

**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 : Technologies

Filière : Génie mécanique

Spécialité : énergétique et énergies renouvelables

**Thème**

Conception et développement d'un prototype de spray  
pyrolyse pour réacteur d'une cellule solaire

Devant le jury composé de :

- P. Med T.Gherbi	M.A.A	Président
- Dr.A Boukhari	<b>Dr</b>	Examineur
- P. H. Berkane	M.A.A	Examineur
- Dr. Y. Aoun	Dr	Encadreur

Présenté par :

Khenoufa Khadidja

**2015-2016**

# Remerciements

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

Mes remerciements très particuliers s'adressent à mon directeur de mémoire, monsieur Dr Y.Aoun, et les membres de jury : Prof T. Gharbi, Prof H.Berkane, Dr. A.Boeukhari aussi au chef de département mécanique de l'université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued la direction de mon travail à travers ses orientations et son aide dans la réalisation de ce travail.

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

---

## ملخص :

تم في هذا البحث دراسة وانجاز جهاز لتبخير المعادن، ابتداء من مرحلة التصميم ثم الإنشاء، باختيار شكل ومادة القطع المستعملة مع ما يتلاءم وظروف عمل الجهاز ومراعاة الشروط العملية (عملية التفريغ).

من جانب آخر تم إجراء دراسة تطبيقية لتبخير الزنك للتحقق من مدى فعالية الجهاز، ولهذا الغرض تم إجراء فحص جزئي باستعمال انعكاس الأشعة السينية لنتائج التبخير.

وقد أوضح هذا الفحص أن التصميم ناجح إلى حد بعيد رغم وجود بعض القصور على مستوى الأداء والمتمثل في مستوى تفريغ الهواء.

## Résumé :

L'objectif principal de ce travail est l'étude et la réalisation d'un système de spray à partir de la phase de conception jusqu'à le choix des pièces utilisées avec le respect des conditions de fonctionnement.

D'autre part, pour tester l'efficacité de notre appareil, une étude de caractérisation par la diffraction des rayons X sur une couche mince de l'oxyde d'étain a été effectuée et qui a montré le dépôt de couche d'oxyde d'étain.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : TECHNIQUES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES ET METHODES DE CROISSANCE .....	3
I.1. Notion de couche mince .....	3
I.2. Mécanisme de croissance des couches minces .....	4
I.2.1. Définition .....	4
I.2.2. Energie de surface, modes de croissance .....	7
I.3. Procédure de dépôt des couches minces .....	8
I.3.1. La source .....	8
I.3.2. Le transport.....	9
I.3.3. Le dépôt .....	9
I.3.4. Structure et composition .....	10
I.4. Méthodes générales de dépôt de couches minces .....	10
I.4.1. Dépôt en phase vapeur physique (PVD) .....	11
I.4.2. Dépôt en phase vapeur chimique ("CVD") .....	18
I.5. Comparaison des modes de déposition PVD.....	20
I.6. Applications des couches minces .....	22
CHAPITRE II : REALISATION DU MONTAGE DE SPRAY PYROLYSE .....	23
II.1. Etudes et réalisation du montage.....	23
II.2. Description du rôle des éléments du montage : .....	23
II.2.1. Un porte substrat :.....	24
II.2.2. Une enceinte.....	25
II.2.3. Support : .....	26
II.2.4. Un atomiseur : .....	27
II.3. Mise en marche de l'évaporateur.....	30
II.4. Conclusion.....	31
CHAPITRE III : TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET ELABORATION DE COUCHES MINCE .....	32
III.1. Introduction : .....	32
III .2. L'oxyde de SnO <sub>2</sub> .....	32
III .2.1. Propriétés de l'oxyde de SnO <sub>2</sub> .....	32
III .2.2. Applications.....	34

III.3. Techniques de caractérisation des couches minces.....	35
III.3.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X.....	35
III.3.2. Caractérisation électrique .....	37
III.3.3. Caractérisation optique .....	39
III.4. Expérimentation .....	41
III.4.1. Choix du substrat de dépôt.....	41
III.4.2. Préparation des substrats .....	42
III.4.3. Préparation des solutions et conditions opératoires. ....	42
III.4.4. Dépôt des couches .....	43
III.5.5. Les paramètres modulables :.....	44
III.5. Conclusion.....	45
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	46
IV.1. Introduction.....	46
IV. 2 : Caractérisations des couches minces de SnO <sub>2</sub> .....	46
IV.2. 1 : Propriétés structurales .....	46
IV. 2. 2 : Propriétés Optiques .....	47
IV. 3. 3: Propriétés électriques.....	51
IV. 3. Conclusion .....	52
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	53

## LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Schéma de la nucléation des couches minces [28].	5
Figure I-2: Schéma qui représente la coalescence [28]	6
Figure I-3: La croissance des couches minces [28].	6
Figure I-4: Les modes de croissance [11].	7
Figure I-5- Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couche mince [27].	8
Figure I-6: Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide [31].	10
Figure I-7: Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation [18].	12
Figure I-8: Enceinte de pulvérisation diode [19].	13
Figure I-9: Trajectoires électroniques [20].	14
Figure I-10: Magnétron plan circulaire conventionnel [20].	15
Figure I-11: Bâti de dépôt par évaporation thermique [28].	16
Figure I-12: Dispositif expérimentale d'ablation laser [29].	17
Figure I-13: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique [15]	19
Figure I-14: Les applications des couches minces des dépôts sous vide [24].	22
Figure II-1 : Dessin de porte substrat.	24
Figure II-2: Un porte substrat (photo).	24
Figure II-3: Une enceinte	25
Figure II-4: Une enceinte (photo)	25
Figure II-5: Dessin de définition de support métallique.	26
Figure II-6: Support métallique (photo).	26
Figure II-7: atomiseur.	27
Figure II-8: Photo d'un atomiseur.	27
Figure II-9: Dessin de compresseur.	28
Figure II-10: Photo de compresseur.	28
Figure II-11: Thermocouple ou degré qui permet de vérifier la température de substrat.	29
Figure II-12: Montage complet de spray pyrolyse.	29
Figure II-13: Montage complet de spray pyrolyse.	30
Figure III-1: Maille élémentaire du SnO <sub>2</sub> (structure rutile) [16].	33
Figure III:2: Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain.	33
Figure III:3: Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dope fluor [23].	34
Figure III-4: Transmission optique en fonction de la résistivité de couches de SnO <sub>2</sub> [22].	35
Figure III-5: Famille de plans cristallins en condition de Bragg [9].	36
Figure III-6 : Spectres de diffraction de rayon X des couches minces de ZnO non dopé (a) et ZnO dopé Al (b) (3%) [6].	37
Figure III-7: Principe de mesure électrique.	38
Figure III-8: Résistivité électrique des films de ZnO :Al en fonction de la concentration du dopant (Al) [6].	39
Figure III-9: Spectres de transmission optique des couches minces. de ZnO non dopées en fonction du nombre de couche[6].	40
Figure III-10: Spectres de transmission des couches minces de ZnO avec différentes concentrations en Al[6].	41
Figure IV-1: DRX des échantillons d'oxyde d'étain non dopé élaborés par spray à une température de substrat de 400°C pour différentes concentrations	47

Figure IV-2: Spectres des transmittances des échantillons SnO<sub>2</sub> à une température de substrat de 400°C pour différentes concentrations du précurseur ..... 48

Figure IV-3: Détermination du gap optique de couches mince d'oxyde d'étain pour 0.2M déposée sur substrat de verre à 400 °C. .... 49

Figure IV-4 : La variation de lnA en fonction de hv pour la détermination de l'énergie de queue d'Urbach des couches minces de SnO<sub>2</sub> pour différentes concentrations ..... 50

Figure IV-5: Variation du gap optique et du désordre (queue d'Urbach) en fonction de la molarité de la solution. \_\_\_\_ 51

Figure IV-6: La variation de la résistance de films minces de SnO<sub>2</sub> en fonction de la molarité de la solution. \_\_\_\_\_ 51

## LISTE DES TABLEAUX

Table I-1: Comparaison des quatre principaux procédés de déposition PVD <sup>[20]</sup>. ..... 21

## INTRODUCTION GENERALE

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

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

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

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : Spray et pyrolyse.

Spray est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un Pulvérisateur.

Pour la pyrolyse, on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est : "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles". Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

Dans ce travail, nous avons réalisé un système de déposition par pulvérisation pyrolyse.

Après une introduction générale, le mémoire est structuré comme suit :

- Le premier chapitre, comporte en premier lieu quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces et puis nous présentons le principe de la croissance des couches minces.
- le deuxième chapitre est consacré totalement aux étapes de réalisation du notre montage de spray pyrolyse et son mode de fonctionnement.

- Dans Le troisième chapitre nous présentons les techniques d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation.

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

Enfin, une conclusion générale retraçant l'essentiel de notre sujet de recherche.

# CHAPITRE I

## **TECHNIQUES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES ET METHODES DE CROISSANCE**

---

## CHAPITRE I: TECHNIQUES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES ET METHODES DE CROISSANCE

Dans ce chapitre nous présentons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces.

### I.1. Notion de couche mince

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

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

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

Les méthodes de préparation de couches minces sont extrêmement nombreuses. Nous ne citerons ici que les plus couramment employées dans le domaine de l'électronique ce qui tendrait à exclure quasiment toutes les applications et méthodes spécifiques de la chimie, la pharmacie, la biologie.

Les principales méthodologies de fabrication utilisées par les fabricants de composants électroniques actifs ou passifs font appel à des procédures physiques de dépôt du matériau sur un substrat initialement dépourvu

de dépôt. La couche mince va donc croître en épaisseur à partir de zéro. Il est à noter que bien que l'on dispose de procédés de décapage permettant d'aser angström par angström un matériau, on n'utilise pratiquement jamais ce moyen pour obtenir une couche mince d'épaisseur donnée.

En pratique on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [1].

## **I.2. Mécanisme de croissance des couches minces**

### **I.2.1. Définition**

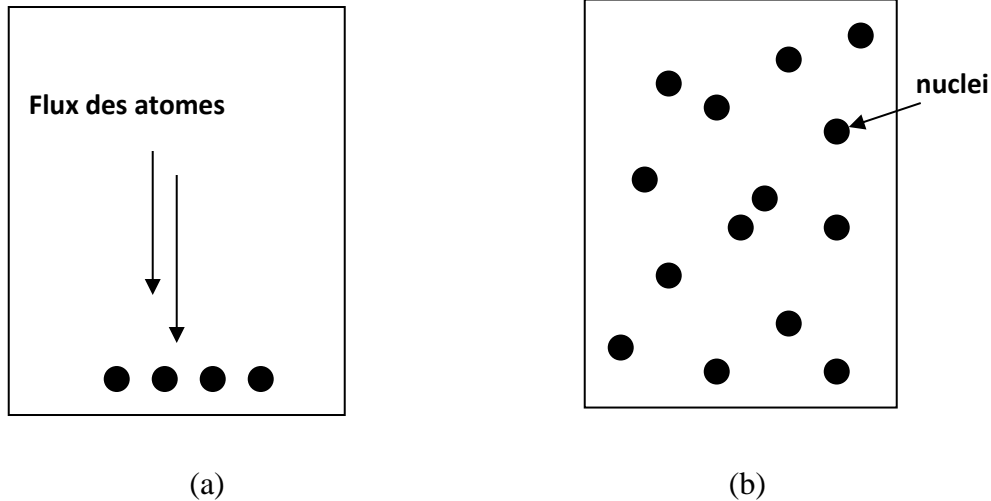
La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cette étape passe souvent par trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance. [2,3]

#### **I.2.1.1. La nucléation**

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. [4,5]

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermo dynamiquement en équilibre avec le substrat et se meuvent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters".

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermo-dynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la figure I-1.



**Figure I-1:** Schéma de la nucléation des couches minces [28].

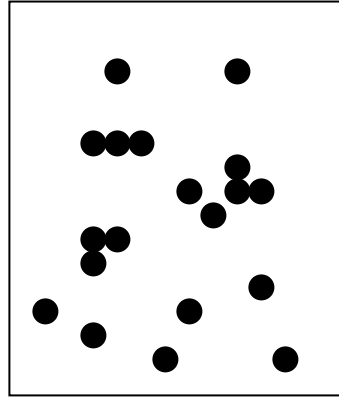
*(a): l'arrivée des atomes sur un substrat*

*(b) : la morphologie du substrat*

### I.2.1.2. Coalescence

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La figure (I-2) représente la phase de la coalescence [6,7].

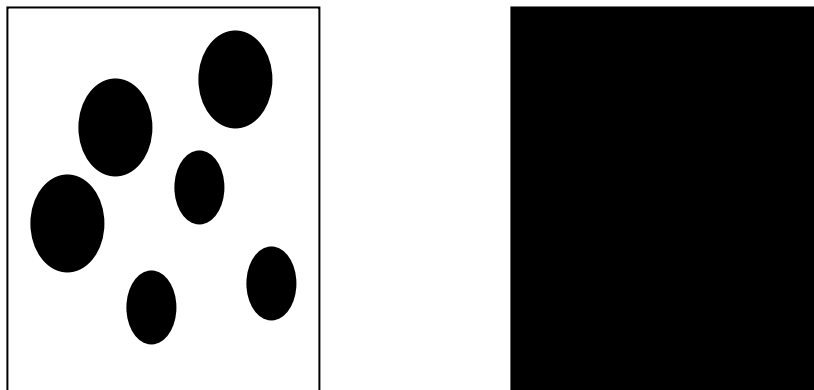


**Figure I-2:** Schéma qui représente la coalescence [28]

### I.2.1.3. La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change en passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [8,9].



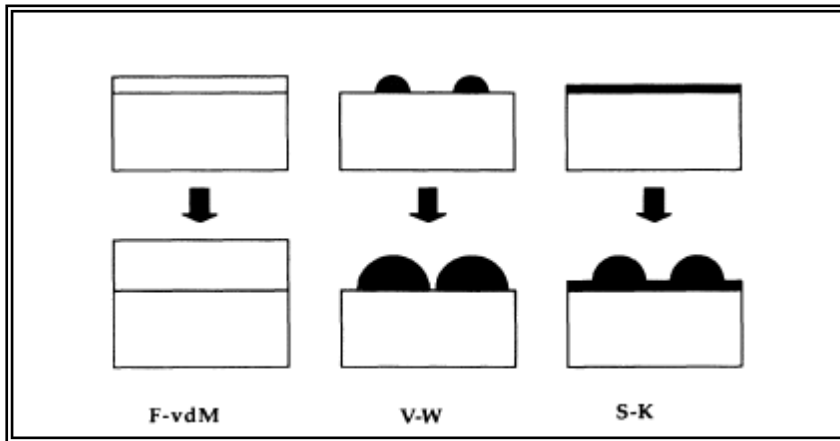
**Figure I-3:** La croissance des couches minces [28].

*(a): étape après coalescence.*

*(b): La croissance.*

### I.2.2. Energie de surface, modes de croissance

Lorsqu'on dépose un matériau B sur un support A, le matériau B ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface de A. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables : le mode de croissance bidimensionnel (2D), où le matériau B se dépose couche atomique après couche atomique sur A, couramment appelé mode de croissance Frank-Van der Merwe. Le mode de croissance tridimensionnel (3D), où le matériau B pousse en îlots 3D sur A, ce mode est appelé Volmer-Weber. Enfin nous avons un mode mixte, appelé usuellement mode de croissance Stranski-Krastanov [10] ; lequel commence par une croissance 2D puis devient 3D au bout d'une certaine épaisseur critique. Tous ces modes sont présentés dans la figure (I-4).



**Figure I-4:** Les modes de croissance [11].

### I.3. Procédure de dépôt des couches minces

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure (I-5).

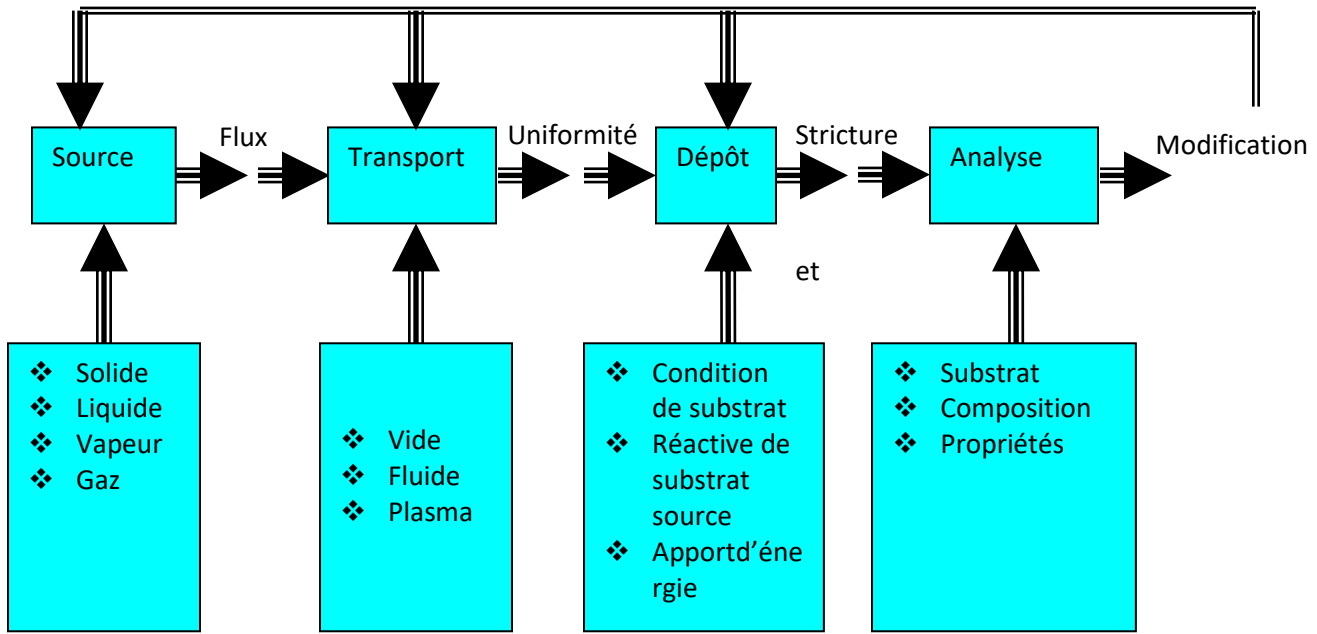


Figure I-5- Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couche mince [27].

#### I.3.1. La source

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

Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur ; c'est à dire CVD "Chemical vapor deposition" [12].

### **I.3.2. Le transport**

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

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

### **I.3.3. Le dépôt**

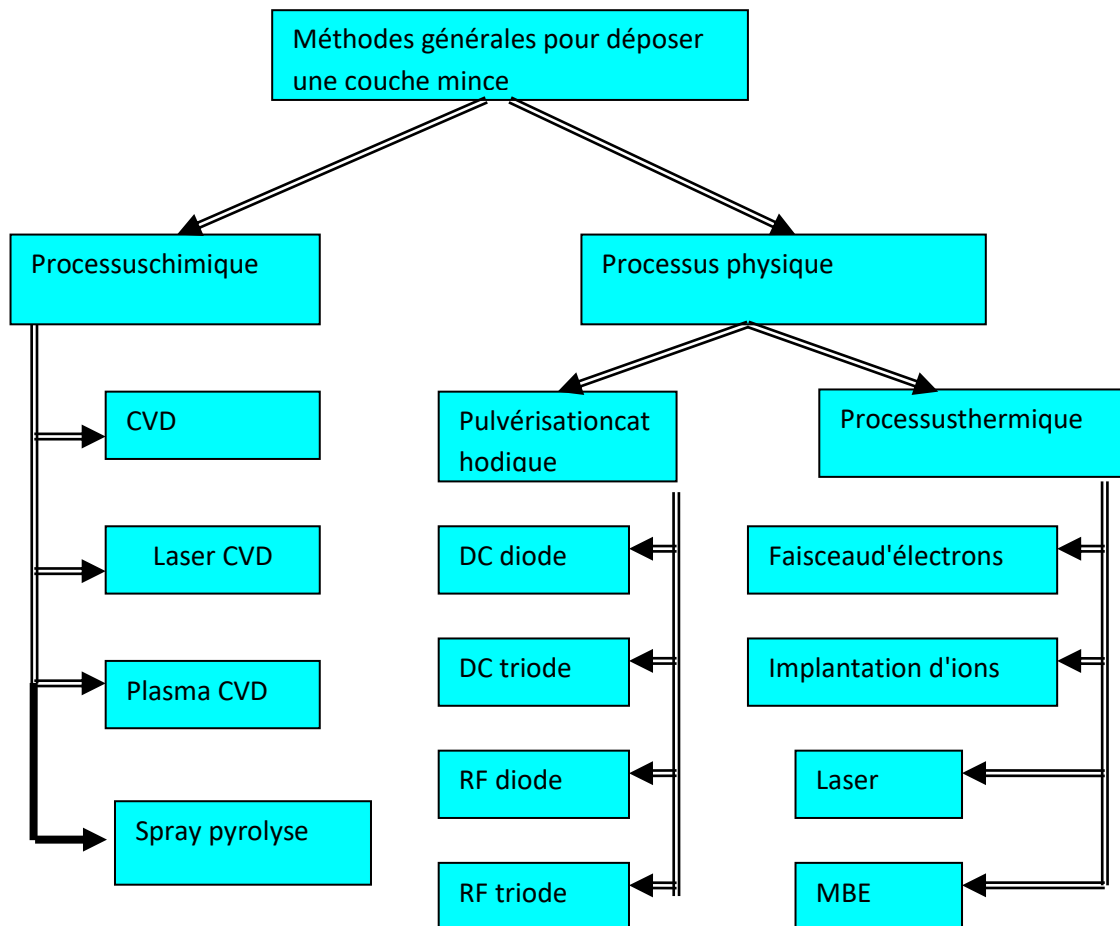
La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence comme il est décrit dans le paragraphe précédent (c.f paragraphe I.2). Le comportement de déposition est déterminé par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

**I.3.4. Structure et composition**

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné.

**I.4. 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 VaporDeposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical VaporDeposition) [13,14]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure (I-6).



**Figure I-6:** Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide [31].

## I.4.1. Dépôt en phase vapeur physique (PVD)

### I.4.1.1. Pulvérisation cathodique

Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé figure (1-7).

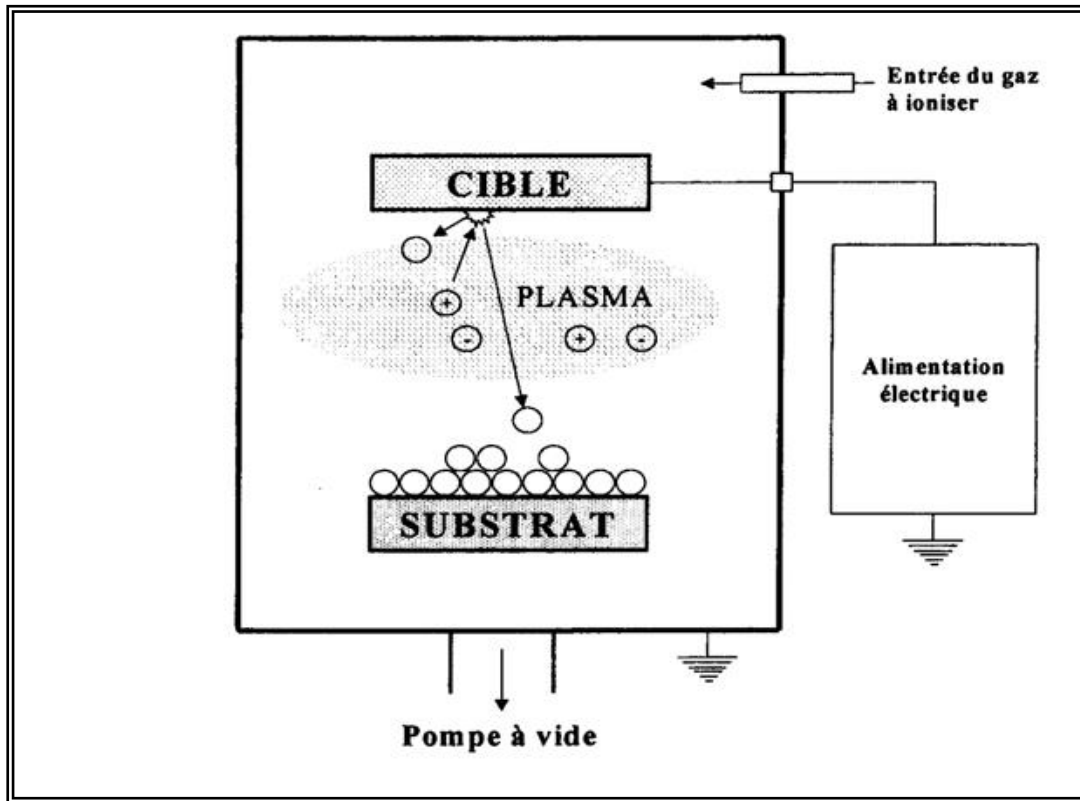
L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes [17].

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

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

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

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



**Figure I-7:** Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation [18].

#### I.4.1.2. Les différents procédés de pulvérisation

Les principaux procédés de pulvérisation sont :

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

### I.4.1.2. a. Le Procédé diode

Le plasma est créé par une décharge électrique dans un gaz (l'argon par exemple) maintenu à une pression pouvant aller de  $1,3 \cdot 10^2$  à  $0,13$  Pa, au moyen de deux électrodes : une cathode appelée la cible car c'est elle qui attire les ions positifs, une anode, qui peut être le porte-substrats, placée en face de la cible ou tout autre accessoire au potentiel de la masse figure (I-8). La tension appliquée est de l'ordre de 1 à 5 keV

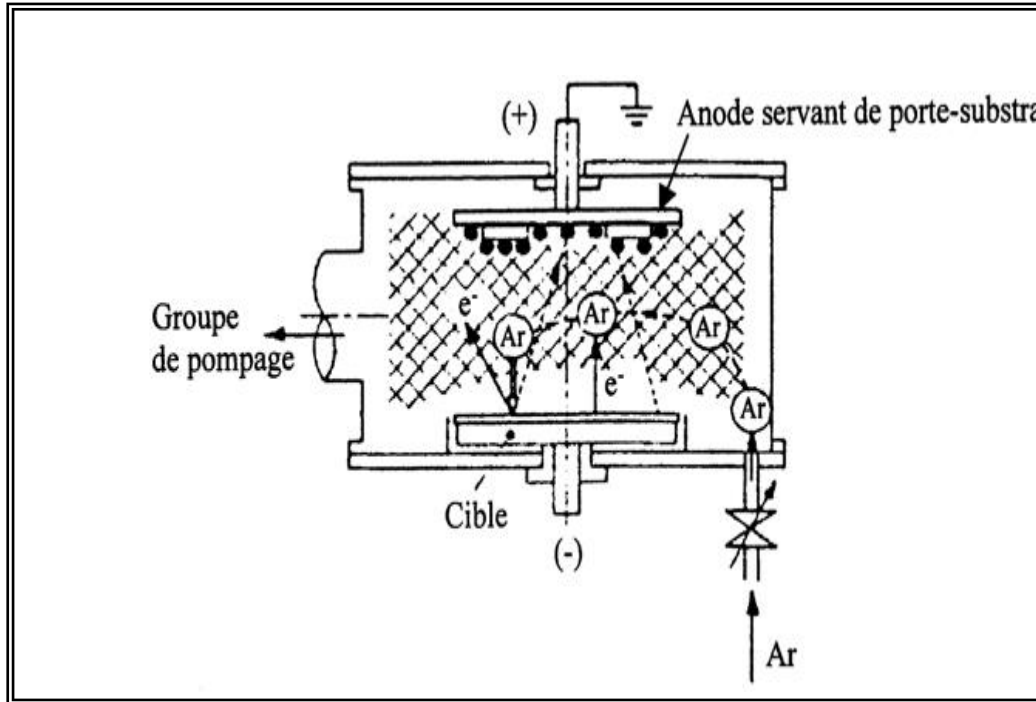


Figure I-8: Enceinte de pulvérisation diode [19].

### I.4.1.2. b. Le procédé diode RF

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

### I.4.1.2. c. Le Procédé Triode

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

Le système triode comporte deux parties :

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

Le générateur de plasma comprend :

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

#### I.4.1.2. d. Le Procédé Magnétron

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, qui permet de s'affranchir du filament chaud. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible figure (I-9).

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

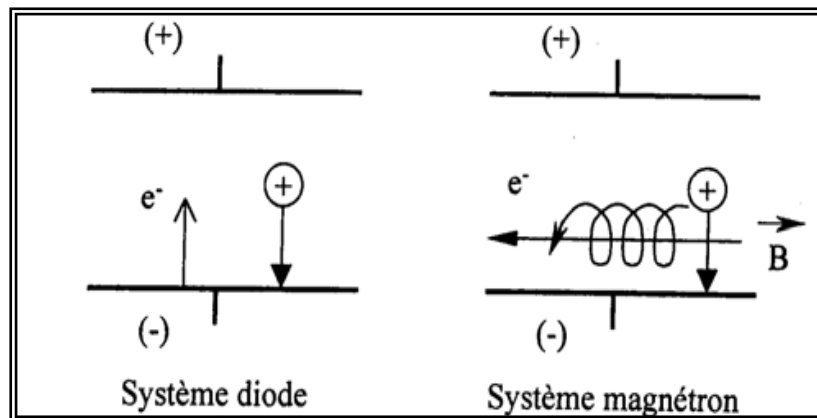
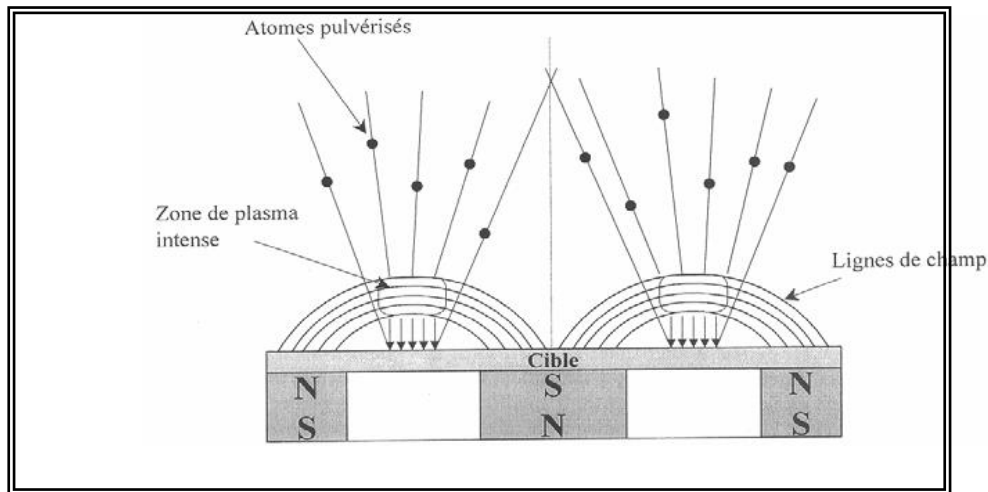


Figure I-9: Trajectoires électroniques [20].

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

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

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



**Figure I-10:** Magnétron plan circulaire conventionnel [20].

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

#### I.4.1.3. L'évaporation thermique

L'évaporation thermique est très simple et consiste à chauffer par effet Joule les matériaux qui vont se déposer sur les substrats <sup>[21]</sup>. Les masses des matériaux déposés sont placées dans des creusets dont les températures de fusion sont suffisamment supérieures aux températures d'évaporation des matériaux.

La figure (I-11) montre le principe de cette technique, un creuset chauffé par effet joule. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent les substrats. Il y aura séjour des atomes sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. Le porte

substrat de ce dispositif est maintenu en tournant afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées. La durée d'évaporation dépend de l'épaisseur voulue de la couche.

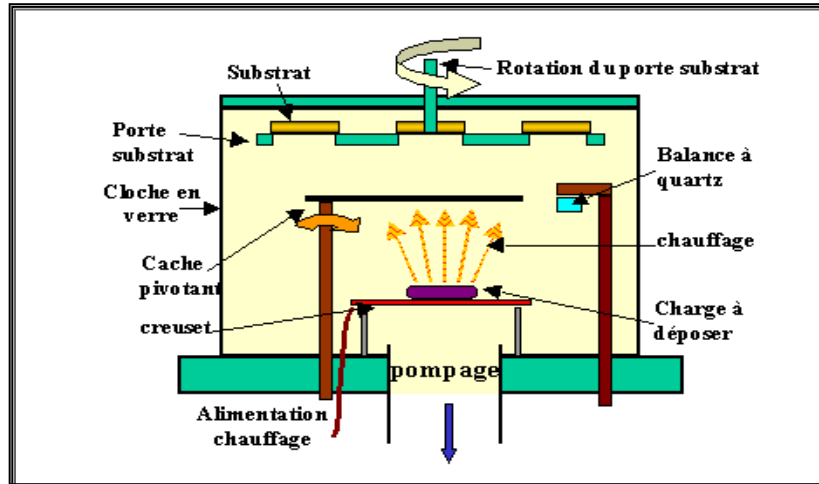


Figure I-11: Bâti de dépôt par évaporation thermique [28].

#### I.4.1.4. Implantation d'ions

C'est un procédé de haute énergie. Des espèces atomiques choisies sont ionisées puis accélérées dans un champ électrique à des énergies allant de 10 à 1000 keV. La pénétration des ions est de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Les principaux avantages de cette technique sont :

- Hautes températures non requises donc absence de distorsions thermiques ;
- Absence d'interface donc pas de problème de décohésion ;
- Espèces implantées finement dispersées ;
- Peut être suivi et contrôlé électriquement pendant tout le traitement au contraire d'un traitement thermochimique.

### I.4.1.5. Ablation laser

Il s'agit d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés.

En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une plume de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, c'est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide <sup>[22]</sup>.

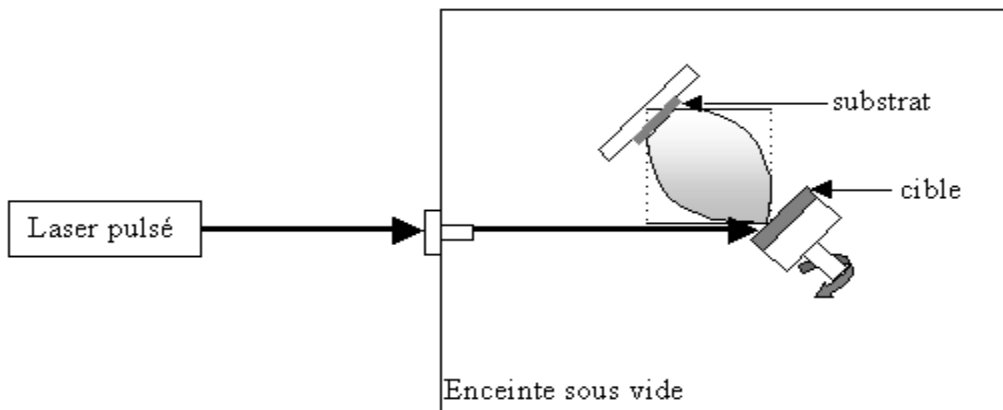


Figure I-12: Dispositif expérimentale d'ablation laser [29].

### I.4.1.6. Epitaxie par jets moléculaires (MBE : Moléculaire beamepitaxy)

La technique permet de réaliser des dépôts monocristallins et des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si). Les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (quelques Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de la surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra-High-Vacuum), plus précisément à  $10^{-10}$  torr. Le principe de dépôt est d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet Joule, par rayonnement (cellule Knud Sen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous un UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun

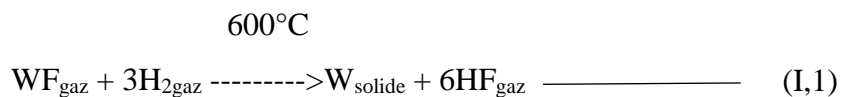
choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important. Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'interdiffusion d'A et B. De plus, elle présente l'avantage d'utilisation des techniques d'analyses in situ afin d'obtenir des informations sur la structure, la topographie et la composition de la couche durant la croissance [23].

#### I.4.2. 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 [15].

Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport. La réaction chimique est au centre de ces disciplines : elle détermine la nature, le type et les espèces présentes. Il existe deux types de réacteurs : le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression : à peu près 75 mtorr, pour lesquels des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LP CVD: Low-Pressure Chemical Vapor Deposition). Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé ; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure (I-13), dans le cas de la paroi chaude [16].

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



Cette formule implique que si l'on mélange deux gaz WF et H<sub>2</sub>, une couche de tungstène peut être obtenue avec la méthode CVD.

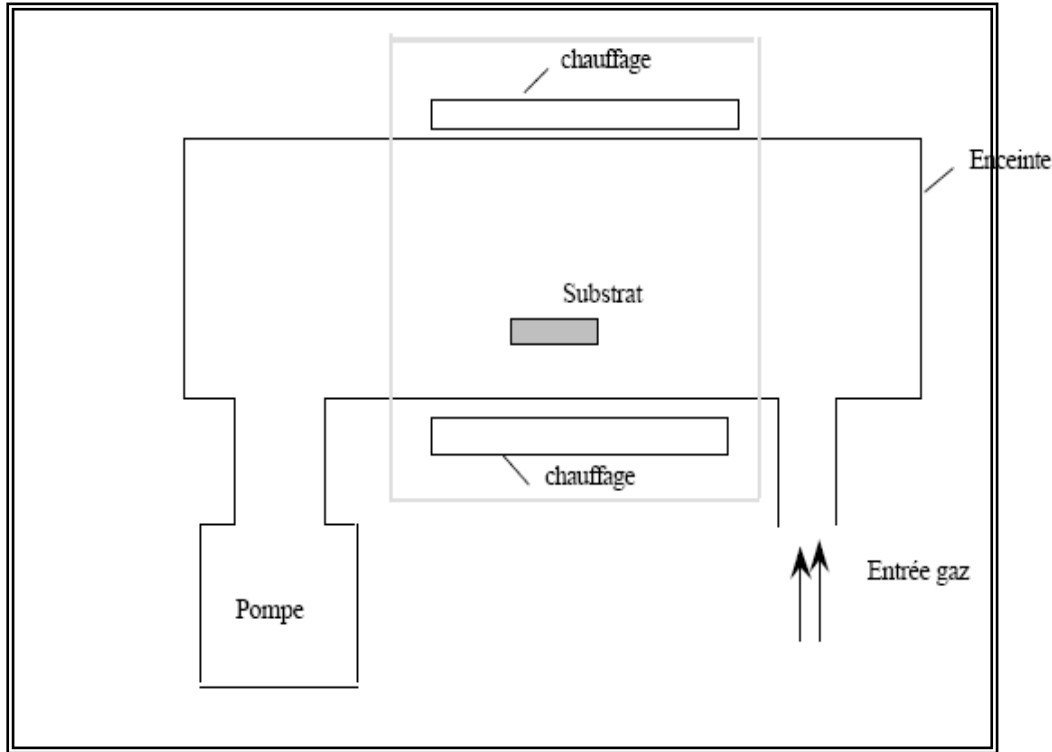


Figure I-13: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique [15]

#### I.4.2.1 Spray pyrolyse.

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de :

Spray et pyrolyse.

**Spray** est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un Pulvérisateur.

Pour la **pyrolyse**, on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est : "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles" [4]. Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

##### I.4.2.1.1. Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [5-7]. L'expérience peut être réalisée à l'air [8], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre

de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [9]. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [10], dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs [11]. Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [12]:

- (a) changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat ;
- (b) changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique ;
- (c) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

Dans la pulvérisation chimique réactive, le matériau source est utilisé sous forme liquide. De fines gouttelettes contenant les espèces à déposer sont obtenues par nébulisation ou pulvérisation, d'une solution liquide. L'aérosol formé est ensuite transporté par un gaz vecteur jusqu'à proximité du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseur vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène.

### **I.5.Comparaison des modes de déposition PVD**

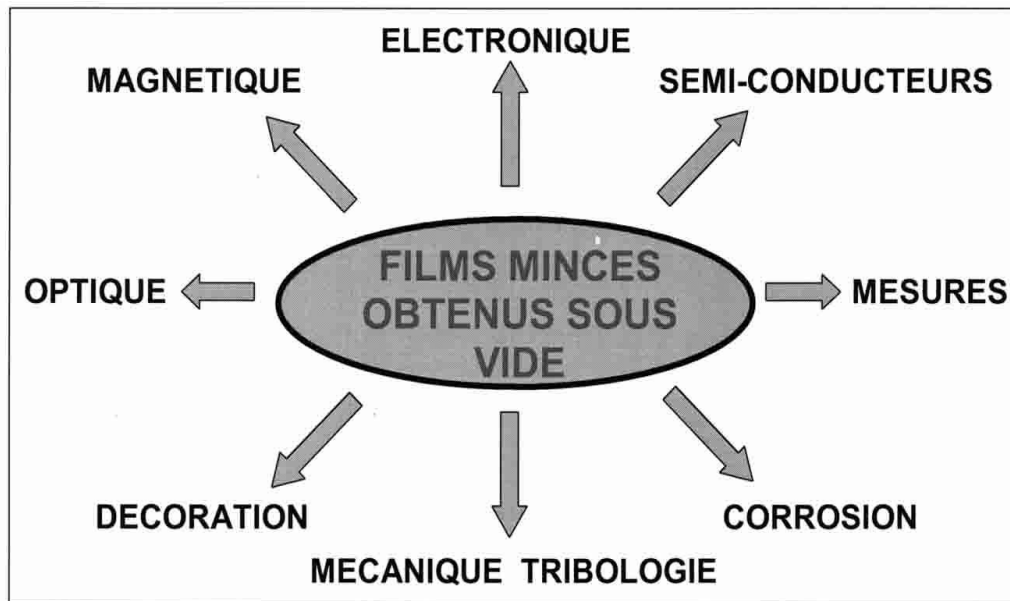
Comme les paragraphes précédents l'ont illustré, les procédés PVD offrent de loin la plus large variété comparativement aux procédés PVD. Il est dès lors très difficile de faire un choix optimum a priori. L'analyse de la littérature montre qu'il n'existe pas de procédés universels et que tous offrent leurs avantages et leurs inconvénients. On peut néanmoins tenter de faire un comparatif des quatre procédés les plus largement répandus (Tab. I-1)

**Table I-1:** Comparaison des quatre principaux procédés de déposition PVD [20].

	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Evaporation sous vide	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesse de dépôt élevée</li> <li>• Matériel simple</li> <li>• Investissement faible</li> <li>• Faible température du substrat (dépôt sur plastique)</li> <li>• Bien adapté aux applications électriques et optiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mal adapté aux dépôts réfractaires</li> <li>• Difficultés de déposer des alliages</li> <li>• Faible pouvoir de recouvrement</li> <li>• Adhérence faible</li> <li>• dépôts poreux et non uniformes</li> </ul>
Pulvérisation cathodique (diode)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires, conducteurs ou diélectriques</li> <li>• Maîtrise de la stœchiométrie</li> <li>• Bonne adhérence des dépôts</li> <li>• Bon pouvoir de recouvrement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible vitesse de dépôt</li> <li>• Investissement élevé</li> <li>• dépôts non uniformes</li> </ul>
Pulvérisation magnétron	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Idem système diode</li> <li>• Vitesse de dépôt élevée</li> <li>• faible température de dépôt (plastiques)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dépôts non uniformes en épaisseur</li> <li>• Investissement élevé</li> <li>• Cibles sensibles à la fissuration</li> <li>• Réaction possible de la cible avec l'atmosphère gazeuse</li> </ul>
Dépôts ioniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesse de dépôt élevée</li> <li>• Bonne adhérence</li> <li>• Bon pouvoir de recouvrement</li> <li>• Possibilités de déposer de nombreux métaux, alliages., etc.</li> <li>• Bien adapté aux applications mécaniques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Investissement matériel élevé</li> <li>• Contrôle de la stœchiométrie parfois délicat</li> <li>• Dépôts non uniformes en épaisseur</li> </ul>

## I.6. Applications des couches minces

La technologie de fabrication des couches minces a permis de trouver des applications dans un grand nombre de secteur de l'industrie figure (I-14), plus particulièrement dans le monde des composants électroniques, des capteurs, de l'optique ou de la protection des surfaces.



**Figure I-14:** Les applications des couches minces des dépôts sous vide [24].

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-brise de voiture, ou bien encore pour faire des films réflecteurs. De même, on peut utiliser les couches minces dans le but de créer des surfaces anticorrosion, des surfaces qui permettront de durcir les matériaux sur lesquelles elles seront déposées, ou encore des surfaces décoratives.

CHAPITRE II  
RÉALISATION DU  
MONTAGE  
DE SPRAY PYROLYSE

## CHAPITRE II: REALISATION DU MONTAGE DE SPRAY PYROLYSE

Pour cette raison nous avons réalisé, un banc de dépôt de couches minces par spray pyrolyse. Il sera détaillé par la suite.

### II.1. Etudes et réalisation du montage

Le but de ce travail consistait à réaliser une pulvérisation pyrolyse qui servira comme un support d'équipement pour le laboratoire de recherche en sciences des matériaux. Pour la réalisation de cet appareil, nous avons procédé tout d'abord à l'établissement des dessins de définition et ensuite le dessin d'ensemble.

Le choix des matériaux de l'élément composant l'appareil a été réajusté au cours de la réalisation (en fonction des caractéristiques de chaque élément)..:

### II.2. Description du rôle des éléments du montage :

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 montage sont :

- Un porte substrat
- Une enceinte
  - Support
  - Atomiseur
  - Un compresseur
  - Thermocouple

### II.2.1. Un porte substrat :

c'est un plateau de diamètre 25cm, chauffé par énergie solaire, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type (C100FK02 – M\*AN). Cette température consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 500°C.

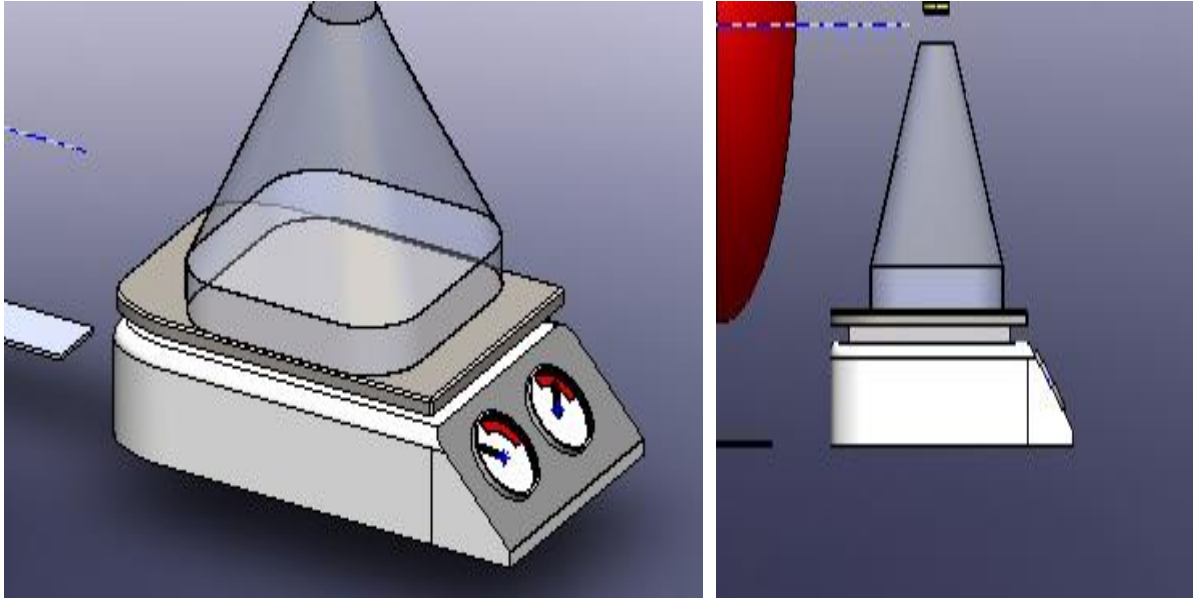


Figure II-1 : Dessin de porte substrat.



Figure II-2: Un porte substrat (photo).

### II.2.2. Une enceinte

Étanche et calorifugée qui constitue le porte solution. Elle est formée d'un cylindre (d'une capacité de 250 ml) ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat. Pour éviter l'augmentation de la pression interne, ce qui risque d'empêcher la volatilisation des gouttelettes, un petit trou fermé par une vis, joue le rôle d'une valve.

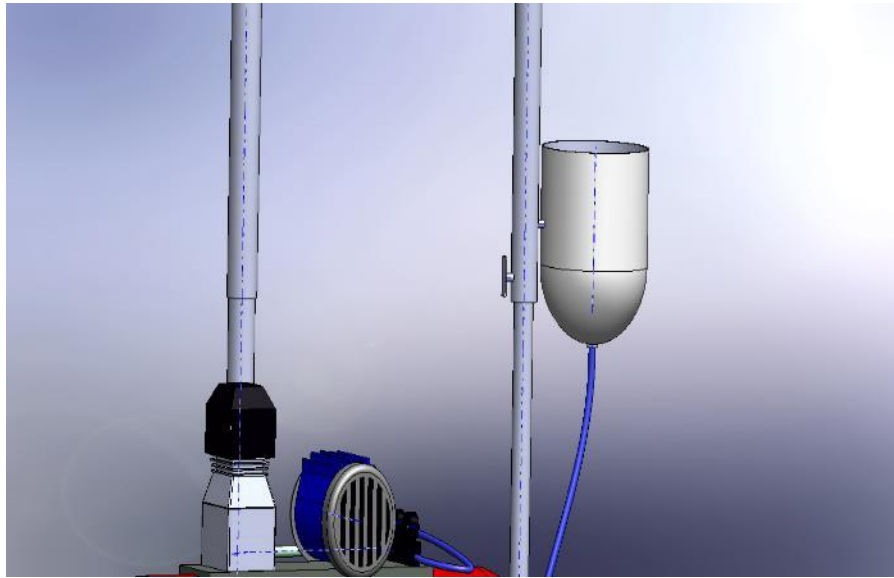


Figure II-3: Une enceinte

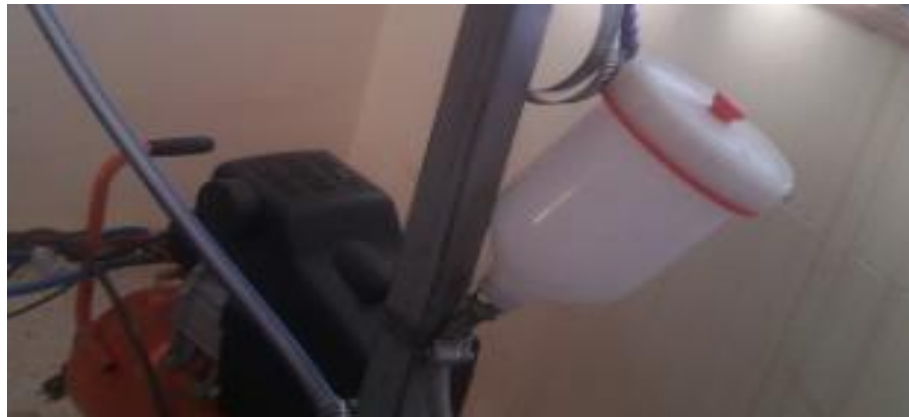


Figure II-4: Une enceinte (photo)

### II.2.3. Support :

Le support est un élément qui porte le dispositif et qui à été réalisé en tube carré soudé par arc électrique et ce - ci pour réduire le poids et faciliter la mobilité et le stockage. On note que le support contient un étage pour le dispositif de port substrat.

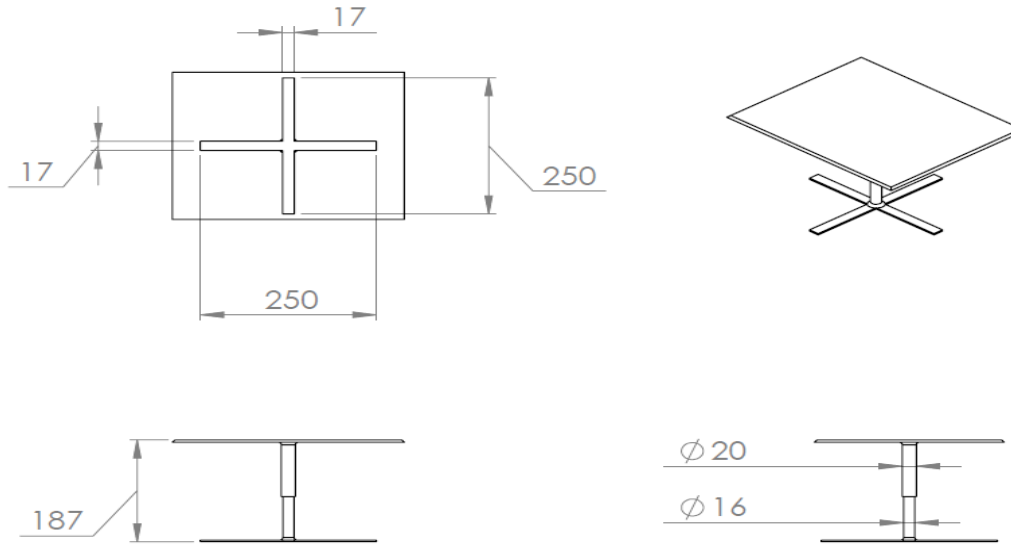


Figure II-5: Dessin de définition de support métallique.



Figure II-6: Support métallique (photo).

#### II.2.4. Un atomiseur :

Ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.

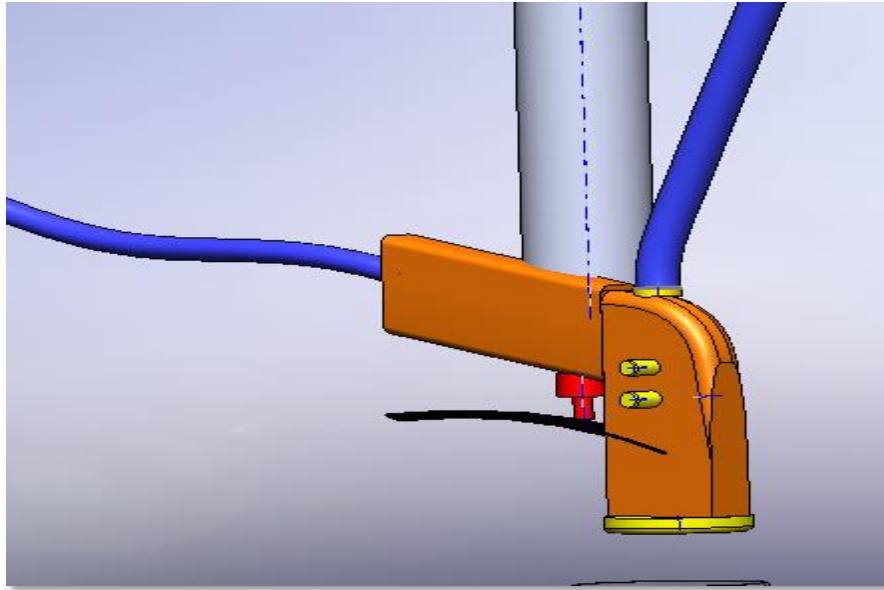


Figure II-7: atomiseur.



Figure II-8: Photo d'un atomiseur.

### II.2.5. Un compresseur :

Qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

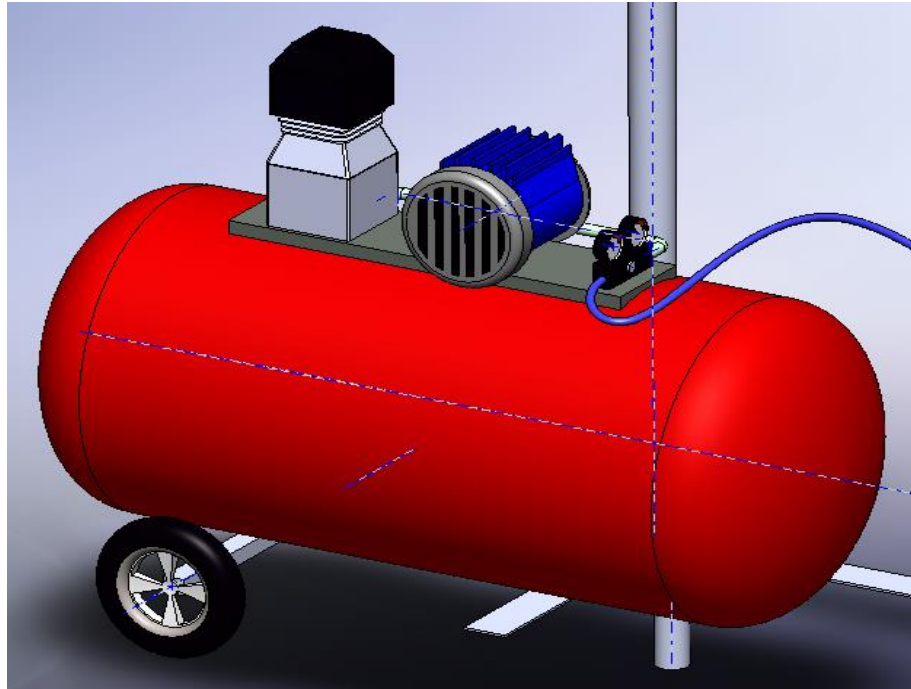


Figure II-9: Dessin de compresseur.



Figure II-10: Photo de compresseur.



**Figure II-11:** Thermocouple ou degré qui permet de vérifier la température de substrat.

Le spray pyrolyse (voir Figure. II:12) est obtenu après assemblage des pièces citées auparavant



**Figure II-12:** Montage complet de spray pyrolyse.

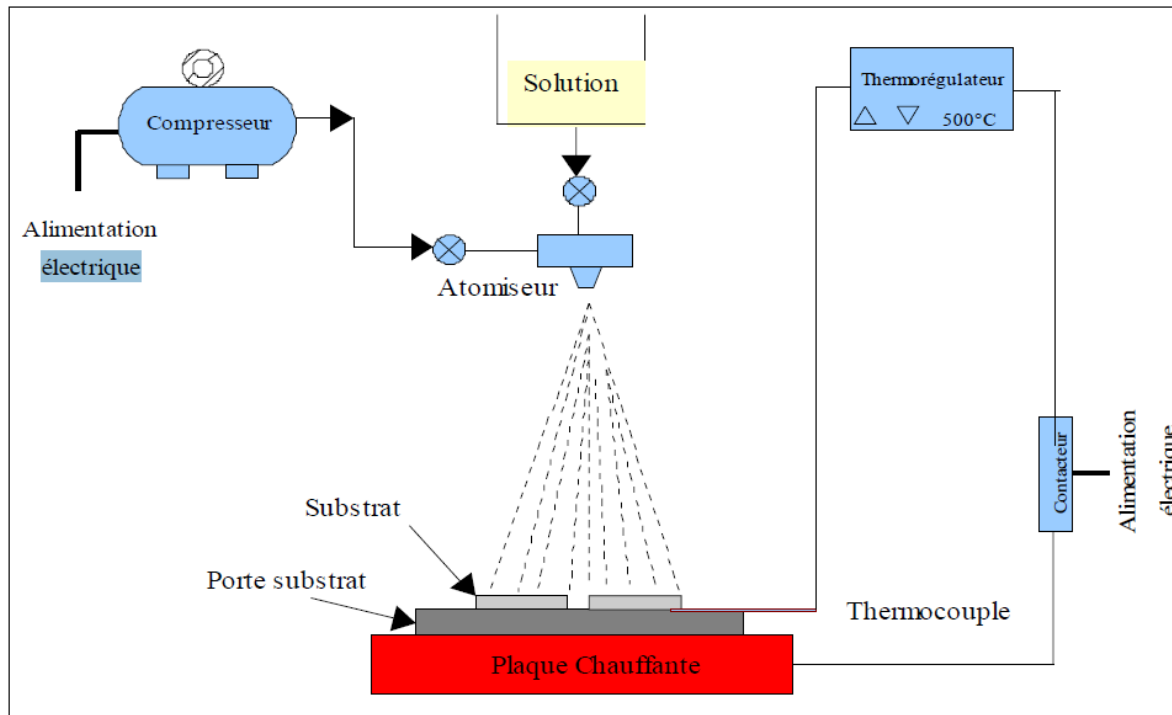


Figure II-13: Montage complet de spray pyrolyse.

### II.3. Mise en marche de l'évaporateur

Pour la mise en marche de l'appareil, on a procédé de la manière suivante :

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en 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 de 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, en suite on récupère nos échantillons.

## **II.4. Conclusion**

Le pulvérisateur spray pyrolyse réalisé est simple mais de conception très originale et il se distingue par sa mobilité (faible poids), sa flexibilité (choix de calibrage) et la possibilité de chauffage de substrat.

# CHAPITRE III

## TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET ELABORATION DE COUCHES MINCE

## CHAPITRE III: TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET ELABORATION DE COUCHES MINCE

### III.1. Introduction :

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

Nous allons, aussi, nous porté un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par spray. Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux [10,11]. 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 [12]. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

### III .2. L'oxyde de SnO2

#### III .2.1. Propriétés de l'oxyde de SnO2

##### III .2.1.1. Structure cristalline

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

La maille contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain [14,15]. Dans ce système chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain et chaque atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène [13,7].

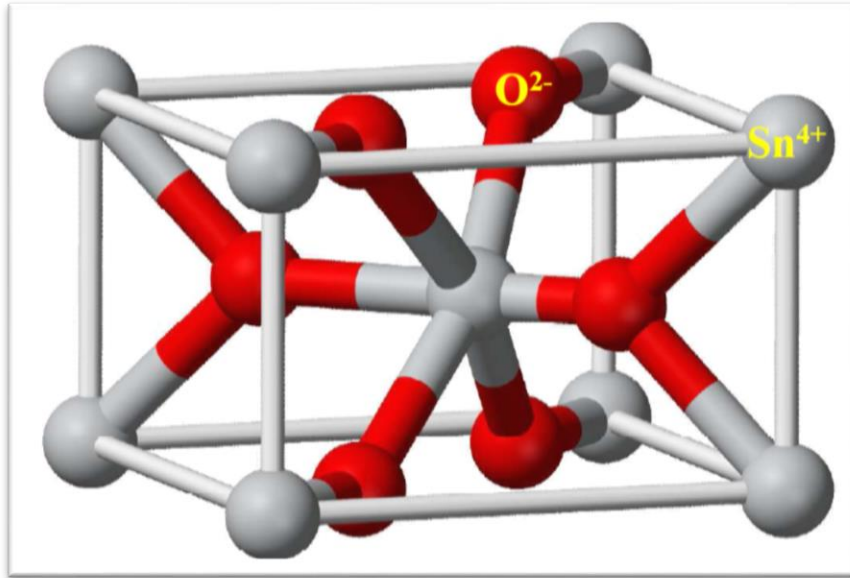


Figure III-1: Maille élémentaire du SnO<sub>2</sub> (structure rutile) [16].

### III .2.1.2. Le gap du SnO<sub>2</sub>

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2eV [8]. Ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs  $\vec{k}$  (figure III:2) ( $\vec{k}$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin) [17,18]. Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement.

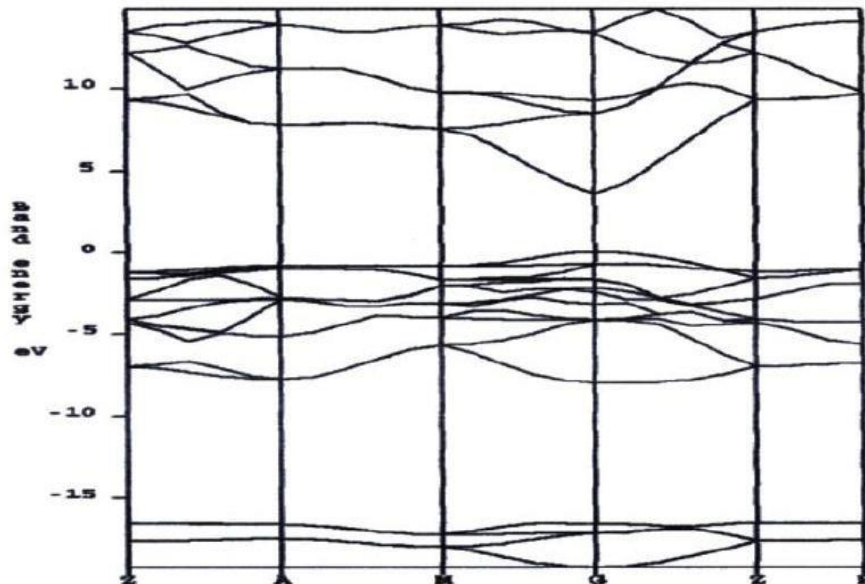


Figure III:2: Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain.

### III .2.1.3. Propriétés optiques

SnO<sub>2</sub> présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge, et une forte absorption dans le domaine ultraviolet, tandis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible et il devient opaque au-delà de 1200 nm. Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres [23]. La figure III :3 représente un spectre de transmission optique d'un film SnO<sub>2</sub>:F.

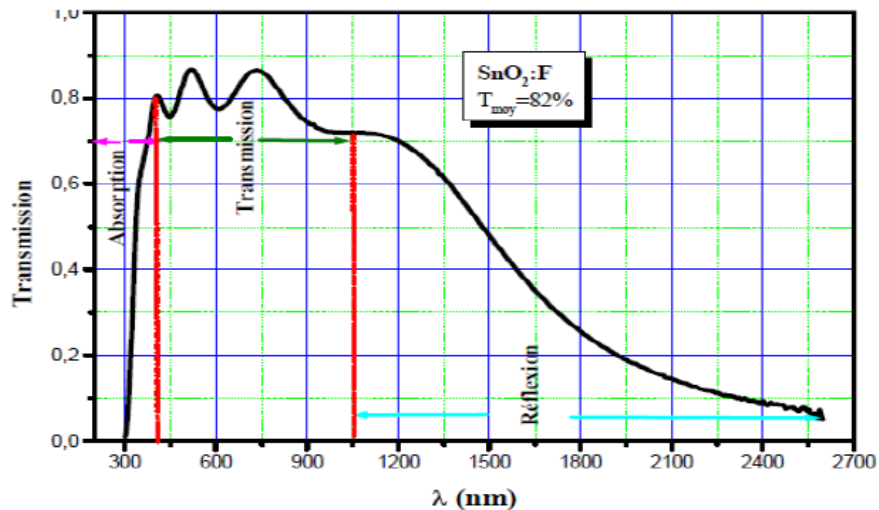


Figure III:3: Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dope fluor [23].

## III .2.2. Applications

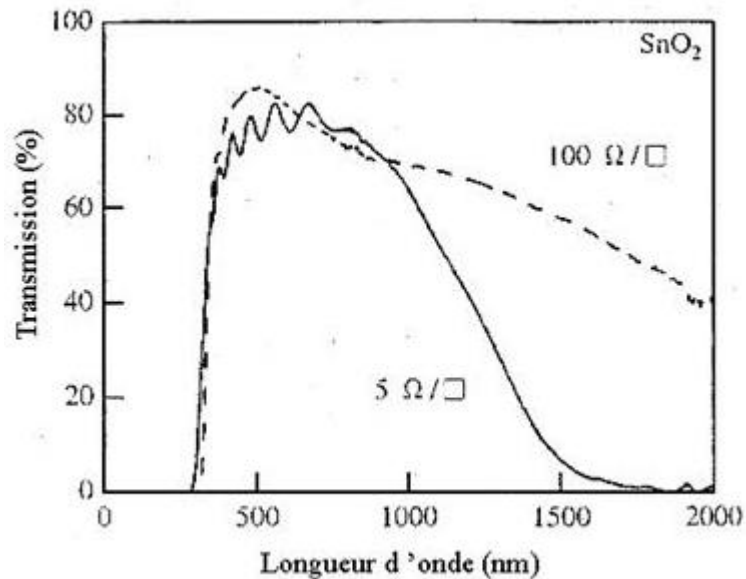
Les propriétés électriques et optiques particulières des couches d'oxyde d'étain (forte transmission optique dans le domaine du visible, caractère semi-conducteur type-n, conductivité électrique élevée. . .) permettent un grand nombre d'applications mais nous nous attacherons à ceux du domaine des capteurs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

### III .2.2.1 Vitrage à isolation thermique

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur [7,22].

Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur, les couches fines métalliques (par exemple, des couches d'argent de 10 à 15 nm) peuvent être substituées par des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor dont le nombre de porteurs de charge sera suffisant à la réflexion de IR. De plus, il sera préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques moindres [20]. Comme

on peut le voir sur la figure.III.8, lorsque la résistivité des films diminue, la transmission dans la région des infrarouges diminue [21].



**Figure III-4:** Transmission optique en fonction de la résistivité de couches de SnO<sub>2</sub>[22].

### III .2.2.2 Électrodes

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits [23].

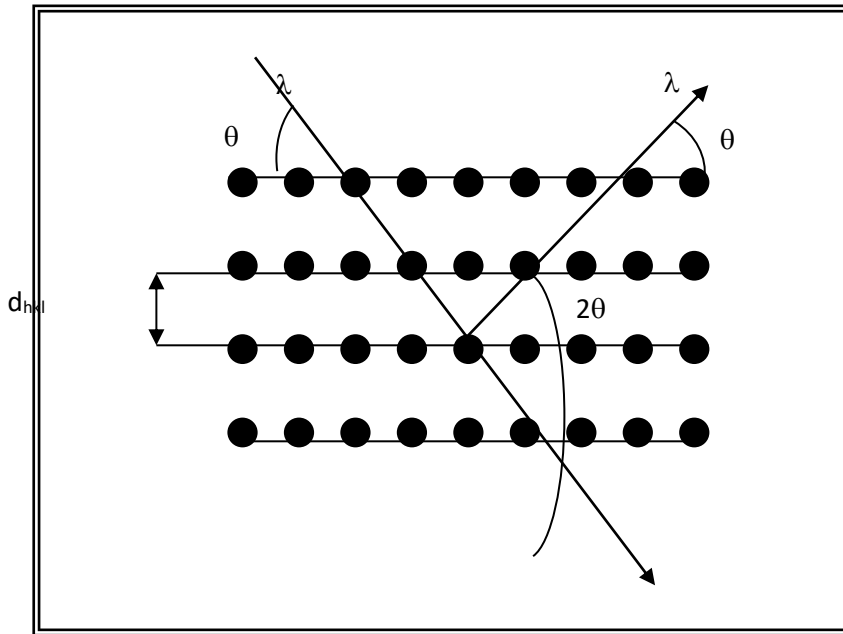
## III.3. Techniques de caractérisation des couches minces.

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

### III.3.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de la croissance cristallographiques des couches [4, 5, 6].

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. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la figure (III-5) les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur.



**Figure III-5:** Famille de plans cristallins en condition de Bragg [9].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :  $2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$  (II, 1)

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

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

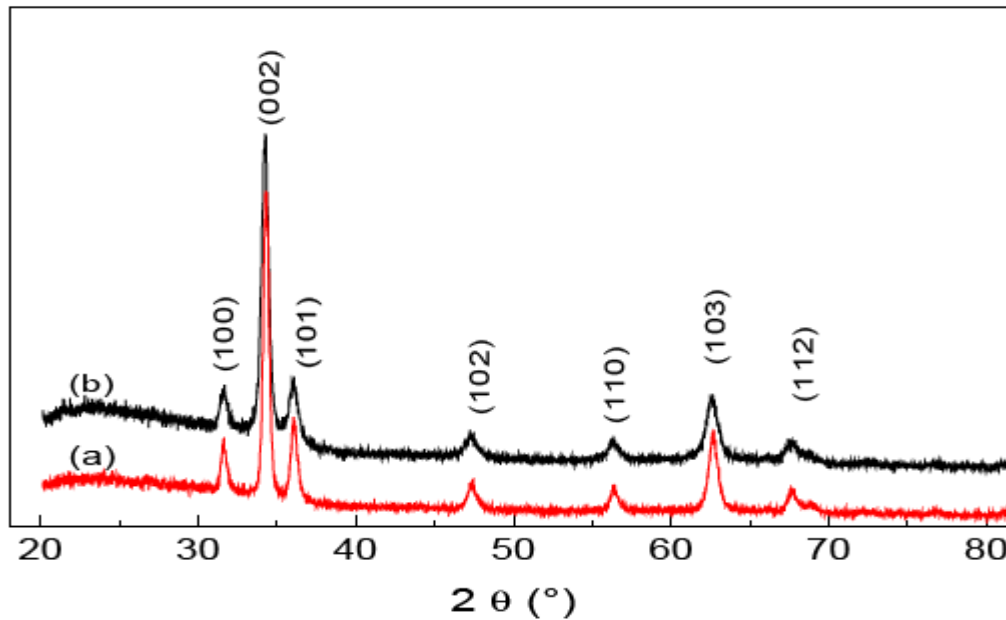
Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffractions permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires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

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

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

La figure (III-6), montre un exemple des spectres de diffraction de rayon X pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées en Al. On remarque aucune différence significative pour les couches minces non dopées

et dopées Al. Les deux spectres représentent le pic dominant (002) qui est situé à  $2\theta = 34.33^\circ$  et à  $34.18^\circ$ , respectivement. Des auteurs attribuent ce décalage à la substitution de zinc par l'aluminium dans la structure hexagonale.



**Figure III-6** : Spectres de diffraction de rayon X des couches minces de ZnO non dopé (a) et ZnO dopé Al (b) (3%) [6].

### III.3.2. Caractérisation électrique

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de la polarisation appliquée entre les électrodes (figure III-6). Ces dernières, dans un même plan donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couches, la structure résultante est appelée "sandwich"

La différence de potentielle  $V$  entre les deux points est :

$$V = (R \cdot I) \text{ ————— (III-1)}$$

Cette réaction représente une chute de tension entre deux points.

I : c'est le courant qui passe entre les points.

R : la résistance de la couche.

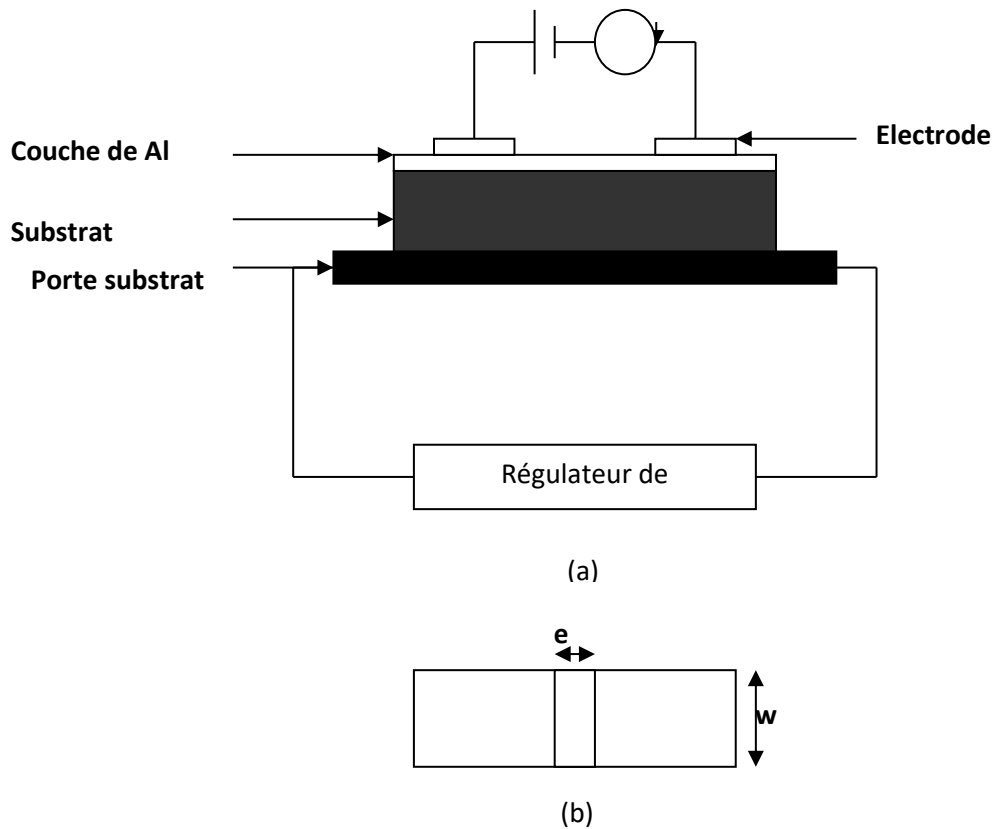
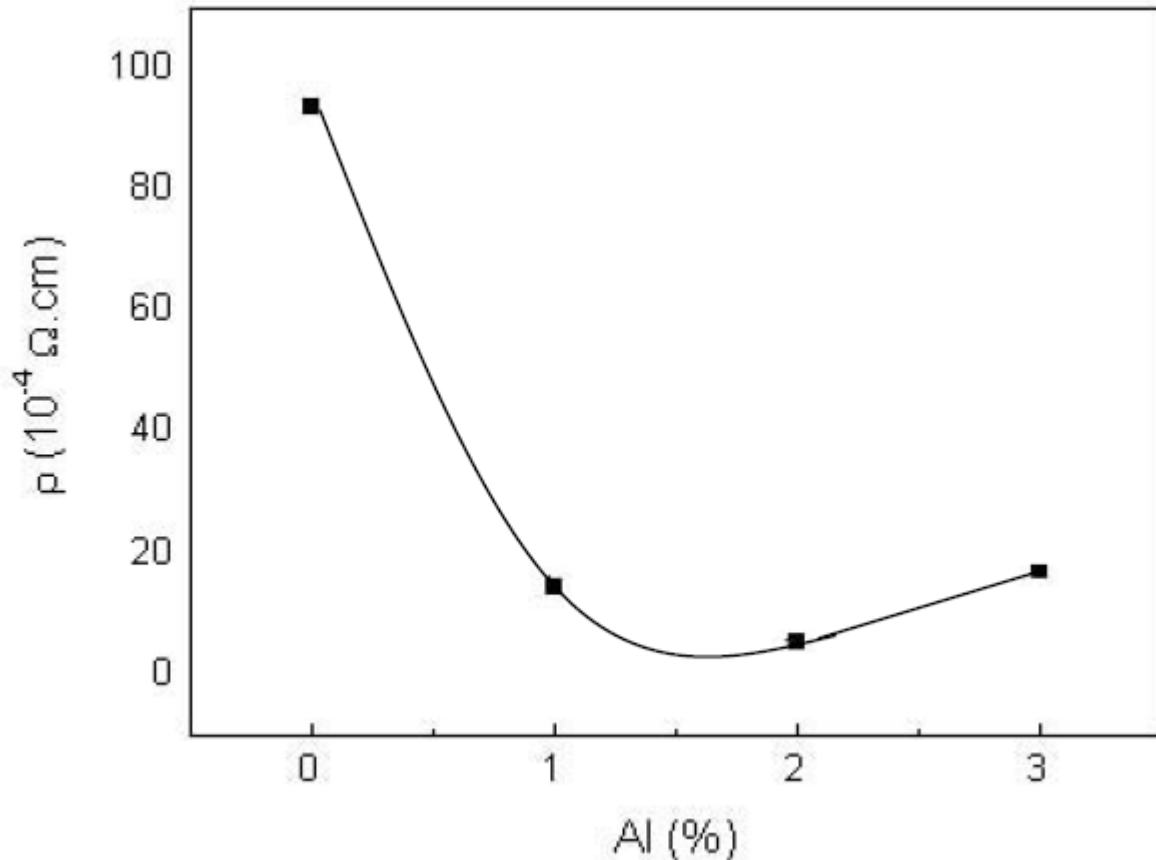


Figure III-7: Principe de mesure électrique.

**(b) : Les dimensions de la couche.**

La figure (III-7), montre l'évolution de la résistivité des films de ZnO:Al en fonction de la concentration du dopant (Al). Cette courbe montre que la résistivité des échantillons diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant aluminium et atteint sa valeur minimale de  $9 \Omega \cdot \text{cm}$  à une concentration de 2 % d'aluminium, ensuite elle augmente de nouveau. Cette diminution de la résistivité avec l'augmentation de la concentration en Al peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs  $\text{Al}^{+3}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de  $\text{Zn}^{+2}$ . L'accroissement de la concentration en Al produit une élévation de la résistivité, ce qui est probablement dû à une diminution dans la mobilité de porteurs résultant de l'excès d'Aluminium.



**Figure III-8:** Résistivité électrique des films de ZnO :Al en fonction de la concentration du dopant (Al) [6].

### III.3.3. Caractérisation optique

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

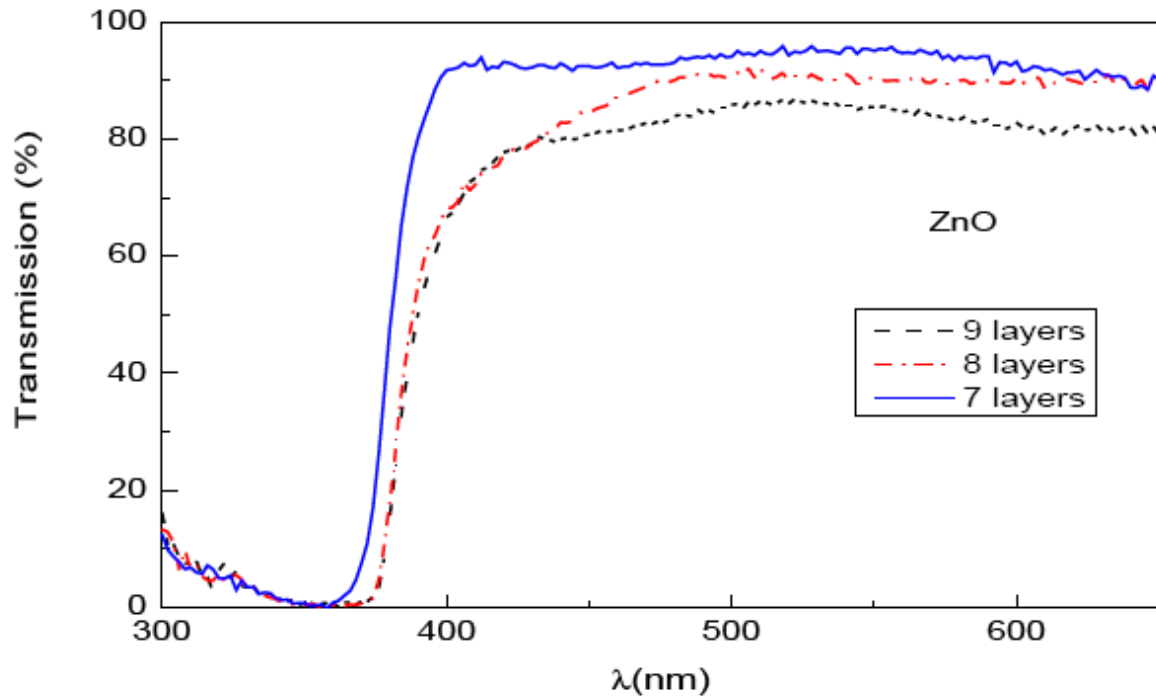
On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodoluminescence.

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.

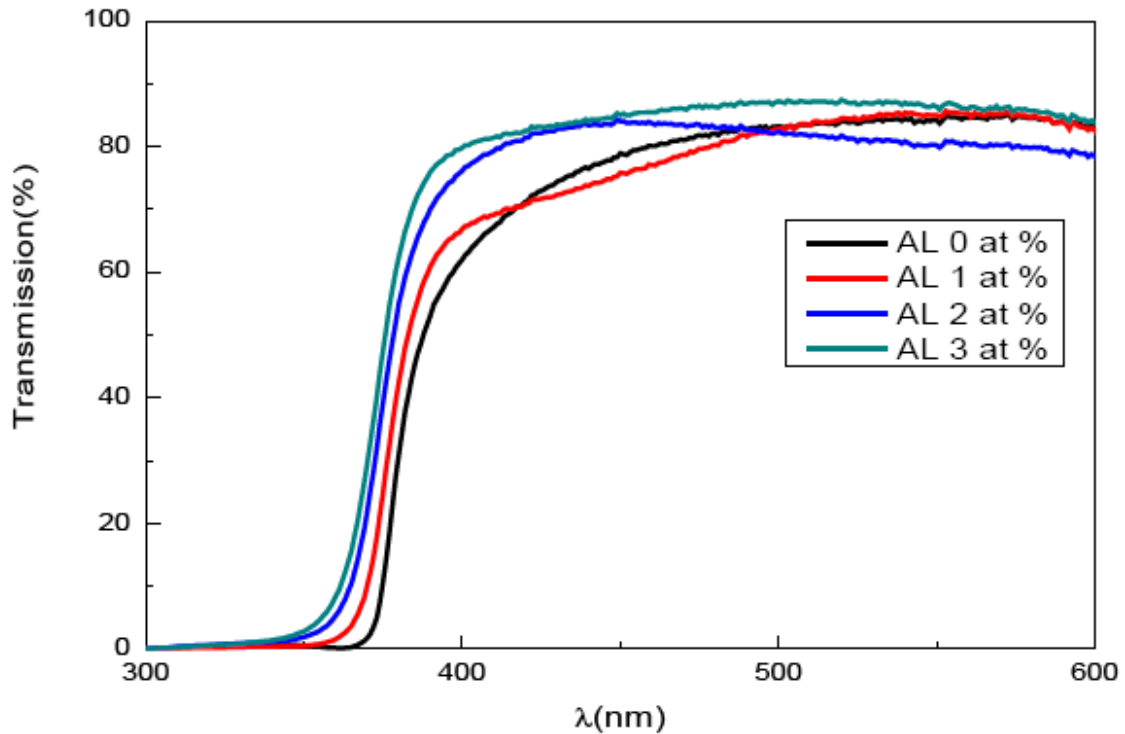
Par exemple, la figure (III-8), montre les spectres de transmission de ZnO avec différentes épaisseurs selon le nombre de couches (approximativement 42.6 nm par couche). La transmission diminue légèrement quand le nombre de couches déposées augmente. Tous les films montrent une transmission élevée dans la région UV-Vis

et avec une limite d'absorption brusque à 375 nm environ. La variation du gap optique du film avec l'épaisseur n'était pas appréciable.



**Figure III-9:** Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopées en fonction du nombre de couche[6].

L'effet de la concentration en Al sur la limite d'absorption apparaît sur la figure (III.9). On observe un décalage de la limite d'absorption quand la concentration en Al augmente. Le gap optique calculé des échantillons augmente avec l'augmentation de la concentration d'Aluminium, de 3.22 eV pour les films de ZnO non dopés à 3.44 eV pour ZnO dopé Al de 3 %. Ce décalage d'absorption des films nanocristallins de ZnO dopés Al peut être expliqué par l'effet de Burstein-Moss tout en assumant l'augmentation de la concentration en porteurs qui bloque les plus bas états dans la bande de conduction.



**Figure III-10:** Spectres de transmission des couches minces de ZnO avec différentes concentrations en Al[6].

### III.4. Expérimentation

#### III.4.1. Choix du substrat de dépôt

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée de  $7.5 \times 1$  cm<sup>2</sup> 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 qui s'adapte bien pour leur transparence et son coefficient de dilatation vite théorique donnant une bonne adhérence des couches déposées.
- ✓ Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de 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, par exemple :  $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [4,5] et aussi pour des raisons économiques. Il est intéressant qu'on a les mêmes constatations eu ce qui concerne le substrat SnO<sub>2</sub>.

### III.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-electrique des couches minces de ZnO et SnO<sub>2</sub>, 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 de 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 en diamant.
- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5min.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Lavage des substrats dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

### III.4.3. Préparation des solutions et conditions opératoires.

#### III.4.3.1. Préparation des solutions.

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

Dans ce travail, nous avons utilisé le chlorure d'étain penta hydraté (SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O), comme matériau source et dissous dans de l'éthanol.

### III.4.3.3. Dépôt de SnO<sub>2</sub>

Pour obtenir une couche mince de dioxyde d'étain il faut une solution de départ qui contient l'étain et l'oxygène. Pour cela, nous avons utilisé comme source : le chlorure d'étain penta hydraté (SnCl<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O). Nous présentons ci-dessous les différentes propriétés physiques et chimiques de source :

#### III.4.3.3.1. Chlorure d'étain penta hydraté (SnCl<sub>4</sub> \_5H<sub>2</sub>O):

- Propriétés physiques [6] :

Nom : Chlorure d'étain (IV) penta hydraté

Synonymes : chlorure stannique ; tétrachlorure d'étain ;

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

Formule moléculaire : (SnCl<sub>4</sub>\_ 5H<sub>2</sub>O)

Masse molaire : 350.60 g/mol-1

Masse volumique : 2,04 (g:cm-3)

Densité : 2,04

Pureté : 97.5 (%)

### III.4.4. Déposition des couches

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en 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 de 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. Enfin du processus de dépôt, on arrête le chauffage par cocher les échantillons et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère nos échantillons.

**III.5.5. Les paramètres modulables :**

Afin d'obtenir des couches minces reproductible s'étayant une bonne adhérence, nous nous sommes attelé à étudier l'influence des différents paramètres agissant directement sur le dépôt de la couche mince. La mise au point des différents paramètres de dépôt a nécessité plusieurs essais.

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

- Molarité : Comme toute réaction chimique, la précurseur molarité de la solution est sensible à sa solubilité et sa stœchiométrie. Parmi les principaux facteurs contrôlant ce processus, nous avons choisi la gamme de 0.05 mol/l, 0.1 mol/l, 0.15 mol/l, 0.2 mol/l.

**III.5. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté la technique de dépôt et de caractérisation adoptés dans notre étude. Nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électrique des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées.

# CHAPITRE IV

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

---

## CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

### IV.1. Introduction

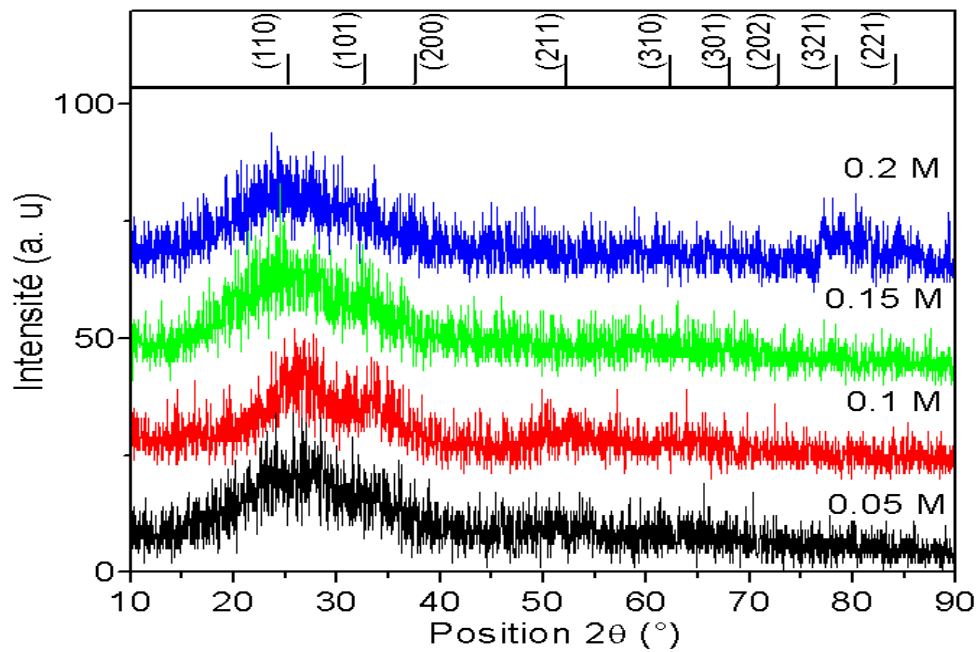
Le SnO<sub>2</sub> est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser un banc de dépôt, aussi sophistiqué soit-il, pour être certain d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques. Un travail réel d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré, en fonction des paramètres : température, molarité et temps de dépôt.

Dans ce chapitre, des couches minces de SnO<sub>2</sub> ont été déposées par la technique de spray réalisé, à partir d'une solution d'acétate de Zinc. Les films ont été déposés sur des substrats de verre chauffés à l'aide du four électrique réalisé dans ce travail.

### IV. 2 : Caractérisations des couches minces de SnO<sub>2</sub>

#### IV.2. 1 : Propriétés structurales

Les spectres de diffractions des rayons X des films de SnO<sub>2</sub> non dopé, à différentes concentrations du précurseur, sont regroupés dans la figure IV.1; ces spectres sont traités par le logiciels X'Pert High Score dans le but de voir s'ils possèdent la structure cristalline ou non. Dans cette analyse nous avons observé quelques débuts des plans qui sont difficilement comparé avec le fichier ASTM ((JCPDS 78-1063). On observe que le film déposé à 0.1 M de SnCl<sub>2</sub> dans le précurseur de départ montre un début de cristallisation mais la direction reste indétectable. Les faibles intensités, qui ont été observées dans les spectres des films, peuvent être expliquées par les faibles températures de dépôt, car, la cristallisation du SnO<sub>2</sub> apparait qu'à partir de 400°C [30] donc une augmentation de la température a été nécessaire à la cristallisation. Il est intéressant à dire que l'élévation des températures du substrat allant jusqu'à 500°C a été empêchée par les conditions météorologiques (le vent pendant les élaborations). Toute en signalant que les propriétés optiques et électriques du matériau sont obtenues comme on va les voir dans les sections suivantes.

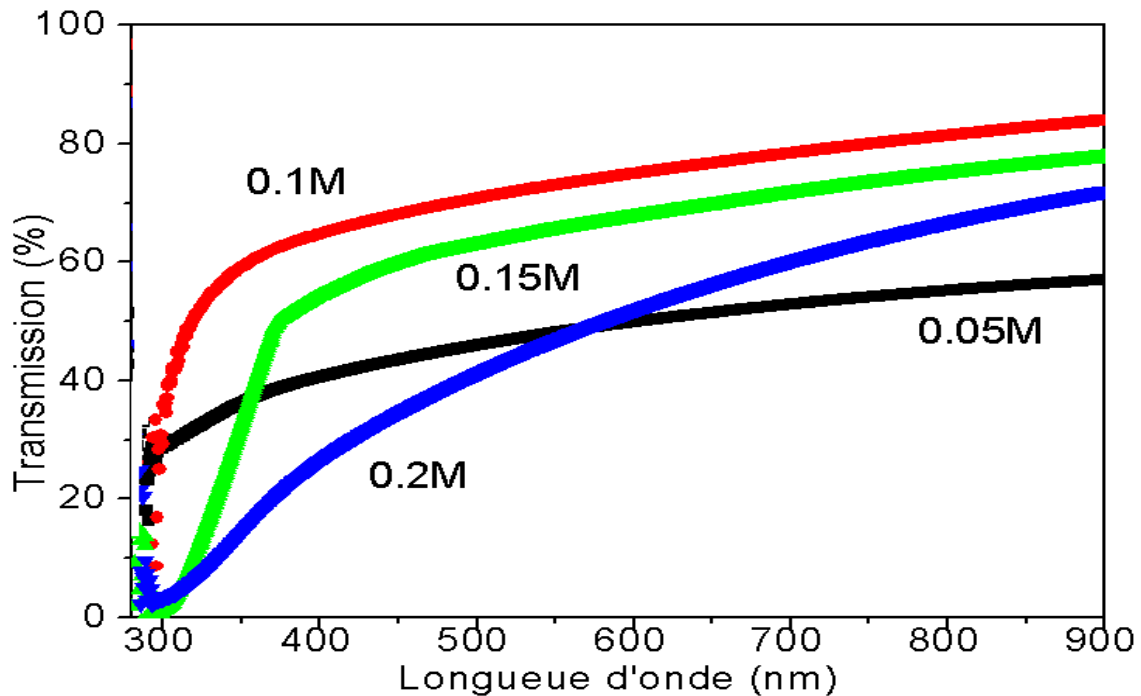


**Figure IV-1:** DRX des échantillons d'oxyde d'étain non dopé élaborés par spray à une température de substrat de 400°C pour différentes concentrations

## IV. 2. 2 : Propriétés Optiques

### IV.2.2.1. Transmittance des films

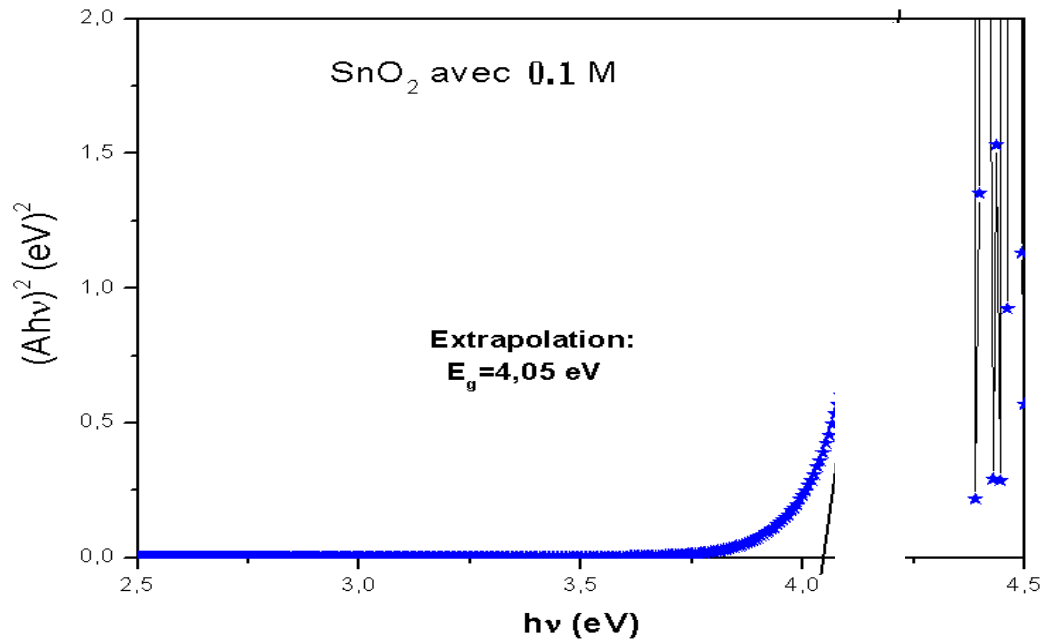
Malgré que l'étude aux rayons X n'a pas donné les résultats attendus mais ça n'a pas nous empêcher pour faire une étude détaillée concernant les propriétés optiques en fonction de la molarité. Les courbes de la figure IV.15 représentent les spectres des transmissions des échantillons de SnO<sub>2</sub> déposé par spray à 400 °C pour des molarités allant de 0.05 à 0.2M par palier de 0.05. On voit que la transmittance moyenne dans la gamme 400-900 nm est plus de 55% pour les films déposés avec des concentrations des précurseurs 0.1, 0.15 et 0.2M. Ces faibles valeurs de transmittance sont dues aux aspects amorphes des couches comme il a été montré dans la section précédente. Pour les longueurs d'onde inférieures à 400nm les transmittances évoquent bien le chut due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale) pour devenir pratiquement nuls d'où le nom de la fenêtre pour ce semi-conducteur et qui servira comme filtre pour les rayonnements ultraviolets ; la détermination de largeur de la bande interdite  $E_g$  aura lieu dans les sections suivantes.



**Figure IV-2:** Spectres des transmittances des échantillons SnO<sub>2</sub> à une température de substrat de 400°C pour différentes concentrations du précurseur

#### IV. 2. 2. 2 : Détermination du gap optique des couches minces de SnO<sub>2</sub>

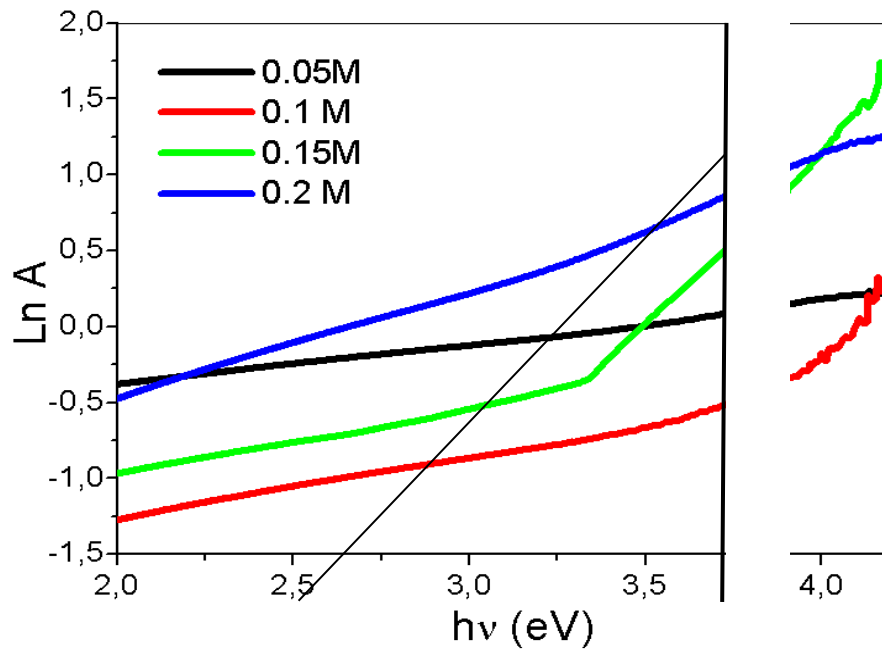
Le graphique de la figure IV.2 représente l'extrapolation de la variation linéaire de  $(Ah\nu)^2$  dans le domaine d'absorption bande à bande de la couche. En traçant le produit  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , et en faisant une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers  $(Ah\nu)^2 = 0$ , on peut calculer la valeur du gap optique  $E_g$ , comme il est montré dans la figure IV-2. La valeur de  $E_g$  trouvée est de l'ordre de 4.05eV qui est dans la gamme des valeurs données dans la littérature [30].



**Figure IV-3:** Détermination du gap optique de couches mince d'oxyde d'étain pour 0.2M déposée sur substrat de verre à 400 °C.

#### IV. 2. 2.3. Variation de l'énergie d'Urbach ( $E_u$ ) en fonction de la molarité

Dans la méthode de dépôt par spray à ultra son, la croissance du film se fait par décomposition thermique d'un précipité au niveau du substrat. Dans cette situation, le matériau qui se forme enferme différents types de défauts entraînant un désordre dans la structure. Dans ce cas, les bords de bande durs eau cristallin délimité par la bande de valence  $E_V$  et la bande de conduction  $E_C$  peuvent disparaître ou entrer en chevauchements avec des états intermédiaires entraînant un rétrécissement de cette dernière. On observe ce que l'on appelle des états localisés dans la bande interdite qui apparaissent en queues des bandes (aux frontières des bandes de valence et de conduction ( $E_V$  et  $E_C$ )). Pour des énergies supérieures à  $E_V$  et inférieures à  $E_C$ , on retrouve les états étendus. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent se chevaucher. On définit alors la notion de paramètre d'Urbach ( $E_u$ ) pour caractériser ce désordre. Pour ceci on trace  $\ln A$  en fonction de  $h\nu$  (comme l'illustre la figure IV-4) on peut déterminer la valeur de  $E_u$  en prenant l'inverse de la pente.



**Figure IV-4 :** La variation de  $\ln A$  en fonction de  $h\nu$  pour la détermination de l'énergie de queue d'Urbach des couches minces de  $\text{SnO}_2$  pour différentes concentrations

#### IV.2.2.4: Corrélation entre le désordre et le gap optique en fonction de molarité de solution

Une étude systématique reliant la variation d' $E_g$  et le désordre en fonction de la solution de molarité du précurseur est nécessaire pour avoir une idée sur cette grandeur optique ainsi que le phénomène de croissance de ces couches faisant appel aux désordres. La figure IV-4 représente l'ensemble de nos résultats expérimentaux relatifs à la variation du gap optique des couches minces étaux désordres en fonctions des concentrations dans la solution de départ. Il est clair que la diminution des désordres est accompagnée par un élargissement du gap optique  $E_g$  sur toute la gamme des concentrations. C'est une variation physiquement acceptable et on peut dire pour la concentration 0.2 mol/l la couche a le moins désordre et le plus structuré comme il a été montré par diffraction des rayons X dans le paragraphe si dessus.

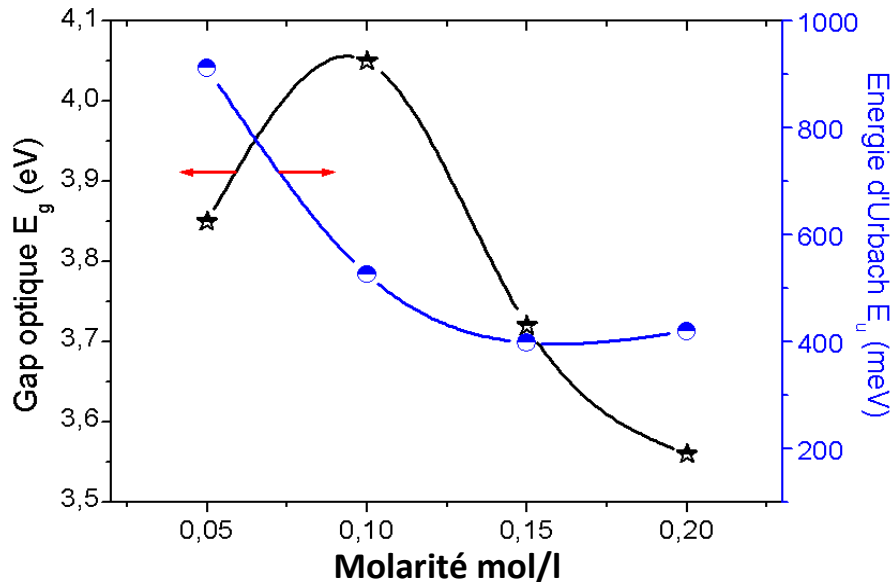


Figure IV-5: Variation du gap optique et du désordre (queue d'Urbach) en fonction de la molarité de la solution.

### IV. 3. 3: Propriétés électriques

La Figure IV-5, montre l'évolution de la résistance des films de SnO2 en fonction de la molarité de solution. Cette courbe montre que la résistance des échantillons diminue avec 0.1M et atteint sa valeur minimale de 1.4MΩ, à partir de ce point les résistances augmentent avec l'augmentation la molarité de solution. Cette augmentation de la résistance avec l'augmentation la molarité peut être interprétée par la diminution du nombre des porteurs de charges (électrons) et augmentation de la mobilité de porteurs.

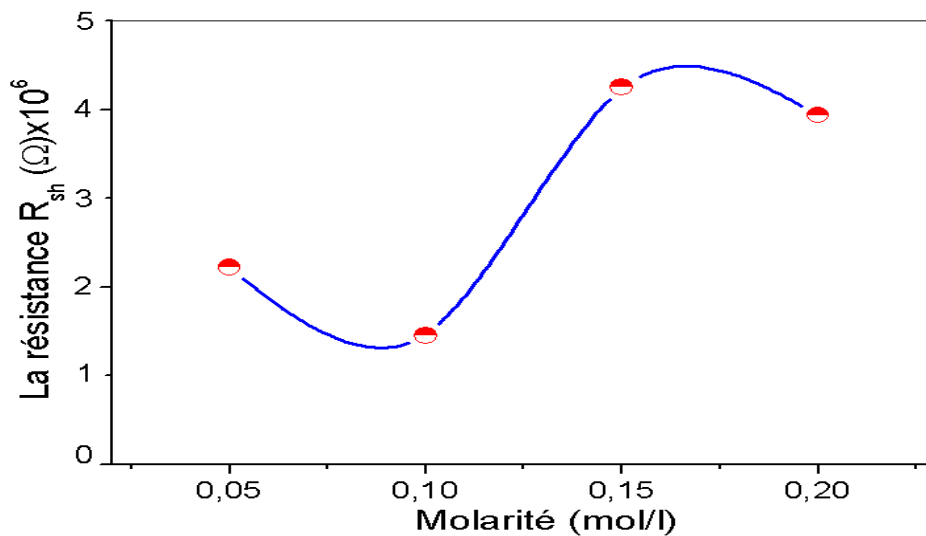


Figure IV-6: La variation de la résistance de films minces de SnO2 en fonction de la molarité de la solution.

### IV. 3. Conclusion

L'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) en films minces sont déposés sur des substrats en verre par la technique de pulvérisation pyrolyse en de composant de l'acétate de zinc di hydraté dans une solution d'éthanol avec différentes molarités conclue les points suivants :

- Le film déposé à partir de 0.1 M de  $\text{SnCl}_2$  dans le précurseur de départ montre un début de cristallisation mais la direction reste indétectable. Ceci a été expliqué par les faibles températures de dépôt, car, la cristallisation du  $\text{SnO}_2$  apparait qu'à partir de  $400^\circ\text{C}$ .
- La transmittance moyenne dans la gamme 400-900 nm est plus de 55% pour les films déposés avec des concentrations des précurseurs 0.1, 0.15 et 0.2M. Ces faibles valeurs de transmittance sont dues aux aspects amorphes des couches élaborées.
- La valeur de  $E_g$  trouvée est de l'ordre de 4.05eV qui est dans la gamme des valeurs données dans la littérature.
- La résistance des échantillons diminue et atteint sa valeur minimale de  $1.4\text{M}\Omega$  pour 0.1M comme solution pulvérisée, à partir de ce point les résistances augmentent avec l'augmentation la molarité de solution.

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Notre étude avait pour objectif la conception et la réalisation d'un spray pyrolyse. Malgré le manque des moyens, nous avons réalisé un évaporateur qui sera un support pour les opérations de dépôt des couches minces.

Le pulvérisateur réalisé est simple mais de conception très originale et il se distingue par sa mobilité (faible poids), sa flexibilité (choix de calibrage) et la possibilité de chauffage de substrat.

Une couche mince d'oxyde d'étain a été déposée et ceci à partir de pulvérisation de l'oxyde d'étain.

Pour valider l'efficacité de notre appareil une étude des caractérisations a été effectuée sur des couches minces de l'oxyde d'étain déposée sur une lame de verre.

Pour le  $\text{SnO}_2$ , on conclut que :

- Le film déposé à partir de 0.1 M de  $\text{SnCl}_2$  dans le précurseur de départ montre un début de cristallisation mais la direction reste indétectable. Ceci a été expliqué par les faibles températures de dépôt, car, la cristallisation du  $\text{SnO}_2$  apparaît qu'à partir de  $400^\circ\text{C}$ .
- La transmittance moyenne dans la gamme 400-900 nm est plus de 55% pour les films déposés avec des concentrations des précurseurs 0.1, 0.15 et 0.2M. Ces faibles valeurs de transmittance sont dues aux aspects amorphes des couches élaborées.
- La valeur de  $E_g$  trouvée est de l'ordre de 4.05eV qui est dans la gamme des valeurs données dans la littérature.
- La résistance des échantillons diminue et atteint sa valeur minimale de  $1.4\text{M}\Omega$  pour 0.1M comme solution pulvérisée, à partir de ce point les résistances augmentent avec l'augmentation la molarité de solution.

En perspective, nous allons focaliser notre étude sur l'effet du dopage sur les propriétés des couches minces de  $\text{SnO}_2$  et d'autres matériaux d'oxydes métalliques.

## REFERENCES

- [1] F. Medjaldi «Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et du couple d'oxydes (TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>)» Mémoire de Magister (2012).
- [2] P. R. Ribic , G. Bratina, Behavior of the (0001) surface of sapphire upon high- temperature annealing, Surf. Sci. 601(2007) 44.
- [3] A. Rahal, A. Benhaoua, M. Jlassi, B. Benhaoua. Structural, optical and electrical properties studies of ultrasonically deposited tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin films with different substrate temperatures Superlattices and Microstructures, 86 (2015) 403–411.
- [4] A. Rahal, A. Benhaoua, C. Bouzidi, B. Benhaoua, B. Gasmi. Effect of antimony doping on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray ultrasonic Superlattices and Microstructures,76 (2014) 105–114.
- [5] B. Benhaoua, S.Abbas, A. Rahal,A. Benhaoua, M.S. Aida. Effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub>: F thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells applications. Superlattices and Microstructures, 83 (2015) 78–88.
- [6] M. Salhi, «Adaptation et caractérisation d'un système d'élaboration de couches minces par la technique PVD» Thèse de magistère, université M'Hamed Bougarra – Boumerdes, (2006).
- [7] A.Richard, A.M.Durand, Le vide – les couches minces – les couches dures, Editions In Fine, ISBN 2-84046-030-0, (1994).
- [8] S. Yahiaoui «L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique » Mémoire deMagister (2014).
- [9] A.Hafdallah, F.Ynineb, W.Daranfed, N. Ataf et M.S. Aida, Revue « Nature & Technologie » 06 (2012) 25 -27.
- [10] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, and C.H. Bhosale, Effect of concentration of SnCl<sub>4</sub> on sprayed fluorine doped tin oxide thin films, Journal of Alloys and Compounds 455(1-2) (2008) 440-446.
- [11] B .Elidrissi,M.Addou,M.Regragui,A.Bougrine,A.Akchouane,J.C.Bernède, Structure, compos- ition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis, Chen.Phys.68 (2001) 175–179.
- [12] B. Thangarajou, Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO<sub>2</sub> thin films from SnCl<sub>2</sub> precursor, Thin solid films, 402 (2002)71-78.
- [13] B.Corea-Lozano, Ch. Comninellis, A. De battisti, Preparation of SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films by the spray pyrolysis technique, Journal of applied electrochemistry,(1996) 83-89.
- [14] B.Jennifer, Krvstal Roaers, Parabolic solar cookers, Campus Center ForAppropriate technology Humboldt State University, (2012).
- [15] B.Stine ,Michael Geyer, Power from the sun, Lyle centre for regenerative studies (2001).
- [16] C. Klingshirn, ZnO: Material, Physics and Applications, ChemPhysChem, 8 (2007) 782.
- [17] C.V. Thompson, Grain growth in thin films, Annu. Rev. Mater. Sci. 20 (1990)245.
- [18] C.V. Thompson, Secondary grain growth in thin films of semiconductors: theoretical aspects, J. Appl. Phys. 58 (1985) 763
- [19] D. Ginley, C. Bright, Transparent Conducting OxidesMaterials Research Society Bulle- tin. (2000) 15.
- [20] D. Vaufrey «Réalisation d'OLED à Emission par la surface: Optimisationde structures ITO »Thèse de doctorat, semiconducteurs organiques UMR CNRS. 5512 (2003).

- [21] D.Ouarda, «Elaboration et caractérisation des couches minces de Zinc préparé par spray ultrasonique », mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2007).
- [22] E. Elongovan , K. Ramamurthi ptoelectronic properties of spray deposited sno2:f thin films for window materials in solar cells Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 5 (2003) 45-54
- [23] G.Huertas «Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couchesminces pour des CouchesMinces MicrobatteriesauLithium»Thèsede doctorat (2007).
- [24] H. Abdelkader «Etude du Dopage des Couches Minces de Zno Elaborées par Spray Ultrasonique » Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2007).
- [25] H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapour Deposition (Norwich, NY Noyes Publications, 1999).
- [26] H.J. Frost, C.V. Thompson, Computer simulation of microstructural evolution in thin films, J. Elec. Mater. 17 (1988) 447.
- [27] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, Electrochemical waste treatment using high overvoltage anodes. Part1 : physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes , Journal of Electrochemistry, 21 (1991) 14.
- [28] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (2001).
- [29] R.Ayouchi, D.Leinen, F.Martin, M .Gabas, E.Dalchiale, J.R.Ramos-Barrado, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, Thin Solid Film.42 (2003) 68–77.
- [30] S. Yahiaoui «L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique » Mémoire de Magister (2014).
- [31] S.Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés descouchesminces déposées par le procédé spray, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine (2010).
- [32] Société Française du Vide, Cours d'obtention des couches minces, vol. 3, (1994).
- [33] [www.boliviainiti-sudssoleil.org](http://www.boliviainiti-sudssoleil.org).
- [34] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, Direct-Current Nanogenerator Driven by Ultrasonic Waves, Science, 316 (2007) 102.
- [35] Y. Qin, X.D. Wang and Z.L. Wang, Nature, Microfibre–nanowire hybrid structure for energy scavenging, nature, 451 (2008) 809-813.