



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Kasdi Merbah – OUARGLA



Faculté des Hydrocarbures, des Energies Renouvelables et des Sciences de la Terre et de
l'Univers
Département des énergies renouvelables

Mémoire
Présenté pour obtenir le Diplôme de
MASTER Académique
Filière : Génie mécanique
Spécialité : Energies renouvelables en mécanique

Présentée par :

BEN AOUN Abd elouahab

LITIEM Boubakeur

THEME

**Mise au point et étalonnage d'un appareil de spray pyrolyse
pour les applications des couches minces**

Soutenue publiquement le : 13/06/2023

Devant le jury composé de :

AMMARI Chouaib	MAB	Président	Univ. Ouargla
RACHEDI Mohamed Yacine	MCB	Examineur	Univ. Ouargla
GHARBI Brahim	MCB	Encadreur	Univ. Ouargla

Année Universitaire : 2022-2023

Remerciements

Cette mémoire a été rédigée dans le cadre du Laboratoire de Rayonnement, de Plasma et de Physique des Surfaces (LRPPS) de l'Université Kasdi Merbah Ouargla et le Centre de Recherche (CRTSE). Tout d'abord, nous tenons à exprimer notre gratitude envers Dieu Tout-Puissant pour la bénédiction de la connaissance et de l'apprentissage dont nous avons été favorisés. Nous aimerions particulièrement remercier nos superviseurs, le **Dr Brahim Gharbi** du Département des Énergies Renouvelables, pour leur encadrement, leurs conseils, leurs corrections, ainsi que pour leur présence, leur compréhension et leurs qualités humaines.

Nous remercions également le **Dr Adel Taabouche** de l'Université de Constantine pour sa contribution en étudiant les échantillons et en nous fournissant leurs analyses. Sincères remerciements à **Dr Maroua Brella** pour tous ses conseils dans cette recherche. Nos plus sincères remerciements vont également à **M. Bennouioua Tahar**, Docteur en Matériaux et Ingénierie à l'Université de Sétif 1, pour sa contribution à la réussite des travaux expérimentaux. et Nous remercions **M. Toufik Khedran** pour son aide dans le domaine de l'informatique. Nous tenons également à remercier notre collègue étudiante, **Afaaf Meriem**, pour sa contribution à ce travail. Nous exprimons notre gratitude envers M. **Issa Ben Yahia**, étudiant doctorant à l'Université Kasdi Merbah Ouargla. Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué aux touches finales de ce mémoire.

Dédicaces

Au nom d'Allah le Tout Miséricordieux le Très Miséricordieux. Louange à Allah, louange à Allah, louange à Allah pour nous avoir permis de terminer nos études après des années d'efforts et de dévouement. Nous dédions humblement ce travail à tous ceux qui ont contribué après Allah Tout Puissant à notre réussite jusqu'à ce jour : nos mères nos pères nos amis nos frères et sœurs nos camarades nos professeurs et nos enseignants.

Nous remercions chacun de vous en vous nommant individuellement, pour votre soutien précieux tout au long de notre parcours éducatif, de l'école primaire à l'université. Ce travail est le fruit de notre succès s'il a été accordé par Allah, et de nos erreurs s'il en a été commis par nous-mêmes.

Sommaire

Titre	Page
Remerciement	I
Dédicaces	II
Sommaire	III
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	V
Introduction générale	1
Chapitre I Méthodes générales de dépôt des couches minces	
I. Introduction	3
I.1. Notion de couches minces	3
I.2. Méthodes de dépôt des couches minces	4
I.3. Méthodes physiques	5
I.3.1 dépôt physique en phase vapeur (PVD)	5
I.3.2 Evaporation sous vide	5
I.3.3 Pulvérisation cathodique	5
I.3.4 L'épitaxie	6
I.4 Méthodes chimiques	6
I.4.1 Composition chimique de la phase vapeur (CVD)	6
I.4.2 Technologie sol-gel	7
I.4.3 spray pyrolyses	8
I.5 Principe du dépôt en couche mince	10
I.6 Mécanismes de croissance des couches minces	10
I.6.1 Etapes de formation et de croissance des couches minces	10
I.6.2 Classification des schémas de croissance	13
I.7 Conclusion	14

Sommaire

Chapitre II Mise au point	
II.1 Introduction	16
II. 2. Informations sur l'appareil	16
II. 3. Types d'appareils	17
II. 3.1. Flamme assistée (Modèle : HO-TH-04FA)	17
II. 3.2. Dessus de la table (Modèle : HO-TH-04BT)	18
II. 3.3. Version plus grande Modèle (HO-TH-04A)	18
II. 3.4. Sous vide Équipement automatisé (Modèle : HO-TH-VSP-500)	19
II. 3.5. Buse multiple programmable Système de spray (Modèle HO-TH-04C3)	20
II. 3.6. Buse multiple programmable Système de pulvérisation avec plaque chauffante (Modèle : HO-TH-04C3H)	21
II.3.7 Utilisations spray pyrolyse en fonction du type d'appareil	22
II. 4. Dimension et poids	23
II.5. Partie électrique	24
II.5.1. Composants	24

Sommaire

II.5.2. Ventilation et refroidissement	24
II.5.2.a. Ventilation de la chambre haute d'un appareil	24
II.5.2.b. Refroidissement	25
II.6. Système de contrôle	25
II.6.1. Assistée par ordinateur	25
II.6.2. Contrôle manuel	26
II.6.2.a. Mesures en cas d'urgence	27
II.7. Partie gaz	28
II.8. Partie pompage	28
II.8.1. Compresseur	28
II.8.2. Pompe à solution	29
II.9. Partie de dépôt	30
II. 9.1. Différentes types de la méthode spray	31
II.9.2. Plaque chauffante	32
II.10. Adhérence des couches déposées par spray pyrolyse	33
II.11. Obstacles d'appareil	33
II.11. 1. Résoudre les problèmes au niveau de l'appareil	34
II.12. Nettoyage primaire de Spray	35
II.12.1. Nettoyage du canal et l'atomiseur	35
II.12.2. Nettoyage des substrats	36
II.12.2.a. Nettoyage ex situ	36
II.12.2.b. Nettoyage in situ	37
II.13. Conclusion	37
Chapitre III Etalonnage d'un appareil de spray pyrolyse	
III. Introduction	39
III .1. La préparation des couche mince	39
III .1.1. Vérifier la température sur la plaque chauffante	39
III .1.2. Préparation des couches minces	40

Sommaire

III .1.2. a. Préparation des solutions	40
III .1.2. b. Préparation du substrat	41
III.1.2.c. Paramètres de spray	42
III .1.2. d. Dépôt de couche mince	43
III .2. Résultats et discussions	44
III.2.1. Analyse UV-Visible	44
III.2.2. Gap optique	45
III.2.3. Réflexion	47
III.2.4. Analyse de photoluminescence (PL)	48
III.3. Propositions	50
III.4. Conclusion	50
Conclusion générale	52
Résumé	53
Référence bibliographiques	

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I-1	Techniques principales de dépôts des couches minces	4
I-2	Système de pulvérisation cathodique	6
I-3	Etapes et Principe de synthèse par la méthode sol-gel	8
I-4	Différents états de sédimentation selon la taille de la goutte formée	9
I-5	Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces	10
I-6	Schéma de la phase de signalisation de la formation d'un film mince. (a) Le flux d'atomes sur le substrat. (b) La formation d'atomes sur	11
I-7	Schéma qui représente la coalescence	12
I-8	Schéma montrant le stade de croissance des couches minces. (a) La dernière étape de l'amarrage. (b) Le stade de croissance des couches minces	13
I-9	Modes de croissance (a) îlots ou Vollmer-Weber, (b) couche par couche ou Franck-Van der Merwe, (c) mixte ou Stranski Krastanov	14
II-1	Parties de spray pyrolyse	16
II -2	flamme assistée équipement de spray pyrolyse	17
II -3	Dessus de la table équipement de spray pyrolyse	18
II-4	Version plus grande équipement de spray pyrolyse	19
II-5	Sous vide Équipement automatisé de spray pyrolyse	20

Liste des figures

II-6	Buse multiple programmable Système de spray	21
II-7	Buse multiple programmable Système de pulvérisation avec plaque chauffante	22
II-8	Dessin schématique de l'appareil Spray Pyrolyses	23
II-9	Connexions électriques à la partie électronique du dispositif de Spray Pyrolyses	23
II-10	Ventilateur intérieur	24
II-11	Composants électriques de refroidissement par ventilateur	24
II-12	Programme Lancez l'appareil	25
II-13	Boutons de contrôle de l'appareil	26
II-14	Bouton D'urgence	26
II-15	Vanne de commande de gaz dans un appareil spray pyrolyse (entrée _ sortie)	27
II-16	Compresseur spray pyrolyse modèle EA 750	28
II-17	Pompe à solution	29
II-18	Déférentes types de la méthode spray	31
II-19	Plaque chauffante	32
II-20	Filtre de compresseur	33
II-21	Nettoyage appareil dans laboratoire	34
II-22	Nettoyage du canal	35

Liste des figures

II-23	Appareil à ultrasons	36
III-1	Appareil à thermocouple	38
III-2	Préparation des solutions	39
III-3	Substrats sont placés sur la plaque chauffant	40
III-4	Paramètres qui sont contrôlés le spray	41
III-5	Dépôt de couche mince (A Avant dépôt et B après dépôt)	42
III-6	Spectres de transmission de couches minces de Zno en fonction de la longueur d'onde	43
III-7	Tracé de Tauc Zno	45
III-8	Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde	46
III-9	Spectre de la photoluminescence PL du ZNO-400	47
III-10	Spectre de la photoluminescence PL du ZNO-450	48
III-11	Couche de cuivre	49

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I-1	Domaine d'application de couches minces	3
II -2	Dimension et poids spray pyrolyse	22
II -3	Caractéristiques de Compresseur d'air sans huile	28
II -4	Caractéristiques de Le conteneur attaché à un appareil spray pyrolyse	29
II -5	Caractéristiques atomiseur	29
II -6	Caractéristiques de Plaque chauffante	31
III-1	Paramètres de dépôt	42

Introduction générale

Introduction générale :

L'Université de Ouargla possède un appareil de spray pyrolyse situé dans le laboratoire de Rayonnement et Physique des Surfaces (LRPPS). Cet appareil a été acquis en 2017 dans le but de préparer des échantillons de couches minces à partir de matériaux transparents, conducteurs et oxygénés. Cependant, l'appareil a été hors service pendant un certain temps, ce qui nécessite une inspection et un ajustement, ce que nous entreprendrons dans cette note. Le principe de cette technique repose sur la pulvérisation de particules provenant d'un aérosol sur la surface des substrats en verre à l'aide de l'air comprimé ou d'ondes ultrasonores, afin de déposer la matière et former des couches minces sur le substrat. La technologie des couches minces revêt une grande importance dans plusieurs domaines industriels tels que les semi-conducteurs, les cellules solaires et les capteurs de gaz. Le contenu de cette mémoire est présenté sous forme de trois chapitres, en plus de l'introduction générale et la conclusion.

* Une recherche bibliographique sur les couches minces et les différentes méthodes de dépôt et la notion de spray pyrolyse est présentée dans le premier chapitre

* Le deuxième chapitre est mise au point et décrit les conditions expérimentales de l'appareil de spray pyrolyse : qui donne les meilleurs rendements de pulvérisation cathodique. Nous les avons réparées et avons pu remettre l'appareil de pulvérisation en parfait état de fonctionnement.

* Le troisième chapitre décrit l'étalonnage d'appareil de spray pyrolyse, on vérifie la validité des opérations de mise au point et d'étalonnage et on confirme l'état opérationnel de l'instrument de pulvérisation Et comparer les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec des résultats externes.

Chapitre I

Méthodes générales de dépôt des couches minces

I. Introduction

Les films minces jouent un rôle crucial dans de nombreuses industries et trouvent leur application dans divers domaines où la technologie des semi-conducteurs est utilisée. Ces domaines incluent les cellules solaires, les capteurs de gaz et l'électronique. Les films minces peuvent être fabriqués selon deux méthodes principales : physique et chimique. Dans ce chapitre, nous allons examiner les méthodes utilisées pour le dépôt et la préparation des couches minces, ainsi que leur concept général.

I.1. Notion de couches minces

La matière est constituée d'un groupe d'éléments qui forment la base de tous les matériaux. Les éléments sont disposés dans un espace unidimensionnel appelé volume, et la troisième dimension est décrite comme l'épaisseur du matériau. Il est déterminé par le nombre d'atomes présents dans chaque couche, il est donc mince (nm). Par exemple, le dioxyde de silicium industriel a une épaisseur d'un nanomètre et sa composition atomique est très petite, un peu plus d'un nanomètre. Les flocons sont décrits comme des couches de matière atomiquement minces de moins d'un micron d'épaisseur, il existe de nombreux domaines d'utilisation technologies de films minces Tableau (I-1).

Tableau (I-1) : Domaine d'application de couches minces [1].

Domaine d'application	Exemples
Optique	Traitement anti-reflet pour lentilles, cellules photovoltaïques,
Chimie	Barrière de diffusion, protection contre la corrosion
Mécanique	Réduction des frottements, amélioration d'adhérence, de résistance mécanique, de dureté
Technologies des semi-conducteurs	Circuits intégrés
Magnétisme	Disque dur, Mémoire vive RAM
La science des matériaux	Synthèse de nouvelles phases
Médical	Capteurs neurologique, revêtement d'implants
Électronique	Capteurs neurologiques, revêtement condensateurs, résistances, piézoélectriques capteurs, transistors à diodes.
Décoration	Revêtements pour horloges

I.2. Méthodes de dépôt des couches minces

La recherche scientifique travaille toujours rapidement et avec diligence afin de développer les propriétés physiques des couches minces d'utilisation étendue. En laboratoire, nous trouvons deux façons de préparer des couches minces, qui sont :

- Méthodes physiques
- Méthodes chimiques

Ils sont considérés comme les plus courants et les mécanismes utilisés dans chaque méthode sont expliqués comme indiqué dans le schéma suivant :

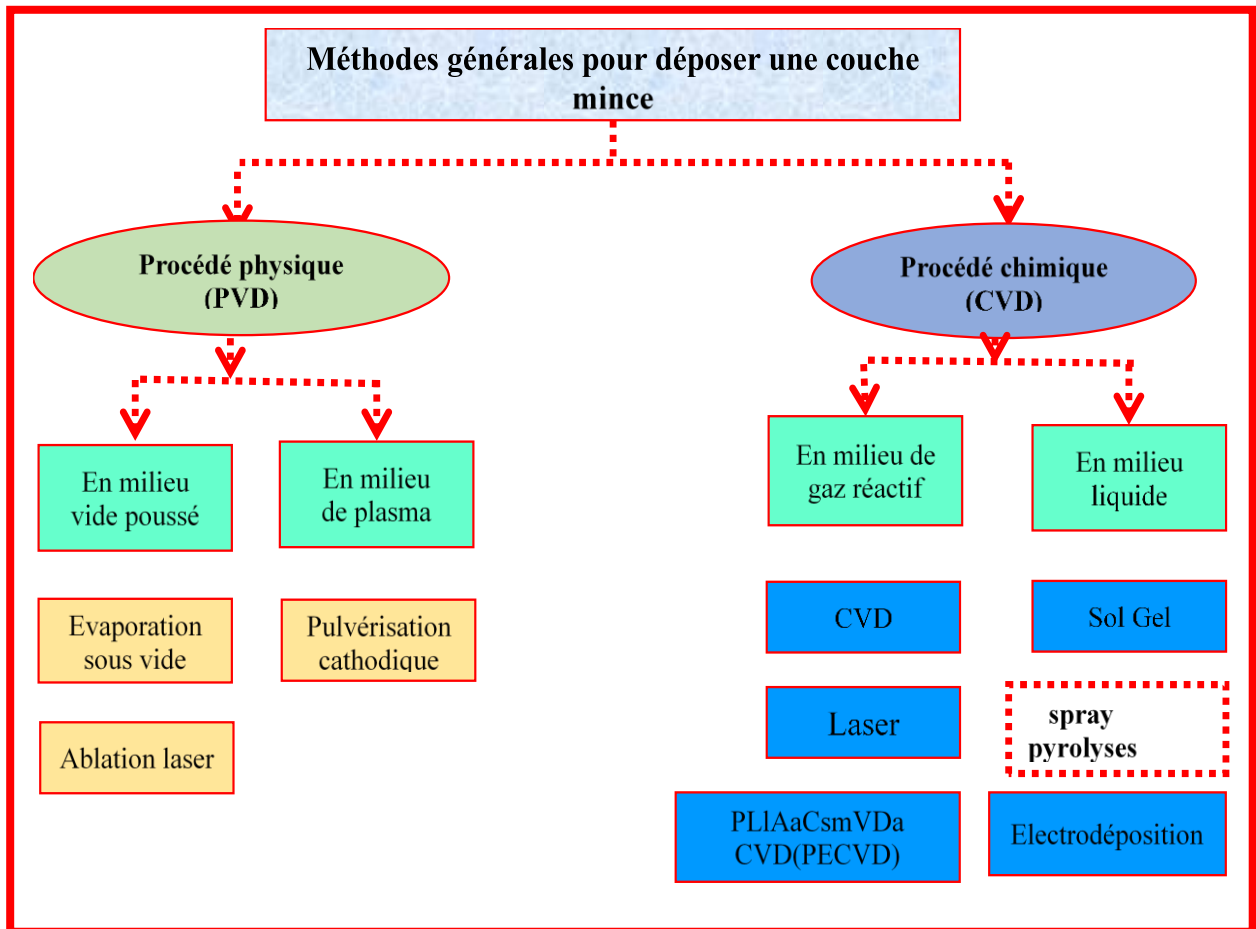


Figure (I-1) : Techniques principaux de dépôts des couches minces [2]

I.3. Méthodes physiques

En général, les méthodes physiques des semi-conducteurs sont utilisées dans la production de films minces, et les méthodes, normes et conditions de préparation diffèrent, et tout cela dans le but d'obtenir des films de haute qualité, ce qui rend le coût de préparation de cette méthode très élevé.

I.3.1 dépôt physique en phase vapeur (PVD)

C'est un procédé qui présente de nombreux avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur C'est aussi un processus facile et n'a aucun impact négatif sur l'environnement et se fait par évaporation et sublimation du matériau à un serpentin et ce dernier est chauffé dans un creuset sous vide à haute température à l'aide

Filaments à effet Joule ou utilisant un faisceau d'électrons intense et énergétique ou Bon avec le laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur substrat et formant ainsi le film mince souhaité [3].

I.3.2 Evaporation sous vide

Et cela se fait par chauffage sous-dispersif de l'ensemble des matériaux qui seront déposés, et il existe de nombreuses méthodes utilisées pour chauffer les matériaux (effet Joule, pistolet électronique, faisceau laser ou arc électrique), la vaporisation a lieu sous haute pression (Pression environ 10^{-3} à 10^{-4} Pa).

I.3.3 La pulvérisation cathodique

La technique de pulvérisation était et est toujours la plus populaire, et c'est un processus dans lequel la sédimentation a lieu dans un vide froid et accepte de nombreux matériaux dans le vide. Le principe de cette technique consiste à injecter des particules de l'engrais à appliquer lorsque les particules sont bombardées d'énergie, et ces particules sont des ions argon (Ar) qui rompent les ions de la cible et se font Il est envoyé vers le substrat (anode). Et par excitation, des ions d'argon sont générés dans Haute tension. La cible est montée sur une électrode refroidie (cathode) et insérée dans un récipient sous vide. L'espace primaire restant est (10⁻³-10⁻¹) Torr. La figure (I-2) montre En quelque sorte simplifié le principe de cette technique. Dans certains cas, en plus de l'argon, un gaz est introduit dans le canisite Ils réagissent chimiquement avec les atomes dispersés pour former la substance désirée.

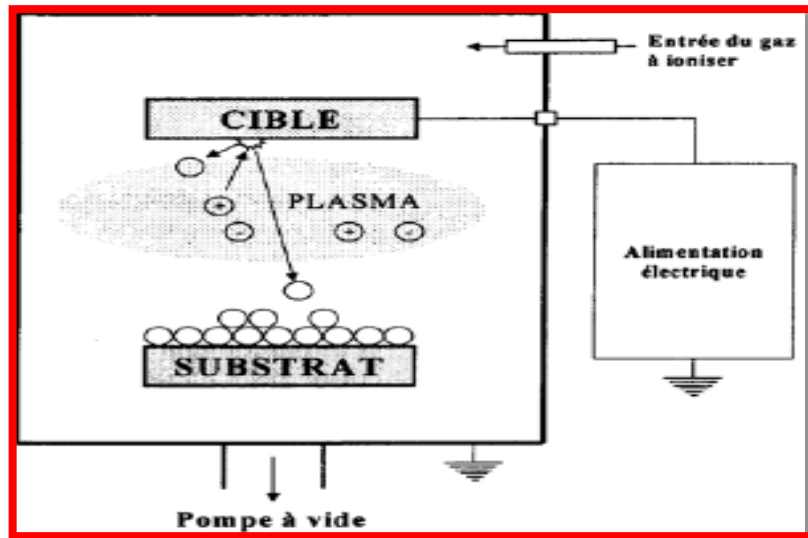


Figure (I-2) : Système de pulvérisation cathodique[4]

I.3.4 L'épitaxie

C'est une étape technique dans laquelle le cristal dérivé est augmenté expérimentalement, il existe trois principaux types expérimentaux : l'épitaxie moléculaire par faisceau, EJM ou MBE (Moléculaire Beam Epitaxie), l'épitaxie en phase liquide ou LPE (liquide phase extrusion), l'épitaxie en phase vapeur ou VPE (épitaxie en phase vapeur) [5].

- L'épitaxie par jets moléculaire (MBE) (EJM)
- L'épitaxie en phase vapeur (VPE)
- L'épitaxie en phase aqueuse (LPE)

I.4 Méthodes chimiques

Les méthodes sont les plus utilisées, et c'est parce qu'elles sont considérées comme moins coûteuses par rapport aux méthodes physiques, et qu'elles sont également constituées à leur tour d'un groupe de méthodes qui en relèvent :

I.4.1 Composition chimique de la phase vapeur (CVD)

C'est un procédé qui fonctionne sur un principe proche de la projection thermique et est réalisé par une réaction chimique émanant de précurseurs gazeux, qui réagissent chimiquement dans un réacteur sous vide pour former un film solide déposé sur un réactif. La température utilisée dans cette réaction dépend également du type de réactif et des types de réactions Recherchés, et cette température est souvent très intense [6].

Élevé dans la plage de 800°C-1000°C selon et entre 500°C-2000°C selon La principale limitation de l'utilisation d'un CVD est la faible résistance thermique du Le substrat organique, de plus, le précurseur gazeux peut réagir avec matières organiques préalablement déposées [7]. La plupart des méthodes de fumigation En utilisant (gaz inerte) He, Ar et Ne sont injectés dans bouteille de liquide.

I.4.2 Technologie sol-gel

La méthode sol-gel peut être considérée comme la plus utilisée car elle repose sur des condensations hydrolytiques successives, à une température proche de la température ambiante, et pour la préparation de réseaux d'oxydes qui peuvent à leur tour être traités thermiquement. C'est un procédé de conversion en solution d'al oxydes métalliques, tels que les al oxydes de silicium, de zirconium, d'aluminium, de titane, etc. Cette méthode se décompose en deux étapes :

Avant d'obtenir l'état de gel, le système est à l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de macromolécules et selon l'avancement de la réaction de polymérisation, différents monomères partiellement hydrolysés se forment. La dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide est appelée "sol". La taille des particules solides doit être suffisamment petite pour que la gravité ne l'emporte pas sur les forces responsables de la diffusion.

Et le gel contient un réseau d'oxydes gonflés par le solvant, avec des liaisons chimiques qui assurent la cohésion mécanique, ce qui fait acquérir au matériau un caractère rigide et indéformable (le gel peut avoir un caractère souple, mais sans viscosité macroscopique). En conséquence, le gel forme un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le temps qu'il faille à la Terre pour "geler" s'appelle le temps de congélation (ou point de congélation) [8].

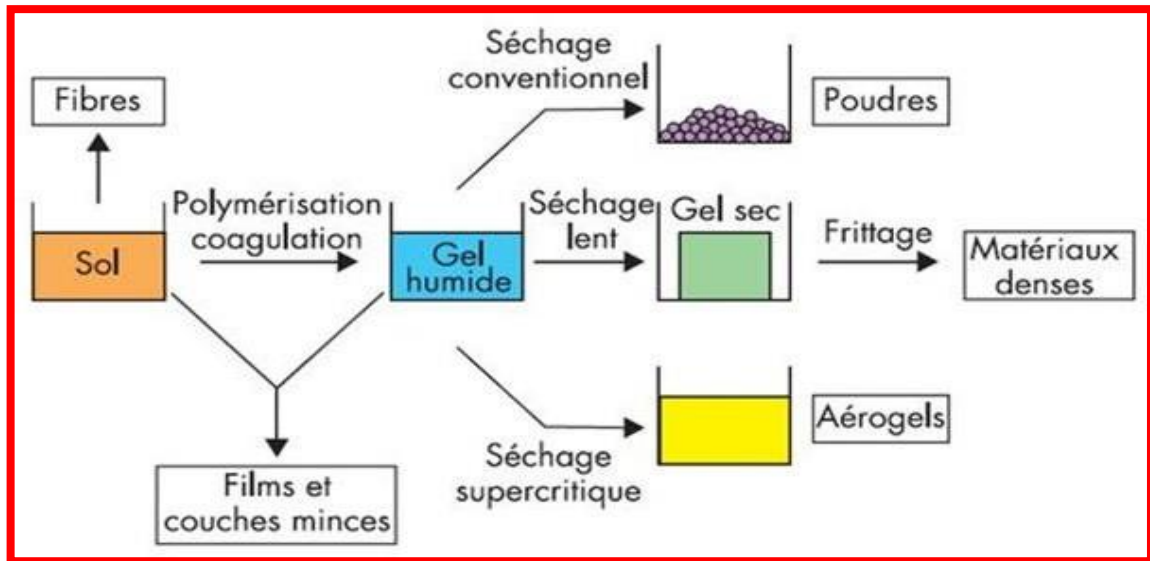


Figure (I-3) : Etapes et Principe de synthèse par la méthode sol-gel [8]

I.4.3 spray pyrolyses

La technique de spray pyrolyses est parmi les méthodes les plus courantes et les plus utilisées dans la préparation de film minces, et elle est apparue depuis les années soixante du siècle dernier [7], Il a aussi de nombreux avantages :

- Capacité à déposer une large gamme de matériaux : Ce procédé permet de déposer différents types de matériaux, offrant ainsi une grande flexibilité dans le choix des composés à utiliser.
- Technique simple : La méthode de pulvérisation consiste à ajouter le précurseur à l'aide d'un arroseur, ce qui en fait une technique facile à mettre en œuvre.
- Large choix de précurseurs : Il est possible d'utiliser une variété de précurseurs, à condition qu'ils soient solubles dans un solvant. Cela permet de préparer une solution qui peut être ensuite atomisée pour la pulvérisation.
- Pas besoin de cibles ou de substrats de haute qualité : Contrairement à d'autres méthodes de dépôt en phase vapeur, la pyrolyse par pulvérisation ne nécessite pas de cibles ou de substrats de haute qualité. Il n'y a pas non plus besoin d'un vide ou d'une atmosphère inerte.
- Taux de croissance élevé : Le transport de masse du précurseur peut être très élevé dans ce procédé, ce qui entraîne un taux de croissance élevé des couches minces.

- Possibilité de dopage facile : Cette méthode offre un moyen facile de dopage des films avec pratiquement n'importe quel élément dans n'importe quel rapport. Il suffit d'ajouter les éléments souhaités sous forme soluble à la solution de pulvérisation.
- Adaptabilité à des matériaux moins robustes : La pyrolyse par pulvérisation permet de former des couches minces sur des matériaux moins robustes qui peuvent fonctionner à des températures raisonnables. Cela élargit les possibilités d'application de cette technique [8].

La consiste à pulvériser la solution du matériau à partir duquel le film doit être préparé sur des bases chaudes et à une certaine température qui dépend du type de matériau utilisé, car une réaction chimique se produit entre les atomes de la substance et la base chaude, et à la suite de cette interaction, un film mince se forme [7], Descendant de la solution de pulvérisation sur le substrat et la taille de la goutte est liée à la température car si la goutte est grande, la chaleur n'est pas suffisante pour la convertir en vapeur et cela conduit à la formation d'un précipité solide (buse) et hétérogène, et aussi la goutte ne doit pas être petite et c'est pour qu'elle ne sèche pas avant d'atteindre la surface. La règle de sédimentation, soit dans le cas si la taille des gouttelettes est moyenne Pour la précipitation, car le solvant s'évapore avant d'atteindre la base et atteint ainsi la base chaude sous la forme de (B, ce qui est le cas idéal (cas 2). La taille des gouttelettes indiquée ci-dessus est basée sur la vapeur. II. Ainsi, la réaction a lieu sur la base pour former une membrane, ce qui fait de l'élément de chaleur et de la taille des gouttelettes le facteur principal de cette méthode [9].

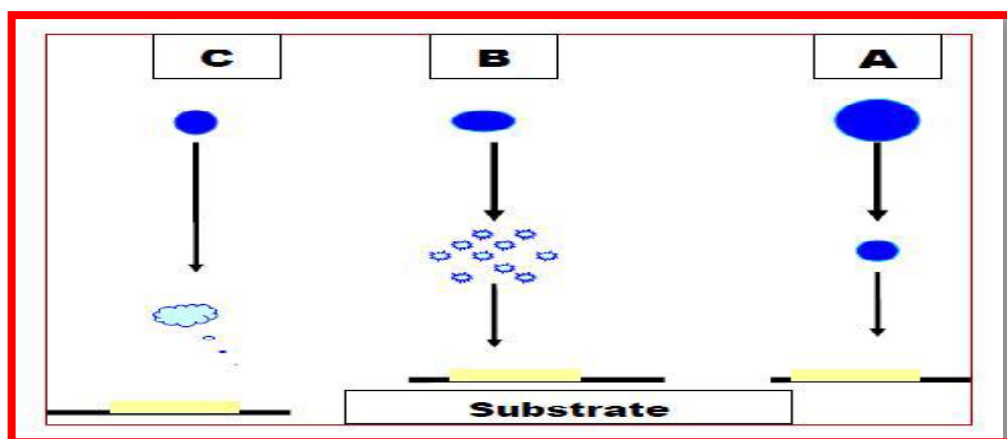


Figure (I-4) : Différents états de sédimentation selon la taille de la goutte formée [8]

I.5. Principe du dépôt en couche mince

Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue en trois étapes :

- ❖ Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- ❖ Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- ❖ Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Selon le processus suivi, ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou bien superposées. Figure (I-5) illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces.

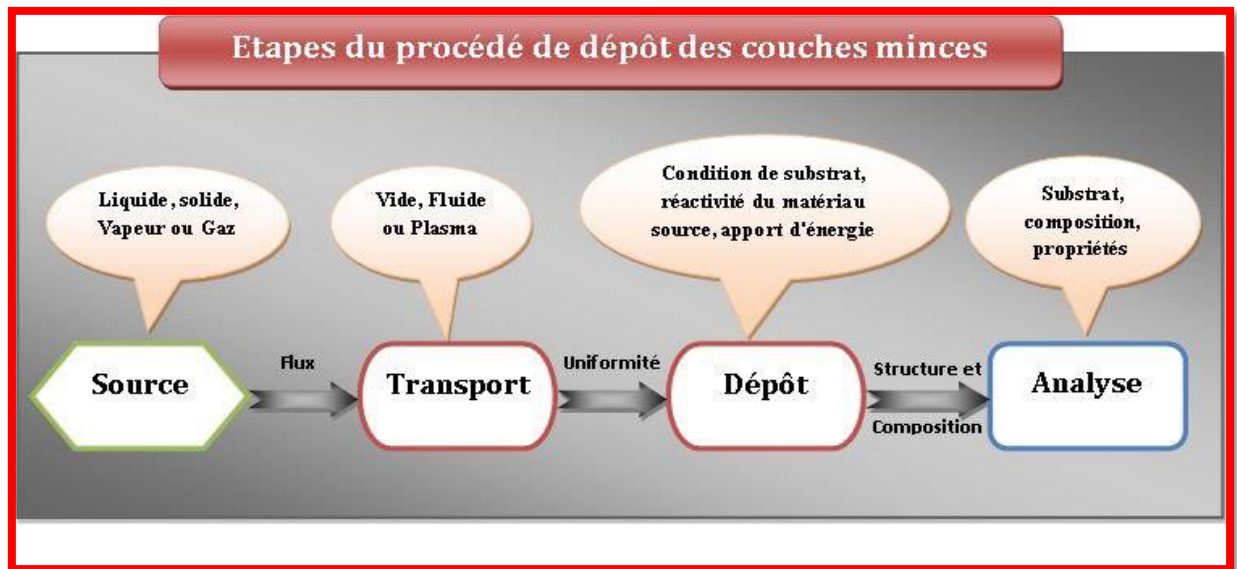


Figure (I-5) : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [10].

I.6 Mécanismes de croissance des couches minces

I.6.1 Etapes de formation et de croissance des couches minces

La microstructure des films minces est très sensible aux propriétés physiques et chimiques des matériaux impliqués dans leur croissance et aux conditions physiques de dépôt à chaque étape du développement du film, de sorte que l'approche générale de fabrication des films minces est régie par trois étapes fondamentales :

- Production d'espèces ioniques, moléculaires et atomiques pour dépôt.
- Ces ions, molécules et atomes sont transférés de la source au substrat.
- Ces éléments produits s'absorbent directement ou par réaction chimique sur le substrat où ils

forment un précipité.

a) Condensation

C'est près de la face du substrat jusqu'à ce que les atomes soient positionnés, de sorte que les atomes situés à la face (Ad atome) retournent à l'état gazeux ou interagissent avec d'autres atomes pour former un îlot de nature chimique stable à la face du substrat. Les atomes qui frappent la face ont une énergie cinétique entrante E_i (avant la collision) et E_{ac} (après la collision). La collision peut être élastique ($E_i = E_{ac}$) ou inélastique ($E_i > E_{ac}$) [11].

b) Stade d'alerte

ou ce qu'on appelle le placement des atomes est un ensemble de changements qui se produisent dans l'état du matériau et s'incarne dans son changement vers une nouvelle structure physique ou chimique et ces matériaux se transforment en brouillard et en pulvérisation à la surface du substrat et sont physiquement condensés par la surface du substrat de sorte que les atomes de ce matériau interagissent avec le substrat et forment ce que l'on appelle des amas et aussi appelés noyaux établis ou noyaux instables [12] comme le montre la Figure (I.6).

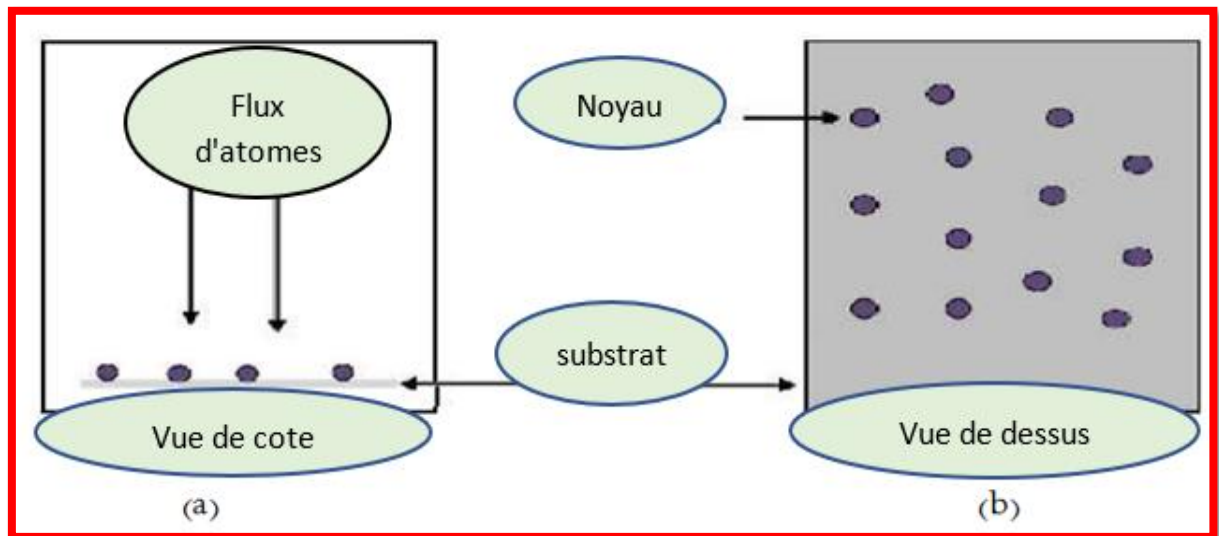


Figure (I-6) : Schéma de la phase de signalisation de la formation d'un film mince. (a) Le flux d'atomes sur le substrat. (b) La formation d'atomes sur [13].

c) Étape d'assemblage (amarrage)

Où il s'accorde avec la croissance d'îlots stables en augmentant la taille des noyaux formés au stade précédent, et ces noyaux fusionnent puis se rapprochent progressivement, formant des îlots à la surface du substrat, et la formation d'îlots dépend d'un ensemble d'informations qui doivent être disponibles telles que : l'absorption, le taux de pulvérisation, la température Le support et la nature chimique du support, et c'est une étape distincte car les groupements y fusionnent et dans laquelle se forme une couche qui progressivement recouvre la surface du substrat, la figure (I-7) illustre cette étape [14].

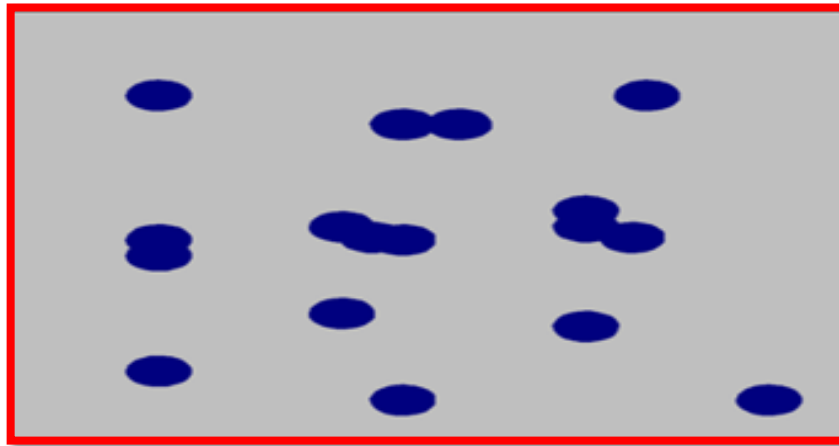


Figure (I-7) : schéma qui représente la coalescence [13].

d) Stade de croissance

Cette étape vient comme une étape finale pour la formation de la couche mince, et ce phénomène est considéré comme un achèvement de l'étape de coalescence (où la taille des îlots augmente et leur proximité les uns aux autres augmente pour fusionner les îlots) formant un continu couche à la surface du substrat en remplissant les interstices (vides) et la coalescence est améliorée en augmentant la température du substrat La figure (I-8) montre le stade de croissance [15].

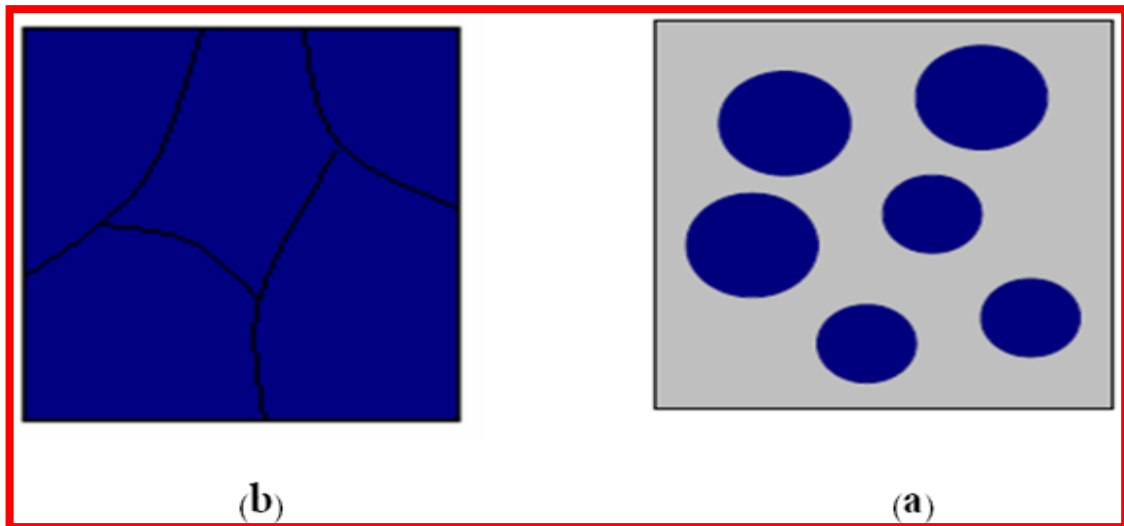


Figure (I-8) : Schéma montrant le stade de croissance des couches minces. (a) La dernière étape de l'amarrage. (b) Le stade de croissance des couches minces [13].

I.6.2 Classification des schémas de croissance

La croissance de couches minces sur des substrats peut être divisée en trois modes [16], comme le montre la Figure (I-9 (a, b, c)) :

a) Croissance insulaire (modèle Vollmer-Weber)

Dans ce mode de croissance, de petits amas se forment par nucléation directement à la surface du substrat, Cette croissance se produit lorsque les atomes ou les molécules atteignant la surface du substrat ont une plus grande tendance à se lier uniquement au substrat. Un exemple typique de cette croissance est un film métallique mince sur un substrat isolant.

b) Croissance stratifiée (modèle Franck-Van der Merwe)

Ce mode de croissance se produit lorsque les interactions atome-substrat sont très fortes. Les premiers atomes atteignant la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface : les noyaux croissent alors en deux dimensions pour former une couche, qui croît ensuite couche par couche.

c) Croissance mixte (modèle Stranski-Krastanov)

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est initialement bidimensionnelle, formant la ou les premières couches ; cependant, au fur et à mesure que l'énergie d'interaction atome-substrat diminue, la croissance tend vers la tridimensionnalité avec la formation d'îlots [17].

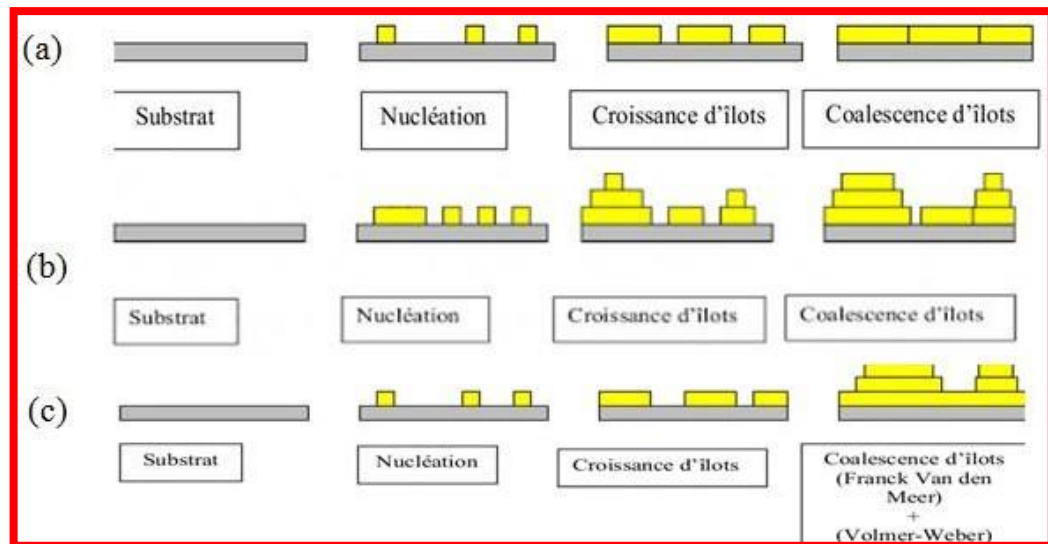


Figure (I-9) : Modes de croissance (a) îlots ou Vollmer-Weber, (b) couche par couche ou Franck-Van der Merwe, (c) mixte ou Stranski Krastanov [8].

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude de recherche sur les méthodes de dépôt de couches minces et leurs types, ainsi que sur la taille des gouttelettes et leur impact sur les couches minces. Nous avons également examiné les avantages et les inconvénients de la méthode de pulvérisation chimique thermique utilisée dans cette étude.

Chapitre II

Mise au point

II.1 Introduction

Une unité standard de spray pyrolyse comporte les parties suivantes (Figure II.1) [7] :

*Partie électrique : elle alimente tous les appareils d'installation.

*Partie gaz : Il se compose de deux entrées pour contrôler le gaz à l'intérieur d'une chambre.

*Partie pompage : Les pompes sont utilisées pour pomper la solution et déplacer l'atomiseur.

*Partie de dépôt : Elle est constituée d'une plaque chauffante et d'un appareil ou d'un atomiseur.

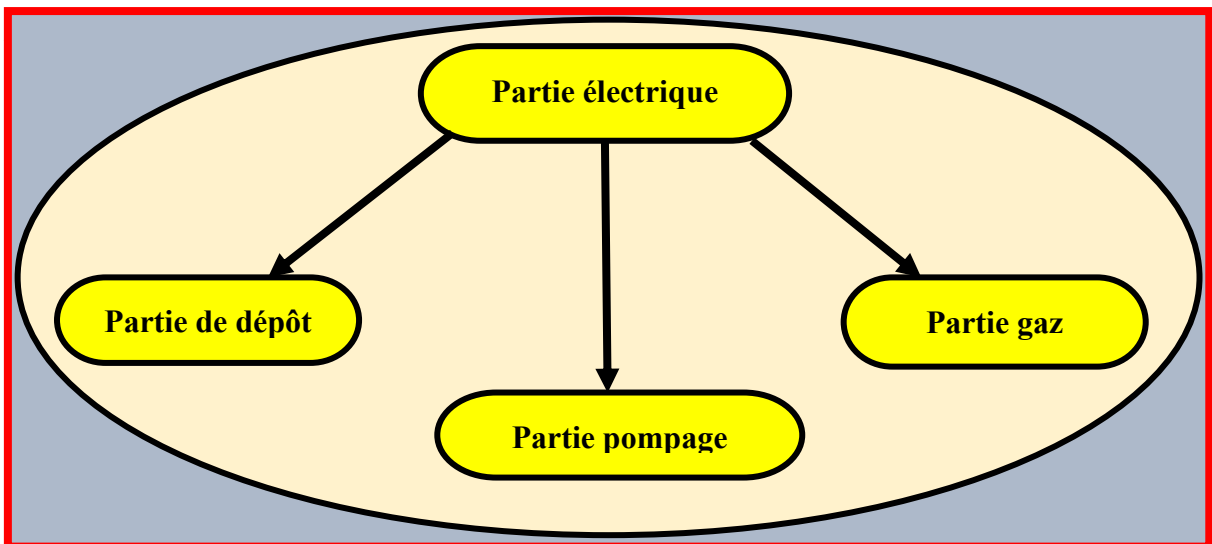


Figure (II-1) : les parties de spray pyrolyse

II. 2. Informations sur l'appareil

Le dispositif de pyrolyse est un atomiseur fabriqué par Holl mark et utilisé dans la recherche scientifique afin de mener des expériences pour la production de films minces. L'objectif de la fabrication de ce dispositif est la fatigue du soulagement pour les chercheurs causés par le processus de fabrication de couches minces lorsqu'il est effectué manuellement. La salle de conception ergonomique offre une atmosphère propre et hygiénique adaptée aux conditions de laboratoire modernes, et de nombreux paramètres sont contrôlés pour distribuer la solution et déplacement de la tête de pulvérisation. La température de la plaque chauffante du substrat est contrôlée indépendamment par un contrôleur dédié.

II. 3. Types d'appareils [18]

Holl mark fabrique plusieurs dispositifs de spray pyrolyse, car chaque dispositif a sa propre fonction qui le distingue des autres. Nous mentionnons ce qui suit :

II. 3.1. Flamme assistée (Modèle : HO-TH-04FA)

Le modèle d'équipement de spray pyrolyse assistée par flamme de Holmarc, HO-TH-04FA, a été conçu pour améliorer la qualité de surface des alliages métalliques et des céramiques. La technique utilise une solution qui est pulvérisée sur un substrat chauffé via une flamme oxygène-acétylène. L'équipement est équipé d'accessoires pour contrôler la flamme pendant le processus. La solution est pulvérisée à l'aide d'une pompe volumétrique et d'air comprimé à travers une chambre de mélange et une buse.



Figure (II-2) : flamme assistée équipement de spray pyrolyse

II. 3.2. Dessus de la table (Modèle : HO-TH-04BT)

Le modèle d'équipement de spray pyrolyse de HOLMARC est compact et élégant, ce qui le rend facile à intégrer dans un laboratoire sans prendre trop de place. Bien qu'il soit petit, il peut effectuer toutes les fonctions du modèle standard, ce qui en fait un choix pratique pour les laboratoires de recherche sur les couches minces.



Figure (II-3) : Dessus de la table équipement de spray pyrolyse

II. 3.3. Version plus grande Modèle (HO-TH-04A)

Le dernier modèle de la gamme d'unités de spray pyrolyse Holmarc est une version plus grande du modèle standard, offrant une capacité accrue et une zone de déplacement plus grande pour la tête de pulvérisation. La plate-forme de chauffage plus grande permet de pulvériser des substrats de revêtement plus grands que l'application standard. La nouvelle conception permet un processus de revêtement par pulvérisation plus pratique et efficace. Cette unité peut être utilisée séparément de la section inférieure de l'étagère et peut être utilisée comme unité de table. L'unité permet également la purge à l'azote de l'enceinte.



Figure (II-4) : Version plus grande équipement de spray pyrolyse

II. 3.4. Sous vide Équipement automatisé (Modèle : HO-TH-VSP-500)

Le système de spray pyrolyse sous vide (VSP) de Holmarc est conçu pour la recherche avancée sur les couches minces, en particulier pour le développement des cellules solaires. Il facilite la pyrolyse par pulvérisation dans une atmosphère inerte en utilisant une purge à l'azote et est équipé d'un chauffe-bain en étain pour fournir un chauffage uniforme et stable au substrat pendant le processus de revêtement. Le système automatise divers processus pour éviter les erreurs et la fatigue lorsqu'ils sont exécutés manuellement.



Figure (II-5) : sous vide Équipement automatisé de spray pyrolyse

II. 3.5. Buse multiple programmable Système de spray (Modèle HO-TH-04C3)

Le système de spray multi-buses programmable est conçu pour automatiser le processus de pulvérisation multicouche. Il utilise un mécanisme contrôlé par moteur pas à pas pour déplacer la tête de pulvérisation dans le plan XY, un distributeur contrôlé par moteur pas à pas pour obtenir un débit précis, un compresseur avec un régulateur de pression, un moteur pas à pas contrôleur et un logiciel simple et facile à utiliser.



Figure (II-6) : Buse multiple programmable Système de spray

II. 3.6. Buse multiple programmable Système de pulvérisation avec plaque chauffante (Modèle : HO-TH-04C3H)

Ce système automatise le processus de spray multicouche en utilisant une tête de pulvérisation contrôlée par moteur pas à pas pour se déplacer dans le plan XY, ainsi qu'un distributeur également contrôlé par moteur pas à pas pour obtenir un débit précis.

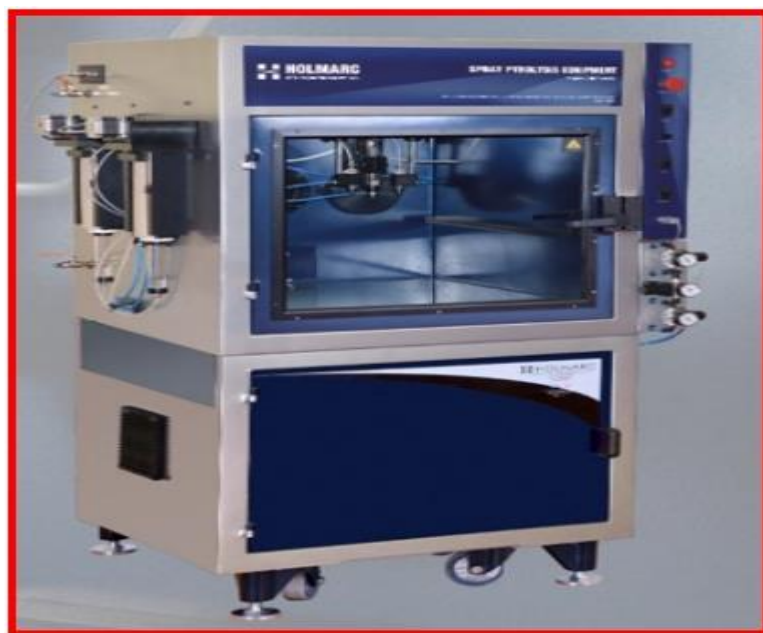


Figure (II-7) : Buse multiple programmable Système de pulvérisation avec plaque chauffante

II.3.7 Utilisations spray pyrolyse en fonction du type d'appareil

Modèle	Utilisez
HO-TH-04FA	A été conçu pour améliorer la qualité de surface des alliages métalliques et des céramiques.
HO-TH-04BT	Compact et élégant, ce qui le rend facile à intégrer dans un laboratoire sans prendre trop de place. Bien qu'il soit petit.
HO-TH-04A	La plate-forme de chauffage plus grande permet de pulvériser des substrats de revêtement plus grands que l'application standard.
HO-TH-VSP-500	Il facilite la pyrolyse par pulvérisation dans une atmosphère inerte en utilisant une purge à l'azote et est équipé d'un chauffe-bain en étain pour fournir un chauffage uniforme et stable au substrat pendant le processus de revêtement.
HO-TH-04C3	un compresseur avec un régulateur de pression, un moteur pas à pas contrôleur et un logiciel simple et facile à utiliser.
HO-TH-04C3H	ainsi qu'un distributeur également contrôlé par moteur pas à pas pour obtenir un débit précis
HO-TH-04	L'objectif de la fabrication de ce dispositif est la fatigue du soulagement pour les chercheurs causés par le processus de fabrication de couches minces lorsqu'il est effectué manuellement.

II. 4. Dimension et poids

Le tableau suivant joint au schéma de principe indique les dimensions et poids de spray pyrolyse :

Tableau (II.2) : Dimension et poids spray pyrolyse [3]

Dimensions et poids	Spray pyrolyse
Largeur (mm)	800
Hauteur (mm)	800
Profondeur (mm)	1675
Poids Total (kg)	345

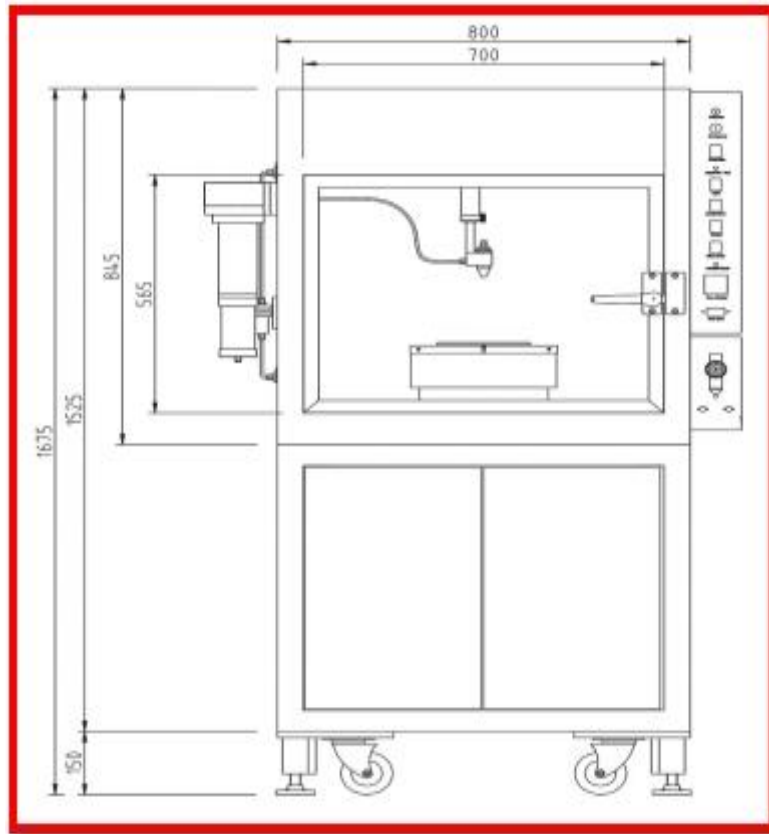


Figure (II-8) : dessin schématique de l'appareil Spray Pyrolyses

II.5. Partie électrique

II.5.1. Composants

Les composants électriques sont les éléments qui manipulent et contrôlent le flux d'électricité dans un circuit électrique, chacun ayant une fonction spécifique. Ces composants peuvent être utilisés pour réguler la tension, le courant et la fréquence dans un circuit électrique, comme le montrent les images suivantes :

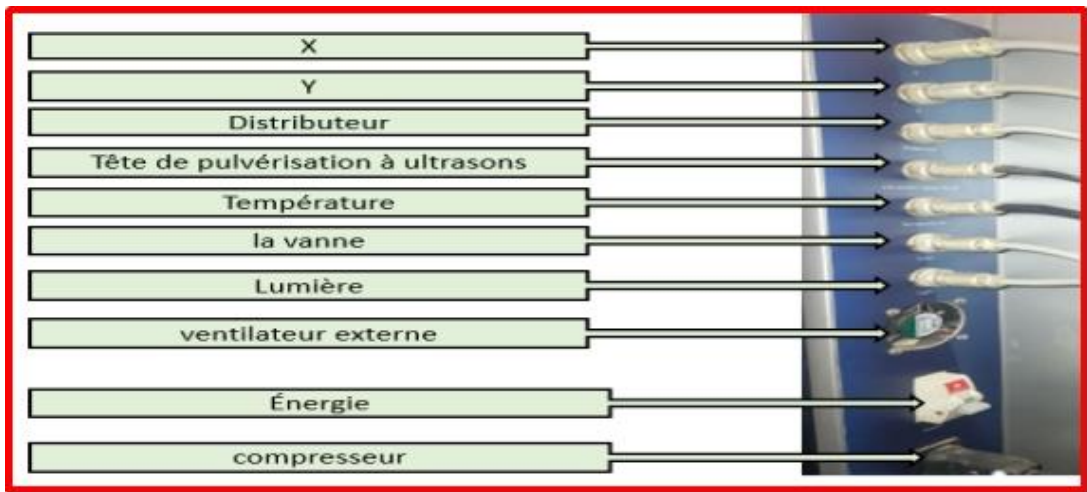


Figure (II-9) : Connexions électriques à la partie électronique du dispositif de Spray Pyrolyses

II.5.2. Ventilation et refroidissement

II.5.2.a. Ventilation de la chambre haute d'un appareil

Pendant que l'appareil pulvérise l'un des ingrédients chimiques, le ventilateur est utilisé pour éliminer la fumée et les vapeurs, ainsi la fumée produite par cette opération est éliminée.



Figure (II-10) : Ventilateur intérieur

II.5.2.b. Refroidissement

Les parties électriques sont refroidies par air (ventilateur externe) pour garder les composants électriques au frais pendant son fonctionnement. Figure (I-11)

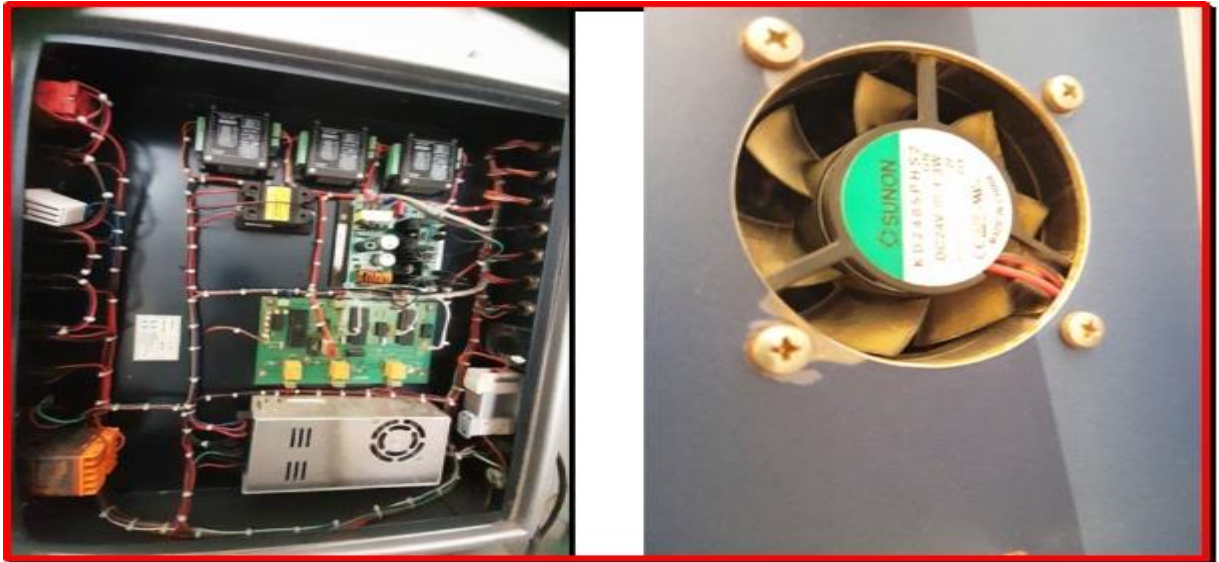


Figure (II-11) : Composants électriques de refroidissement par ventilateur

II.6. Système de contrôle

II.6.1. Assistée par ordinateur

Les opérations sont contrôlées via le port série à l'aide d'un ordinateur de bureau Windows. De plus, notre logiciel spécialisé pour le système de spray pyrolyse peut être utilisé pour enregistrer des paramètres connexes tels que les coordonnées de mouvement de l'atomiseur, la vitesse de pulvérisation, la vitesse d'écoulement, le temps, etc. utilisé pour la préparation des échantillons.



Figure (II-12) : programme Lancez l'appareil

II.6.2. Contrôle manuel

Le panneau de commande manuel de l'appareil contient un ensemble de boutons à travers lesquels l'utilisateur peut faire fonctionner l'appareil et ajuster ses paramètres, et nous apprendrons à travers l'image suivante sur les utilisations des boutons. Figure (I-13)

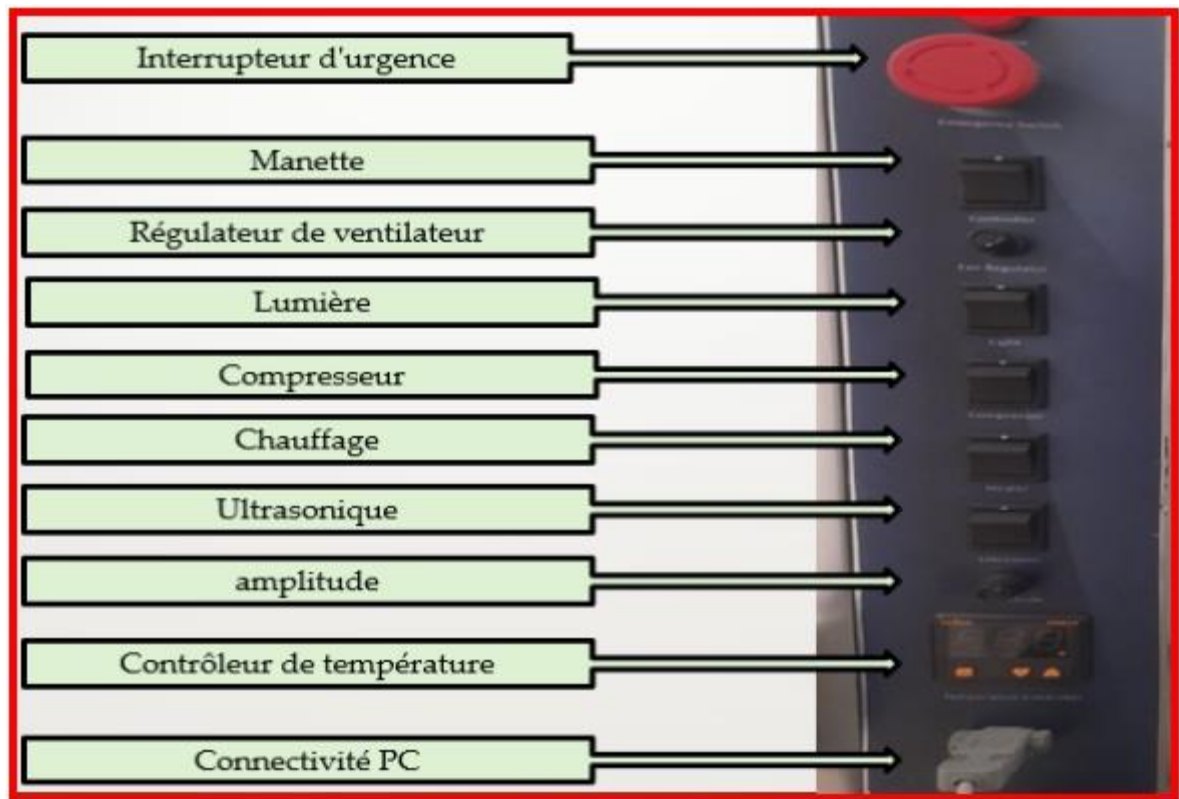


Figure (II-13) : Boutons de contrôle de l'appareil

II.6.2.a. Mesures en cas d'urgence [19]

En cas d'urgence, prenez immédiatement les mesures suivantes dans l'ordre indiqué :

- 1) Coupez le courant au disjoncteur externe sur lequel repose l'appareil.
- 2) Éteindre les incendies potentiels en utilisant des extincteurs appropriés (pas avec de l'eau).



Figure (II-14) : Bouton D'urgence

II.7. Partie gaz

Parmi les autres utilisations de l'appareil de spray pyrolyse sous vide, qui est considérée comme l'une des méthodes de revêtement. Cette méthode implique la vidange de la chambre de l'appareil, qui est un élément essentiel dans tout processus industriel utilisant des gaz. Cette chambre comporte une entrée pour l'admission de gaz et une sortie pour l'évacuation. Les systèmes de contrôle de cette chambre sont utilisés pour ajuster le pourcentage et le type de gaz utilisé dans le processus industriel.



Figure (II-15) : Vanne de commande de gaz dans un appareil spray pyrolyse (entrée _ sortie)

II.8. Partie pompage

Il contient deux composants principaux :

II.8.1. Compresseur

Cet appareil contient un condenseur comme composant principal (Figure I-15), qui aide à faire vibrer l'atomiseur, provoquant ainsi la désintégration des particules de la solution liquide dans l'atomiseur.

Tableau (II.3) : caractéristiques de Compresseur d'air sans huile [5]

Modèle	EA750
Capacité	105 (l/min)
V/Hz	220 V/50 Hz
Pression d'échappement	0,7 MPa
Puissance	580 W
Réservoir	35L
Taille	440X440X650
Date	2016
Poids	27 kg



Figure (II-16) : compresseur spray pyrolyse modèle EA 750

II.8.2. Pompe à solution

La figure ci-dessous montre l'utilisation d'une pompe à solution qui délivre une solution en pressant la solution d'une bouteille à travers un tube dans un spray, et cette solution est utilisée dans le processus de spray pyrolyse. Et il a les caractéristiques comme indiqué dans le tableau :

Tableau (II.4) : caractéristiques de Le conteneur attaché à un appareil spray pyrolyse [20]

Actionneur	Moteur pas à pas
Capacité du doseur	50ml et 250ml
Débit	1 - 10ml / min

**Figure (II-17) : pompe à solution**

II.9. Partie de dépôt

Le mouvement d'atomiseur sur les axes X et Y est assuré par des moteurs électriques situés au niveau de son centre d'installation. Ces moteurs sont conçus pour répondre aux spécifications précisées dans le tableau Suivant :

Tableau (II. 5) : caractéristiques atomiseur [20]

Vitesse d'entraînement axe X (min-max)	10 - 800mm / sec
Vitesse d'entraînement axe Y (min-max)	1 - 12mm / sec

II. 9.1. Différents types de la méthode spray

a). Le jet d'aérosol pneumatique

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'atteindre des vitesses très élevées pour les gouttelettes grâce à un débit de gaz important. Cela peut être particulièrement bénéfique dans les procédés de spray pyrolyse où une vitesse élevée est souhaitée. Cependant, un inconvénient majeur est que les tailles des gouttelettes ne sont pas homogènes, ce qui peut avoir un impact sur la qualité et l'uniformité du dépôt de la couche mince [21].

b). Pompe à seringue

La pompe à seringue présente l'avantage de pouvoir fournir des débits plus faibles et plus précis, ce qui est souvent requis dans certaines applications de pulvérisation chimique thermique. De plus, en utilisant directement la seringue, il est possible de réduire les pertes de solution et d'améliorer l'efficacité globale du processus de pulvérisation, ce qui permet d'éviter l'utilisation de longs tubes de remplissage. Cela permet d'obtenir une pulvérisation plus précise et immédiate [20].

c). Le générateur ultrasonique

L'utilisation d'un générateur d'ultrasons en spray pyrolyse est une méthode couramment utilisée. Ce système crée un brouillard en soumettant la solution à des vibrations à haute fréquence générées par un transducteur à ultrasons. Les gouttelettes produites ont un très petit diamètre. La taille des gouttelettes dépend des propriétés physiques de la solution atomisée et de la fréquence du générateur. En général, la distribution de la taille des gouttelettes est comprise entre 1 et 10 μm [22].

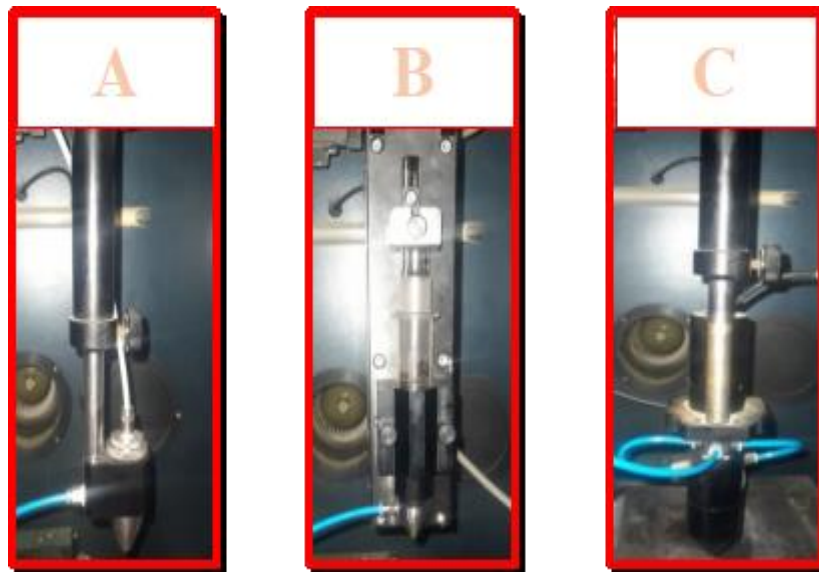


Figure (II-18) : Différentes types de la méthode spray

II.9.2. Plaque chauffante

Dans le domaine des couches minces, les plaques chauffantes sont souvent utilisées pour chauffer les substrats avant et pendant le processus de dépôt des couches minces (Figure (I-19)), ainsi que pour le traitement thermique des couches minces déposées. Les plaques chauffantes sont souvent associées à d'autres équipements de traitement thermique, tels que des fours à vide et des bains d'azote, pour créer des environnements de traitement thermique contrôlés et reproductibles.

Tableau (II. 6) : caractéristiques de Plaque chauffante [20]

Dimension	180 × 180 mm
Max température	500°
Power input	230 v 50 Hz



Figure (II-19) : plaque chauffante

II.10. Adhérence des couches déposées par spray pyrolyse

La technique de dépôt par pulvérisation est réputée pour sa capacité à produire des couches adhésives de qualité supérieure. La force d'adhérence entre les matériaux de la couche et le substrat, ainsi que la microstructure dans la région d'interface, ont un impact significatif sur l'adhérence de la couche au substrat. Les défauts d'adhérence proviennent généralement de l'environnement général de l'interface, qui peut être classé comme soudain, composé, répandu, pseudoscientifique, irrégulier ou une combinaison de ces cas. Une zone d'interface diffuse est idéale pour les joints métalliques lors du limage métal sur métal. Cependant, la formation de ces interfaces dépend de l'élévation de la température du substrat, ce qui accélère le processus de diffusion. Néanmoins, le processus de prolifération peut être entravé par la présence d'oxydes ou d'autres formes de contamination, telles que des gaz et de l'air à l'intérieur de la chambre de pulvérisation, qui agissent comme des barrières entre le substrat et l'atomiseur [9].

II.11. Obstacles d'appareil

Lors de l'inspection d'appareil au sein du laboratoire, nous avons observé plusieurs obstacles qui entravent son fonctionnement, à savoir :

- Canalisations endommagées.
- Accumulation de poussière sur l'appareil.
- Fuite entre le tube et le canal relié à l'appareil
- Un problème de système d'exploitation de l'appareil.
- La bouteille de solution est obstruée.
- Dysfonctionnement du filtre à air relié au condenseur.

II.11. 1. Résoudre les problèmes au niveau de l'appareil

Après avoir examiné les problèmes au niveau de l'appareil, nous développons une solution à ceux-ci, qui sont les suivantes :

Remplacez les canalisations endommagées par des neuves.

- Dépoussiérer à l'aide d'une brosse douce et d'un détergent spécial.
- Réparer la fuite avec une colle spéciale.
- Nettoyer par stérilisateur.
- Changer le filtre à air par un neuf.

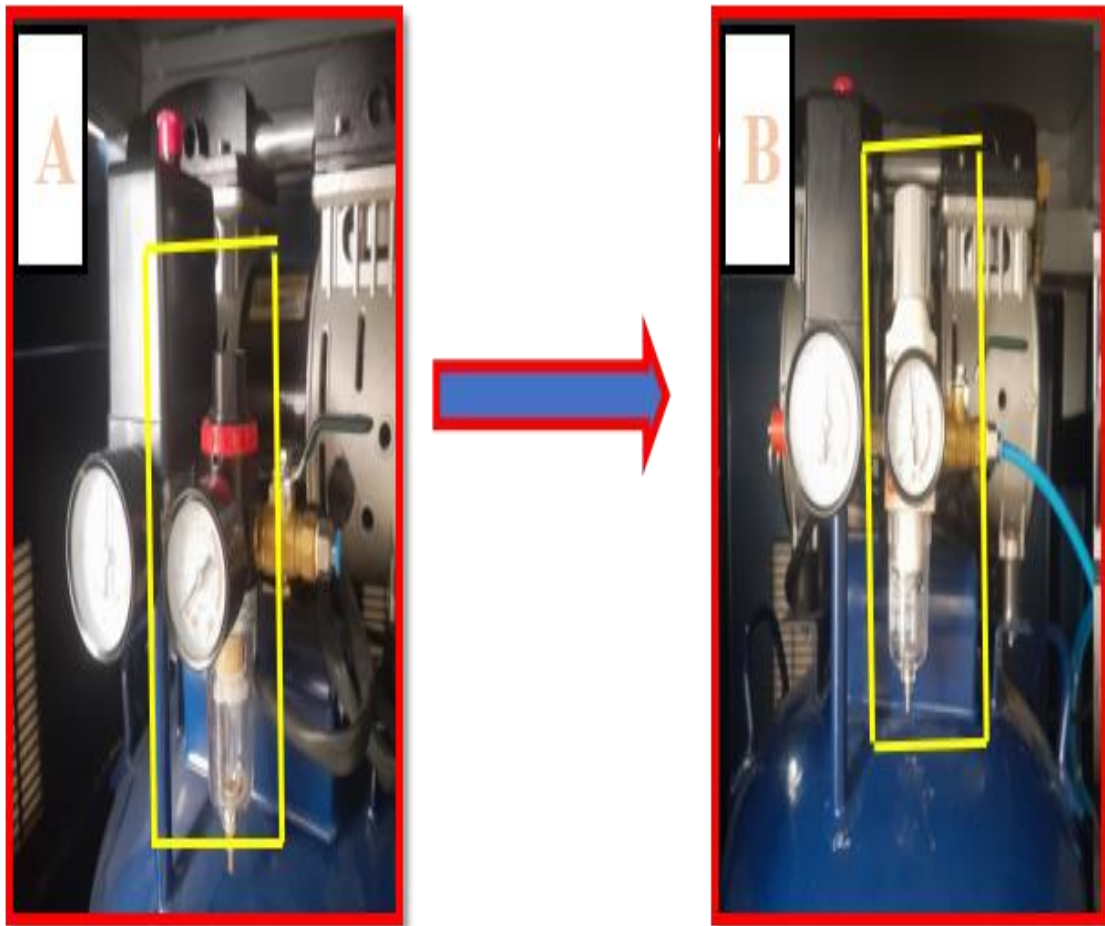


Figure (II-20) : le filtre de compresseur

II.12. Nettoyage primaire de Spray

Nettoyez l'appareil pour maintenir ses performances optimales, après vous être assuré de l'éteindre et de débrancher tous les fils et câbles qui y sont connectés, puis utilisez une brosse douce ou un chiffon doux pour enlever la poussière de la surface externe de l'appareil, et vous devez éviter en utilisant de l'eau distillée ou des produits chimiques pour le nettoyer lorsque vous avez terminé de nettoyer l'appareil, vous pouvez le redémarrer. Vous devez vous assurer que l'appareil fonctionne correctement après le nettoyage et qu'il n'y a pas de problèmes de performances.



Figure (II-21) : Nettoyage appareil dans laboratoire

II.12.1. Nettoyage du canal et l'atomiseur

Dans cette étape, nous avons réparé les tuyaux cassés dans le dispositif de pulvérisation thermique, et cela nécessite quelques étapes de base, qui peuvent être suivies pour garantir de bons résultats, comme suit :

- Nettoyage des deux extrémités : Après avoir coupé le tuyau, les deux extrémités restantes doivent être nettoyées avec un chiffon sec pour éliminer toute impureté ou saleté.

- Utilisation de l'acétone pour nettoyer les tuyaux : en y faisant passer la solution et en faisant fonctionner la machine pendant une courte période pour les nettoyer.



Figure (II_22) : Nettoyage du canal

II.12.2. Nettoyage des substrats

II.12.2.a. Nettoyage ex situ

Nettoyer les substrats avant chaque dépôt est essentiel pour améliorer l'adhérence entre la couche de matériau déposée et son support. Cependant, la qualité de l'adhérence ne dépend pas uniquement de cette étape. En effet, d'autres facteurs tels que les contraintes thermiques, mécaniques ou chimiques peuvent également jouer un rôle important.

La phase de nettoyage ex situ vise à éliminer toutes les particules solides telles que les grains de poussière ou d'abrasif qui se trouvent en surface. Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser un solvant, comme l'alcool ou l'acétone, qui dissout les contaminants sans attaquer le substrat. Cependant, un tel nettoyage n'est pas suffisant pour obtenir une surface parfaitement propre et adaptée à la déposition de matériaux [20].

II.12.2.b. Nettoyage in situ

Le nettoyage par ultrasons est une technique de nettoyage qui utilise des ondes sonores à haute fréquence pour éliminer la saleté et les impuretés de la surface des objets. Cette méthode est couramment utilisée pour nettoyer les substrats en verre, où le substrat est immergé dans un bain ultrasons. Le bain ultrasons est ensuite exposé à des ondes sonores à haute fréquence, créant ainsi des cavités dans l'eau qui peuvent atteindre des endroits difficiles à atteindre, comme les coins et les recoins. De plus, contrairement à d'autres méthodes de nettoyage, le nettoyage par ultrasons ne laisse pas de résidus ou de traces sur le substrat, ce qui en fait une méthode de nettoyage efficace pour les applications optiques et électroniques [20].



Figure (II-23) : Appareil à ultrasons

II.13. Conclusion

Après l'inspection et la réparation du spray pyrolyse situé dans le laboratoire LRPPS, l'appareil est désormais opérationnel et peut être utilisé pour améliorer et développer la technologie des films minces en utilisant les techniques disponibles. Cependant, il est important de contrôler son fonctionnement en ajustant ses paramètres et de fournir une fiche technique pour faciliter son utilisation par les utilisateurs.

Chapitre III

Etalonnage d'un appareil de spray pyrolyse

III. Introduction

Dans ce chapitre, nous examinerons les résultats de l'étude sur les bicouches d'oxydes de zinc déposées sur des substrats en verre en utilisant la méthode de spray pyrolyse à une température de 480 °C. Les matériaux étudiés ont été caractérisés expérimentalement à l'aide de différentes méthodes, notamment la spectrophotométrie UV-Visible, la photoluminescence (PL) et la réflexion.

III .1. La préparation des couche mince

III .1.1. Vérifier la température sur la plaque chauffante

Afin de vérifier la température de la plaque chauffante, nous effectuons des mesures en déterminant plusieurs points sur sa surface, puis nous attendons que les températures se stabilisent à ces points. Ensuite, nous comparons les valeurs affichées sur l'écran du thermocouple avec les valeurs indiquées sur le ficheur de notre spray. Nous avons remarqué une légère déviation.

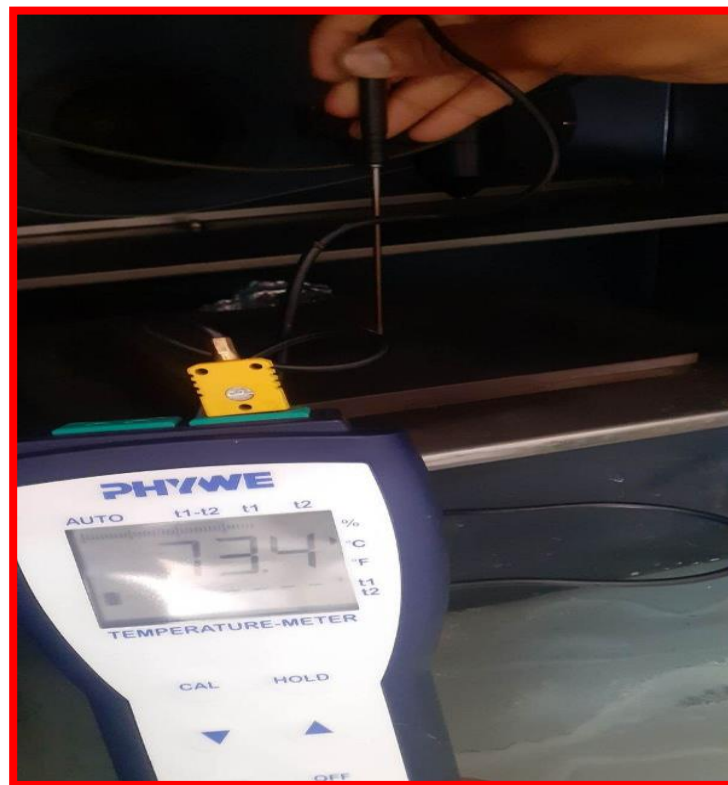


Figure III .1 : appareil à thermocouple

III .1.2. Préparation des couches minces

Les couches minces ont été produites à l'aide d'une technique de spray pyrolyse
Cette technique nécessite deux étapes :

1. Préparation de la solution.
2. Préparation du substrat.

III .1.2.a. Préparation des solutions

Dans notre travail, nous avons utilisé une solution à base de zinc, obtenue à partir des sources suivantes :

Acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Une masse de 0,877 g de zinc a été fondue dans 40 ml oxyde de zinc à une concentration de 0,1 g/mole, la masse requis a été obtenu en utilisant la relation suivante :

$$m = C.V \dots\dots\dots (III.1)$$

M : Représente la masse molaire de l'acétate de zinc (mol).

C : la concentration d'oxyde de zinc (mol/l).

V : le volume de l'oxyde de zinc (ml).



Figure III .2 : Préparation des solutions

III .1.2.b. Préparation du substrat

Dans notre étude, nous avons préparé des couches minces d'oxyde de zinc à l'aide de substrat en verre d'une surface de (76.2× 25.4 mm). Le choix du verre comme support présente de nombreux avantages, ainsi que sa capacité à conserver les propriétés optiques des couches minces. Le verre offre une grande transparence dans le domaine visible [23].

Le processus de nettoyage est très important pour se débarrasser des impuretés et des matériaux indésirables, car leur présence a un effet négatif sur la qualité du film à déposer. Il est nettoyé en suivant les étapes suivantes :

- Le substrat est placé dans de l'eau distillée pendant quelques minutes.
- Le substrat est bien lavé avec de l'acétone.
- Enfin, le substrat est sèche à l'aide d'un chiffon doux.

Ensuite, nous plaçons les substrats sur la plaque chauffante pour les durcir avant le processus de spray pyrolyse. (Figure III .2)



Figure III .3 : Les substrats sont placés sur la plaque chauffant

III.1.2.c. Paramètres de spray

Le dispositif de spray pyrolyses est automatisé et contrôlé par ordinateur, y compris le programme informatique. Il y a un ensemble de paramètres qui sont contrôlés, notamment :

1. Home XY : Cela spécifie le point de départ du mouvement de la buse de pulvérisation.
2. Vitesse : La vitesse de déplacement de l'atomiseur sur les axes X et Y.
3. Air : Contrôle permettant d'allumer ou d'éteindre l'apport d'air.
4. Mouvement : Il détermine les dimensions des substrats de verre à pulvériser.
5. Durée : Détermination du temps de pulvérisation, qui est lié au volume de la solution à pulvériser sur les substrats en verre. (Figure III .4)

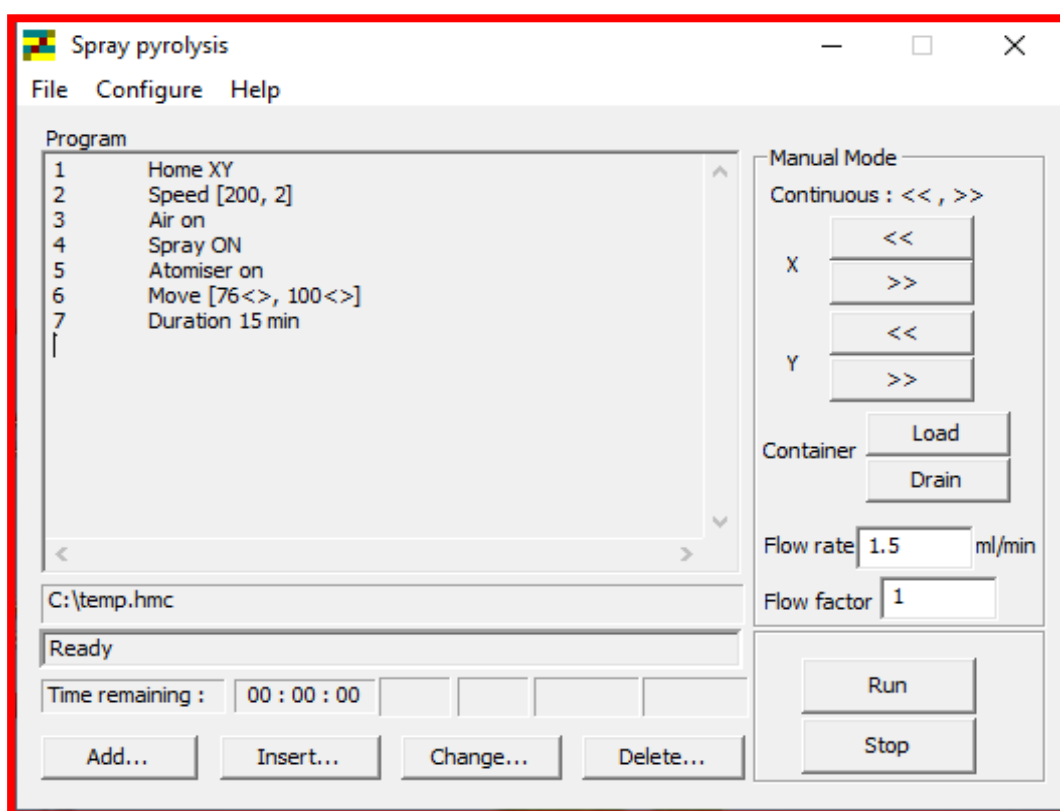


Figure III .4 : Paramètres qui sont contrôlés le spray

Il existe des paramètres contrôlés manuellement :

1. Température
2. Pression de l'air
3. Ventilateur d'extraction d'air interne

Ces paramètres jouent un rôle crucial dans le processus de dépôts et doivent être ajustés selon les besoins spécifiques de chaque expérience.

Les paramètres d'expérience sont :

Tableau III .1 : Les Paramètres de dépôt

Paramètre	Valeur
Vitesse de déplacement de spray	Axes x 200 m/s et Axes y 2 m/s
Dimensions du substrat	Axes x 76 mm et Axes y 100 mm
Durée	15 min
Débit	1,5 ml/mn
Température	480 °C
La distance entre l'atomiseur et le substrat	15 cm

III .1.2. d. Dépôt de couche mince

Après avoir préparé la solution et les substrats, fonctionner l'appareil est pour appliquer la solution sur leur surface, comme illustré dans la figure correspondant aux substrats avant et après de dépôt.



Figure III.5. Dépôt de couche mince (A Avant dépôt et B après dépôt)

III .2. Résultats et discussions

III.2.1. Analyse UV-Visible

L'étude des propriétés optiques des films minces est basée sur l'analyse par spectroscopie UV-Visible, qui fournit des informations sur les applications technologiques dans lesquelles elles peuvent être utilisées. En effet, la spectroscopie utilisée dans notre étude va nous permettre de tracer la courbe de transmission des films ZnO. Les spectres expérimentaux de transmission obtenus sont réalisés dans la gamme de longueurs d'onde 400-2500 nm (Figure III.4).

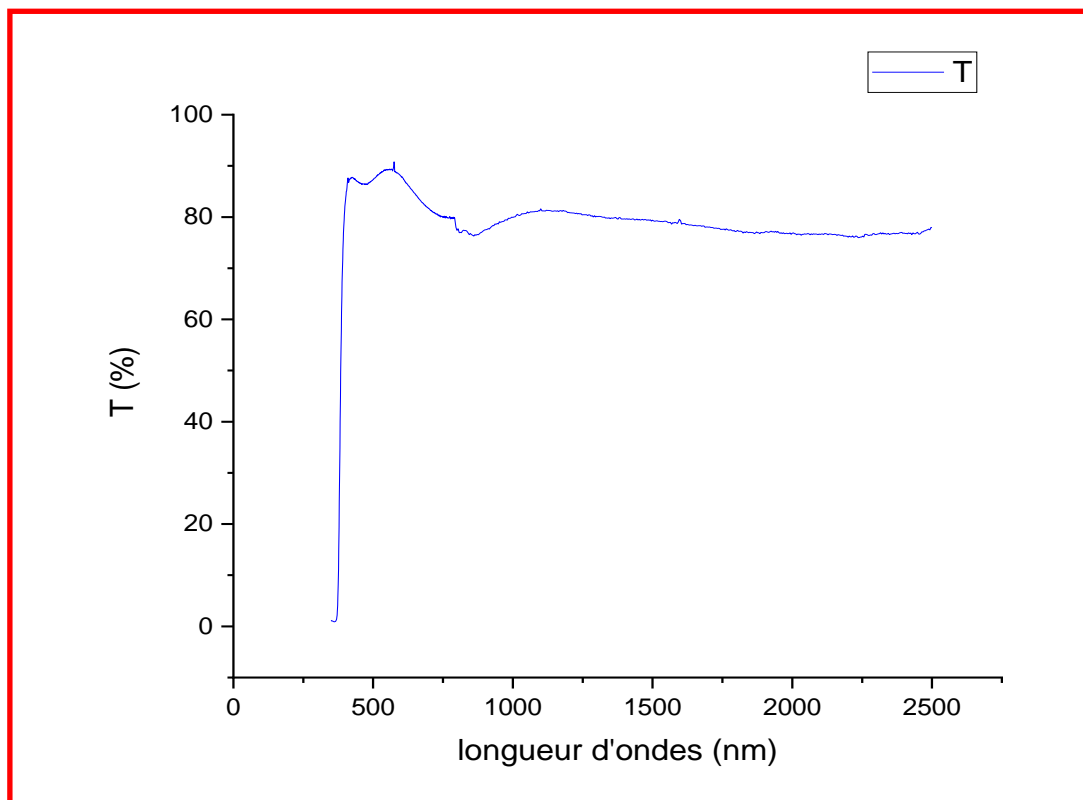


Figure III.6. Spectres de transmittance de couches minces de ZnO en fonction de la longueur d'onde

La lecture des spectres de transmittance met en évidence deux régions :

- Région visible [400-800 nm] : se caractérise par des valeurs de transmittance les plus élevées variant entre 76-90%, avec une valeur maximale de T mesurée dans le film ZnO. En plus, il faut noter la présence de franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont généralement si la surface des films est rugueuse. Cette rugosité cause la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface.
- Région $\lambda < 400$: se caractérise par une forte absorption. Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique.

III.2.2. Gap optique

Détermination du gap optique

Pour déterminer les valeurs du gap d'une couche mince, on a utilisé la méthode suivante :

➤ **Method de Beer :**

A partir du spectre de transmittance d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée la loi de Beer [24] :

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(III.2)$$

Si on exprime la transmittance T (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par

$$\alpha = \frac{1}{d} = \ln\left(\frac{100}{T\%}\right) \qquad K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(III.3)$$

Avec : d l'épaisseur de film.

➤ **Méthode de Tauc [13] :**

On applique le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption :

$$\alpha \nu = D(\nu - E_g)^n \dots\dots\dots(III.4)$$

$h\nu$ est l'énergie photonique ($h\nu=1240/\lambda(\text{nm})$) ;

α est le coefficient d'absorption ;

E_g est le gap optique ;

A est une constante.

Pour un matériau à gap direct $n=1/2$ ou $2/3$ et pour un matériau à gap indirect $n=2$.

➤ **Graphiquement :** la valeur du gap optique est obtenue par le tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ou $(\alpha h\nu)^2$

En fonction de $(h\nu)$, l'intersection de la tangente de la courbe avec l'axe des abscisses, c'est-à-dire $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur appartenant au groupe (II-VI), ce qui le classe comme semi-conducteur. La valeur de cette bande interdite peut varier considérablement en fonction de la méthode de préparation et du taux de dopage, et elle se situe généralement entre 3.1 et 3.4 eV [25].

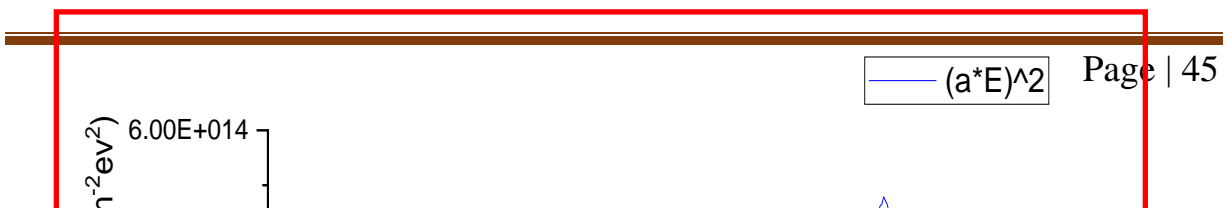


Figure III.7 : Tracé de Tauc Zno

La courbe de la bande interdite optique, trouvée pour les films minces de Zno, présente une valeur de 3.2 ev, Les résultats obtenus étaient dans la plage mondiale qui est une valeur cohérente avec la référence [26], déposée avec la même technique.

III.2.3. Réflexion

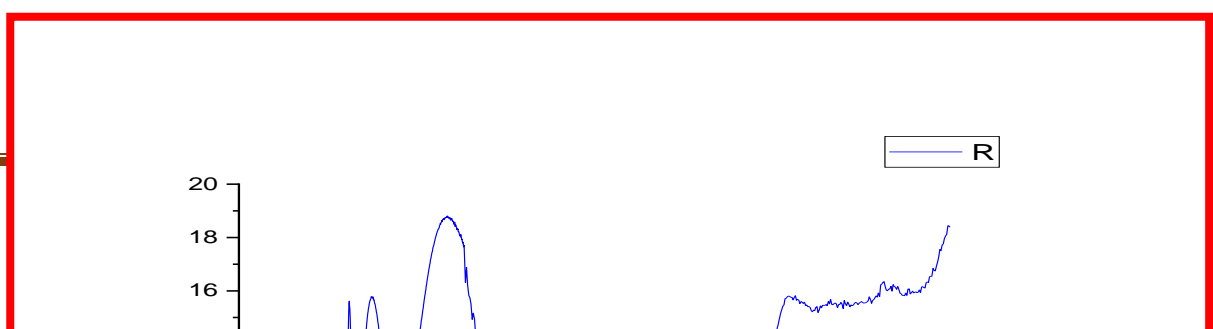


Figure III.8 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

Si :

- $\lambda = 725 \text{ nm}$: se caractérise par de valeur de réflexion le plus élevée est $R=19(\%)$.
- $\lambda = 1120 \text{ nm}$: se caractérise par de valeur de réflexion le plus inférieur est $R=6(\%)$.

Lorsque les surfaces des substrats sont rugueuses, qu'elles présentent des aspérités dont la taille est supérieure à la longueur d'onde du rayonnement incident, la réflexion est diffuse.

La raison de la fluctuation de la réflexion est également due à la réflexion produite par le substrat de verre.

III.2.4. Analyse de photoluminescence (PL)

La photoluminescence est le moyen par lequel les électrons émettent de la lumière lorsqu'ils se trouvent dans des états excités en énergie et tendent à revenir vers leur état initial. Dans la

pratique, on excite un matériau avec de la lumière dont l'énergie est supérieure au band-gap du matériau et on enregistre le spectre du rayonnement émis par le matériau. Les électrons se trouvant dans un état excité tendent à retourner vers leur état initial en perdant de l'énergie. Ils peuvent le faire de deux manières différentes (transition non-radiative, transition radiative). Le but des expériences de photoluminescence est de déterminer la présence de défauts dans le cristal et d'essayer de déterminer leur nature, ceux-ci pouvant influencer de manière importante les propriétés électriques et optiques du système [22].

Il est montré à une longueur d'onde dans les deux :

✓ A 400 nm :

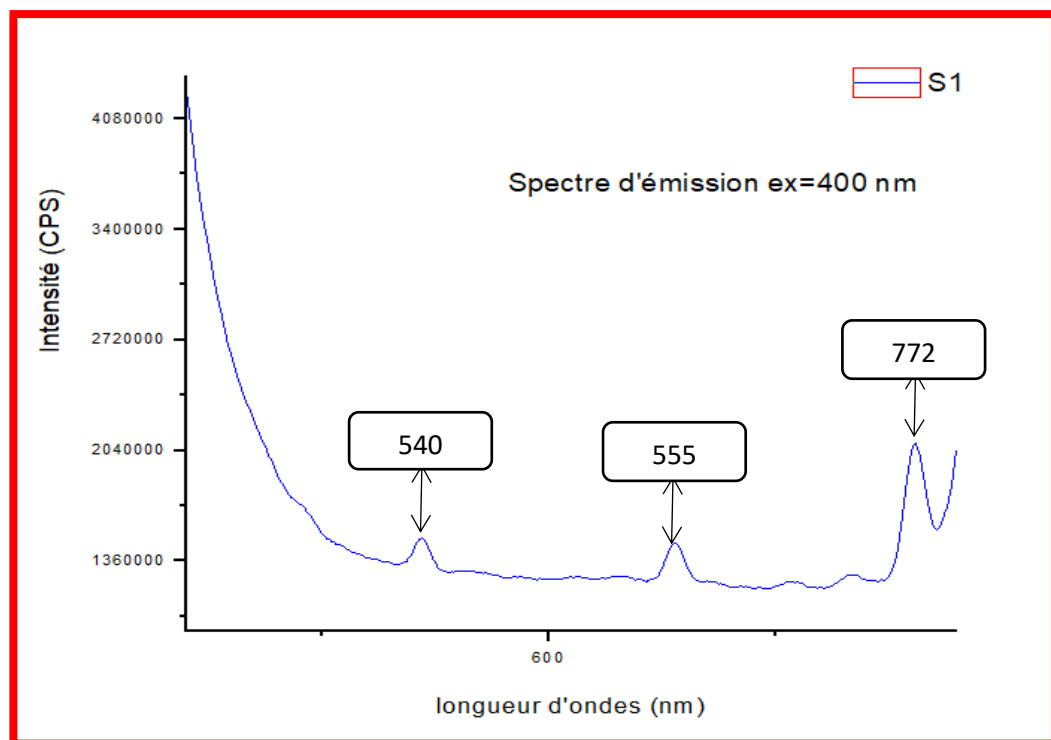


Figure III.9 : Spectre de la photoluminescence PL du ZNO 400nm

Un spectre de photoluminescence (PL) a été enregistré pour un film mince d'oxyde de zinc sur un substrat en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 400 nanomètres. La figure montre la présence de pics d'émission à 540, 555 et 772 nanomètres, correspondant à l'émission de la bande interdite due aux excitons libres [27]. Les pics observés à 612, 707 et 733 nanomètres sont

attribués à des défauts intrinsèques tels que les lacunes de zinc, les lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin, les défauts d'oxygène et les anti-sites de zinc [28, 29].

A 450 :

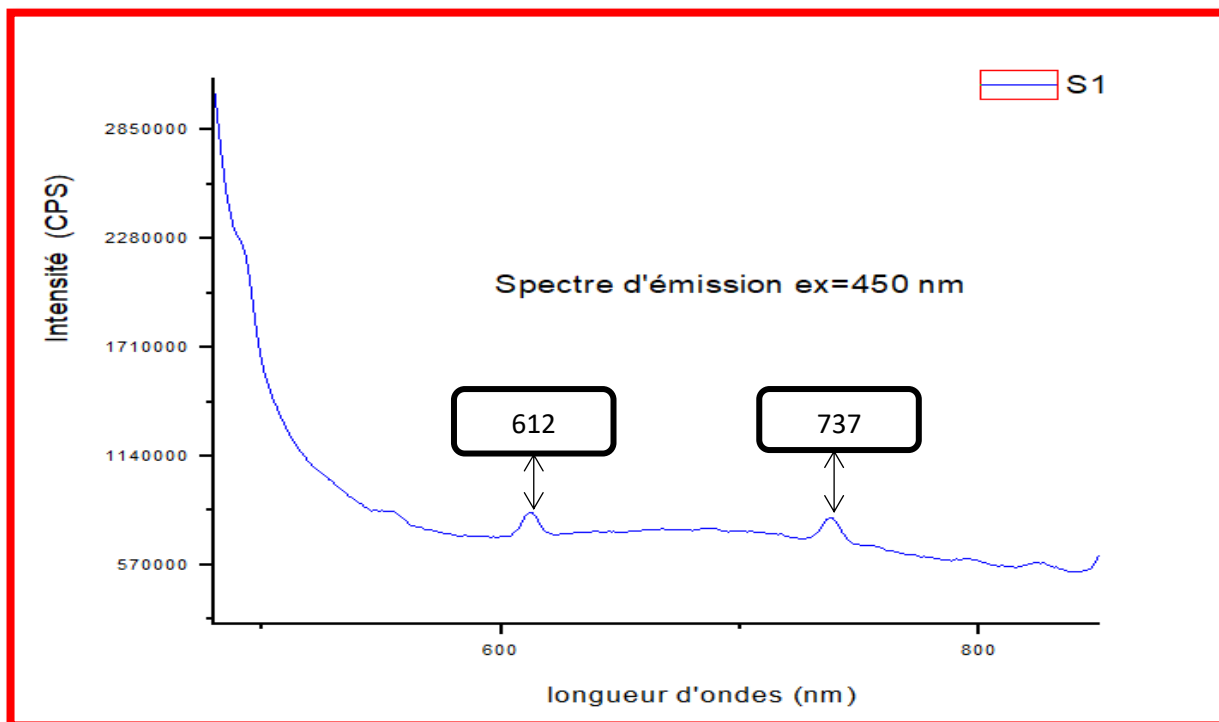


Figure III.10 : Spectre de la photoluminescence PL du ZNO 450nm

Un spectre de photoluminescence (PL) a été enregistré pour un film mince d'oxyde de zinc sur un substrat en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 450 nanomètres. La figure montre la présence de pics d'émission à 612, 737 nanomètres, correspondant à l'émission de la bande interdite due aux excitons libres [27]. Les pics observés à 553, 796 et 825 nanomètres sont attribués à des défauts intrinsèques tels que les lacunes de zinc, les lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin, les défauts d'oxygène et les anti-sites de zinc [28, 29].

III.3. Propositions

A la fin de cette étude nous avons préparé un échantillon d'oxyde de cuivre CuO .
La figure III.11 représenté la couche réalisée.

- La source est l'acétate de cuivre.
- Le substrat est le verre.
- Le volume de solution est 130 ml

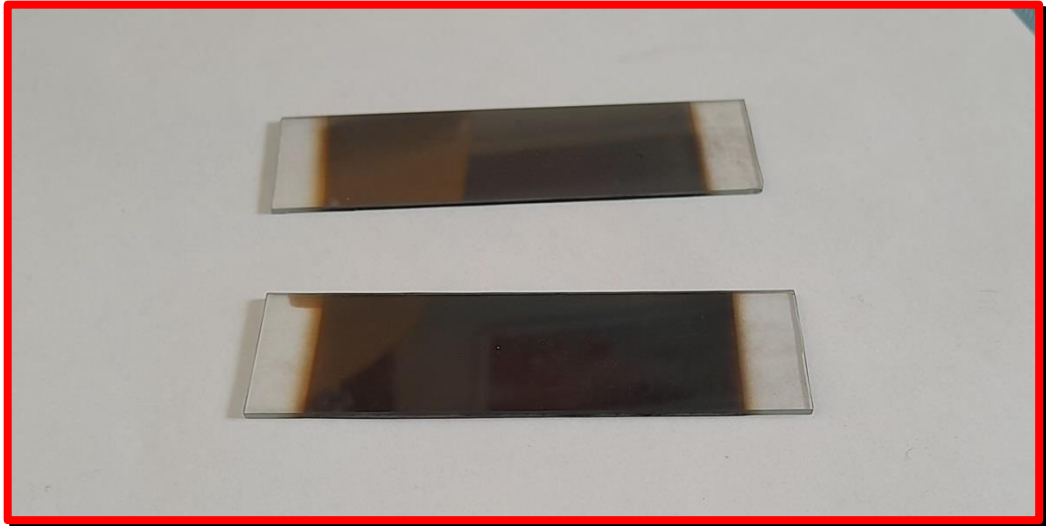


Figure III.11 : couche de cuivre

III.4. Conclusion

Après l'étude des propriétés optiques des échantillons de ZnO, les résultats obtenus étaient dans la plage mondiale.

Conclusion générale

Conclusion générale

Pour concevoir une installation de spray pyrolyse, il faut réunir les conditions nécessaires pour réaliser un dépôt par cette technique. Une unité standard de spray pyrolyse comporte les parties suivantes :

- *Partie électrique : elle alimente tous les appareils d'installation.
- *Partie gaz: Il se compose de deux entrées pour contrôler le gaz à l'intérieur d'une chambre.
- *Partie pompage : Les pompes sont utilisées pour pomper la solution et déplacer l'atomiseur.
- *Partie de dépôt : Elle est constituée d'une plaque chauffante et d'un appareil ou d'un atomiseur.

Après l'inspection et la réparation du spray pyrolyse situé dans le laboratoire LRPPS, l'appareil est désormais opérationnel et peut être utilisé pour améliorer et développer la technologie des films minces en utilisant les techniques disponibles. Cependant, il est important de contrôler son fonctionnement en ajustant ses paramètres et de fournir une fiche technique pour faciliter son utilisation par les utilisateurs. L'étude des monocouches d'oxydes de zinc déposés sur des substrats en verre par la méthode spray pyrolyse à la température de 480 °C. Les matériaux soumis à l'étude ont été caractérisés expérimentalement par les différentes méthodes suivantes : la spectrophotométrie UV-Visible, PL).

- ❖ Le film ZnO est caractérisé par une transmittance optique moyenne de 76 - 90 % dans la région visible et par une énergie de bande interdite 3.2 et par une réflexion variante entre 6 et 19 %)
- ❖ Un spectre de photoluminescence (PL) a été enregistré pour un film mince d'oxyde de zinc sur un substrat en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 400 et 450 nanomètres. Les résultats montrent la présence de pics d'émission à 544, 656 et 762 nanomètres pour spectre d'émission 400 nm et 612, 737 nanomètres pour spectre d'émission 450 nm, correspondant à l'émission de la bande interdite due aux excitons libres.

Les pics observés à 631, 708 et 735 nanomètres pour spectre d'émission 400 nm et à 553, 796 et 825 nanomètres pour spectre d'émission 450 nm sont attribués à des défauts intrinsèques tels que les lacunes de zinc, les lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin.

Après l'étalonnage de l'appareil de spray pyrolyse et l'étude des propriétés optiques des échantillons de ZnO, les résultats obtenus étaient dans l'intervalle international, À la fin de ce travail, nous présentons quelques suggestions en vue de l'amélioration de notre appareil:

- ✓ La température de substrat est un paramètre fondamental qui agit directement sur la structure des couches et donc sur leurs propriétés physiques, pour cela, la température appropriée doit être choisie pour chaque élément.
- ✓ Modifier la distance entre l'atomiseur et la surface de substrats.
- ✓ Modifier le débit de solution entre 1 et 20 ml/min.

Résumé : Dans ce travail nous examinons en détail le principe et les applications d'un appareil de spray pyrolyse que l'Université Kasdi Merbah - Ouargla a récemment acquis dans le but de préparer des échantillons de laboratoire en couches minces.

Dans ce mémoire, nous décrivons les modifications, les ajustements et les améliorations apportées à l'appareil en ce qui concerne les conditions de dépôt et la température du substrat à 480°C, le débit de solution à 1,5 ml/min, la pression de l'air à 1,5 bar, la vitesse de l'atomiseur ($x=200$, $y=2\text{mm/sec}$) et la distance de pulvérisation-substrat de 15 cm afin d'obtenir les rendements les plus élevés possibles. Grâce à ces améliorations, nous avons obtenu des échantillons présentant de hautes propriétés optiques conformes aux normes internationales dans toutes les analyses,

Mots-clés : Couches minces, Oxyde de Zinc, Oxyde de Cuivre, Spray pyrolyse, spectroscopie UV, Energie de gap, le gap optique.

المخلص: في هذا العمل قمنا بدراسة وبالتفصيل مبدأ وتطبيقات جهاز الرش بالتحليل الحراري الذي جلبته مؤخرا جامعة قاصدي مرباح - ورقلة لغرض تحضير العينات المختبرية في الطبقات الرقيقة. في هذه المذكرة، نصف التعديلات والمعايير والتحسينات التي تم إجراؤها على الجهاز فيما يتعلق بظروف الترسيب ودرجة حرارة الركيزة 480 C° وسرعة تدفق المحلول 1.5 ml/min وضغط الهواء 1.5 bar وسرعة المرذاذ ($x=200$, $y=2\text{mm}$) والمسافة رذاذ-ركيزة 15 cm من أجل الحصول على أفضل عوائد ممكنة, من خلال هاته التحسينات تم الحصول على عينات بخواص بصرية عالية تنتمي للمجال الدولي في كل التحاليل. الكلمات المفتاحية: طبقات رقيقة، أكسيد الزنك، أكسيد النحاس، رذاذ الانحلال الحراري، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، طاقة الفجوة، الفجوة البصرية.

Abstract : In this work we examine in detail the principle and applications of a pyrolysis spray device that Kasdi Merbah - Ouargla University has recently acquired for the purpose of preparing laboratory samples in thin layers.

In this memorandum, we describe the modifications, adjustments, and enhancements made to the device regarding the deposition conditions and the substrate temperature at 480°C, the solution flow rate at 1.5 ml/min, the air pressure at 1.5 bar, the atomizer speed ($x=200$, $y=2\text{mm/sec}$), and the spray-substrate distance of 15 cm in order to achieve the highest possible yields. Through these improvements, we obtained samples with high optical properties that meet international standards in all analyses.

Keywords: Thin films, Zinc Oxide, Copper Oxide, Pyrolysis spray, UV spectroscopy, Gap energy, the optical gap.

Glossaire

Ar : argon

EJM : L'épitaxie par jets moléculaire

VPE : L'épitaxie en phase vapeur

LPE : L'épitaxie en phase aqueuse

CVD : Composition chimique de la phase vapeur

E_i : énergie cinétique entrante (avant la collision)

E_{ac} : énergie cinétique entrante (après la collision)

PL : photoluminescence

UV : ultra-violet

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$: Acétate de zinc

m : la masse

C : la concentration

V : le volume

T : transmittance

$h\nu$: est l'énergie photonique

α : est le coefficient d'absorption

E_g : est le gap optique

D : est une constante

ZnO : l'oxyde de zinc

TCO : les oxydes transparents

E_g : l'énergie de gap

λ : longueur d'onde

PVD : dépôt physique en phase vapeur

K : constant de Boltzmann

T : la température

nm : nanomètre

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Mennad, A. "Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications." *Journal of Renewable Energies* 18.4 (2015): 713-719.
2. Huertas, Géraldine. Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium. Diss. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2006.
3. Jiang, Yan Mei. Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur. Diss. Université Paris Sud-Paris XI, 1992.
4. Hayet B. Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO) 2008.
5. Zanat I. Elaboration et caractérisation de couches minces d'Oxyde de Zinc par la technique sol-gel spin coating : Thesis. Université Mohamed Boudiaf, M'sila; 2016.
6. Mathieu HJ, Bergmann E, Gras R. Analyse et technologie des surfaces : couches minces et tribologie : PPUR presses polytechniques ; 2003.
7. Reberto-MT3 B. developement d'une méthode de dépôt d'or par pulvérisation cathodique pour l'ajustage de fréquence d'oxillateurs de quartz. 2000.
8. Serrar, Hacène, and Abderaheman Bouabellou. Élaboration et caractérisation de couches minces à base d'oxydes. Diss. Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2019.
9. Benelmadjat H. Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs. Mémoire De Magister, Université Constantine. 2007.
10. Attaf N. Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces d'a-Si : H : thèse de doctorat d'état, université Constantine ; 2003.
11. Hidalgo, Hervé. Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde. Diss. Limoges, 2003.
12. Jeong S, Lee J, Lee S, Boo J. Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties. *Thin solid films*. *Journal Thin solid Films* Volume 435, Issues 1–2, 1 July 2003, Pages 78-82.
13. daranfad ouarda. Le diplôme de magister élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique. Université mentouri-Constantine.

Références bibliographiques

14. Bryant W. The fundamentals of chemical vapour deposition. *Journal of Materials science*. 1977 ;12 :1285-306.
15. Hidalgo, Hervé. Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde. Diss. Limoges, 2003.
16. Aida, M. S., and Fatima Khelfaoui. "Etude du mécanisme de croissance des couches a-Si: H élaborées par pulvérisation cathodique." (2017).
17. Rahal A. Elaboration des verres conducteurs par déposition de zno sur des verres ordinaires. Université d'eloued. 2013.
18. https://www.holmarc.com/spray_pyrolysis_equipment.php.
19. <https://www.indiamart.com/ids-denmed-pvt-ltd/ids-dental-air-comperssors.html>.
20. Pétrier, Christian, Nicolas Gondrexon, and Primus Boldo. "Ultrasons et sonochimie." Article (2008).
21. Gharbi, brahim, aomar boukraa, and abdelouahab ouahab. "mise au point et etalonnage d'un appareil de pulverisation cathodique." Article (2007).
22. BEN HAOUA, Atmane. Caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires. Diss. Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.
23. Richardt, Aimé, Anne-Marie Durand, and Henri Le Gall. *Le vide : les couches minces, les couches dures*. Ed. In fine, 1994.
24. Ahmed, BAHI AZZOUOUM. Etude des couches minces du monoxyde de nickel NiO. Diss. Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi, 2014.
25. Kermiche F, Taabouche A, Hanini F, Menakh S, Bouabellou A, Bouachiba Y, et al. Properties of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on Si (100) substrates. *International Journal of Nanoparticles* 11. 2013 ;6(2-3) :93-102.
26. Gharbi B, Taabouche A, Brella M, Gheriani R, Bouachiba Y, Bouabellou A, et al. Spray pyrolysis synthesized and ZnO–NiO nanostructured thin films analysis with their nanocomposites for waveguiding applications. *Semiconductors*. 2021 ;55 :37-43.

Références bibliographiques

27. Sasaki A, Hara W, Matsuda A, Tateda N, Otaka S, Akiba S, et al. Buffer-enhanced room-temperature growth and characterization of epitaxial ZnO thin films. *Applied physics letters*. 2005 ;86(23) :231911.
28. Lin B, Fu Z, Jia Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Applied physics letters*. 2001 ;79(7) :943-5.
29. Zhao Q, Willander M, Morjan R, Hu Q, Campbell E. Optical recombination of ZnO nanowires grown on sapphire and Si substrates. *Applied physics letters*. 2003 ;83(1) :165-7.

