



République Algérienne Démocratique et Populaire

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

**Université ECHAHID HAMMA LAKHDAR d'El-
Oued**



FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie mécanique

Spécialité : Énergies renouvelables

Mémoire

**Exploitation et utilisation de l'énergie solaire pour
préparer des couches minces d'oxyde de nickel dopé
avec l'aluminium par spray pyrolyse**

Présenté par :

RAHAL Abdallah

CHAIA Hacem

BENTERKI Abdelhamid

Devant le jury :

Président

Dr. LAOUINI Abdeldjalil

M.C.A Université. El-oued

Promoteur

Dr. AOUN Yacine

M.C.A Université. El-oued

Examineur

Dr. MAGDOUD Sofiane

M.C.A Université. El-oued

2019 – 2020

Remerciements

Nous remercions tout d'abord Allah le Tout-Puissant de nous avoir donné la volonté et la patience de mener à bien ce modeste travail.

Nous remercions de tout cœur notre encadreur Dr. Yacine AOUN pour son soutien, son orientation et ses conseils qui nous ont été très précieux.

Nous remercions aussi les membres de jury pour toutes les orientations et les remarques.

Nous ne pouvons pas oublier de remercier également tout le personnel des facultés de technologie et des sciences exactes de l'Université ECHAHID HAMMA LAKHDAR d'El-Oued.

Nous remercions aussi tous les professeurs du département de génie mécanique qui ont contribué à notre formation chacun son nom et son poste.

Enfin, tous nos remerciements vont à nos familles et amis de l'Université qui étaient si nombreux à nous aider et à nous encourager.

Dédicace

Ce travail modeste est dédié :

A nos parents :

Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils
ont pu créer le climat affectueux et

Propice à la poursuite de nos études.

Aucune dédicace ne pourrait exprimer nos respects, nos considérations et
nos profonds sentiments envers eux.

Nous prions le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils
seront toujours fiers de nous.

A nos frères.

A tous nos professeurs :

Leur générosité et leur soutien m'oblige de leurs témoigner nos
profonds respects et nos loyale considération.

A tous nos amis et nos collègues

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet
soit possible, nous vous
Disons merci.

TABLE DES MATIERES

Table des matières

Remerciements.....	
Dédicace.....	
Nomenclature	
Introduction générale.....	

Chapitre I : Généralités sur l'énergie solaire

1-Introduction	5
2-Le soleil	5
3-Rayonnement solaire.....	6
3-1-Rayonnement direct	6
3-2-Rayonnement diffus.....	6
3-3-Rayonnement global	6
4-Gisement solaire en Algérie	7
5-L'énergie solaire	8
5-1 Le solaire photovoltaïque	8
5-2- Le solaire passif	9
5-3-Le solaire actif.....	10
5-3-1Le solaire actif à basse température	10
A- Le séchage solaire	10
B- Les chauffe-eau solaire.....	10
C- Distillation solaire.....	11
5-3-2-Le solaire actif a haute température.....	11
A- Les capteurs cylindro -paraboliques.....	11
B- Les centrales à tour	12
C- Les systèmes à miroirs de Fresnel	13
D- Les systèmes à réflecteur parabolique.....	13
D 1- Les utilisations réflectrices paraboliques	14
a) La production de l'électricité	14
b) la production de l'eau distille.....	14
c) la production de l'eau chaude.....	15
d) le séchage	15
e) le four solaire.....	15

Table des matières

6-Conclusion	16
Chapitre II: Couches minces NIO et techniques de dépôt	
1-Introduction	18
2-Couches minces	18
3- Procédure de dépôt des couches minces	19
4- Méthode d'analyse d'une couche mince	19
5- Applications des couches minces.....	20
6- Propriétés générales de NiO	21
6-1- Propriétés cristallographiques et structurales	21
6-2-propriétés électronique	21
6-3-Propriétés électrique	21
6-4-Propriétés optique	22
6-5-Dopage NIO	23
6-5-1- Dopage de NiO avec l'aluminium (Al).....	23
6-5-2 Structure de l'aluminium	24
6-5-3- Les applications de l'aluminium	25
6-6- Méthodes générales de dépôt de couches minces.....	25
6-6-1-Dépôt en phase vapeur physique (PVD)	26
6-6-2- Dépôt en phase vapeur physique (CVD)	27
7- Méthode de Spray pyrolyse	28
7-1- Principe général du procédé spray	28
7-2-Mode de chauffage	29
7-2-1-Chauffage solaire	29
7-2-2-Le four parabolique	30
8- Conclusion.....	36
Chapitre III : Techniques d'élaboration et caractérisation de Couches minces	
1- Introduction	38
2- Techniques d'élaboration	38
2-1- Montage expérimental utilisé	38
2-2 Description des éléments du dispositif	39
2-3- Conditions expérimentales	40
2-4-Expérimentation.....	41
2-4-1- Choix du substrat de dépôt	41

Table des matières

2-4-2- Préparation des substrats	42
2-4-3-Propriétés générales de nitrate de nickel	43
2-4-4- Description de synthèse des dépôts	44
2-5-Les paramètres modulables.....	45
2-6-Problèmes rencontrés	46
3-Techniques de caractérisation des couches minces.....	46
3-1- Caractérisation Structurale : Diffraction de rayons X(DRX)	46
3-1-1Principe de l'analyse par DRX	46
3-1-2 Détermination des paramètres cristallins	48
3-1-3- Détermination de taille des cristallites	48
3-2 Caractérisation optique	49
3-2-1- Spectroscopie UV-visible	49
3-2-2- Mesure de l'épaisseur des couches minces	50
3-2-3- Détermination du gap optique	51
3-3- Caractérisation électrique	53
4-Conclusion.....	54

Chapitre IV : Résultats et discussion

1- Introduction	56
2- Résultats et discussion.....	56
2-1-Propriétés structurelles.....	56
2-2-Propriétés optiques.....	60
2-3-Propriétés électriques	63
3- Conclusions	64
Conclusion générale	67
ملخص	71
Résumé	72
Summary	73
Bibliographies	75

Liste des figures

FIGURE I-1 Les Composants Du Rayonnement Solaire	7
FIGURE I-2 Irradiation Globale Journalière Reçue Sur Plan Horizontal au Mois De Juillet.....	7
FIGURE I-3 Vue D'une Installation Photovoltaïque	9
FIGURE I-4-Installation De Capteurs Thermiques.....	10
FIGURE I-5 Capteur Cylindro Parabolique De La Centrale De Nevada solar One	12
FIGURE I-6 Schéma De Principe D'une Centrale A Tour [12]	12
FIGURE I-7 Schéma De Principe Des Miroirs De Fresnel [12]	13
FIGURE I-8 Schéma De Principe D'un Concentrateur Parabolique [12].....	14
FIG. 1-9 : Le Four Solaire Parabolique	15
FIGURE II.1 : Diagramme Des Etapes Du Procédé De Fabrication Des couches Minces [26].....	19
FIGURE II.2 : Applications Des Couches Minces Des Dépôts Sous Vide [28]	20
FIGURE II.3 : Structure CFC De L'aluminium	24
FIGURE II.4. La Forme D'un Cube De L'aluminium	24
FIGURE II.5. Domaine Des Applications De L'aluminium	25
FIGURE II.6 : Schéma Synoptique Des Différentes Techniques De Dépôts De couches Minces	26
FIGURE II.7 : Schéma De Principe De Dépôt En Phase Vapeur Chimique.....	28
FIGURE II.8 : Le Four Parabolique	31
FIGURE II.9 : Montage Complet Du Four Solaire	31
FIGURE II.10: Vue Générale Du Réflecteur	32
FIGURE II.11 Foyer De L'absorbeur (Récepteur).....	33
FIGURE II.12 : Photo Du Support Métallique.....	34
FIGURE II.13 : Photo Du Système De Poursuite Contenant Un Vérin (A) Et un Axe Rotatif (B).....	34
FIGURE II.14 : Vue Générale Du Four Utilisé.....	36
FIGURE III.1 : Dispositif De Déposition De Couches Minces Par La technique De Spray [56].....	39
FIGURE III.2 : Multimètre Digitale (AITAV - 4ME05781_1)	40
FIGURE III.3 : Position De La Sonde De Multimètre	41
FIGURE III.4 : Dénitrate De Nickel Hexa Hydraté.....	43
FIGURE III.5 : Nitrate D'aluminium	43
FIGURE III.6 : Schéma Simple Représente La Famille De Plans Cristallins en Condition De Bragg	47
FIGURE III.7 : Figure Montre Le Principe Général De La Diffraction Des rayons X.....	47
FIGURE III.8 : Illustration Montrant La Définition De B (La Largeur A Mi-hauteur De la raie De Diffraction De Rayons X).....	48
FIGURE III.9 : Représentation Schématique Du Spectrophotomètre UV-visible.....	50
FIGURE III.10 : Représentation Schématique Du Spectrophotomètre UV- visible [62]	50
FIGURE III.11 : Calcul De L'épaisseur A Partir De Spectre De La Transmittance (Couche Elaborée A 2.5 Min).	51
FIGURE III.12 : Détermination Du Gap D'énergie Pour Une Couche Mince De NIO.....	52
FIGURE III.13 : Exemple De La Détermination De L'énergie D'URBACH A Partir De La Variation De Ln A En Fonction De Hv Pour Une Couche mince De NIO	52
FIGURE III.14. : Montage Expérimental De La Technique Des Quatre Points utilisée	54

Liste des figures

FIGURE III.15. : Schéma D'un Dispositif Quatre Pointes	54
FIGURE IV.1: Diagrammes De Rayons X De NIO Dope avec AL. Films Minces préparés A 500 °C Avec Différents Pourcentages	57
FIGURE IV.2: Variations De La Taille Des Grains Et De La Bande Interdite (e_g) des couches minces de NIO en fonction du pourcentage de dopage avec al préparée à 500°C	60
FIGURE IV.3: Spectres De Transmission Des Couches Minces De NIO En fonction De Pourcentage De Dopage	61
FIGURE IV.4: Variation De $\ln A$ En Fonction De $h\nu$ Pour La Détermination De L'énergie De Queue D'URBACH Des Couches Minces De Nio Préparées A 500°C Pour Différents Pourcentages De Dopage	62
FIGURE IV.5 : Comparaison Entre Les Valeurs Des Gaps Optiques Et Celles D'énergie D'URBACH Des Couches Minces (NIO) En Fonction De Molarité De Solution	63
FIGURE IV.6: Variations De La Conductivité Et L'épaisseur (T) Des Couches Minces De Nio En Fonction Des Pourcentages De Dopage Préparée A 500°C	64

Liste des tableaux

TABLEAU I-1 Potentiel Solaire En Algérie	8
TABLEAU II.1 : Quelques Propriétés Electriques D'oxyde De Nickel [46, 47, 48,49]	22
TABLEAU II.2 : Résultats Expérimentaux Des Films NIO Dope Avec Al ELABORES Dans Conditions Différentes [51].....	22
TABLEAU II.3 : Caractéristiques Géométriques Du Récepteur	33
TABLEAU III.1: Quelques Propriétés Physiques Et Chimiques DE dénitrate De Nickel Hexa Hydrate	43
TABLEAU III.2 : Quelques Propriétés Physiques Et Chimiques De Nitrate d'Aluminium.....	44
TABLEAU III.3 : Fiche JCPDS N° 47-1049, DE NIO	47
TABLEAU IV.1: Valeurs D'angle De Bragg 2θ , L'espacement Inter- réticulaire d_{hkl} , constantes de réseau a , la largeur totale à mi- Hauteur B , La Taille Du Grain D , La Déformation Moyenne Et La Densité De Dislocation Déduites Du Pic (111 Et 200) Des Couches Minces Prépare A 500°C Avec Différentes Pourcentages De Dopage	59
TABLEAU IV.2: Valeurs D'épaisseur T , De Transmittance Moyenne, D'énergie De Bande Interdite Optique Et D'énergie D'URBACH Eu Des Couches Minces De NIO Préparées A 500 °C Avec Différents Pourcentages De Dopage	61

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les énergies renouvelables désignent un ensemble de moyens de produire de l'énergie à partir de sources ou de ressources théoriquement illimitées, disponibles sans limite de temps ou reconstituables plus rapidement qu'elles ne sont consommées. La ressource énergétique renouvelable la plus importante est l'énergie la plus produite dans toutes les directions par le soleil ou bien l'énergie solaire, qui est l'objet d'investissement dans plusieurs domaines.

La technologie de fabrication de couches minces a permis de trouver des applications dans un grand nombre de secteurs industriels, plus particulièrement dans le monde des composants électroniques, des capteurs, de l'optique ou de la protection de surface [3].

En électronique, des couches minces seront par exemple utilisées pour les interconnexions entre différents éléments éloignés d'une puce. En optique, des couches minces sont réalisées pour réaliser des films antireflets, pour des verres ou des pare-brises de voiture, voire pour réaliser des films réfléchissants. De même, des couches minces peuvent être trouvées afin de protéger les surfaces contre la corrosion et cela pour créer des surfaces anticorrosion ou des surfaces qui durciront les matériaux sur lesquels elles seront déposées.

Les méthodes de préparation des couches minces sont extrêmement nombreuses. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des films minces sous vide utilisent la technique du dépôt chimique en phase vapeur (CVD: Chemical Vapor Deposition) et du dépôt physique en phase vapeur (PVD: Physical Vapor Déposition) [1].

La méthode de pulvérisation par pyrolyse est basée sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement solubles dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude où a lieu une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface. L'avantage de cette technique est sa simplicité, [2]. Il ne nécessite pas de groupe de pompage comme presque toutes les méthodes de dépôt en couches minces. Nous revenons à cette méthode en détail dans notre projet.

Dans ce travail, nous avons utilisé un système de four solaire pour le développement des couches minces et le processus de pulvérisation.

Nous divisons notre travail comme suit :

Le premier chapitre on va définir quelque grandeur solaire et aussi on va aborder l'objet de gisement solaire en Algérie.

Introduction générale

Le deuxième chapitre nous présentons quelques propriétés générales de NiO (propriétés cristallographique, propriétés électroniques, propriétés électriques et propriétés optiques) et ses principales applications pratiques en couches minces ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées actuellement pour élaborer des dépôts

Dans le troisième chapitre, nous exposons les couches minces de l'oxyde de Nickel dopé avec l'aluminium en particulier (leurs propriétés cristallographiques, électriques et optiques) avec quelques applications, ainsi que la méthode d'élaboration aussi les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés et d'échauffement utilisées.

Le chapitre quatre rassemble les résultats de caractérisation que nous avons obtenus dans nos couches et les discussions sur les résultats obtenus au cours de cette étude.

CHAPITRE I GENERALITES SUR L'ENERGIE SOLAIRE

1-Introduction

Les énergies renouvelables désignent un ensemble de moyens de produire de l'énergie à partir de sources ou de ressources théoriquement illimitées, disponibles sans limite de temps ou reconstituables plus rapidement qu'elles ne sont consommées.

La ressource énergétique renouvelable la plus importante est l'énergie la plus produite dans toutes les directions par le soleil ou bien l'énergie solaire. Ce type d'énergie renouvelable est issu directement de la captation du rayonnement solaire. On va définir dans ce chapitre quelque grandeur solaire et aussi on va aborder l'objet de gisement solaire en Algérie. En utilisant le concentrateur solaire et leurs applications

2-Le soleil

Le Soleil est l'étoile la plus importante et la plus proche de la Terre, dont elle est distante d'environ 150 millions de kilomètres. Le Soleil est situé à 8,5 k parsecs du centre de la Voie lactée. Dans la classification des étoiles.

La masse du Soleil représente la majeure partie de la masse du système solaire. Elle est utilisée comme unité de masse pour les étoiles. L'énergie solaire, d'une importance capitale pour la Terre et notamment pour la vie, est produite par les réactions nucléaires qui se déroulent au cœur du Soleil. Agé d'environ 5 milliards d'années, le Soleil continuera à briller, avec une luminosité augmentant lentement, pendant une durée équivalente, avant d'évoluer en géante rouge et finalement de mourir.

Le soleil est une source d'énergie renouvelable qui émet des rayonnements électromagnétiques à un rythme relativement constant tout au long de l'année [1]. Le soleil émet de l'énergie à un taux équivalent à l'énergie provenant d'un four à une température d'environ

6.000 K.

Sa luminosité totale, c'est-à-dire la puissance qu'il émet sous forme de photons, est à peu près égale à 4×10^{26} w. Seule une partie est interceptée par la terre, elle est de l'ordre de $1,7 \times 10^{17}$ w. Elle nous parvient essentiellement sous forme d'ondes électromagnétiques ; 30 % de cette puissance est réfléchi vers l'espace, 47% est absorbée et 23% est utilisée comme source d'énergie pour le

cycle d'évaporation-précipitation de l'atmosphère [2,3].

3-Rayonnement solaire

Le rayonnement solaire désigne l'ensemble des ondes électromagnétiques émises par le Soleil. Il se compose donc d'ultraviolets, de la lumière visible, mais également d'ondes radio en plus de rayons cosmiques.

L'énergie reçue au niveau du sol est plus faible que 1354 w/m^2 (la constante solaire) car l'atmosphère absorbe une partie du rayonnement solaire (environ 15%) et la réémet dans toutes les directions sous forme de rayonnement diffus. L'atmosphère réfléchit une autre partie du rayonnement solaire vers l'espace (environ 6%). Le rayonnement global au niveau du sol se définit donc comme la somme du rayonnement direct et du rayonnement diffus figure I-1 L'énergie reçue par une surface dépend en outre de la saison, de la latitude, des conditions météorologiques, du relief, de la pollution, de l'orientation de la surface considérée, etc.

3-1 –Rayonnement direct

Le rayonnement direct est la lumière qui provient directement du soleil par ciel clair.

C'est un flux uniforme de rayons parallèles de photons qui n'ont pas interagi avec les constituants atmosphériques.

3-2- Rayonnement diffus

Le rayonnement diffus est le rayonnement qui est subi un simple changement de direction et émis indirectement par des obstacles (nuages, sol, bâtiments) et provient dans toutes les directions. La part du rayonnement diffus n'est pas négligeable et peut atteindre 50% du rayonnement global (selon la situation géographique du lieu).

3-3-Rayonnement global

Le rayonnement global est la somme des rayonnements diffus et direct.

Le rayonnement global sur la terre et sa part de rayonnement diffus varie au cours de l'année.

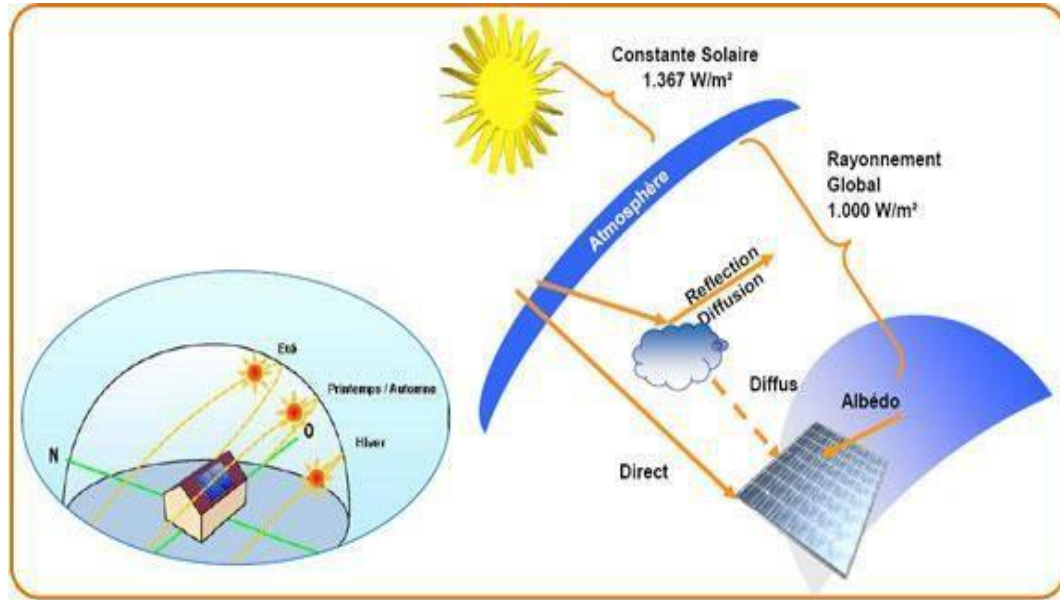


Figure I-1 Les composants du rayonnement solaire

4- Gisement solaire en Algérie

La connaissance de gisement solaire et le rayonnement reçue au sol est une tâche très importante pour la conception et le dimensionnement des systèmes solaires dans différents domaines tel que la production de l'électricité, chaleur...etc. En outre, les mesures du rayonnement solaire sont limitées à quelques zones seulement dans l'Algérie Figure I-2.

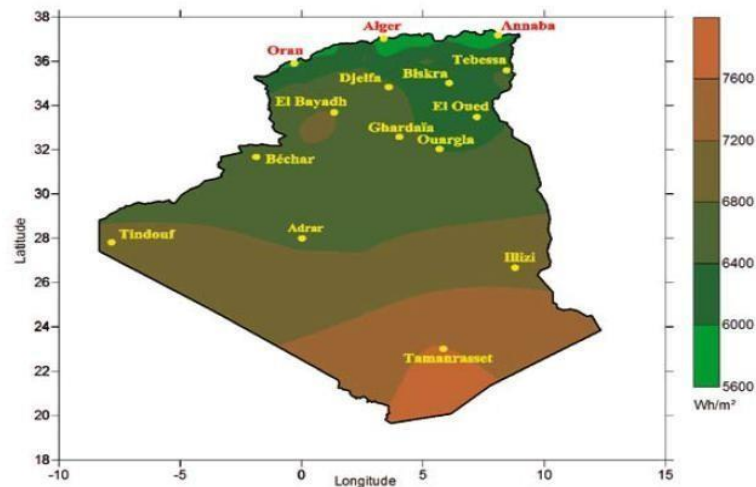


Figure I-2 Irradiation globale journalière reçue sur plan horizontal au mois de juillet [4].

Chapitre I Généralités Sur l'Energie Solaire

Le gisement solaire est un ensemble de données décrivant l'évolution du rayonnement solaire disponible au cours d'une période donnée. Il est utilisé pour simuler le fonctionnement d'un système énergétique solaire et faire un dimensionnement le plus exact possible compte tenu de la demande à satisfaire.

L'Agence spatiale allemande a conclu, que l'Algérie représente le potentiel solaire le plus important de tout le bassin méditerranéen. La puissance solaire maximale en tout point de notre pays est d'environ 1KW/m². L'énergie journalière maximale moyenne (ciel clair, mois de juillet) dépasse les 6KW/m² et l'énergie annuelle maximale est de l'ordre de 2500 KW/m²

L'ensoleillement reçu annuellement en Algérie par région climatique est donné dans le tableau I-1 : (Ministère de l'énergie et des Mines) :

Régions	Régions côtières	Hauts plateaux	Sahara
Superficie (%)	4	10	86
Durée moyenne d'ensoleillement (h/an)	2650	3000	3500
Energie moyenne reçue (kWh/m ² /an)	1700	1900	2650

Tableau I-1 Potentiel solaire en Algérie.

5- L'énergie solaire

L'énergie solaire est la fraction de l'énergie électromagnétique provenant du soleil et traversant l'atmosphère, qui absorbe une partie de l'énergie, et parvenant à la surface de la Terre. L'énergie solaire vient de la fusion nucléaire qui se produit au centre du Soleil. Elle se propage dans le système solaire et dans l'univers essentiellement sous la forme d'un rayonnement électromagnétique de photons et de rayonnement infrarouge.

L'exploitation de l'énergie solaire utilise l'interaction rayonnement matière, c'est-à-dire l'échauffement d'un corps noir au soleil. Aujourd'hui, nous captons l'énergie solaire pour chauffer les maisons et l'eau, et pour produire de l'électricité, et cela au moyen de trois différentes méthodes et technologies :

L'énergie photovoltaïque [5]. L'énergie solaire passive, L'énergie solaire active

5-1- Le solaire photovoltaïque

Le processus photovoltaïque ; Figure I-3, transforme l'énergie de

Chapitre I Généralités Sur l'Energie Solaire

rayonnement du soleil en courant électrique continu. Les systèmes photovoltaïques présentent certains problèmes :

- Les capteurs sont très chers et les rendements obtenus (de 6 à 14 % suivant les modèles dans les meilleures conditions possibles) sont faibles.
- Le prix du kilowattheure est environ 6 fois supérieur à ceux des centrales traditionnelles. La densité énergétique est très faible, ce qui nécessite la pose de grandes surfaces de panneaux solaires photovoltaïques [7].



Figure I-3 Vue d'une installation photovoltaïque [6].

(Photo du Centre de Développement des Energies Renouvelables – CDER, Bouzaréah).

5-2- Le solaire passif

L'énergie solaire passive est créée gratuitement par l'absorption des rayons du soleil à travers les fenêtres et les baies vitrées d'une maison. L'énergie est stockée dans les murs, le plafond et le plancher, puis diffusée en chaleur dans le logement. Figure I-4

Le bâtiment lui-même est au cœur du projet de création d'énergie solaire passive. Son orientation est spécialement étudiée pour recevoir le plus de rayonnement possible. Les matériaux utilisés sont conçus pour capter et emmagasiner l'énergie du soleil. La chaleur produite est alors diffusée de façon uniforme pour un confort optimal.



Figure I-4-installation de capteurs thermiques

5-3- Le solaire actif

L'énergie solaire active est créée à partir d'installations spécifiques qui récupèrent les rayons du soleil et les transforment en électricité et en chaleur. Par l'intermédiaire des capteurs solaires pour capter l'énergie du soleil et produire de l'électricité afin d'alimenter des pompes et des ventilateurs qui distribuent de l'eau et de l'air chaud, ou utilisent les capteurs plan vitrés ou non vitrés pour chauffer de l'eau ou le chauffage des locaux et la ventilation solaire qui utilisent aussi des capteurs vitrés ou un bardage perforé pour chauffer l'air [5].

5-3-1 Le solaire actif à basse température

Le solaire actif à basse température est aussi très important dans le domaine de l'énergie solaire et on trouve trois manières sont :

A- Le séchage solaire

Le séchage solaire est une technique de purification à pour but de débarrasser un mélange homogène ou hétérogène d'un constituant liquide. Le séchage consiste à apporter l'énergie nécessaire à la vaporisation de l'eau du produit.

B- Les chauffe-eau solaire

Le chauffe-eau solaire utilise la lumière du soleil pour chauffer de l'eau à usage sanitaire. Installé sur le toit d'une habitation, ses panneaux thermiques

captent le rayonnement solaire et s'en servent pour chauffer un fluide caloporteur contenu par le circuit chargé de la montée en température de l'eau contenue dans un réservoir.

C- Distillation solaire

La distillation solaire est une technique qui utilise le rayonnement solaire pour chauffer de l'eau saumâtre dans un bac couvert par une vitre inclinée [8]. L'eau salée dans le bac va se chauffer (d'autant plus vite que le bassin est noir) et avec l'augmentation de température une partie de l'eau s'évapore et la vapeur d'eau se liquéfie sur la surface intérieure de la vitre transparente.

5-3-2- Le solaire actif a haute température

Un capteur à concentration est un capteur solaire comportant un système optique (réflecteur, lentilles, ...) destiné à concentrer sur l'absorbeur le rayonnement reçu. Les technologies solaires à concentration permettent de transformer le rayonnement solaire en chaleur à un niveau de température situé entre 200 °C et 2000 °C, avec un rendement supérieur à 70 %. Cette chaleur primaire peut ensuite être utilisée dans des procédés industriels, par exemple sous forme de vapeur d'eau, ou pour effectuer des transformations

Ou des synthèses de matériaux, ou bien être convertie en vecteurs énergétiques comme l'électricité ou l'hydrogène [9]. Le temps de retour énergétique des installations solaires à concentration est que de 5 mois et leur durée de vie est estimée entre 25 et 30 ans [9].

A- Les capteurs cylindro-paraboliques

Ce système utilise une série de longs réflecteurs cylindriques en forme de parabole Figure I-5. La parabole concentre la lumière sur un tube récepteur situé le long de la ligne focale du

Réflecteur. Les températures du récepteur peuvent atteindre (400 °C) et peuvent produire de la vapeur afin de fournir de l'électricité [10].



Figure I-5 Capteur cylindroparabolique de la centrale de Nevada Solar One [11].

B- Les centrales à tour

Une centrale à tour Figure I-6, utilise un certain nombre de grands miroirs plats qui suivent le mouvement du soleil et qui concentrent la lumière sur un grand absorbeur situé au sommet d'une tour. Le système pompe un fluide, soit une huile synthétique à haute température ou du sel fondu, dans l'absorbeur où il est chauffé jusqu'à ($550\text{ }^{\circ}\text{C}$) et ensuite utilisé pour produire de l'électricité [10].

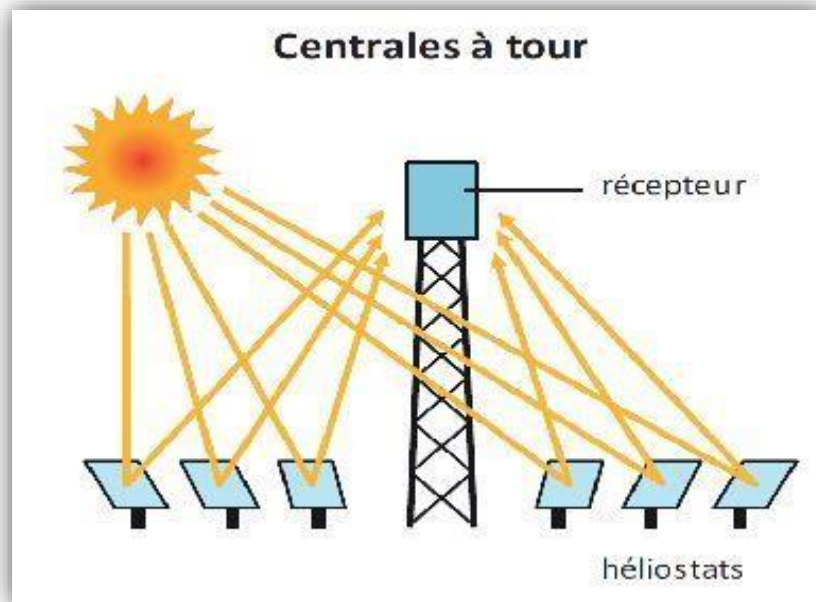


Figure I-6 Schéma de principe d'une centrale à tour [12]

C- Les systèmes à miroirs de Fresnel

La technique des miroirs de Fresnel Figure I-7, utilise un premier étage de réflecteur installé sur le sol, le rayonnement est réfléchi au foyer de la parabole approximée par le jeu de miroirs. Un deuxième étage de réflecteurs redirige le rayonnement vers le tube récepteur, ce second étage de réflecteurs joue aussi le rôle d'isolant pour le tube récepteur. Cette technologie pourrait mener à une réduction des coûts de production de 50 % par rapport à aux réflecteur traditionnels [12].

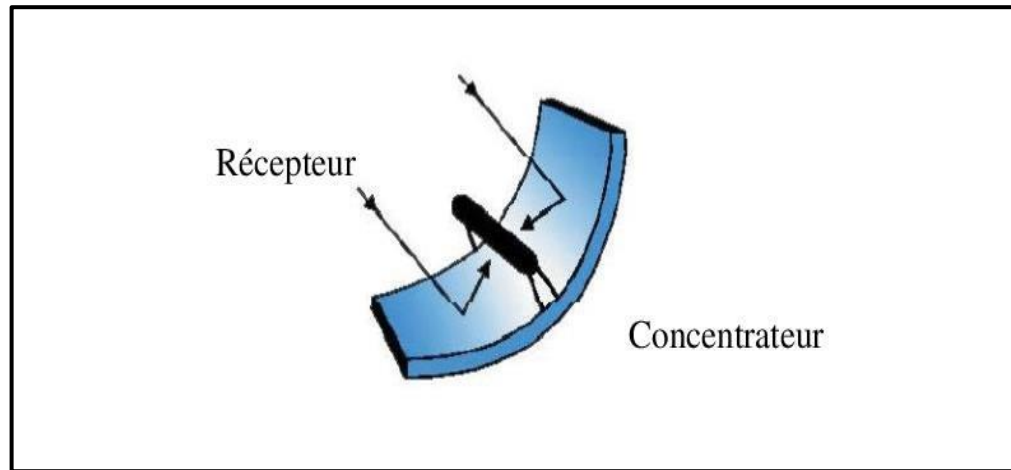


Figure I-7 Schéma de principe des miroirs de Fresnel [12].

D- Les systèmes à réflecteur parabolique

Ayant la même forme que les paraboles de réception satellite, les capteurs paraboliques fonctionnent d'une manière autonome. Il utilise des miroirs paraboliques pour concentrer le rayonnement solaire sur un récepteur situé au foyer du récepteur Figure I-8. Le récepteur contient un fluide qui, lorsque les rayons du soleil le frappent, atteint une température de 750 à 1000 °C. Ce fluide très chaud est ensuite utilisé pour produire de l'électricité dans un petit moteur fixé au récepteur [10]. Et on peut aussi l'utiliser pour la cuisson solaire.



Figure I-8 Schéma de principe d'un concentrateur parabolique [12].

On utilise le réflecteur parabolique pour l'élaboration des couches minces et pour plusieurs usages.

D 1- Les utilisations de réflectrices paraboliques

a) La production de l'électricité :

Ils s'orientent automatiquement et suivent le soleil sur deux axes afin de réfléchir et de concentrer les rayons du soleil vers un point de convergence appelé foyer. Ce foyer est le récepteur du système. Il s'agit le plus souvent d'une enceinte fermée contenant du gaz qui est monté en température sous l'effet de la concentration. Cela entraîne un moteur Stirling qui convertit l'énergie solaire thermique en énergie mécanique puis en électricité.

b) La production de l'eau distille

Le banc d'essai est composé d'un distillateur plan à effet de serre utilisant un absorbeur ondulé pour augmenter la surface d'absorption. Le distillateur est connecté à un système d'alimentation en eau salée et à un préchauffeur. Un réflecteur peut être monté sur le distillateur

c) La production de l'eau chaude

Dans les systèmes avec ballon indépendant, appelé cumulus (généralement de 75 à 300 litres), l'eau est chauffée progressivement puis stockée dans un réservoir calorifugé, ce qui provoque des pertes. L'alimentation peut être réglée pour chauffer l'eau dès que la température souhaitée baisse ou pour profiter des tarifs « heures creuses » de l'électricité.

d) Le séchage

Le séchoir solaire permet de déshydrater les aliments à l'aide d'un air séché et chauffé par le soleil. Il est généralement constitué d'un collecteur solaire et d'une chambre où les aliments sont disposés sur des grilles. Le rayonnement va chauffer et sécher l'air qui circule par le collecteur solaire, cet air va ensuite entrer dans la chambre et déshydrater les aliments.

e) Le four solaire

Une parabole réfléchissante concentre les rayons en un point Fig. 1-9. Sur ce point on pose la casserole noire qui convertit l'énergie lumineuse en énergie thermique, c'est-à-dire en chaleur. Le cuiseur parabole doit être régulièrement réorienté pour rester face au soleil. Le four solaire a aussi pour but d'utiliser la lumière afin d'élaborer des couches minces.



Fig. 1-9 : Le four solaire parabolique

6-Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu des généralités sur l'énergie solaire ainsi que les capteurs d'exploitation de celle-ci et leurs applications dans les différents domaines, l'une de ces applications étant les techniques de dépôt couches minces

CHAPITRE II : COUCHE MINCES NIO ET TECHNIQUES DE DEPOT

1-Introduction

Nous présentons dans ce chapitre quelques propriétés générales de NiO (propriétés cristallographique, propriétés électroniques, propriétés électriques et propriétés optiques) et ses principales applications pratiques en couches minces ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées actuellement pour élaborer des dépôts

2-Couches minces

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé « substrat » [14], où la distance entre les deux surfaces limites (épaisseur) est très réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " μm " [15]. Ceci est dû à une bi dimensionnalité qui entraîne une perturbation de la majorité des Propriétés physiques en général et notamment les phénomènes de transport. Il est assez évident que plus la couche sera plus fine l'effet de bi dimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement, au-delà d'un certain seuil, l'effet d'épaisseur devient non négligeable et le matériau retrouve ses propriétés du matériau massif [14,15].

On peut définir une couche mince d'un matériau qu'est un élément de ce matériau de telle sorte que son épaisseur est fortement réduite qui s'exprime en nanomètres. L'intérêt de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce (substrat) [17]. La faible distance entre les deux surfaces limites (quasi bi-dimensionnalité) donne une perturbation des propriétés physiques. Dans le cas de matériau à l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, alors que dans une couche mince ces ont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants [18].

Les couches minces d'un même matériau et de même épaisseur peuvent posséder des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe (verre,) ou un substrat monocristallin (silicium,) [16].

3-Procédure de dépôt des couches minces

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

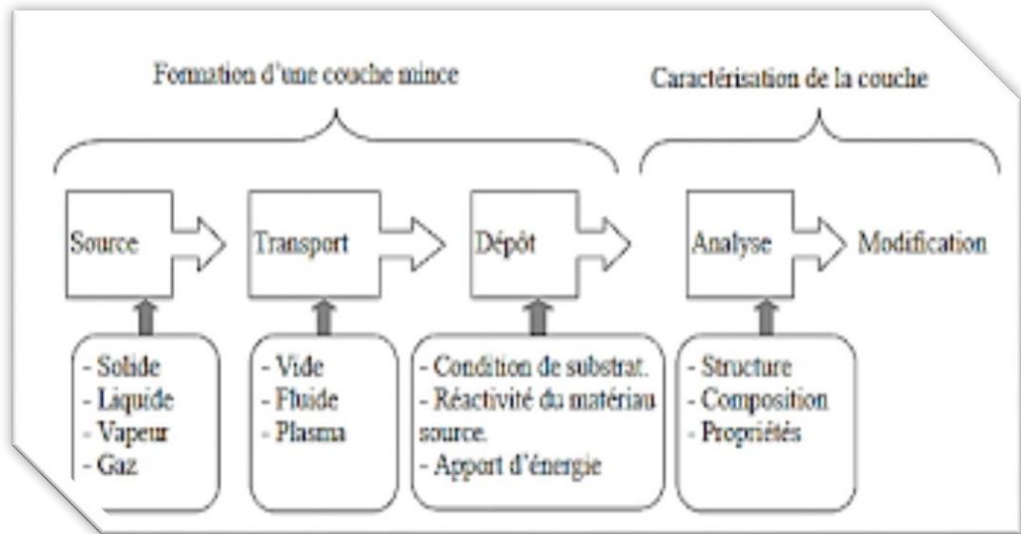


Figure II.1: Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [26]

4-Méthode d'analyse d'une couche mince

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

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

Par diffractométrie de rayons X :

Méthode dite de « réflectométrie », similaire aux interférences des ondes lumineuses ; on voit des oscillations du signal lorsque l'on déplace le détecteur ; méthode par incidence rasante : on fait balayer le détecteur autour d'un pic caractéristique du substrat (si celui-ci est cristallisé), pour une incidence des rayons X donnée ; on augmente l'incidence, et lorsque l'on voit apparaître le pic, la loi de Beer-Lambert permet d'estimer l'épaisseur de la couche ;

Chapitre II : Couche Minces Nio Et Techniques De Dépôt

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

5-Applications des couches minces

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

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



Figure II.2 : Applications des couches minces des dépôts sous vide

6-Propriétés générales de NiO

6-1- Propriétés cristallographiques et structurales

La structure cristallographique d'oxyde de nickel se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO})_2$ [42].

Ses paramètres cristallins sont de l'ordre de $a = 4,145 \text{ \AA}$ et $a = 4,141 \text{ \AA}$. Cette structure cubique est composée de deux sous réseaux similaires A et B de telle sorte que tout atome du sous réseau A n'a que des voisins appartenant au sous réseau B et inversement.

6-2 Propriétés électroniques

Les structures électroniques de l'oxygène et du nickel constituant le semi-conducteur NiO sont:

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

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

L'oxyde de nickel est parmi les métaux de transition. La propriété magnétique de ce composé est due à l'existence de la bande d. La bande d peut contenir une totale de 10 électrons et sa largeur est de l'ordre de 5 eV. Le niveau d'énergie de sous couche électronique 3d responsable du magnétisme était légèrement supérieur à celui de la sous couche de conduction 4s [43].

Les bandes d majoritaire et minoritaire se recouvrent à cause de la faiblesse de l'échange intra-atomique. De plus, la bande 2p de l'oxygène se mélange (superpose) avec le bas de la bande d majoritaire de sorte que la séparation entre les deux sous-bandes majoritaires disparaît. Cependant, le gap persiste entre les deux sous-bandes d minoritaires ($\approx 0,4 \text{ eV}$) et se révèle d'une importance essentielle pour expliquer le comportement Semi-conducteur de NiO [44].

6-3 Propriétés électriques

Chapitre II : Couche Minces Nio Et Techniques De Dépôt

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur de type p [42,46]. Des études ont montré que la conductivité varie entre $10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ à 500K et $10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ à 30K [45].

On présente sur le tableau suivant Tableau (II.1) des résultats expérimentaux concernant les propriétés électriques de NiO [42]. Le film de NiO sous sa forme stœchiométrique (NiO) est un isolant avec une très forte résistivité à la température ambiante.

Conductivité $\zeta (\Omega \text{ cm})^{-1}$	0.1-1[37] , ≤ 10 [48]
Mobilité $\mu (\text{cm}^2/\text{V.S})$	0.1-1 [49]
Densités électroniques N (cm^3)	1018 - 1019 [49]
Energie de bande interdite E_g (eV)	3.5 - 4 [47]
Constante diélectrique ϵ (F/m)	11.9 [47]

Tableau II.1 : Quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel [46, 47, 48,49]

6-4 Propriétés optiques

Comme nous avons dit précédemment l'oxyde de nickel est un matériau transparent dans le visible et dans le cas général ce composé possède un gap direct de 3,6 à 4 eV [50]. La transmittance est variée entre 40% - 80% et l'indice de réfraction est de l'ordre de 2.33 [45].

On donne sur le tableau II.2 des résultats du gap optique de NiO obtenus par des études expérimentales par la méthode spray à partir des conditions différentes (solution précurseur, molarité, température de substrat) [42].

Pourcentages de dopage (%) / M= 0.1 MOL	Ts (°C)	Solution	D (nm)
0 %,	Ts=350 °C	(NiCl ₂ .6H ₂ O)	28 [51]
0.5 %	Ts=350 °C	(NiCl ₂ .6H ₂ O)	33 [51]
1 %	Ts=350 °C	(NiCl ₂ .6H ₂ O)	27 [51]
1.5 %	Ts=350 °C	(NiCl ₂ .6H ₂ O)	21 [51]
2 %	Ts=350 °C	(NiCl ₂ .6H ₂ O)	20 [51]

Tableau II.2 : Résultats expérimentaux des films NiO dope avec AL élaborés dans conditions différentes [51].

6-5- Dopage de NiO :

6-5-1- Dopage de NiO avec l'aluminium (Al) :

L'essor extraordinaire qu'a pris l'industrie de l'aluminium au cours du XX^e siècle est lié à l'ensemble des caractéristiques positives de ce métal. Entre 1950 et 1970, la production en aluminium a beaucoup augmenté. Les nombreux attributs et qualités de l'aluminium expliquent sa popularité croissante ; en effet ce métal est malléable, de couleur argentée, notamment remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. Après le silicium, l'aluminium est le métal le plus abondant de la croûte terrestre.

Mais il n'existe pas à l'état natif On le trouve sous forme combinée dans différents minéraux et principalement dans la bauxite qui est une roche sédimentaire contenant plus de 50% d'oxyde d'aluminium ou alumine. (Al_2O_3) Mais il est également présent dans d'autres minéraux tels que la néphéline ou la leucite. La bauxite est facile à extraire, mais sa transformation en aluminium est complexe. La production de l'aluminium de première fusion comprend deux phases : la première consiste à extraire l'alumine de la bauxite par un procédé chimique. La seconde, à réduire l'alumine en aluminium par un procédé électrolytique.

La production d'aluminium de seconde fusion concerne le recyclage et la fin de vie de l'aluminium.

L'aluminium est un élément chimique, de symbole Al et de numéro atomique 13. C'est un métal pauvre, malléable, de couleur argent, qui est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de la croûte terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium. En solution, l'aluminium se trouve le plus généralement sous la forme d'ions Al^{+3} . Le NiO dopé Al appartient à une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs de type n (On appelle ces oxydes les oxydes transparents conducteurs TCO). *

L'aluminium et ses alliages " par M. Léon GUILLET directeur de L'Ecole Centrale, Membre de l'institut.

Corrosion de l'Aluminium" par Christian VARGEL, Ingénieur conseil en corrosion de l'aluminium

Chapitre II : Couche Minces Nio Et Techniques De Dépôt

6-5-2 Structure de l'aluminium

La structure de l'aluminium émane de celle du CFC, c'est-à-dire Cubique à Faces Centrées (compact) [55].

Le CFC correspond donc à la maille présentée en figure II.3 qui montre la structure en perspective :

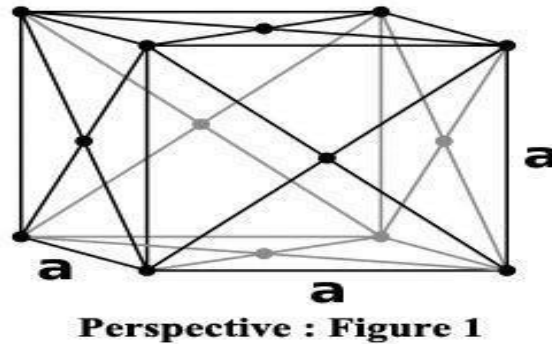


Figure II.3 : Structure CFC de l'aluminium

De plus, pour simplifier la schématisation, cette maille peut être réalisée en projection afin de faciliter la lecture, et donc se « dessine » sous la forme d'un cube, représenté en figure II.4

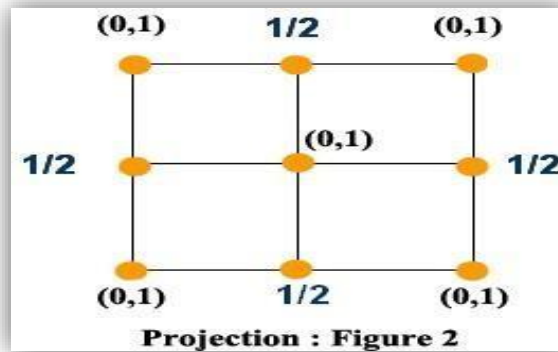


Figure II.4 .la forme d'un cube del'aluminium

Pour une structure de type cubique à faces centrées, les plans d'empilement sont de type ABC car le système cristallin est un cube posé sur un sommet.

On note « a » la valeur du côté du cube formé par chaque arête ($a = 400\text{pm}$),

Chapitre II : Couche Minces Nio Et Techniques De Dépôt

et « r » le rayon des particules considérées comme des sphères dures ($r = 140\text{pm}$). Ainsi pour une structure CFC.

L'aluminium a une électronégativité de 1.61 et ne possède pas d'électrons localisés, en effet les électrons sont libres de leurs mouvements. La mobilité de ces électrons est à l'origine des propriétés conductrices de ce matériau [55].

C'est pour cela que ce métal possède des liaisons (interaction stabilisante entre deux particules) fortes appelés « liaisons métalliques ». La particularité de cette liaison est qu'elle est l'interaction de groupe entre les cations et un nuage d'électron libre. Ainsi cette liaison est non dirigée (les électrons ne se déplacent pas suivant un axe).

6-5-3- Les applications de l'aluminium

L'aluminium est malléable et ductile ce qui permet un usinage facile. Avec un point de fusion bas - 660°C contre 1500°C pour le fer – il se prête facilement au moulage de petites pièces, de plus l'économie d'énergie faite lors de sa fabrication est considérable.

Depuis l'apparition de l'électrolyse en 1887 le coût de production de l'aluminium a chuté.

Les secteurs des transports, de la construction, de l'emballage et de la vie quotidienne constituent les marchés les plus importants pour les produits en aluminium Figure II.5. Les autres utilisations concernent les équipements électriques, la mécanique, la chimie et la pharmacie [55].

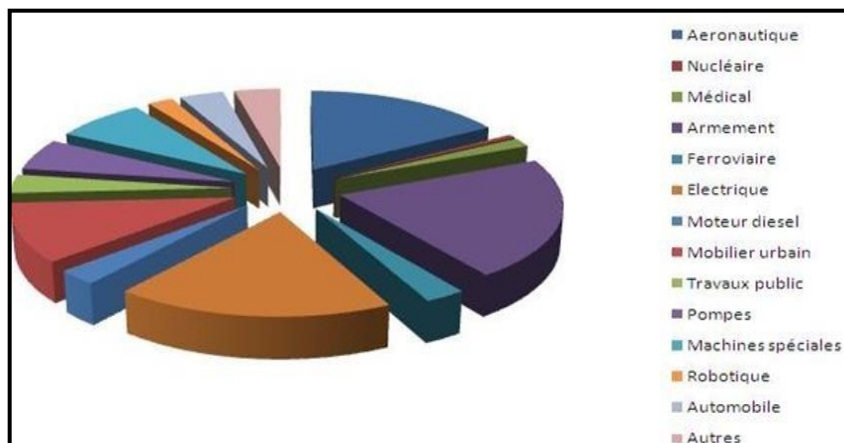


Figure II.5. Domaine des applications de l'aluminium

6-6- Méthodes générales de dépôt de couches minces

L'appellation couche mince est réservée à des films d'épaisseur micronique ou submicronique. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [27,29]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure (II.6).

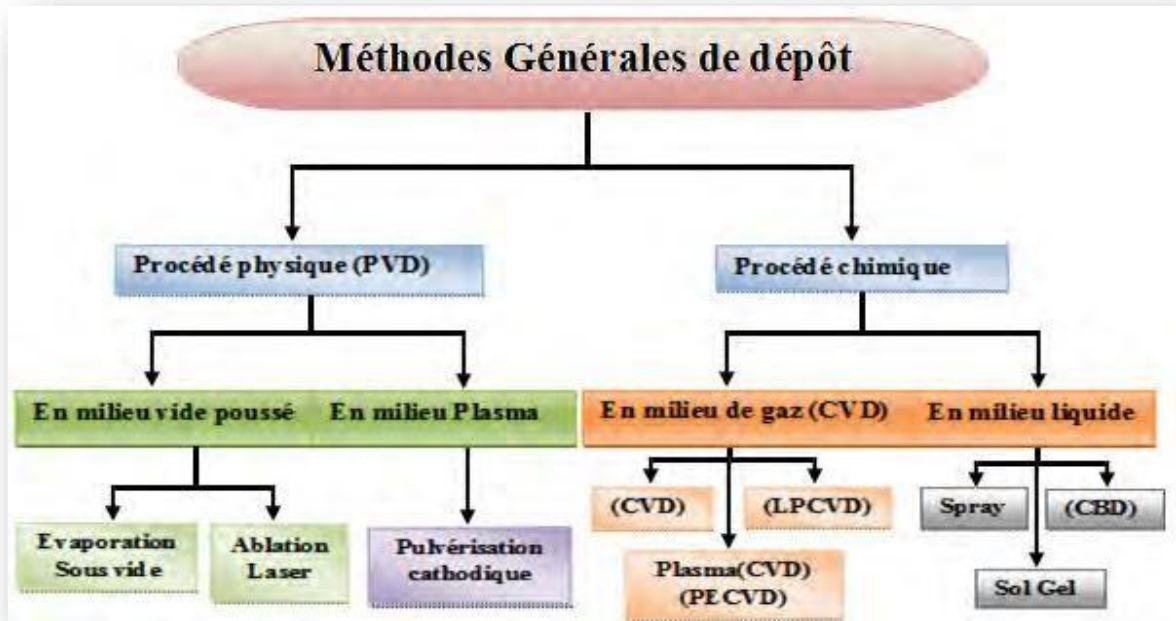


Figure II.6: Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts de couches minces

6-6-1 Dépôt en phase vapeur physique (PVD)

Généralement, on peut dire que les dépôts par méthodes physiques en phase vapeur (P.V.D : Physical Vapor Deposition) sont des dépôts élaborés généralement par l'évaporation thermique, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes.

On peut résumer les étapes principales concernant ces types de dépôts comme suit : la création des espèces (atomes, molécules,), ensuite l'étape de transport de ces espèces constituant la phase vapeur vers le substrat et finalement la condensation des espèces évaporés sur le substrat pour former le dépôt.

a- Les différentes méthodes physiques d'élaboration des couches minces

Les méthodes les plus connues et utilisables sont les suivantes :

- Pulvérisation cathodique
- L'évaporation sous vide
- Ablation laser
- Epitaxie par jets moléculaires (MBE : Moléculaire beam epitaxy).

6-6-2- Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)

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

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats [30].

Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé.

Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport. La réaction chimique est au centre de ces disciplines : elle détermine la nature, le type et les espèces présentes. Il existe deux types de réacteurs : le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression : à peu près 75 m torr, pour lesquels des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Low- Pressure Chemical Vapor Deposition). Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé ; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure (II.7), dans le cas de la paroi chaude [31].

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

600°C

$\text{WF}_{\text{gaz}} + 3\text{H}_2_{\text{gaz}} \rightarrow \text{W}_{\text{solide}} + 6\text{HF}_{\text{gaz}}$

Chapitre II : Couche Minces Nio Et Techniques De Dépôt

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

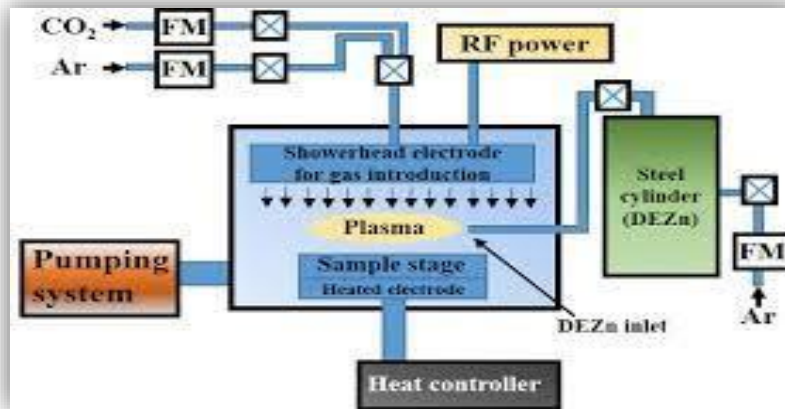


Figure II.7 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique.

a- Les différentes méthodes chimiques d'élaboration des couches minces

On peut citer les méthodes de dépositions suivantes :

Dépôt chimique en phase vapeur(CVD)

Dépôt chimique en solution:

Dépôt par voie électrolytique (Électrodéposition)

Procédé Sol-Gel

Méthode de Spray pyrolyse : cette technique a été utilisée pour préparer nos couches minces.

7-Méthode de Spray pyrolyse

7-1- Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [17]. L'expérience peut être réalisée à l'air [32], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 torrs [33].

a. Les solutions de départ (source):

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport

stœchiométrique prédéterminé.

Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [16].

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

Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents.

b. Génération de gouttelettes (transport):

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [16-17].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer tel que O₂ pour NIO.

c-Réaction chimique sur le substrat (dépôt):

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200- 600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [19].

7-2- Mode de chauffage

On se base uniquement dans cette partie sur le chauffage à l'aide d'un four solaire.

7-2-1-Chauffage solaire (four solaire)

Le four solaire est un système de chauffage ou de cuisson fondé sur la capture du rayonnement solaire émis par le soleil, leur transformation en chaleur et de l'utiliser pour le chauffage [35]. Il est à ce jour la solution la plus écologique.

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

7-2-2- Le four parabolique :

La géométrie parabolique de ce dispositif permet de concentrer l'ensemble des rayons lumineux qui tombe sur la surface de la parabole en un point où l'on place le plat de cuisson. La puissance de ce dispositif dépend bien sûr de la taille de la parabole Figure II.8, avec une parabole de 1.4 mètre de diamètre, on peut faire bouillir plusieurs litres d'eau en 30 minutes ; les plus grandes paraboles permettent d'atteindre des températures de l'ordre de 800 degrés (four solaire des Pyrénées Orientales). Il est plus dangereux à utiliser car on atteint des températures élevées. Des dispositifs dont le foyer se situe en dehors de la parabole sont dangereux car la puissance disponible à ce foyer atteint rapidement quelques centaines de watts : cela peut par exemple provoquer des graves lésions dans l'œil ou se trouve à l'origine d'un incendie.

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



Figure II.8 : Le four parabolique

Le four solaire est composé des éléments suivants (voir Figure II.9.)

- a. Réflecteur (miroir)
- b. Récepteur ;
- c. Support (console)
- d. Le système de poursuite ;

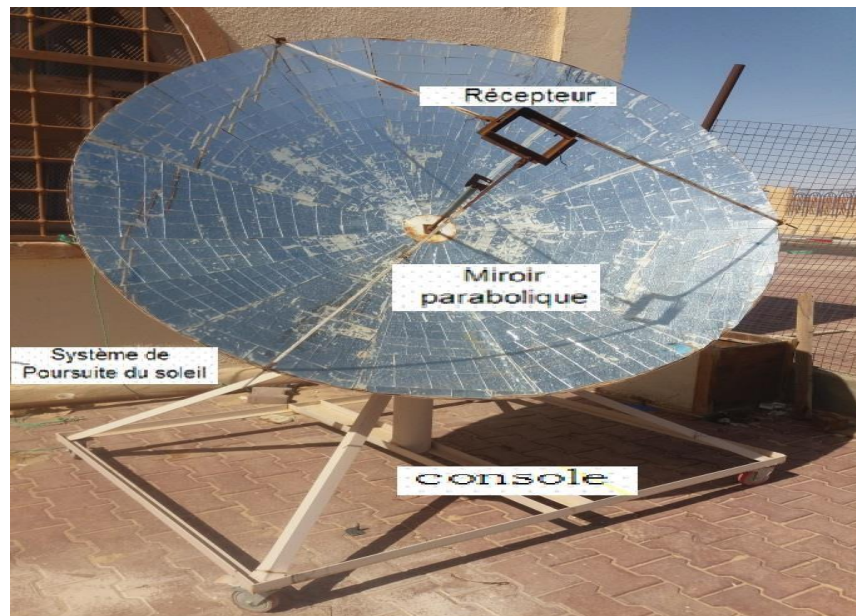


Figure II.9 : Montage complet du four solaire.

a-Réflecteur:

La surface formée par la rotation d'une courbe parabolique autour de son axe

Chapitre II : Couche Minces Nio Et Techniques De Dépôt

est appelée un paraboloïde de révolution. Les concentrateurs solaires ayant une surface réfléchissante et sont souvent appelés concentrateurs paraboliques.

Le réflecteur constitué par des plusieurs miroirs qui couvrent la surface intérieure du réflecteur (figure. II.10). 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 poursuite fonctionnant à l'aide de deux axes.



Figure II.10: Vue générale du réflecteur.

b- Récepteur (absorbeur):

Le récepteur solaire converti le rayonnement solaire concentré en chaleur utilisable.

Le récepteur est le composant le plus chaud du système de four solaire. L'efficacité du récepteur solaire traduit son aptitude à transférer le maximum de puissance radiative incidente à la plaque chauffante à la température de travail en supportant des pertes thermiques minimales. L'élément actif du récepteur est la plaque chauffante [36].

La surface du récepteur doit avoir les caractéristiques suivantes [37] :

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

c-Plaque chauffante :

C'est une plaque placée dans zone focale de la parabole face au réflecteur. La figure II.11 représente une image réelle du récepteur utilisé.

Chapitre II : Couche Minces Nio Et Techniques De Dépôt

Longueur	$L = 0.15 \text{ m}$
Profondeur	$h = 0.02 \text{ m}$

Tableau II.3 : Caractéristiques géométriques du récepteur.



Figure II.11 foyers de l'absorbeur (Recepteur)

d- Photo du Support

C'est un élément qui tient les composants précédemment cités ensemble et permet au four de tourner pour suivre le soleil pendant qu'il se déplace dans le ciel et permettant d'installer son panneau à l'endroit le plus favorable Figure II.12.



Figure II.12 : Photo du support métallique.

e- Le système de poursuite

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

Notre système adopté un mécanisme de poursuite très simple se basant sur un (vérins et un axe rotatif) pour tourner le four solaire à la position du soleil à tout instant Figure II.13.

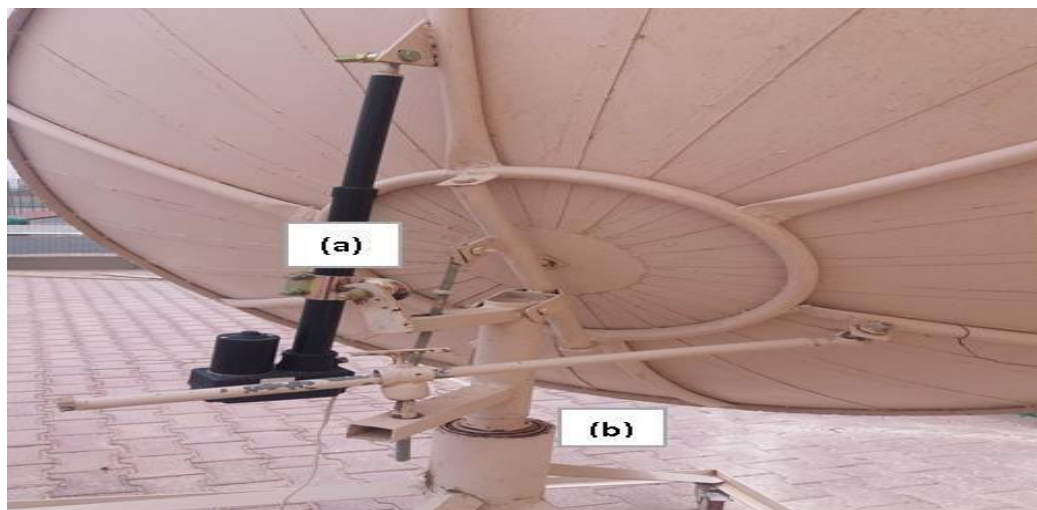


Figure II.13 : Photo du système de poursuite contenant un vérin (a) et un axe rotatif (b).

f- Le miroir

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

La première possibilité, la plus classique, consiste en un dépôt d'argent ou d'aluminium à l'arrière d'une plaque de verre, c'est le concept des miroirs domestiques traditionnels. Ce type de surface peut atteindre une réflectivité de l'ordre de 95 % [38].

La seconde est basée sur le même principe mais on remplace la plaque de verre par un film plastique, plus flexible et moins cher. Cependant les propriétés mécaniques et optiques de ces films se dégradent sous l'effet des ultraviolets.

La troisième possibilité consiste en des feuilles d'aluminium polies. Ces feuilles peuvent être de grandes tailles et sont peu chères mais ont une faible réflectivité (85%) et une faible longévité.

La figure suivante montre une vue générale du four utilisé Figure II.14.



Figure II.14 : Vue générale du four utilisé

8-Conclusion :

L'objectif de notre travail est d'élaborer des couches minces de NiO en utilisant la technique de spray pyrolyse couplée avec mode de chauffage solaire afin de remplacer la méthode électrique qui est coûteuse

Cette méthode de dépôt emploie les rayonnements solaires en tant que source de chaleur.

Après l'explication de technique de dépôt des couches minces et ces moyennes utilise en va aborde dans le chapitre suivant le Techniques d'élaboration et caractérisation de Couches minces.

CHAPITRE III : TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES

1- Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces de l'oxyde de Nickel dopé avec l'aluminium en particulier (leurs propriétés cristallographiques, électriques et optiques) avec quelques applications, ainsi que la méthode d'élaboration. Aussi les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés et d'échauffement utilisées.

Nous allons aussi porter un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par spray. Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux [40,41]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats [42]. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans ce travail.

2- Techniques d'élaboration :

La technique d'élaboration utilisée y compris l'explication des éléments du dispositif de Montage expérimental utilisé

2-1- Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au Hall technologique du département de génie mécanique de l'université d'El Oued. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde métallique. Le schéma du système de dépôt conçu et réalisé est montré sur la figure III.1.

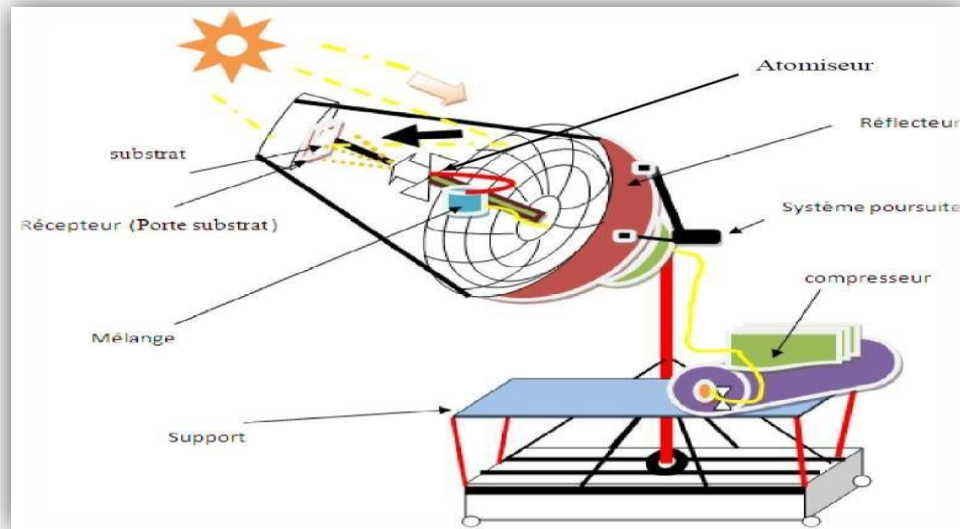


Figure III.1 : Dispositif de dépôt de couches minces par la technique de Spray [56].

2-2-Description des éléments du dispositif

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

Les principaux éléments du dispositif sont :

Un réflecteur : C'est une parabole de récepteur satellitaire couverte par une centaine de petites surfaces de miroirs qui couvrent la surface intérieure du réflecteur. Les miroirs devraient avoir leurs côtés brillants face au soleil.

Un porte substrat : c'est un plateau de longueur de 15cm, chauffé par énergie solaire, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un multimètre AITAV de Référence 4ME05781_1).

Cette température peut être fixée à température ambiante et augmente jusqu'à 500°C.

Un flacon porte solution : alimente par gravité un atomiseur à faible débit.

Atomiseur : C'est un élément qui transforme la solution en gouttelettes. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec substrat.



Figure III.2 : Multimètre digitale (AITAV - 4ME05781_1).

Instrumentations de mesure de température du four : Figure III.2

Nous avons utilisé un multimètre digital AITAV (4ME05781_1) dont les caractéristiques sont les suivantes (figure. III.5) :

- Tension DC (continu) : 200mV / 2V / 20V / 200V ($\pm 0,5\%$) ; 1000V ($\pm 0,8\%$)
- Tension AC (alternatif) : 200mV ($\pm 1,2\%$) ; 2V - 20V - 200V ($\pm 0,8\%$) ; 700V ($\pm 1,2\%$)
- Température : de -20 à 1000°C
- Fonctions : continuité buzzer, test diode 1mA / 2,8 V, HFE test 1 à 1000, arrêt automatique
- Dimensions : 9,1 x 18,9 x 3,2 cm

2-3-Conditions expérimentales

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

Réglage du four

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

Emplacement de multimètre

Pour mesurer la température atteinte sur les surfaces du four, la sonde de multimètre est placée sur la surface de récepteur (La figure III.3)



Figure III.3 : Position de la sonde de multimètre.

Dans ce travail, nous avons utilisé une solution de : Nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ soluté dans l'eau distillée, dope avec Nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ soluté dans l'eau distillée aussi.

2-4-Expérimentation

2-4-1- Choix du substrat de dépôt

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

Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films et s'adapte bien pour sa transparence et son coefficient de dilatation théorique

important donnant une bonne adhérence des couches déposées.

Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) subit un refroidissement à la température de dépôt jusqu'à la température ambiante ($\sim 20^\circ\text{C}$) ce qui cause une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatation très proches, d'où une

Minimisation des contraintes. Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes. Ceci est lié au stress compressif causé par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé ($\alpha_{\text{verre}}=8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{NiO}}=7,93 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [53] et aussi pour des raisons économiques.

2-4-2-Préparation des substrats

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

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

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

Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe endiamant.

Rinçage à l'eau distillée.

Lavage des substrats dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à ultrason.

Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

Préparation des solutions :

Chapitre III : Techniques D'élaboration Et Caractérisation De Couches Minces

Des films minces d'oxyde de nickel ont été préparés à partir d'une solution de $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$

en utilisant la technique de pyrolyse par pulvérisation sur Substrat en verre.

Le matériau $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a pour dopage aluminium avec différents rapports de 0, 0,5, 1, 1,5 et 2 en poids. %.

Les films NiO ont été déposés dans les mêmes conditions de volume de solution 10 ml ; la distance de la buse au substrat est de 25 cm, et la température optimisée du substrat est de 500°



Figure III.4 : Dénitrate de nickel hexa hydraté [57]. Figure III.5 : nitrate d'aluminium [58]

2-4-3-Propriétés générales de nitrate de nickel :

Dans cette partie on donne quelques propriétés physiques et chimiques de nitrate de nickel hexa hydraté (dénitrate de nickel hexa hydraté)

Apparence	Solide de couleur verte
Odeur	sans odeur
La formule moléculaire	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire moléculaire	290,79 g/mol
Densité	2,05 g/cm ³
Point de fusion	56,70 °C
Point d'ébullition	136,70 °C
Solubilité	Soluble dans l'eau et dans le méthanol

Tableau III.1 : Quelques propriétés physiques et chimiques de

dénitrate de nickel hexa hydraté.

Le dénitrate de nickel hexa hydraté est préparé par la réaction d'oxyde de nickel avec de l'acide nitrique : $\text{NiO} + 2 \text{HNO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [59]

Propriétés générales de nitrate d'aluminium :

Dans cette partie on donne quelques propriétés physiques et chimiques de nitrate d'aluminium

Apparence	Solide cristaux blancs
Odeur	sans odeur
La formule moléculaire	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire moléculaire	375.134
Densité	1,72 g/cm ³ a 20 °C
Point de fusion	73 °C
Point d'ébullition	135 °C
Solubilité	Soluble dans l'eau

Tableau III.2 : Quelques propriétés physiques et chimiques de nitrate d'aluminium.

Le nitrate d'aluminium ne peut être préparé par action de l'acide nitrique sur le métal, car l'aluminium fait de la passivation. Le nitrate d'aluminium peut être préparé par action de l'acide nitrique sur le trioxyde de d'aluminium :



2-4-4-Description de synthèse des dépôts

Le principe de la méthode de spray pyrolyse consiste à pulvériser mécaniquement une solution de précurseurs chimiques ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dope avec ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) dans notre cas qui sont facilement soluble dans l'eau distillée. Sur des substrats en verre disposés sur un porte substrat chauffé. Le but de notre travail est d'étudier l'influence de pourcentages (0 – no dope - 0,5, 1,1.5, et 2 %) sur les propriétés optiques et structurales des couches minces de NiO dope avec l'aluminium.

Les différentes couches ont été élaborées sur substrats en verre chauffés à température de 500 °C. La distance entre le bec du pulvérisateur et le substrat est de l'ordre de 10 cm. La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente selon plusieurs étapes :

On place le porte substrat au-dessus d'un port substrat au foyer du four solaire. Pour éviter

Le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement à la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour les dépôts.

Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution l'amplitude de l'onde sonore et le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues). Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage par cocher les échantillons et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température

Ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère nos échantillons.

2-5-Les paramètres modulables :

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

La méthode Spray est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que :

- ✓ Les propriétés du NIO et AL.
- ✓ Les pourcentages de dopage de l'aluminium.
- ✓ La distance entre le bec et le substrat.
- ✓ Le temps de dépôts.
- ✓ La température du substrat.

Néanmoins les pourcentages de dopage reste le principal paramètre influe

sur la qualité de couche.

2-6-Problèmes rencontrés

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

- ✓ Le problème de relevé de la température car sa valeur varie rapidement sous l'influence de la vitesse du vent.
- ✓ Le problème de fixation de sonde de Multimètre et le système de pulvérisation
- ✓ (Atomiseur) en face de porte substrat de verre.
- ✓ Le problème de pulvérisation de solution sur les substrats d'une façon homogène.

3- Techniques de caractérisation des couches minces

Dans les paragraphes suivants nous avons exposé les différentes techniques utilisées pour caractériser et mesurer les propriétés structurales, électriques et optiques.

3-1- Caractérisation Structurale : Diffraction de rayons X(DRX)

Généralement, l'étude par la diffraction des rayons X nous permet de préciser la structure du matériau (cristallin ou amorphe). Si le matériau est cristallin on peut déterminer d'autres paramètres importants tels que les directions de croissance cristallographiques des couches déposées, les paramètres de maille et la taille approximative des cristallites.

3-1-1 Principe de l'analyse par DRX

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau Poly- cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux (figure III.9).

La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

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

d_{hkl} : est la distance inter réticulaire, c'est à dire distance entre deux plans cristallographiques.

Chapitre III : Techniques D'élaboration Et Caractérisation De Couches Minces

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 (nombre entier).

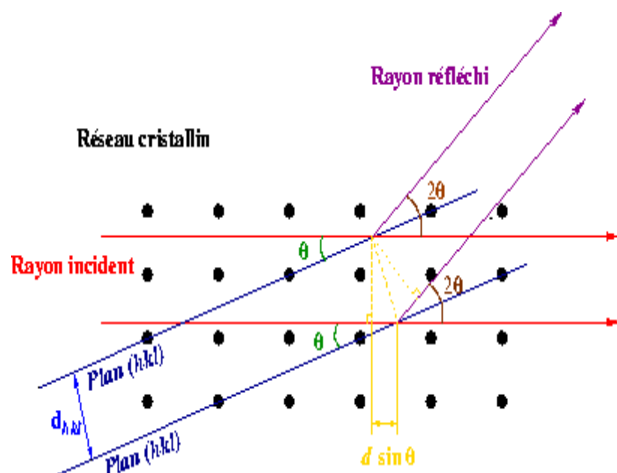


Figure III.6 : Schéma simple représente la famille de plans cristallins en condition de Bragg [59]

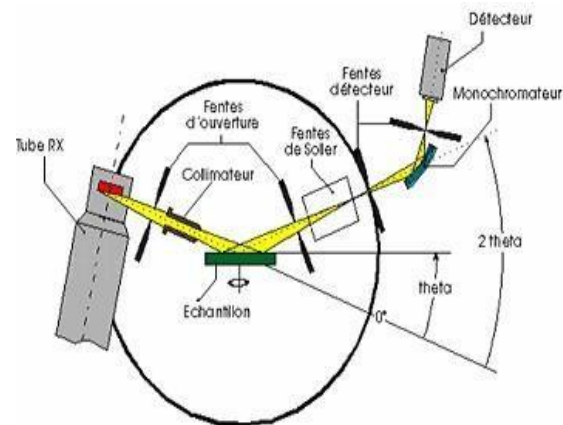


Figure III.7 : Figure montre le principe général de la diffraction des rayons X [59]

47-1049		Wavelength= 1.54184				
NiO		2 θ	Int	h	k	l
Nickel Oxide		37.280	61	1	1	1
		43.313	100	2	0	0
		62.936	35	2	2	0
Bunsenite, syn		75.488	13	3	1	1
		79.486	8	2	2	2
Rad.: CuK α λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		95.160	4	4	0	0
Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/Icor.: 6.15		107.118	3	3	3	1
Ref: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid. (1991)		111.257	7	4	2	0
Sys.: Cubic		S.G.: Fm3m (225)				
a: 4.1771(8)	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 6.808	Dm:	SS/FOM: F ₈ = 259(.0039 . 8)				
ρ_x :	ρ_m : 2.27	ρ_r :	Sign: 2V:			
Ref: Winchell, Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 58 (1964)						
Color: Green						
Sample obtained from J.T. Baker Chemical Corporation. CAS #: 1313-99-1. Sample annealed for 72 hours at 1100 C. Average relative standard deviation in intensity of the 5 strongest reflections for 3 specimen mounts = 1.1%. Validated by calculated pattern. Cl Na type. Halite group, periclase subgroup. Silicon used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 4-835. Mwt: 74.70. Volume[CD]: 72.88.						



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

Tableau III.3 : Fiche JCPDS N° 47-1049, de NiO.

Dans le diffractomètre, les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK α , ayant une longueur d'onde égale à 1.541838 Å.

Nous avons basé sur la fiche JCPDS N° 47-1049 (Tableau III.3), pour

identifier les différents pics de diffraction mesurés de nos couches minces.

3-1-2 Détermination des paramètres cristallins

Pour calculer le paramètre cristallin (paramètre de maille « a ») des couches minces de

NiO on a utilisé la relation reliant la distance inter-réticulaire des plans (HKL) au paramètre cristallographique [42] :

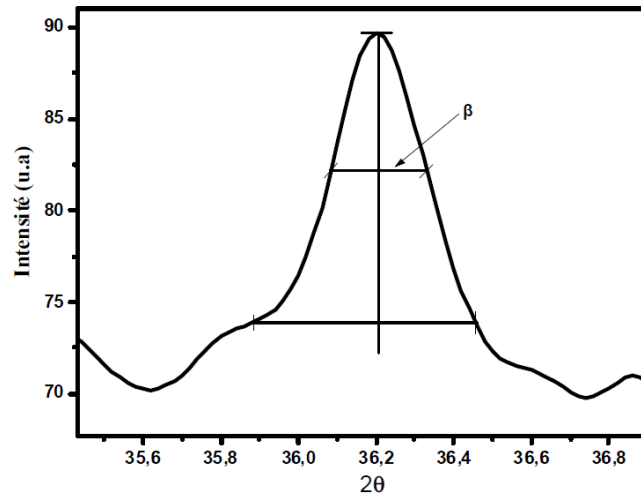


Figure III.8 : Illustration montrant la définition de β (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction de rayons X).

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

3-1-3- Détermination de taille des cristallites

En ce qui concerne l'estimation de la taille des cristallites de différents échantillons à partir des spectres des diffractions, nous avons utilisé la formule de Scherrer [60,61] :

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

Où les paramètres :

D : la taille des cristallites

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 III.8)

θ : l'angle de diffraction

3-2 Caractérisation optique

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

On distingue deux types de méthodes optiques :

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

3-2-1- Spectroscopie UV-visible

L'étude des propriétés optiques (transmittance, gap d'énergie,) est nécessaire pour la caractérisation des couches minces. L'oxyde de nickel présente des propriétés optiques intéressantes pour diverses applications.

Dans ce travail, quelques paramètres des propriétés optiques des couches minces (la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach) ont été déterminés en exploitant des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible. En effet, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV- Visible (SHUMATZU 1800) [c'est une spectrométrie à double faisceau, l'un pour la référence (verre) et l'autre pour notre échantillon (la couche mince d'oxyde de nickel + verre)] et dont la gamme spectrale s'étend de l'UV-Visible ($\lambda=300-900$ nm). Le principe de fonctionnement de ce dispositif est montré sur la (figure III.9) et (Figure III.10).

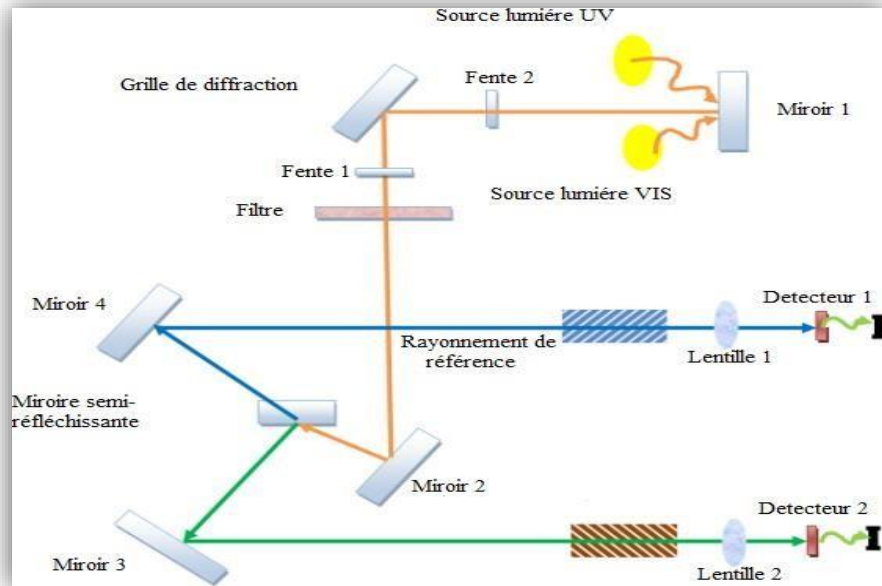


Figure III.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [62].

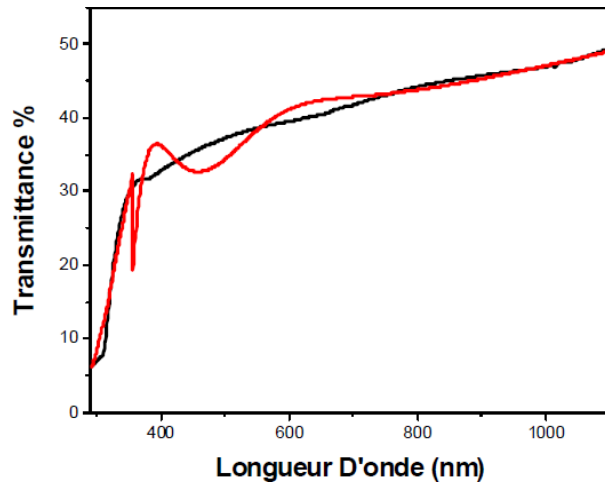


Figure III.10 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [62].

3-2-2- Mesure de l'épaisseur des couches minces

L'épaisseur des couches minces a été déterminé à partir de spectre de la transmittance, à l'aide d'un logiciel de "Fit" [53] qui permet de varier un certain nombre de paramètres, tels que l'épaisseur, l'indice de réfraction et le gap optique et d'utiliser la méthode des moindres carrés pour ajuster une courbe de

transmittance simulée à celle mesurée. La (figure III.11) est un exemple de la détermination de l'épaisseur de la couche mince.



Paramètre	Valeur
Epaisseur (nm)	330
Indice (n_{∞})	1.90756
λ_{Eg} (nm)	333

Figure III.11 : Calcul de l'épaisseur à partir de spectre de la transmittance (Couche élaborée à 2.5 min).

Il est noté qu'on peut calculer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences (couche déposée à 5 min). Cette technique repose sur la connaissance des interfranges dans les spectres de transmission [63].

3-2-3- Détermination du gap optique

Le matériau NiO possède un gap direct. Par conséquent, 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 [62] :

$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g) \quad (\text{III.4})$$

Où : A est une constante, E_g est la largeur de la bande interdite (ou gap optique exprimé en eV) et $h\nu$ est l'énergie d'un photon en eV $\left(h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}\right)$

La valeur du gap optique est déterminée en extrapolant à $\alpha = 0$ la droite donnant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de ν (figure III.12).

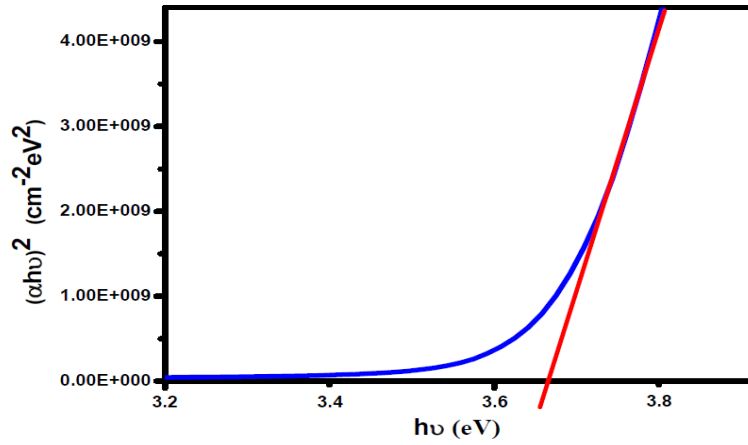


Figure III.12 : Détermination du gap d'énergie pour une couche mince de NiO. 3-2-4- Détermination de l'énergie d'Urbach

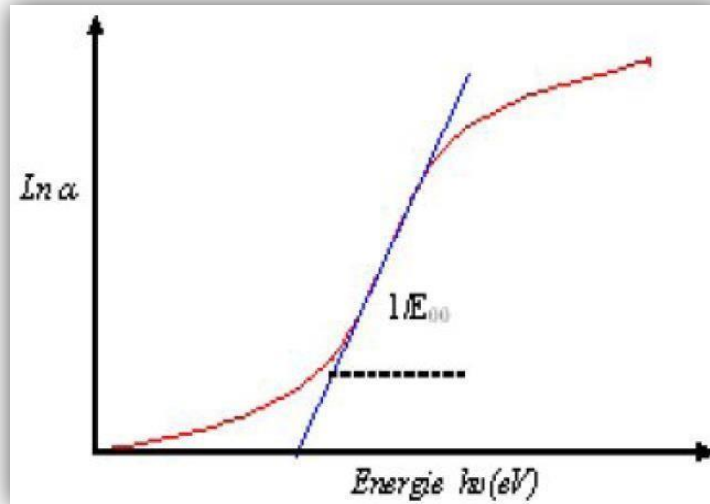
Dans le domaine d'étude des propriétés optiques nous avons calculé l'énergie d'Urbach (E_u) pour déterminer l'état de désordre du matériau. En effet, le coefficient d'absorption, d'après la loi d'Urbach, est donné par la relation

$$[64,65] \alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{III.5})$$

On peut aussi écrire :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad (\text{III.6})$$

Par conséquent, la valeur du paramètre E_u est déterminée à partir du



traçage de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure III.13).

Figure III.13 : Exemple de la détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de NiO.

3-3- Caractérisation électrique

Pour connaître directement la résistance surfacique R_s , nous avons employé un dispositif quatre points, modèle KEITHELY SRM 2400 figure III.14. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, figure III.15. Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance "a" entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince (d), i.e. $d \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

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

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

Le rapport caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en Ω . A un coefficient K prêt, R est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $(\ln 2/\pi)$.

D'après la relation (III.7), nous avons la formule (III.8) pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur d de la couche mince :

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

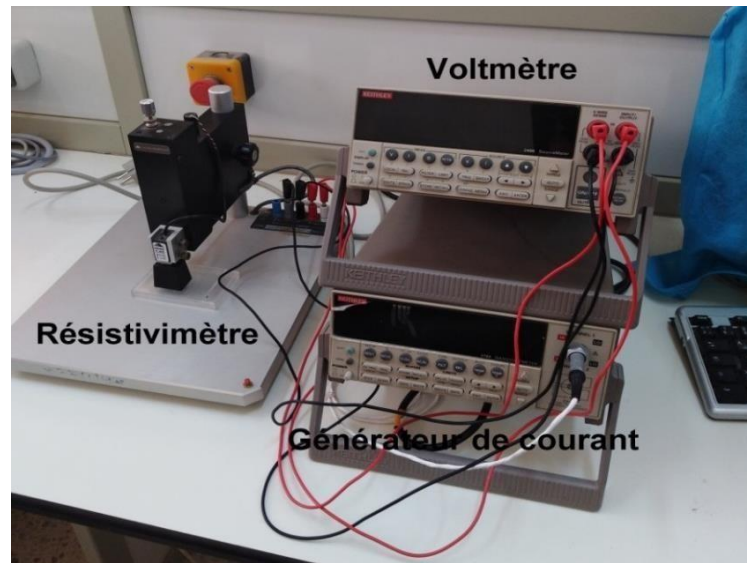


Figure III.14. : Montage expérimental de la technique des quatre points utilisés

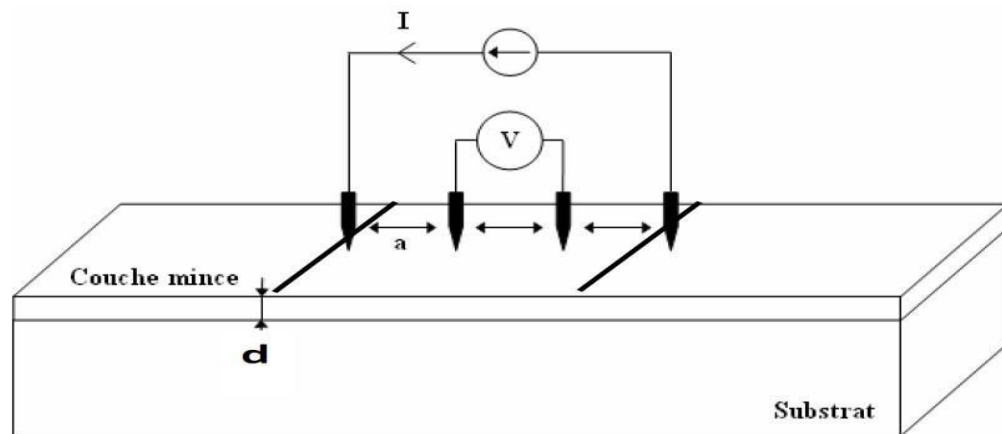


Figure III.15. : Schéma d'un dispositif quatre pointes.

4-Conclusion.

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes techniques d'élaboration et caractérisation de couches minces afin d'analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, électriques et optiques des couches minces de NiO dopé avec l'aluminium élaborées. Et aussi nous avons rappelé le principe de dépôt par Spray pyrolyse et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

1-Introduction

Dans ce chapitre, des couches minces de NiO ont été préparées à partir d'une solution de nitrate de nickel hexahydraté $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ dope par AL. Le précurseur a été dissous dans de l'eau bi-distillée en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique (HNO_3) en tant que stabilisateur. Le pourcentage de NIO dope par AL, qui servait comme solution de départ a concentration 0,1 M, dope par aluminium qui varie entre 0,0.5, 1, 1.5 et 2 %. La solution résultante a été agitée à la température ambiante à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une demi- heure pour donner une solution claire et transparente. Le mélange obtenu a été utilisé comme solution mère pour spray pyrolyse. Des lames de verre microscopiques (Réf 7105 de dimensions $25.4 \times 76.2 \times 1,1 \text{ mm}^3$) ont été utilisées comme substrats, ces dernières ont été nettoyées par l'alcool dans un bain à ultrasons et eau distillée puis séchées avec l'air sec. Ces substrats a été chauffé entre 450 et 500°C à l'aide d'un four solaire, la distance bec-substrat a été maintenue à 10 cm, le débit de pulvérisation était de 0.25 ml / min. Différentes solutions concentrées de volume fixe (10 ml) ont été pulvérisées séparément sur les substrats de verre chauffés, conduisant à des films minces de NiO non dopés comme référence puis de NIO dope avec AL. Après la déposition, les échantillons ont été laissés refroidir jusqu'à la température ambiante [66].

2- Résultats et discussion

Les caractérisations structurales ont été effectuées par la diffraction des rayons X (DRX) avec un diffractomètre X (BRUKER-AXS de type D8) équipé par une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde égale à $1,540593 \text{ \AA}$ alors que la plage de balayage de 2θ était entre 25 et 55°. La transmittance optique des couches minces déposées a été mesurée dans la plage de 300 à 900 nm en utilisant un spectrophotomètre UV-visible (SHUMATZU 1800).

Pour confirmer la conductivité et sa variation avec le pourcentage, effet Seebeck et la sonde à quatre points ont été traités sur des feuilles de $2 \times 1 \text{ cm}^2$ pour tous les échantillons.

2-1-Propriétés structurales

Des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de NiO élaborées par spray pyrolyse ont été enregistrés pour différents pourcentages d'aluminium, soit 0,0.5, 1,1.5 et 2 % et illustrés dans la figure IV.1.

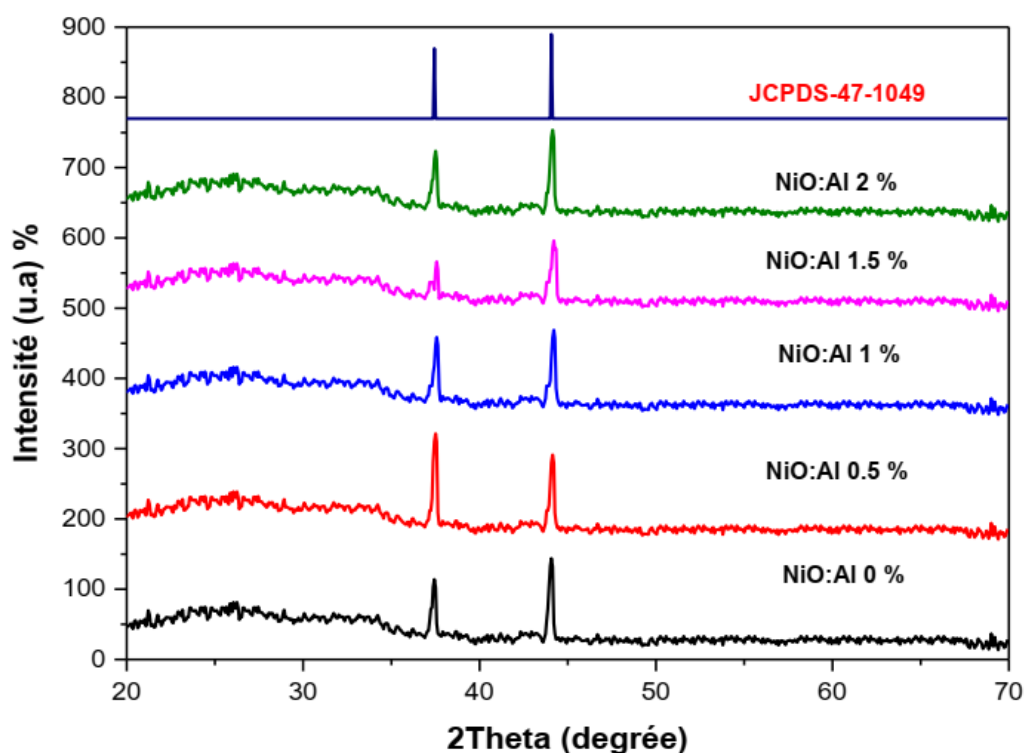


Figure IV.1: Diagrammes de rayons X de NiO dope avec AL. Films minces préparés à 500 °C avec différents pourcentages

On observe une cristallisation claire de La couche mince de NIO pure. Les diagrammes DRX montrent qu'il ya deux pics appariaient à 2θ thêta $37,50^\circ$ et 43.7° , ce qui sont attribués aux pics de diffraction (111 et 200) et clairement indique que la phase NiO existe sous sa structure cubique à faces centrées (CFC), ce qui est en bon accord avec les normes Comité Conjoint de Diffraction des Poudres (numéro de carte JCPDS 47-1049). À partir des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX),

Les films minces visibles, déposé à 0,5 et 1%, présentent deux pics de diffraction plus élevés et plus net (111 et 200), indiquant une amélioration de la

cristallisation.

Les films minces visibles, déposés à 1,5 et 2 %, présentent deux pics de diffractions faibles à (111) et élevés à 200.

Il est intéressant de noter que les pics apparaissent en (200) restent constants, Tandis que Les pics en (111) sont diminués à partir de pourcentage de dopage de 1%.

Pour obtenir davantage des informations structurales, différents paramètres structurels tels que les constantes de maille a , l'espacement inter-réticulaire d_{hkl} , la taille des grains D , la déformation moyenne ε et la densité de dislocation δ des couches minces de NiO revêtues sur différentes concentrations de précurseurs ont été calculés.

Dans le cas d'une structure cubique, la constante de réseau a pour NiO est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (IV.1)$$

Où HKL sont des indices de Miller et d_{hkl} est l'espacement inter-réticulaire donné par la loi de Bragg [67]:

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

Où n est l'ordre de diffraction pris égal à l'unité (premier ordre), λ est la longueur d'onde du rayonnement ($\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$) pour le rayonnement Cu Ka et θ est l'angle de diffraction de Bragg du pic en radian. La taille de grain D des films a été calculée pour le plan (111) en utilisant l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (IV.3)$$

Où β est la largeur totale à mi-hauteur (LTMH) correspondant à l'angle de diffraction et λ est la longueur d'onde de rayons X du rayonnement incident ($1.540593 \text{ \AA}$).

La contrainte moyenne ε dans les couches minces de NiO peut être estimée via la formule :

$$\varepsilon = \frac{a-a_0}{a_0} * 100\% \quad (IV.4)$$

Où a et a_0 sont les constantes de réseau des couches minces de NiO et la constante de réseau standard du matériau en vrac (= 4.1769 Å) selon la carte standard (JCPDS, numéro 47-1049)

La densité de dislocation δ , définie comme la ligne de dislocation par unité de volume, a été calculée à l'aide de la relation suivante [68] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (IV.5)$$

Echantillons	2Theta	Beta (degré)	Taille de grain D (nm)	δ (nm)-2 x 10 ⁻⁴	Paramètre a (Å)	$\Delta a = a_0 - a$ (Å)
NiO	37.50	0.3349	25.06212	15.9321	4.1524	0.02
NiO: Al 0.5 %	37.57	0.3023	27.77057	12.9798	4.1450	0.0074
NiO: Al 1 %	43.7	0.2569	33.33143	8.9789	4.141	0.0114
NiO: Al 1.5 %	43.85	0.29235	29.3051	11.6304	4.127	0.0254
NiO: Al 2 %	37.65	0.2891	29.04544	11.8975	4.136	0.0164

Tableau IV.1: Valeurs d'angle de Bragg 2 θ , l'espacement inter-réticulaire d_{hkl} , constantes de réseau a , la largeur totale à mi-hauteur β , la taille du grain D , la déformation moyenne et la densité de dislocation déduites du pic (111 et 200) des couches minces préparé à 500°C avec différents pourcentages de dopage

Le tableau IV.1 résume les variations de différents paramètres structuraux des couches minces élaborées de NiO avec différents pourcentages de dopage. La figure IV.2 indique la variation de taille des grains le long du plan (111 et 200) en fonction de pourcentage de dopage avec AL. Comme on peut voir sur cette figure et le tableau IV.1 le pourcentage de dopage d'aluminium 0,0.5.1, 1.5.2%, les tailles des grains des couches minces étaient d'environ 25, 06212, 27,77057, 33,33143, 29.3051 et 29.04544 nm ; On remarque la valeur de taille de grain est croissante jusqu'à le pourcentage de 1% puis d'une valeur décroissante pour le pourcentage de 1.5 et 2 %.

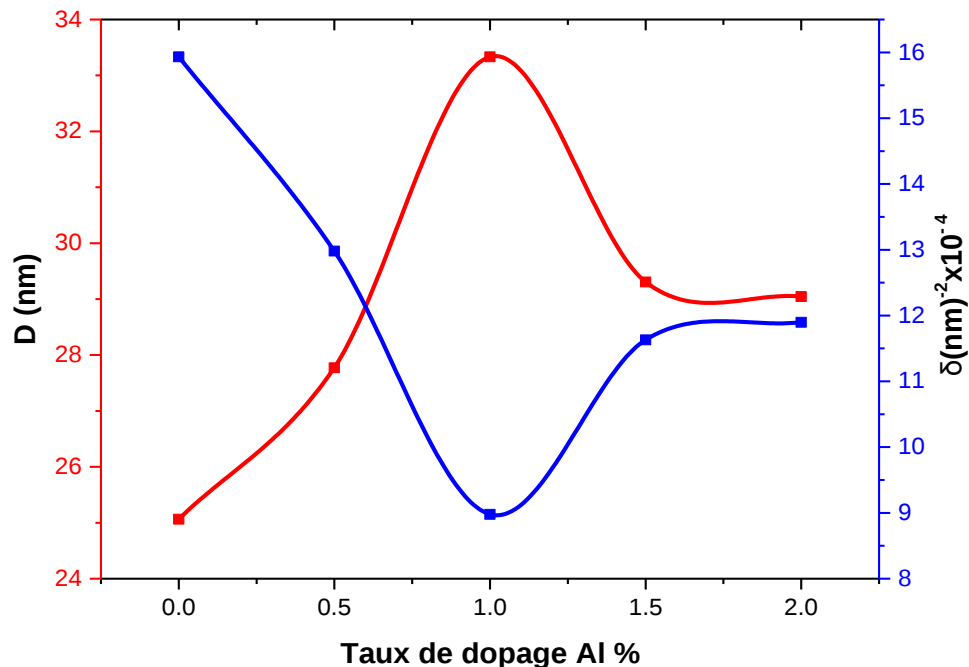


Figure IV.2: Variations de la taille des grains et de la bande interdite (E_g) des couches minces de NiO en fonction du pourcentage de dopage avec AL préparée à 500°C

2-2-Propriétés optiques

La figure IV.3 montre les spectres de transmittance optique enregistrés dans la plage de longueurs d'onde de 300 à 900 nm. Pour toutes les couches minces préparées à différents pourcentages de dopage, les spectres montrent deux régions :

La première région a une longueur d'onde inférieure à 450 nm pour laquelle la transparence diminue rapidement pour tous les échantillons présentant l'absorption fondamentale en début due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

La deuxième région à une longueur d'onde supérieure à 450 nm, montrant pratiquement une transmission moyenne entre 45 et 85 % et révélant une diminution avec l'augmentation de pourcentage de dopage et en fonction de l'épaisseur de couche calculée (t), la transparence a été trouvée dépendante de l'épaisseur des échantillons comme indiqué dans le tableau IV.2.

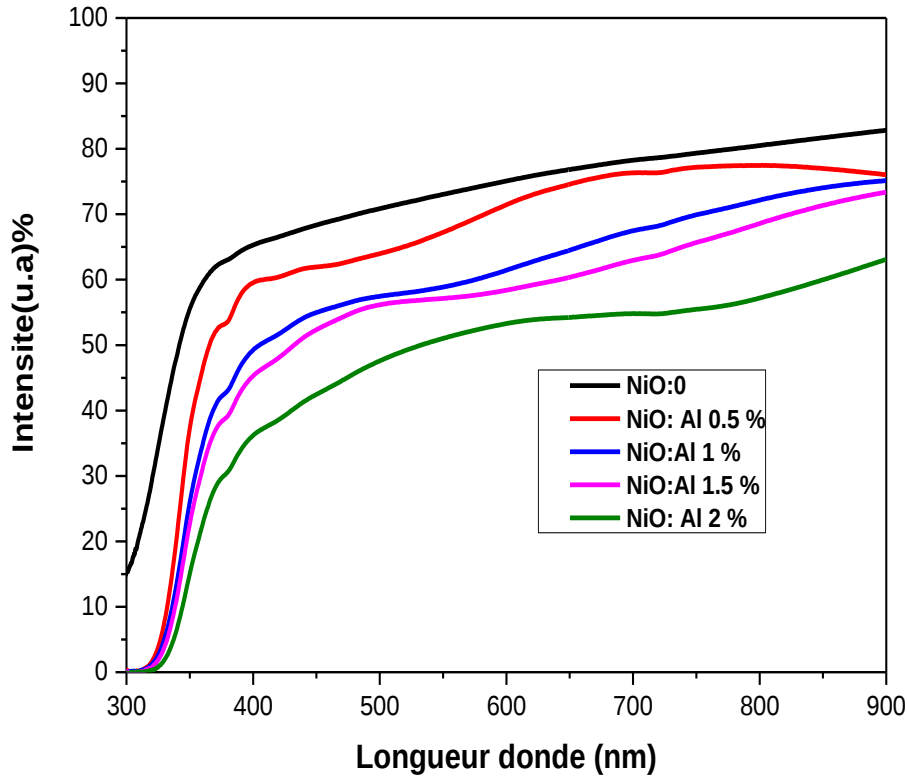


Figure IV.3: Spectres de transmission des couches minces de NiO en fonction de pourcentage de dopage

Ech NiO	Epaisseur(t) (nm)	Eg (ev)	Eu (ev)
NiO: Al 0%	402	3.71	0.231
NiO: Al 0.5 %	445	3.59	0.294
NiO: Al 1 %	475	3.54	0.325
NiO: Al 1.5 %	512	3.51	0.356
NiO: Al 2 %	525	3.46	0.379

Tableau IV.2: Valeurs d'épaisseur t, de transmittance moyenne, d'énergie de bande interdite optique et d'énergie d'Urbach E_u des couches minces de NiO préparées à 500 ° c avec différents pourcentages de dopage

Pour plus investigation, le coefficient d'absorption (α) des couches minces de NiO a été déterminé à partir des mesures de transmittance effectuées à l'aide de la méthode de Swanepoel [69, 70] :

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{T} \quad (\text{IV.6})$$

Où t et T sont l'épaisseur et la transmittance de la couche, respectivement. Les valeurs de gap d'énergie dépendent en général de la structure cristalline de la couche (désordre et régularité). Aussi (α) et l'énergie photonique incidente ($h\nu$) sont liés comme ils sont donnés dans l'équation de Tauc :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (IV.7)$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons, α_0 est constant et E_u est l'énergie d'Urbach qui fait référence à la largeur du bord d'absorption exponentielle.

La figure IV.4 montre la variation de $\ln \alpha$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour les couches. Les valeurs de E_u ont été calculées à partir de l'inverse des pentes de la droite, comme illustré dans la figure IV.4 et le tableau IV.2.

Le tableau IV.2 montre que la bande interdite d'énergie est en moyenne de 3,71 à 3,46 eV. La diminution du gap optique avec le pourcentage de dopage peut être attribuée à l'augmentation de désordre structural dans les couches comme montré d'après l'analyse énergétique d'Urbach.

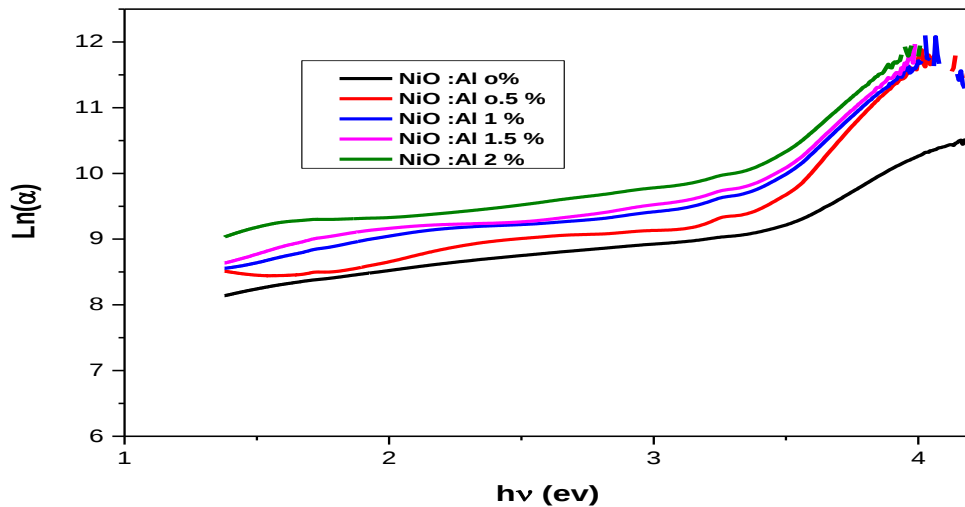


Figure IV.4: Variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour la détermination de l'énergie de queue d'Urbach des couches minces de NiO préparées à 500°C pour différents pourcentages de dopage

Sur la figure IV.5 on donne une comparaison entre les variations du gap optique et d'énergie d'Urbach des couches minces en fonction de molarité.

Généralement, on remarque que les deux paramètres précédents sont variés inversement en fonction de molarité. La diminution de la valeur d'énergie d'Urbach indique que la couche est a moins de défauts et donc une augmentation du gap optique et ceci nous donne une bonne transparence de la couche (figure IV.5).

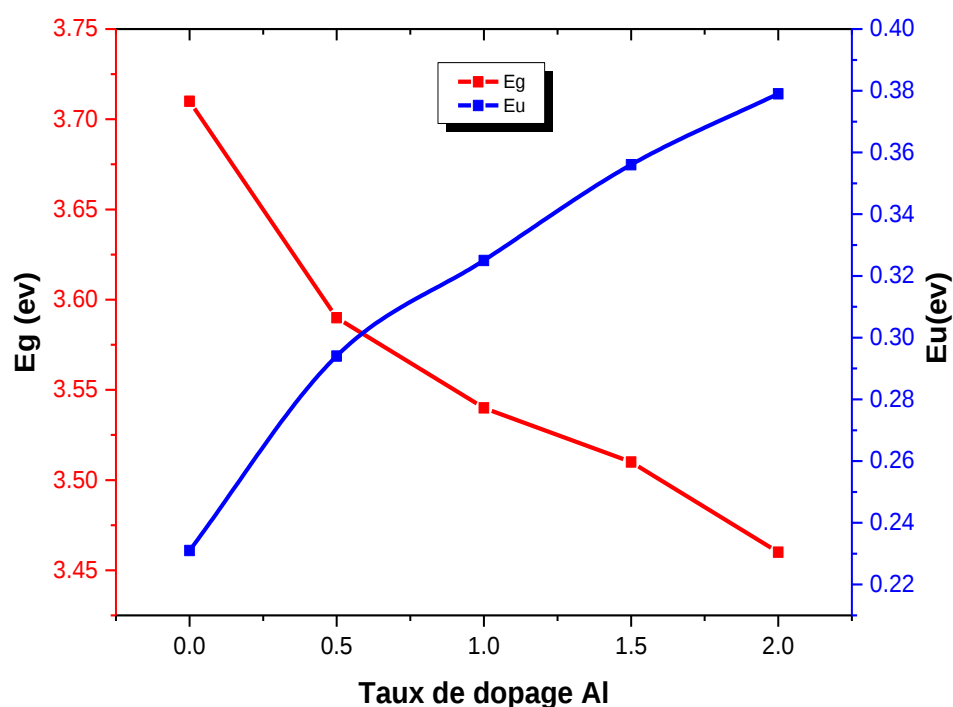


Figure IV.5 : Comparaison entre les valeurs des gaps optiques et celles d'énergie d'Urbach des couches minces (NiO) en fonction de molarité de solution

2-3-Propriétés électriques

Il convient de noter que NiO est connu en tant que semi-conducteur de type p en raison des lacunes de Ni^{+2} , qui est le défaut considéré pour sa conductivité de type p [71]. L'effet Seebeck a été traité sur tous les échantillons et confirmé leur conductivité de type p. La conductivité électrique à la température ambiante (σ) a été calculée à l'aide d'une sonde à quatre points.

La figure IV.6, montre l'évolution de la conductivité électrique et les épaisseurs des films de NiO en fonction de la molarité de solution. Cette courbe montre que la conductivité des échantillons diminue avec 0.5 % et atteint sa valeur

minimale de $09,524 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$. À partir de ce point la conductivité augmente avec l'augmentation du pourcentage de dopage. Cette augmentation de la conductivité avec l'augmentation du pourcentage peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs des charges (électrons).

En outre, l'épaisseur du film augmente proportionnellement avec le pourcentage de dopage de solution.

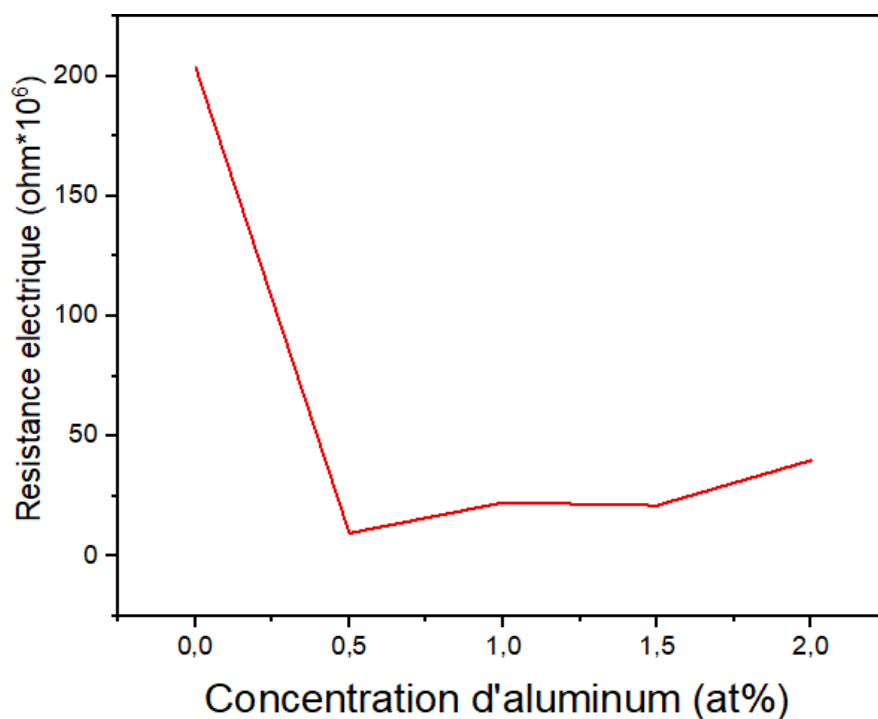


Figure IV.6: Variations de la conductivité et l'épaisseur (t) des couches minces de NiO en fonction des pourcentages de dopage préparée à 500°C

3-Conclusions

Des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) dopées ont été déposées sur des substrats de verre chauffés à l'aide du four solaire (500°C) en utilisant un procédé de spray pyrolyse.

Les couches minces de NiO dope par l'aluminium ont été traitées avec une plage de pourcentage de dopage de 0,5, 1,1.5 et 2% par décomposition du nitrate de nickel hexahydraté $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ dans l'eau bi distillée. Des études

structurelles utilisant la diffraction des rayons X (DRX) montrent quand le pourcentage atteint 0,5 %, la formation de NiO sous une structure cubique avec deux pics de diffraction dans le plan (111,200) à $2\theta = 37,57^\circ$ et $43,7^\circ$. En outre, l'intensité des pics (111,200) devient plus significative lorsque le pourcentage de dopage atteint 1%, conduisant à une augmentation de la taille de cristallite de NiO de près de 33,33143 nm indiquant la structure nanométrique des couches.

Les spectres de transmittance montrent une diminution de transparence des films de 45 à 85 % et d'énergie de bande interdite de 3,71 à 3,46 eV avec l'augmentation des pourcentages de dopage alors que leur épaisseur est variée entre 402 et 525 nm.

La conductivité électrique (σ) de ces couches minces, ayant un caractère de type p, elle était corrélée aux épaisseurs, révélant le même comportement vis-à-vis du pourcentage de dopage quand il dépasse 0,5 % et l'inverse quand elle est moins de celle-ci.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le but de ce travail est d'étudier l'influence de pourcentages de dopage d'aluminium avec le NIO sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO). Nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de nickel par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats de verre chauffés (500 °C) à l'aide d'un four solaire et à différents pourcentages (0 %, 0.5 %, 1 %, 1.5 % et 2 %), en utilisant pour la pulvérisation une solution contenant du dénitrate de nickel hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) soluté dans l'eau distillée.

En ce qui concerne l'étude des propriétés structurales, nos couches minces ont été caractérisées par la diffraction de rayons X afin de déduire l'évolution de leur structure. Aussi les propriétés opto-electriques ont été utilisées en faisant appel à un appareil UV-visible et la méthode des quatre points.

D'après les résultats obtenus, on peut conclure ce qui suit :

- L'analyse par diffraction de rayons X a montré que la formation de NiO dope avec l'aluminium sous une structure cubique avec deux pics de diffraction dans le plan (111,200).
- La valeur maximale de la taille des grains (33.33143 nm) qui est atteinte dans le cas de film pulvérisé à 1 % avec un abaissement de l'épaisseur de la couche des films.
- La diminution de la couche de films est probablement dû à une amélioration de la cristallinité des films.
- Par analyse UV-vis, les spectres de la transmittance ont montré que la transmission diminue avec l'augmentation de pourcentage de dopage.
- Le calcul a montré généralement que l'énergie d'Urbach augmente proportionnellement avec le pourcentage de dopage.
- L'énergie de bande interdite varie entre 3,46 et 3,71 eV et l'épaisseur est variée entre 402 et 525 nm.

La conductivité électrique des échantillons diminue et atteint sa valeur minimale de $0,524 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$ pour 0.5 %, à partir de ce point la conductivité augmente avec l'augmentation de pourcentage de dopage

RESUMÉ

تأثير نسبة المنشطات من أكسيد النيكل مع الألومنيوم على خصائص الطبقات الرقيقة من أكسيد النيكل NiO الناتج عن الرش برذاذ الانحلال الحراري، المحضر بالطاقة الشمسية

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو تحضير طبقات الرش الرقيقة من أكسيد النيكل (NiO) باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري مع الألومنيوم ثم دراسة تأثير نسبة المنشطات على خصائصها الهيكلية، بصري وكهربائي. لهذا الغرض، تم ترسيب الأغشية على ركائز زجاجية يتم تسخينها إلى 500 درجة مئوية (باستخدام فرن شمسي بنسب مختلفة 1.5، 1، 0.5، 0 و 2٪). تميزت هذه الطبقات باستخدام توصيف للأشعة السينية (DRX الخصائص الهيكلية)، والأشعة فوق البنفسجية المرئية (الخصائص البصرية) وطريقة النقاط الأربع (الخصائص الكهربائية)

أظهر تحليل DRX أن عيناتنا لها بنية مكعبة. تتبنى بلورات الطبقات الرقيقة اتجاهها تفضيليا في الاتجاه (111)، 222 (. يتم الوصول إلى القيمة القصوى لحجم الحبيبات 33.33143 نانومتر) في حالة طبقة رقيقة تم الحصول عليها عن طريق الرش بنسبة 1٪ مع انخفاض في سمك طبقة الفيلم .

أظهر التحليل المرئي للأشعة فوق البنفسجية أن النفاذية تتناقص مع زيادة النسبة المئوية. أظهر الحساب بشكل عام أن طاقة أورباخ تزداد بشكل متناسب مع النسبة المئوية. ويمكن تفسير ذلك من خلال زيادة الاضطراب في الطبقات. بالإضافة إلى ذلك، تنخفض الفجوة البصرية (Eg) للطبقات مع زيادة النسبة المئوية.

انخفضت التوصيلية الكهربائية للطبقات الناتجة بطريقة النقاط الأربعة، إلى قيمتها الدنيا (Ω) 9.524106 سم¹ للفيلم الذي تم رشه بمحلول. 0.5 ٪

الكلمات الرئيسية:

الانحلال الحراري؛ طبقات رقيقة؛ أكسيد النيكل؛ نسبة المنشطات؛ فرن شمسي DRX؛ مرئي للأشعة فوق البنفسجية؛ النفاذية؛ طاقة أورباخ؛ فجوة بصرية

L'effet du pourcentage de dopage d'oxyde de nickel avec l'aluminium sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel NiO élaborées par spray pyrolyse, alimentées par énergie solaire

Résumé :

Le but de ce travail est la préparation par la technique de spray pyrolyse des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) dope avec l'aluminium puis l'étude de l'influence (effet) de pourcentage de dopage sur leurs propriétés structurales, optique et électrique. A cet effet, les films ont été déposés sur des substrats de verre chauffés à (500°C) à l'aide d'un four solaire à différentes pourcentage de dopage (0 , 0.5 , 1 , 1.5 et 2 %). Ces couches ont été caractérisées en faisant appel à la caractérisation par diffraction des rayons X "DRX" (propriétés structurales), UV- visible (Les propriétés optiques) et la méthode de quatre points (propriétés électriques).

L'analyse par DRX a montré que nos échantillons présentent une structure cubique. Les cristallites des couches minces adoptent une orientation préférentielle suivant la direction (111, 222). La valeur maximale de la taille des grains (33.33143 nm) est atteinte dans le cas de couche mince obtenu par pulvérisation à 1 % avec un abaissement de l'épaisseur de la couche de film.

L'analyse UV-visible a montré que la transmission diminue avec l'augmentation de pourcentage. Le calcul a généralement montré que l'énergie d'Urbach (E_u) augmente proportionnellement avec le pourcentage et ceci peut s'expliquer par l'augmentation de désordre dans les couches. De plus, Le gap optique (E_g) des couches diminue avec l'augmentation de pourcentage.

La conductivité électrique (σ) des couches, déduite par la méthode de quatre points, a diminué à sa valeur minimale ($0.9524 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$) pour le film pulvérisé avec une solution de 0.5.%

Mots Clés : Spray pyrolyse ; Couches minces ; Oxyde de nickel ; pourcentage de dopage ; four solaire ; DRX ; UV-visible ; Transmittance ; Energie d'Urbach ; gap optique.

The effect of the percentage of doping of nickel oxide with aluminum on the properties of thin layers of nickel oxide NiO produced by pyrolysis spray, powered by solar energy

Summary:

The target of this work is the preparation by the pyrolysis spray technique of thin layers of nickel oxide (NiO) doping with aluminum and then the study of the influence (effect) of doping percentage on their structural properties, optical and electrical. For this purpose, the films were deposited on glass substrates heated to (500 ° C) using a solar oven with different percentage of doping (0, 0.5, 1, 1.5 and 2%). These layers were characterized by using X-ray diffraction characterization " DRX " (structural properties), UV-visible (Optical properties) and the four-point method (electrical properties).

DRX analysis has shown that our samples have a cubic structure. The crystallites of the thin layers adopt a preferential orientation in the direction (111, 222). The maximum value of the grain size (33.33143 nm) is reached in the case of a thin layer obtained by spraying at 1% with a reduction in the thickness of the film layer.

UV-visible analysis has shown that the transmission decreases with increasing percentage. The calculation generally showed that the Urbach energy (Eu) increases proportionally with the percentage and this can be explained by the increase in disorder in the layers. In addition, the optical gap (Eg) of the layers decreases with the percentage increase.

The electrical conductivity (σ) of the layers, deduced by the four-point method, decreased to its minimum value ($0.9524 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$) for the film sprayed with a 0.5% solution.

Key words: Pyrolysis spray; Thin layers; Nickel oxide; percentage of doping; solar oven; DRX; UV-visible; Transmittance; Urbach energy; optical gap.

BIBLIOGRAPHIES

Bibliographies

- [1] W. B. Stine and M. Geyer, "Power from the Sun," 2011.
[Online]. Available: www.powerfromthesun.net/book.html.
[Accessed 7 July 2012].
- [2] J.M.chassériaux, Conversion thermique du rayonnement solaire, bordas Paris.1984
- [3] R. Bernard, "Rayonnement solaire," 1980.
- [4] A. Ainouche: 'natural gas and Algerian strategy for renewable energy'. 23rd World GAS Conference, Amsterdam, 2006
- [5] B. Sørensen, Renewable Energy Its physics, engineering, use, environmental impacts, economy and planning aspects, Berlin: Ed. Elsevier Science, 2003.
- [6] «Concentrating Solar Power for the Mediterranean Region, » German Aerospace Center (DLR), Institute of Technical Thermodynamics, Section Systems Analysis and Technology Assessment, Germany, 2005
- [7] « CDER, » 2013. [En ligne]. Available : <http://www.cder.dz/>.
[Accès le 13. Décembre 2014].
- [8] www.outilssolaires.com
- [9] A. Ferriere, « Les centrales solaires thermodynamiques : l'état de l'art et les perspectives mondiales, » chez Colloque de l'Institut ENSAM de Corse, Bastia, 2005
- [10] K. Ogilvie, « L'abc des technologies de l'énergie renouvelable, Pollution Probe, » Canada, 2003.
- [11] INSA Rouen Projet de Physique P6-3 STPI/P6-3/2011 – groupe36
- [12] Q.Sylvain, Les Centrales Solaires à Concentration, France: Université de Liège, Faculté des sciences appliquées, 2007
- [13] L. Tomasini, Les traitements de surface sous vide, (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril (2001).
- [14] I.Wuled Lengooro,Y.C. Kang, T. Komiya, K. Okuyama and N. Tohge, Formation of Submicron Copper Sulfide Particles Using Spray Pyrolysis Method, Jpn. J. Appl. Phys.37(1998)
: 288-290.

Bibliographies

A.Hafdallah, F.Ynineb, W.Daranfed, N. Ataf et M.S. Aida, Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray ultrasonique, *Nature & Technologie*, 06 (2012) : 25 -27.

- [15] K.Okuyama, I.Wuled Lenggorro, Preparation of nanoparticles via spray route, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003): 537-547.
- [16] I.Wuled Lengooro, Y.C. Kang, T. Komiya, K. Okuyama and N. Tohge, Formation of Submicron Copper Sulfide Particles Using Spray Pyrolysis Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*37 (1998) : 288-290.
- [17] R.Schroeder, Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods, Thèse de Doctorat, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg VA, (2001).
- [18] B.Corea-Lozano, CH.Comninellis, A.De battisti, Preparation of SnO₂-Sb₂O₅ films by the spray pyrolysis technique, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26(1996): 83-89.
- [19] O. Daranfad, Elaboration et caractérisation des couches minces de Zinc préparé par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, (2007)
- [20] H.J. Frost, C.V. Thompson, Computer simulation of microstructural evolution in thin films, *J. Elec. Mater.*17 (1988): 447.
- [21] C.V. Thompson, Grain growth in thin films, *Mater. Sci.* 20 (1990): 245-268.
- [22] S. Andrieu, Introduction aux couches minces et réseau. Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nano scopiques et structures hybrides-Brasov (2003).
- [23] C.V. Thompson, Secondary grain growth in thin films of semiconductors: theoretical aspects, *J. Appl. Phys.* 58 (1985): 763.
- [24] <http://pero.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap-cm1>. (15 Mars 2015).
- [25] N.Attaf, Etude énergétique d'une décharge luminescente utilisé dans le dépôt de couches minces de a-Si : H, Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine (2003).
- [26] H.J.Michel,H.Leiste,K.D.Scheibaum,J.Halbritter. Adsorbates and their effects on gas sensing properties of sputtered SnO₂ films, *Appl.Surf.Sci.*126 (1998): 57–64.
- [27] H.K. Pulker, "coating on glass ", Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [28] R.Ayouchi,D.Leinen,F.Martin,M .Gabas,E.Dalchiele,J.R.Ramos-Barrado, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray

Bibliographies

- pyrolysis, *Thin Solid Film*. 42 (2003): 68–77.
- [29] A.Antony, K.V.Mirali, R.Manoj, M.K.Jayaraj, The effect of the pH value on the growth and properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films *Mater.Chem.Phys.*90 (2005): 106 -110.
- [30] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, ENAM-0030 (2009).
- [31] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à Emission par la surface : Optimisation de structures ITO/ semiconducteurs organiques, Thèse de Doctorat, UMR CNRS. (2003).
- [32] C.Mazon, J.Muci, A.Sa-Neto, A.Ortiz-Conde and F.J. Garcia, Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration, *Conference Record of the Twenty Second IEEE*,2 (1991): 1156 - 1161.
- [33] <http://www.ushio.com/products/heater/index.htm>. (14 janvier 2015).
- [34] www.boliviainiti-sudsoleil.org. (15 Mars 2015)
- [35] V. Neeranartvong, Etude d'un concentrateur solaire à simple réflexion. Thèse de Docteur, Ingenieur, Institut National Polytechnique, Toulouse, (1983).
- [36] B.Y.H.Liu et R.C. Jordan, The interrelationship and characteristic distribution of distribution of direct, diffuse and total solar radiation, *Solar Energy*, 4 (1960) : 1-19.
- [37] H.Naito, Y.Kohsaka, D.Cooke, Development of solar receiver for high-Efficiency thermionic/thermoelectric conversion system. *Solar Energy*, 58(4):191-195·October (1996).
- [38] L.Baghriche, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine (2006).
- [39] G. Huertas, Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pou des couches minces microbatteries au lithium, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (2007).
- [40] S.Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine (2010).
- [41] H.Benzarouk, Mémoire de magister, Université d'Annaba (Algérie), (2008).

Bibliographies

- [42] M. Belkhir, Thèse de doctorat, Université de Metz, 1988.
- [43] M.Gerl. Jean – paul, Traité des matériaux, Tome 8 Presses. Polytechniques et Universitaires Romondes.
- [44] Esteban Damian Avendanosoto, Thèse de doctorat, Acta uninversitatis up Saliensis Uppsala (2004).
- [45] B.A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addouc, J.C. Bernède, Solar Energy Materials & Solar Cells. 2006,90, 1381–1392.
- [46] S. Pevedic, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI (France), 2007.
- [47] R. L. Huffman, Thèse de master, Université Oregon state (2002).
- [48] H. Sato, T.Minami, S.Takata,and, T.Yamada,Thin Solid Films. 1993 vol. 236, pp. 27–31. [50] H.L.Chen, Y.M.Lu, W.S.Hwang, 2006, Vol.498, No.1-2, pp.266-270.
- [51] Yahya M. Abdul-Hussein et al.: Preparation of Al-doped NiO thin films by spray pyrolysis technique for CO gas sensing, © 2019 Journal of Advanced Pharmacy Education & Research | Published by SPER Publication.
- [52] N.Abid.Samoom ,Habiba Kadhim Atty, Abeer Abdul Wahid Ashoor, Areej Adnan Hateef, Effect thickness on structural and optical properties of NiO thin films, International Journal of Physics, Chemistry and Mathematics. Vol. 1, No. 1, October 2013, PP: 01 – 08.
- [53] L. Herissi, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, Thèse de doctorat en sciences, Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi (Algérie), 2016.
- [54] S.Kemach, Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi-Tébessa (Algérie), 2014.
- [55] <https://iut.univ-amu.fr/sites/iut.univ-amu.fr/files/rapport-projet>.
- [56] Y.Aoun, Conception et développement d'un four solaire pour l'élaboration des oxydes métalliques – caractérisation des oxydes , Thèse de Docteur, Université Mohamed khider- Biskra,(2016).
- [57] K.Kamli, Mémoire de Magister,Université Mohamed Khider-Biskra,(Algérie),2008.
- [58] https://fr.wikipedia.org/wiki/Concentration_molaire.
- [59] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics. 2009, 9, 1232–1236.
- [60] H.Nanto, T.Minami, S.Takata, Phys. Stat. Sol. A. 1981, 65, K 131.
- [61] S. Benramache, Thèse de doctorat en sciences, Université Mohamed Khider – Biskra (Algérie), 2012

Bibliographies

- [62] S. Benramache, Thèse de doctorat en sciences, Université Mohamed Khider – Biskra (Algérie), 2012
- [63] H. Moualkia, Thèse de Doctorat, Université de Mentouri-Constantine (Algérie), 2010.
- [64] F. Bouabida, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi.Tébessa (Algérie), 2013.
- [65] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics*. 2003, 80, 438-445.
- [66] Rafia Barir, Boubaker Benhaoua, Soufiane Benhamida, Achour Rahal,1 Toufik Sahraoui, and Rachid Gheriani, Effect of Precursor Concentration on Structural Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. *Journal of Nanomaterials*, February (2017).
- [67] B. Cullity and S. Stock, *Principles of X-Ray Diffraction*, AddisonWesley, Mass, USA, 1978.
- [68] D. P. Padiyan, A. Marikani, and K. R. Murali, “Influence of thickness and substrate temperature on electrical and photoelectrical properties of vacuum-deposited CdSe thin films,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 78, no. 1, pp. 51–58, 2003.
- [69] H. C. Casey Jr., D. D. Sell, and K. W. Wecht, “Concentration dependence of the absorption coefficient for n- and p-type GaAs between 1.3 and 1.6 eV,” *Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 1, pp. 250–257, 1975.
- [70] R. Y. Mohammed, S. Abduol, and A. M. Mousa, “Correlation between optical and structural properties of chemically deposited cds thin films,” *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, vol. 11, pp. 146–158, 2014.
- [71] P. Mohanty, C. Rath, P. Mallick, R. Biswal, and N. C. Mishra, “UV-visible studies of nickel oxide thin film grown by thermaloxidation of nickel,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 12, pp. 2711–2714, 2010.

