

2.1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition de couches minces par spray pyrolyse « pulvérisation pyrolytique ». Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels non coûteux [67,88]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle permet d'obtenir des couches minces de ZnO avec une vitesse de croissance élevée. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats [89]. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

Pour cette raison nous avons réalisé, au niveau de laboratoire d'électrodéposition de l'université de Biskra, un banc de dépôt de couches minces par spray pyrolyse. Celui-ci sera détaillé par la suite.

2.2. DEFINITION :

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 "[90]. Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

2.3. PRINCIPE GENERAL DU PROCEDE 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 [2, 11,91]. L'expérience peut être réalisée à l'air [50],

et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [92].

Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [4], 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 [93].

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [94]:

- (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.

Comme tout autre procédé de déposition de couches minces, la méthode spray pyrolyse contient aussi quatre (parfois cinq) étapes successives. La figure 2.1 illustre, de façon générale, les étapes des procédés d'élaborations de couches minces [95]:

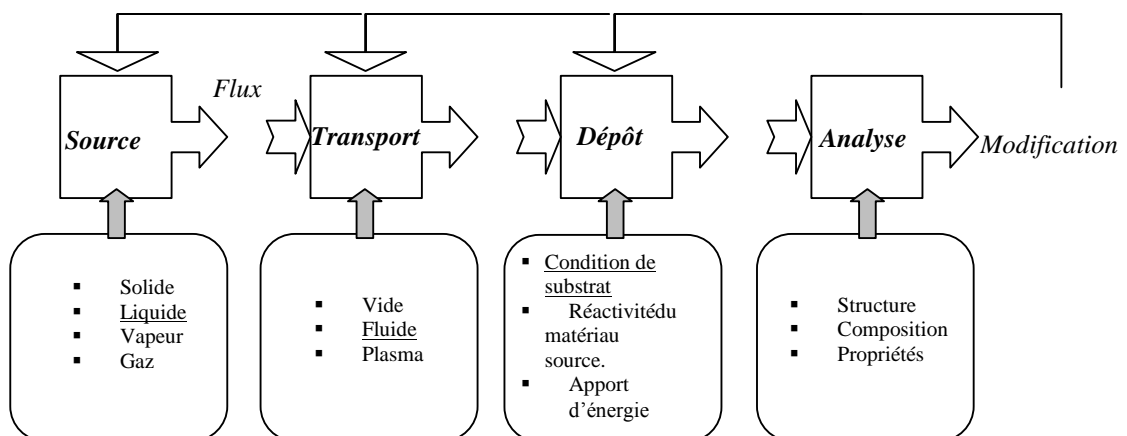


Figure 2.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces

2.3.1 LES SOLUTIONS DE DEPART (SOURCE) :

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [96].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [97]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0,01 à quelque moles/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [96].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelques fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [92].

2.3.2 GENERATION DE GOUTTELETTES (TRANSPORT) :

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminé à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [91,92,96].

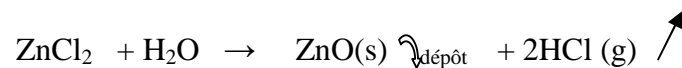
Concernant l'atomisation ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [5, 21, 26, 30,31], ultrasonique (pyrosol) [29,48, 80], par gravitation [92], etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel que O₂ pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N₂ ou un gaz inerte est employés pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et/ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [97].

2.3.3 REACTION CHIMIQUE SUR LE SUBSTRAT (DÉPÔT) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost [94]. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de film fortement adhérent [94].

On note que la réaction de la décomposition, en phase gazeuse, de ZnCl₂ se produisant sur la surface de substrat est une réaction endothermique qui exigent des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition (pyrolyse) des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés:



2.4 MONTAGE EXPERIMENTAL UTILISE:

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire d'électrodéposition de l'université de Biskra, un banc de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique « spray pyrolyse ». Ce dernier est constitué à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure 2.2.

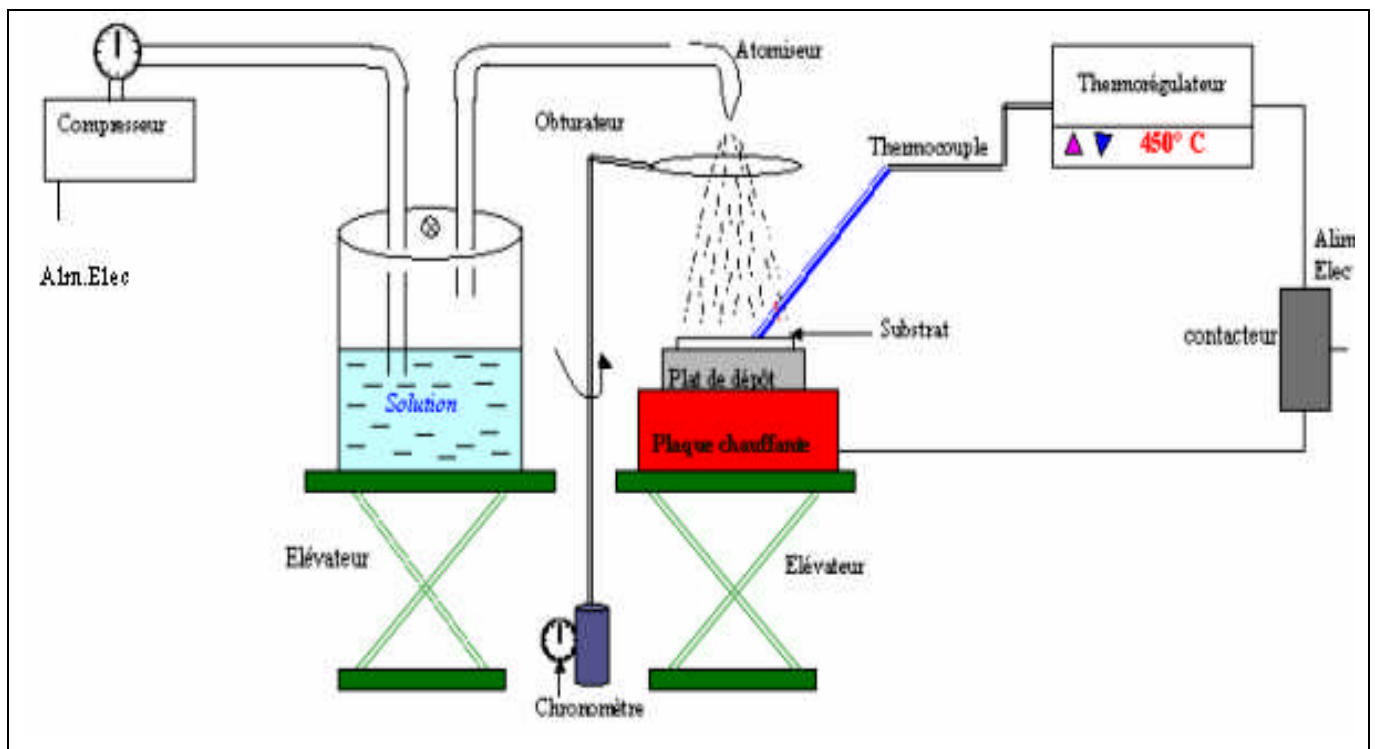


Figure 2.2 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

2.4.1 ELEMENTS DU MONTAGE :

Les principaux éléments du montage sont :

- * **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.
- * **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.
- * **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.
- * **Un chronomètre** ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.
- * **Une porte substrat** qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide d'un thermorégulateur et un thermocouple.
Dans d'autres systèmes ; les substrats sont placés sur un bain liquide d'étain dont la température est commandée électroniquement [65].
- * **Un substrat** qui peut être dans un état statique ou en mouvement de rotation, comme il peut être déplacé en avant et en arrière, avec une fréquence fixe (0,5 hertz), à l'aide d'un moteur électronique [20].
- * Les autres éléments sont : matériels (équipement) de contrôle et de mesures, obturateur, transformateur (12V), contacteur et une circuit électrique pour l'alimentation du système.

2.4.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE :

Avant de procéder aux dépôts des couches minces, nous avons commencé par une mise au point du banc de dépôt, Fig. 2.1. Celle-ci consiste à effectuer, pour chaque dispositif

du système, un essai de fonctionnement et parfois son étalonnage. Le but de ce travail préliminaire est l'optimisation de notre système.

Après sa préparation, selon la composition souhaitée, la solution de précurseur est véhiculée jusqu'au bec à l'aide d'un compresseur (*JUN-AIR* de type 6-S). L'air (propre et déshuilé), en tant que gaz porteur, est injecté au fond de récipient porte solution. Le gradient de pression entre ce dernier et l'atmosphère provoque un mouvement de la solution jusqu'au bec. Ce dernier pulvérise, mécaniquement, le liquide en fines gouttelettes et donne au jet la forme et l'angle optimums pour l'application souhaitée. Les gouttelettes sont pulvérisées sur un substrat de verre chauffé sur lequel le dissolvant (volatil) s'évapore et ne reste que le composé formant la couche mince.

la température de substrat est mesurée par un thermocouple Fer-Constantan, de type J (pour une température de 0 à 400 °C, la précision est de ± 3 °C et pour la gamme 400 à 800 °C, elle est de $\pm 0.75\%$). Ce thermocouple est maintenu grâce au plateau qui forme le porte substrat. L'ensemble est posé sur une plaque chauffante (résistance 1000 watts). La régulation de la température du substrat est réalisée par un équipement de mesure ; Un thermorégulateur numérique (**EC 3-133 ; EVERY CONTROL**) et un contacteur (**LC1 D09 SIEMENS $I_{th}= 25A, AC3 4KW$**). Pour s'approcher du régime thermique permanent lors des dépôts, le plateau doit avoir une inertie thermique importante ce qui permet de conserver la même température. Pour ce point, nous avons effectué des dépôts sur différents plateaux est ce pour choisir le meilleur matériau qui ne réagit pas avec les solutions utilisées, nous notons, d'après la littérature et nos expériences, que les plats de cuivre revêtis par le nickel sont les meilleurs.

2.4.3 LES PARAMETRES MODULABLES :

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés.

La méthode spray pyrolyse est un processus empirique, les propriétés du précurseur, le débit ou pression du gaz porteur, les concentrations de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts et la température du substrat sont les paramètres de dépôt. Pour tout dépôt, la température et la molarité de la solution sont les deux principaux paramètres.

Dans cette technique, le changement dans les concentrations de la solution peut être employé pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées. Le contrôle du flux de la matière, relativement peu précis et difficile, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

Dans ce travail d'optimisation de notre système; nous avons fait varier presque tous les paramètres cités ci-dessus. Sauf que, d'après les références [11, 28, 48, 62, 68,84], les variables les plus importantes qui commandent la résistivité du matériau sont la molarité et la température du substrat. C'est pourquoi ; ces deux derniers paramètres ont été variés sur de larges gammes de valeurs.

Le chapitre quatre étudie, avec plus de détail, les effets de la variation de la température du substrat et de la concentration de la solution utilisée pour le dépôt du ZnO, sur ses propriétés électriques (résistivité ρ) et optiques (transmission), et également sur sa structure cristalline et la morphologie de la surface de la couche.