Algérie), 2012.
- [34] K. Sakoda, Optical properties of photonic crystals. Springer Science & Business Media, 2004.
- [35] J. A. Rätty, K.-E. Peiponen, and T. Asakura, UV-visible reflection spectroscopy of liquids. Springer Science & Business Media, 2004.
- [36] S. Chelouche, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif (Algérie), 2012.
- [37] F. Bouabida, "Variation des propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO sous l'effet du temps de dépôts", Thèse de Master, Université Larbi Tebessi, Tebessa (Algérie), 2013.
- [38] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics. 80, 438-445, 2003.
- [39] G. Williams and G. S. V. Coles, "The Gas-Sensing Potential of Nanocrystalline Tin Dioxide Produced by a Laser Ablation Technique", MRS Bulletin, Vol. 24, No. 6, 25-29, (1999).
- [40] David C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, "Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy", Applied Physics Letter, Vol. 81, No. 10, 1830-1832, (2002).
- [41] A. M. Reddya, A. S. Reddyb and P. S. Reddya, "Annealing effect on the physical properties of dc reactive magnetron sputtered nickel oxide thin films", Physics Procedia, Vol. 49, 9-14, (2013).

- [42] P.J. Kelly and R.D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", *Vacuum*, Vol. 56, 159-172, (2000).
- [43] M. Leskelä, and M. Ritala, "Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures". *Thin Solid Films*, Vol. 409, No. 1, 138-146, (2002).
- [44] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin film deposition using spray pyrolysis", *Journal de l'électrocéramique*, Vol. 14, 103-111, (2005).
- [45] S. A. Mahmoud, S. Alshomer and M. A. Tarawnh, "Structural and optical dispersion characterization of sprayed Nickel Oxide thin films", *Journal de Physique moderne*, Vol. 2, 1178-1186, (2011).
- [46] R. C. Korošec and P. Bukovec, "Sol-Gel Prepared NiO thin films for electrochromic applications", *ActaChim. Slov*, Vol. 53, 136-147, (2006).
- [47] F. Y. Yang, Kai Liu, Kimin Hong, D. H. Reich, P. C. Searson and C. L. Chien" Large magnetoresistance of electrodeposited Single-Crystal Bismuth thin films", *Science*, Vol. 284, No. 5418, 1335-1337, (1999).
- [48] J. C. Osuwa and G. I. Onyejiuwa, "Structural and electrical properties of annealed Nickel Oxide (NiO) Thin Films prepared by chemical bath deposition", *Journal of Ovonic Research*, Vol. 9, No. 1, 9-15, (2013).
- [49] Y.Z. Liu, C.C. Wang and M. Chu, "Low threshold 1.3- μ m InGaAsP/InP lasers prepared by a single-step liquid-phase epitaxy", *Journal of Applied Physics*, Vol. 63, 2151-2151, (1988).
- [50] D. J. Estes and M. Mayer, "Electroformation of giant liposomes from spin-coated films of lipids", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 42, 115-123, (2005).
- [51] P. Baudry, A. C. M. Rodrigues, M. A. Aegerter and L. O. Bulhões, "Dip-coated TiO₂-CeO₂ films as transparent counter-electrode for transmissive electrochromic devices". *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 121, 319-322, (1990).
- [52] H. Amani Hamedani, "Investigation of deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis for fabrication of solid oxide fuel cell cathode," *Institut de technologie de la Géorgie*, 2008.
- [53] D. M. Mattox, "Physical vapor deposition (PVD) processes," *Metal Finishing*, vol. 100, pp. 394-408, 2002.
- [54] X.-T. Yan and Y. Xu, *Chemical vapour deposition: an integrated engineering design for advanced materials*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [55] H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications*. William Andrew, 1999.

- [56] J. Creighton and P. Ho, "Introduction to chemical vapor deposition (CVD)," Chemical vapor deposition, vol. 2, pp. 1-22, 2001.
- [57] A. Hunt, W. Carter, and J. Cochran Jr, "Combustion chemical vapor deposition: A novel thin-film deposition technique," Applied Physics Letters, vol. 63, no. 2, pp. 266-268, 1993.
- [58] Y. Xu and X.-T. Yan, "Introduction to chemical vapour deposition," Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials, pp. 1-28, 2010.
- [59] M. A. Mahadik, , Degradation of organic impurities in water using nanocrystalline ferric oxide semiconductor thin films, Thèse de doctorat, Université Shivaji, 2014.
- [60] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. DiBattista, and A. Vasiliev, "Peculiarities of SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application," Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 77, no. 1-2, pp. 244-252, 2001.
- [61] K. M. Jadhav, Structural electrical optical and magnetic properties of some ferrite thin film prepared by spray pyrolysis technique, Thèse de doctorat, Université Babasaheb Ambedkar Marathwada, 2017.
- [62] Y.Aoun, "Conception et développement d'un four solaire pour l'élaboration des oxydes métalliques – caractérisation des oxydes", Thèse de doctorat, Université Mohamed khider-Biskra, (2016).
- [63] S.Younes, S. Soufiane, K. Tarek "Exploitation et utilisation de l'énergie solaire pour la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de NiO pur et dopé Cobalt par spray pyrolyse "2020.
- [64] A. Le Bail et al., Powder diffraction: theory and practice. Royal society of chemistry, 2008.
- [65] Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, "Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis", IEEE Xplore Publication, ISBN: 978-1-7281-0112-5,(2019), pp. 01-04.
- [66] Noubel Guermat, Warda Daranféd, KamelMirouh, "Effect of Fluorine Doping onthe Properties of SnO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis for Optoelectronic Applications", 1ère Conférence Nationalesur la Transition Energétique en Algérie, 08 –09 Mars 2020, M'sila – Algérie.
- [67] Mehdi Khalfallah, Noubel Guermat, Warda Daranféd, Nadir BOUARISSA Hadi Bakhti, "Hydrophilic nickel doped porous SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis " Physica Scripta, Vol. 95, N° . 09, (2020), pp.095805.

- [68] W.X. Jin, S.Y. Ma, Z.Z. Tie, J.J. Wei, J. Luo, X.H. Jiang, T.T. Wang, W.Q. Li, L. Cheng, Y.Z. Mao, “One-step synthesis and highly gas-sensing properties of hierarchical Cu-doped SnO₂ nano flowers”, *Sensors and Actuators B* 213 (2015) 171–180.
- [69] R. Ariya Nachiar, S. Muthu kumaran, “Structural, photoluminescence and magnetic properties of Cu-doped SnO₂ nanoparticles co-doped with Co”, *Optics and Laser Technology* 112 (2019) 458–466.
- [70] N. Shanmugam, T. Sathya, G. Viruthagiri, C. Kalyana sundaram, R. Gobi, S. Ragupathy, “Photocatalytic degradation of brilliant green using undoped and Zn doped SnO₂ nanoparticles under sunlight irradiation”, *Applied Surface Science* 360 (2016) 283–290.
- [71] Yue Guan, Dawei Wang, Xin Zhou, Peng Sun, Haiyu Wang, Jian Ma, Geyu Lu, “Hydrothermal preparation and gas sensing properties of Zn-doped SnO₂ hierarchical architectures”, *Sensors and Actuators B* 191 (2014) 45–52.
- [72] Wissem Ben Soltan, Salah Ammar, Celine Olivier, Thierry Toupance, “Influence of zinc doping on the photocatalytic activity of nano crystalline SnO₂ particles synthesized by the polyol method for enhanced degradation of organic dyes”, *Journal of Alloys and Compounds* 729 (2017) 638–647.
- [73] B. Babu, A.N. Kadam, R.V.S.S.N. Ravikumar, Chan Byon, “Enhanced visible light photocatalytic activity of Cu-doped SnO₂ quantum dots by solution combustion synthesis”, *Journal of Alloys and Compounds* 703 (2017) 330–336.
- [74] Timonah N. Soitah, Chunhui Yang, Liang Sun, Structural, optical and electrical properties of Fe-doped SnO₂ fabricated by sol–gel dip coating technique, *Materials*
- [75] J. Dien, J.M. Laurent et A. Smith, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, pp. 787–789, 1990.
- [76] W. Daranfed, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi and M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 11, N°. 06, pp. 6001-1 – 6001-5, 2019.
- [77] A. Tombak, Y.S. Ocak, F. Bayansal, “Cu/SnO₂ gas sensor fabricated by ultrasonic spray pyrolysis for effective detection of carbon monoxide”, *Sciences appliquées des surfaces* 493 (2019) 1075–1082.
- [78] Allag Abdelkrim, Saad Rahmane, Ouahab Abdelouahab, Attouche Hafida and Kouidri Nabila, “Optoelectronic properties of SnO₂ thin films sprayed at different deposition times”, *Chin. Phys. B*, Vol. 25, pp. 01-07, 2016.

- [79] Zakaria Dou, Oussama Debbab, Sad Bousbia Laiche, “The effect of temperature on the properties of NiO thin layers produced by solar pyrolysis spray”, Memoire de Master, Université Hmma Lakhder El Oued, 2021.
- [80] Zerouti Kenza, Ziane Zineb, “Étude les propriétés des couches minces de SnO₂ dopées Cuivre déposées par spray pyrolyse”, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf M’sila, 2020.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'utiliser l'énergie solaire pour produire des couches minces de SnO_2 par la technique Spray pyrolyse, et d'étudier ensuite l'effet du dopage en Cu sur les propriétés (structurelles, optiques et électriques), où $\text{SnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été utilisé, et de fines tranches ont été déposées sur des substrats de verre à concentration variée du Cu (0%, 1%, 3%, 5% et 7%). Cette étude a été élaborée pour examiner les propriétés des films minces en utilisant la technique de diffraction des rayons X (propriétés structurelles) et la spectroscopie des rayons. Ultraviolet et visible (propriétés optiques), ainsi que la méthode des quatre pointes (propriétés électriques). L'analyse aux rayons X a montré que nos échantillons cristallisent selon une structure cubique, les cristaux en lamelles adoptent une direction privilégiée selon la direction (1 1 0), où la dimension des grains atteint un maximum (33.4 nm) à 5% de Cu dopant avec une diminution de l'épaisseur de la tranche. Alors que l'analyse UV-visible a montré que la transmittance de la tranche avait augmenté à 5% de Cu. Le calcul a généralement montré que l'énergie URBACH est inversement proportionnelle au gap optique (E_g) de couches élaborées. L'analyse par la méthode des quatre pointes a montré que la conductivité électrique (σ) atteint un maximum (0,025 ohm 1-cm^{-1}) lors de la pulvérisation de film à une concentration de 3% en Cu.

Les résultats obtenus montrées aussi que le dopage de SnO_2 en cuivre améliore ces caractéristiques optiques et électriques au bon sens d'une amélioration structurelle.

Mots clés : l'énergie solaire – oxyde d'étain- Spray pyrolyse - couches minces – dopage en Cu - four solaire- diffraction des rayons X - UV visible - gap optique (E_g) - Méthode des quatre pointes - conductivité électrique.

Abstract

The objective of this work is to use solar energy to produce thin layers of SnO_2 by the Spray pyrolysis technique and then to study the effect of Cu doping on the properties (structural, optical, and electrical), where $\text{SnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was used, and thin slices were deposited on glass substrates with various Cu concentrations (0%, 1%, 3%, 5%, and 7%). This study was developed to examine the properties of thin films using the technique of X-ray diffraction (structural properties) and ray spectroscopy. Ultraviolet and visible (optical properties), as well as the four-point method (electrical properties). X-ray analysis showed that our samples crystallize according to a cubic structure, and the crystals in lamella adopt a privileged direction according to the direction (1 1 0), where the size of the grains reaches a maximum (33.4 nm) at 5% of Cu

dopant with a decrease in slice thickness. At the same time, UV-visible analysis showed the transmittance increased at 5% Cu. The calculation has generally shown that the URBACH energy is inversely proportional to the optical gap (E_g) of elaborated layers. Analysis by the four-point method showed that the electrical conductivity (σ) reaches a maximum (0.025 ohms 1-cm^{-1}) when the sputtering film is at a concentration of 3% Cu.

The results obtained also show that the doping of SnO_2 in copper improves these optical and electrical characteristics in the good sense of structural improvement.

Key words:

solar energy - tin oxide - spray pyrolysis - thin layers - Cu doping - solar oven - X-ray diffraction - visible UV - optical gap (E_g) - four-point method - electrical conductivity

ملخص

الهدف من هذا العمل هو استخدام الطاقة الشمسية لإنتاج طبقات رقيقة من SnO_2 بتقنية الانحلال الحراري بالررش، ومن ثم دراسة تأثير منشطات النحاس على الخواص (التركيبية والبصرية والكهربائية) حيث تم استخدام $\text{SnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ على الرقيقة. وتزويدها بتركيزات مختلفة من النحاس (0%، 1%، 3%، 5%، 7%). تم تطوير هذه الدراسة لفحص خصائص الأغشية الرقيقة باستخدام تقني حيود الأشعة السينية (الخصائص التركيبية) والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (الخصائص البصرية)، وكذلك طريقة النقاط الأربع (الخواص الكهربائية). أظهر تحليل الأشعة السينية أن عيناتنا تتبلور وفقاً لهيكل مكعب، تتبنى البلورات الموجودة في الصفائح اتجاهًا مميزًا وفقاً للاتجاه (110)، حيث يصل حجم الحبيبات إلى حد أقصى (33.4 نانومتر) عند 5% من تشو بالنحاس مع انخفاض في سمك الشريحة. بينما أظهر التحليل المرئي للأشعة فوق البنفسجية أن نفاذية الرقاقة زادت بنسبة 5% نحاس. أظهر الحساب عموماً أن طاقة EU تتناسب عكساً مع الفجوة الضوئية E_g . أظهر التحليل بطريقة النقاط الأربع أن الموصلية الكهربائية (σ) تصل إلى حد أقصى (0.025 أوم 1-سم^{-1}) عند رش الغشاء بتركيز 3% نحاس.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أيضاً أن إضافة النحاس إلى أكسيد القصدير يحسن هذه الخصائص البصرية والكهربائية له.

الكلمات المفتاحية:

الطاقة الشمسية – أكسيد القصدير – الانحلال الحراري بالررش – الطبقات الرقيقة – منشطات النحاس – الفرن الشمسي – حيود الأشعة السينية – الأشعة فوق البنفسجية المرئية – الفجوة الضوئية (E_g) – طريقة النقاط الأربع – التوصيل الكهربائي.