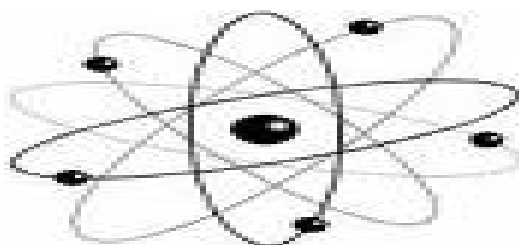




République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Med Khider Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



Département des Sciences de la Matière Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique
Spécialité Physique des Matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master
Intitulé :
L'effet du débit de la solution sur les propriétés des
couches minces d'oxyde d'indium (In_2O_3) déposées par
spray Ultrasonique.

Présenté par : *Azizi Rahil*

Devant le Jury Composé par :

A. Zerarka	Professeur	Université Med Khider- Biskra	Président
A. Attaf	Professeur	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
M. Nouadji	M.C. « B »	Université Med Khider - Biskra	Examineur
N. Hamani	M.A. « A »	Université Med Khider- Biskra	Examineur

Année Universitaire
2012-2013



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ الْمَوَدَّعَةَ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ الْمَوَدَّعَةَ



Je dédie ce mémoire à:

Mes chers parents :

mon père (Noureddine)

ma mère (salima)

Mes chères sœurs (Wissel – Oumniya)

Mes chers frères (maroune – moncef)

*Toute la famille **AZIZI***

*Tous mes chers amis (Surtout :Nadhra,
Sabrina,Sihem,Souheila,Riheb,Amina,Amani,Amira,Azizia
Asma,Halima,Djihad,Chaima,Boutheina,Raouia,Wissem,
Maryem,.....)*

Tous les étudiants de 2^{ème} Master

Physique

RAHIL



Premièrement, je remercie **Allah** le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon travail.

Je exprime mes profondes gratitudes à **mes parents** pour leurs encouragements, leur soutien et pour les sacrifices qu'ils ont enduré.

Un grand merci l'encadreur, Monsieur **ATTAF ABDALLAH**, Professeur à l'université de Biskra, d'avoir accepter de me prendre en charge et pour le temps consacrer dans ce travail, merci pour son soutien permanent et la confiance qu'il m'a accordée.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **Zerarka Abdelouhab** Professeur à l'université de Biskra, qui me fait l'honneur de présider le jury de mémoire.

J'adresse mes sincères remerciements à **M,Nouadji** Maître de conférence B, à l'université de Biskra, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce travail.

Mes remerciements les plus élogieux **N,Himani** Maître Assistante A, à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de **physique** en particulier **Benchaaben .G, S. RAHMANE, Lehraki N,**

Aussi je tiens beaucoup et avec un plaisir particulier à remercier **Mlle .kenza .K** pour ses conseils avisés ainsi que pour les aides fournies

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mes camarades **youcef .B ,hamza.B, ,Sihem .L ,Abia.M, habiba.B, Abedlkarim.A , Amer .M,** pour les conseils et son soutien.

Je tiens à remercier tous (tes) mes amis (es) qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.

Je tient enfin à remercies toutes les personnes qui ont collabores pour caractériser des échantillons.

Sommaire

Remerciement.....	i
Dédicaces	ii
Sommaire	iii
Listes des figures	vi
Listes des tableaux	viii
Introduction général	01
Chapitre I : Généralité sur les couches minces d'OTC et les techniques de déposition	
Introduction.....	03
I.1 Couches minces.....	03
I.1.1 Définition d'une couche mince	03
I.1.2 Etapes de formation et croissance d'une couche mince	04
I.1.3 Classification des modes de croissance	05
I.1.4 Procédure de dépôt des couches minces.....	07
I.1.5 Applications des couches minces	08
I.2 Quelques méthodes de dépôt des couches minces	09
I.2.1 Dépôts physiques en phase vapeur(PVD)	10
I.2.1.1 L'évaporation.....	10
I.2.1.2 Pulvérisation cathodique.....	11
I.2.1.3 Ablation laser	12
I.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	13
I.2.2.1 Sol-gel	15
I.2.2.2 Spray pyrolyse ultrasonique.....	16
I.2.2.2.1 Spray pyrolyse.....	16
I.2.2.2.2 Solution de dépôt (Source)	19
I.2.2.2.3 Génération des gouttelettes (Transport)	19

I.2.2.2.4 Réaction chimique sur le substrat (Dépôt)	20
I.2.2.2.5 Principe du procédé Spray ultrasonique	20
I.3 Les oxydes transparents conducteurs (OTC)	21
I.3.1 Définition d'un OTC.....	21
I.3.2 Applications des oxydes transparents conducteurs	22
I.3.3 Présentation de l'OTC étudié [<i>d'oxyde d'indium (In₂O₃)</i>]	26
I.3.3.1 Propriétés d'oxyde d'indium (In ₂ O ₃).....	26
I.3.3.1.1 propriétés cristallographiques	26
I.3.3.1.2 Propriétés optiques.....	28
I.3.3.1.3 Propriétés électriques.....	29
I.3.4 Applications d'oxyde d'indium.....	30

Chapitre II : Elaboration et les méthodes de caractérisation des dépôts

Introduction	31
II.1 Elaboration des couches minces d'OTC par spray ultrasonique.....	31
II.1.1 Choix de la technique de dépôt.....	31
II.1.2 Montage expérimental utilisé.....	31
II.1.3 Procédure expérimentale.....	34
II.1.3.1.Choix du substrat de dépôt.....	34
II.1.3.2 Nettoyage des substrats	34
II.1.3.3 Préparation des solutions.....	35
II.1.4 Conditions expérimentales.....	38
II.2. Les méthodes de caractérisation des couches minces.....	39
II.2.1 Méthodes de caractérisation structurale	39
II.2.1.1 Diffraction des rayons X.....	39
II.2.1.1.a La taille des grains	41
II.2.1.1.b Les contraintes	42

II.2.1.2. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	43
II.2.1.2.a. L'épaisseur.....	45
II.2.1.2.b. L'analyse EDS.....	45
II.2.2. Méthode Caractérisation optique	47
II.2.2.1. Spectroscopie UV-Visible	47
II.2.2.1.a. les indices de réfractions.....	48
II.2.2.1.b Coefficients d'absorption.....	49
II.2.2.1.c. La largeur de la bande interdite	49
II.2.2.1.d. Le désordre(l'énergie d'Urbach)	50

Chapitre III : Caractérisation des couches minces d'In₂O₃

Introduction	52
III.1 Propriétés structurales	52
III.1.1 Le constante de réseau.....	55
III.1.2 La taille de grain.....	56
III.1.3 Les déformations (contraintes).....	57
III.2 Propriétés morphologies	58
III.2.1 Topographie de surface.....	58
III.2.2 L'épaisseur	59
III.2.3 Caractérisation EDS.....	61
III.3 Propriétés optiques	63
III.3.1 Spectres de transmittance.....	63
III.3. 2 Gap optique	64
III.3.3 Désordre (énergie d'Urbach)	66
III.3.4 L'indice de réfraction	67
Conclusion	68
Référence	69

Liste des Figures

Figure I.1 les trois modèles de croissance d'une couche mince	6
Figure I.2 Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches mince	7
Figure I.3 Méthodes général pour déposée une couche mince	9
Figure I.4 : Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide	11
Figure I.5 Schéma général d'un bâti de pulvérisation et plasma rosé observé lors de la pulvérisation de la cible	11
Figure I.6: Mécanisme de pulvérisation du matériau cible.....	12
Figure I.7 schéma conventionnel d'un dispositif de l'ablation laser.....	13
Figure I.8 Schéma de principe de principe de dépôt chimique par phase vapeur)	14
Figure I.9 Schéma présentant le principe a) de la centrifugation (spin-coating) ,b) dutrempage (dip-coating) pour la préparation de films minces	15
Figure I.10: Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt	18
Figure I.11 Quelques Applications des OTC	22
Figure I.12 Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO ₂	23
FigureI.13 Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la composant.....	25
Figure I.14 Exemple d'une structure de base d'une cellule OLED	25
Figure I.15 Structure cristallographique.....	27
Figure I.16 In ₂ O ₃ structure cubique (1 /16 de la maille).....	28
Figure II.1: Le dispositif complet de la technique Spray ultrasonique de l'université de Biskra.....	32
Figure II.2 : Pousse seringue à double voie PHOENIX D-CP (Marque : FOURES).....	33
Figure II.3: Des substrats en verre coupées l'aide d'un stylo coupant.....	34
Figure II.4: Chlorure d'indium (In Cl ₃)	35
Figure II.5: Le Méthanol.....	36
Figure. II.6: Les étapes d'obtenir une couche mince d'In ₂ O ₃	37
Figure II.7: Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices.....	39
Figure II.8: Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.....	39
Figure II.9: Principe d'une diffraction à deux cercles	40
Figure II.10: diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE AXS (XRD)	41
Figure II.11: illustration montrant la définition de la taille des grains à partir de la courbe de diffraction des rayons X	42
Figure II.12: Schéma de fonctionnement du microscope électronique à balayage.....	43

Figure II.13: l'interaction des électrons issus de la colonne avec la surface.....	44
Figure II.14: microscope électronique à balayage à effet de champ JEOL, model JSM 6301F	44
Figure II.15: Mesure directe de l'épaisseur de la couche d' In_2O_3 à partir l'image obtenue par MEB....	45
Figure II.16 : JEOL, JSM modèle 6400 microscopie équipé d'un système d'analyse EDS.....	46
Figure.17: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	47
Figure II.18: la variation relative de la transmittance $T(\%)$ de film d' In_2O_3 en fonction de la longueur d'onde λ (nm).....	48
Figure II.19 : Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc pour une couche minces de In_2O_3	50
Figure II.20: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	51
Figure II.21: Détermination d'énergie d'Urbach.....	51
Figure III.1: fiche ASTM d'oxyde d'indium	52
Figure III.2: Spectres de diffraction des rayons X obtenus dans le film préparé avec différents débit de solution.....	53
Figure III.3 La variation de la constante de réseau et les déformations en fonction du débit de la solution.....	55
Figure III.4: La variation de la taille des grains en fonction du débit de solution.....	56
Figure III.5 : La variation des déformations et la taille des grains des couches minces d' In_2O_3	57
Figure III.6: La micrographie MEB de surface de différents débit de solution.....	58
Figure III.7: La micrographie MEB pour mesurer l'épaisseur.....	59
figure III.8 : la variation de l'épaisseur en fonction du débit de solution.....	60
Figure III.9 : Les spectres EDS obtenus pour différentes débits.....	61
Figure .III.10 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde.....	63
Figure III.11 L'évolution de gap optique et taille de grains en fonction du débit de la solution.....	65
Figure III.12: Variation du gap optique avec la variation de la taille	65
Figure III.13 : La variation du désordre et désordre en fonction de débit de solution.....	66
Figure III.14: Evolution l'indice de réfraction en fonction du débit.....	67

Liste des Tableaux

Tableau .I.1. Multiplicité et positions des atomes formant la maille élémentaire de l'oxyde d'indium.....	27
Tableau II.1: Les éléments du montage.....	32
Tableau II.2: les conditions expérimentale.....	38
Tableau.III.1: Les résultats de DRX pour différents débit de solution.....	54
Tableau.III.2 : Les tailles des grains des couches d' In_2O_3	56
Tableau III.3 : l'évolution de l'épaisseur des couches minces d' In_2O_3	60
Tableau.III.4 : L'évolution du gap optique avec le débit de solution.....	64
Tableau III.5 : l'évolution du désordre d' In_2O_3 en fonction du débit de solution.....	66

Introduction générale

Dans le contexte général du développement des énergies renouvelables, l'énergie solaire apparaît comme une technologie prometteuse et répond à la volonté d'utiliser des énergies compatibles avec l'environnement. L'énergie solaire par son abondance, son aspect inépuisable et sa bonne répartition sur les différentes régions du monde, offre une solution crédible au problème fondamental de l'humanité qui est l'approvisionnement en énergie. Les orientations actuelles des recherches et développements dans le domaine du photovoltaïque sont basées sur deux axes, le premier consiste à développer de nouveaux procédés moins coûteux, d'élaboration des matériaux utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques, de réduire les épaisseurs et d'améliorer les dispositifs. Le second axe est orienté vers l'utilisation en couches minces de nouveaux semi-conducteurs.

Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques. L'oxyde d'indium (In_2O_3) est un matériau important dans les matériaux d'oxyde transparent conducteur (OTC). Le choix de ce matériau a été conduit par les propriétés intéressantes telles que la haute transparence à la lumière visible [1], l'excellente adhérence de substrat [2], bonne stabilité chimique [3], la conductivité électrique élevée [4], large bande interdite directe de 3.55-3.75 eV [5]. Il peut être utilisé dans plusieurs applications entrant dans différents domaines tel que les cellules solaires, affichages de panneau, diodes luminescentes, photocatalyseurs et verres architecturaux. D'ailleurs, In_2O_3 est un matériau important pour les capteurs de gaz à semi-conducteur [6].

Plusieurs techniques sont utilisées pour l'obtention des films d' In_2O_3 , on peut citer les méthodes chimiques (dépôt en phase vapeur "CVD", spray [7], sol-gel [8]...) et les méthodes physiques (l'évaporation [9], la pulvérisation cathodique avec ses différentes variantes [10]...). Parmi ces derniers on a choisit la technique spray pyrolyse ultrasonique, car c'est une méthode simple et économique.

Ce travail de mémoire étudie en détails les couches minces d'oxyde d'indium déposées sur des substrats en verre par la technique spray pyrolyse ultrasonique; à partir duquel nous tâchons d'optimiser les conditions d'élaboration afin d'avoir des films minces d' In_2O_3 de bonne qualité adéquat pour les appliqués aux cellules solaires.

Nous avons étudié l'influence du débit de la solution sur les propriétés structurale, morphologie et optiques des couches d'oxyde d'indium, en utilisant le trichlorure d'indium comme source d'indium.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres structuré comme suit :

Le 1^{er} chapitre est consacré à donner des généralités sur les couches minces, et les méthodes d'élaboration les plus utilisées pour leur réalisation, suivi des propriétés des OTC et en particulier celles de l'oxyde d'indium (In_2O_3) et de ses applications sous forme de couches minces.

Ensuite, dans le 2^{ème} chapitre nous présentons les étapes principales d'élaboration des couches minces d'oxyde d'indium à différents débits de solution et les différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des couches élaborées qui sont : la diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), et la spectrophotométrie UV-visible, ces dernières nous ont permis de déduire les propriétés cristallographiques, morphologique et optiques d'oxyde d'indium.

Enfin, les résultats obtenus et leur discussion font l'objet du 3^{ème} chapitre.

Finalement nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui englobe les différents résultats significatifs obtenus durant cette étude.

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons des définitions simples sur les couches minces. Nous décrivons les méthodes d'élaboration les plus couramment utilisées pour la réalisation des couches minces, et en particulier la méthode de spray pyrolytique ultrasonique, puis nous rappelons les principales propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTC) et en particulier celles de l'oxyde d'indium (In_2O_3).

I.1 Couches minces

I.1.1 Définition d'une 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 Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques[11].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est 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 plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [12]. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat 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 influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. 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 [13].

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 [14].

I.1.2 Etapes de formation et croissance d'une couche mince

En peu distingués trois étapes dans la formation d'une couche mince :

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

Les deux premières étapes définissent la technique des dépôts, la troisième fait intervenir les phénomènes de génération et croissance de la couche [15].

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation (germination) et de croissance, décrit comme suit [16] :

- Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat

- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, elles vont interagir entre elles; créant des amas (clusters) qui iront en se développant.

- Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, qui voit la formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.

- Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. La densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat

par diffusion superficielle des espèces adsorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

-L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.

- Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

I.1.3 Classification des modes de croissance

On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant [15]:

a) Du type îles (appelé Volmer-Weber)

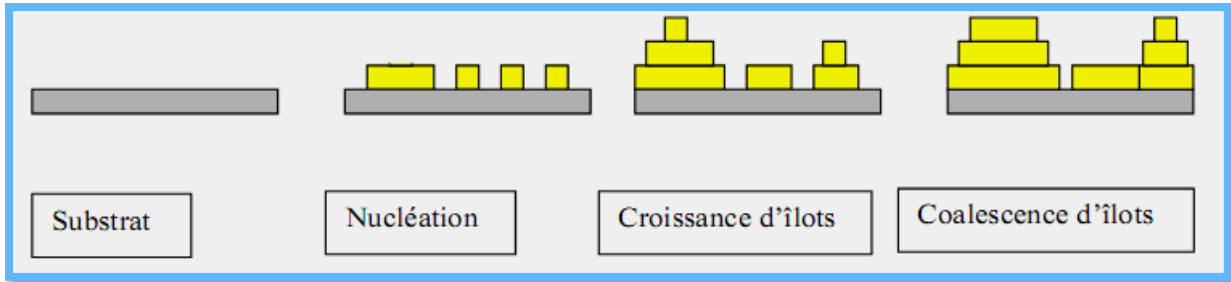
Dans ce mode de croissance (3D ou multicouches), de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci [15]. (figure I.1.a)

b) Du type couche (appelé Frank-van der Merwe)

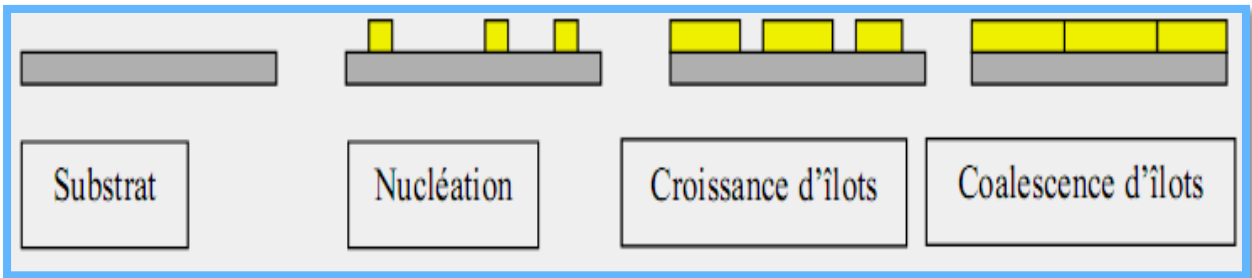
Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte (2D ou couche par couche), se qui induit la condensation des espèces ; puis la formation d'une monocouche [17]. (figure I.1.b)

c) Du type mixte (appelé *Stranski-Krastanov*)

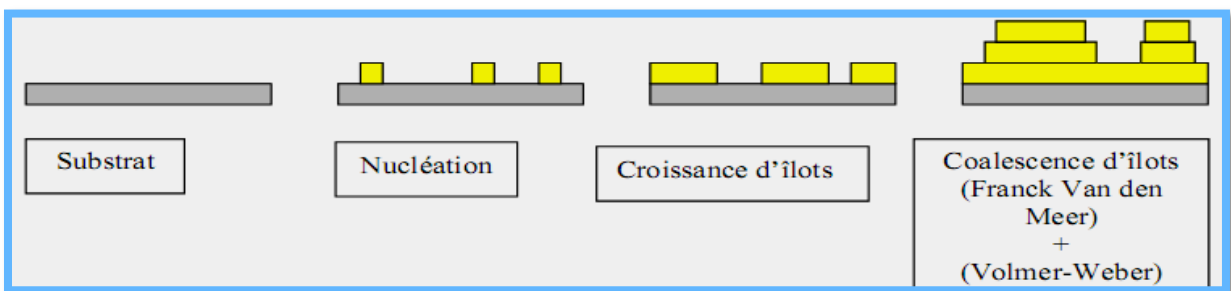
Ce mode de croissance est un cas intermédiaire entre les deux types précédent [17].
(figure I.1.c) .



a) Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber



b) Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van den Merwe



c) Mode de croissance Stranski-Krastanov

Figure I.1 les trois modèles de croissance d'une couche mince [18].

1.1.4 Procédure de dépôt des couches minces

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives qui sont :

- **La source** : Constitue le matériau de base du film mince à élaborer.
- **Le transport** : S'effectue par plusieurs méthodes comme le vide poussé ou les fluides "principalement des gaz".
- **Le dépôt** : Sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le processus du dépôt 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, degré de liaison 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".
- **L'analyse** : Consiste à effectuer des mesures directes des propriétés importantes des films élaborés [14].

Et la figure I.2 regroupe ces étapes.

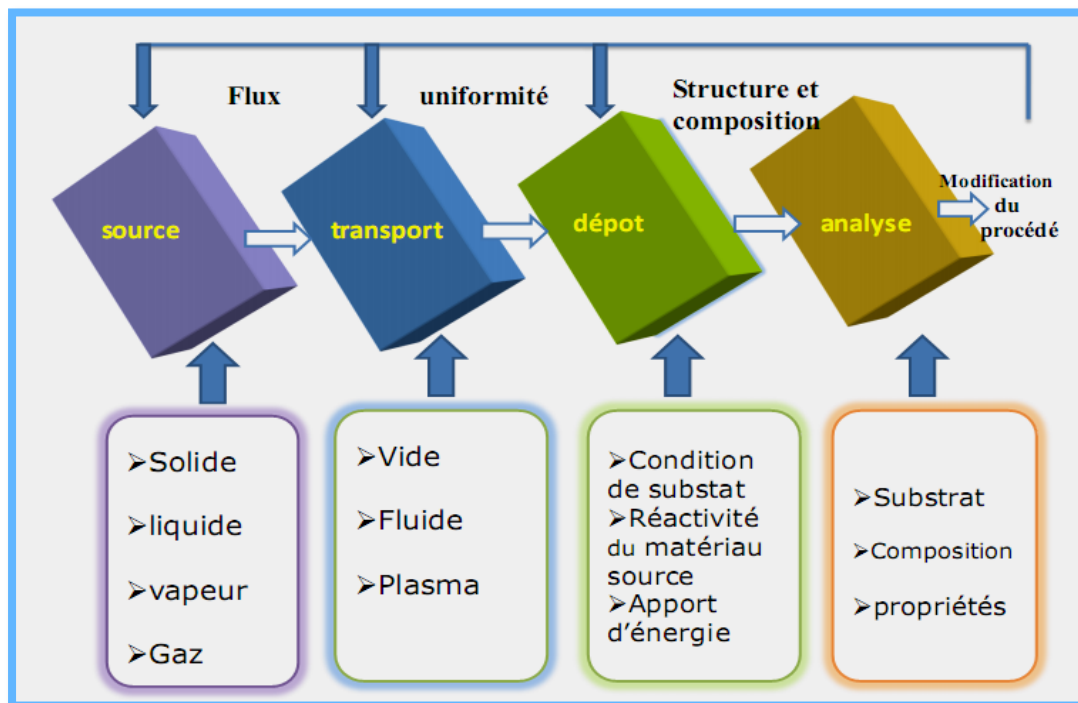


Figure I.2 Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches mince [19].

1.1.5 Applications des couches minces

Au cours du XXème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants :

- ✚ **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passivant (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur,
- ✚ **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, photodetection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie –architecture, véhicules, conversion d'énergie...)
- ✚ **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion)...
- ✚ **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche(résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices,
- ✚ **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne),
- ✚ **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...-Micro et nanotechnologies : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluide, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- ✚ **Magnétique**: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité capteurs...
- ✚ **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison [18].

I.2 Quelques méthodes de dépôt des couches minces

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la croissance des couches minces. Ces méthodes sont en général classées en deux grandes familles: les méthodes d'élaboration par **voie chimique** et les méthodes d'élaboration par **voie physique**. Parmi les méthodes chimiques, nous citerons: le dépôt chimique en phase vapeur CVD, le procédé Sol-Gel et la technique pulvérisation chimique réactive (spray). Pour ce qui est des méthodes physiques, les plus connues sont: l'évaporation sous vide, la pulvérisation et l'ablation laser. Nous allons présenter dans ce qui suit toutes les familles de dépôt des couches minces. la classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure (Figure I.3)

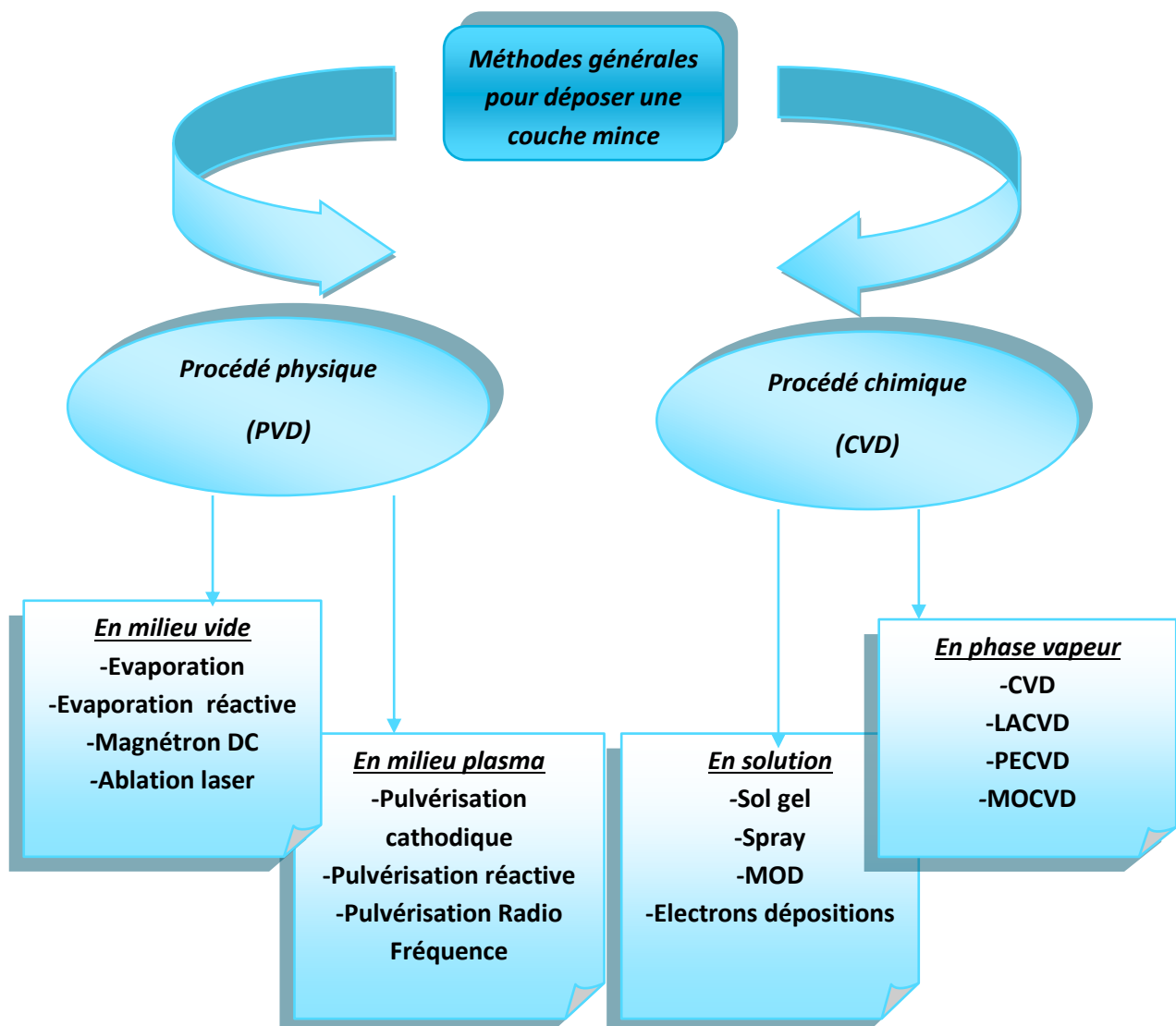


Figure I.3 Méthodes général pour déposée une couche mince [6].

I.2.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque [20].

Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé (de 10^{-5} à 10^{-10} Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène.

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple:

- ✓ les films sont denses,
- ✓ le processus est facile à contrôler.

I.2.1.1 L'évaporation

L'évaporation sous vide est une technique qui consiste à évaporer le matériau à déposer en le chauffant à une température supérieure à sa température de fusion. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir (Figure I.4). Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples comme :

- ❖ chauffage par effet joule à l'aide d'un filament réfractaire,
- ❖ chauffage par induction d'un champ magnétique,
- ❖ chauffage par bombardement électronique canon à électron et par laser [21].

L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse [14].

La vitesse de dépôt par évaporation dépend:

- de la température de la source,
- de la distance entre le creuset et le substrat,
- du coefficient de collages espèces évaporées sur le substrat [18].

Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute.

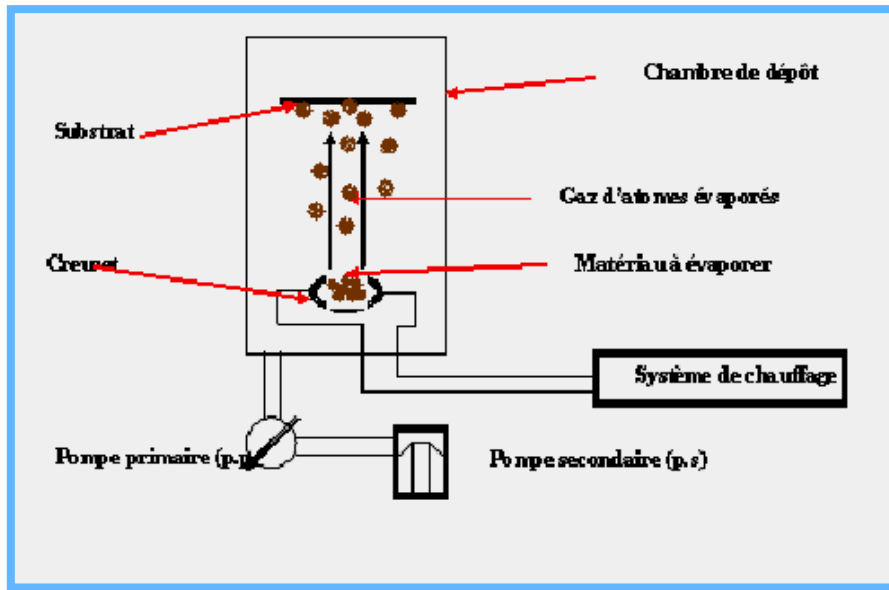


Figure I.4 : Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide [18].

I.2.1.2 Pulvérisation cathodique

Tous les appareils de pulvérisations reprennent le schéma de base ci-dessous. Une cible et un substrat sont placés dans une chambre, où un vide secondaire est réalisé. Les ions de bombardement sont créés par le gaz introduit dans la chambre de pulvérisation (en général de l'argon), sous une pression de 10^{-3} Torr à 10^{-1} Torr selon les cas. Le plasma est, alors créé par l'application d'une tension électrique (continue ou haute fréquence) sur la cible [22].

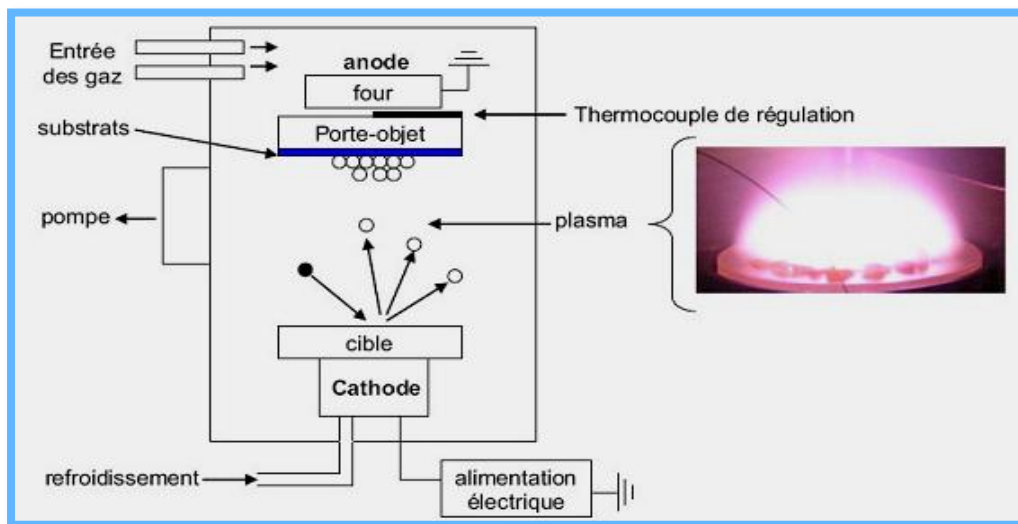


Figure I.5 Schéma général d'un bâti de pulvérisation et plasma rosé observé lors de la pulvérisation de la cible [23].

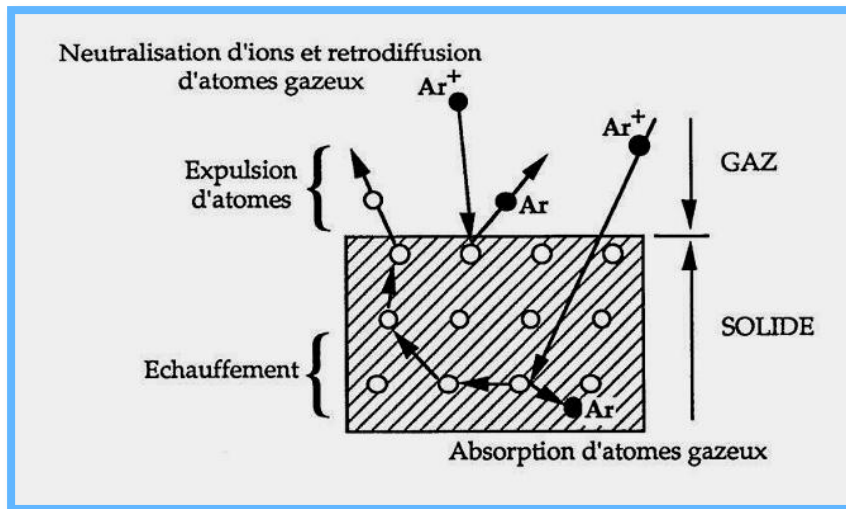


Figure I.6: Mécanisme de pulvérisation du matériau cible [24].

Cette tension peut varier entre 500 et 5000 Volts. Les ions positifs viennent alors bombarder la cathode alors que les électrons se déplacent vers l'anode. Il se crée autour de la cathode, à la suite de la différence de vitesses entre les ions et les électrons, un espace sombre appelé gaine. Il existe entre les parois de cet espace un champ électrique important qui accélère les ions qui se dirigent vers la cathode. Les ions bombardés sur la cible éjectent des atomes et créent des électrons secondaires, qui sont à leur tour accélérés par le champ électrique de l'espace sombre et ainsi entretiennent le plasma par des collisions. En somme pour que le plasma soit entretenu, il est nécessaire de créer suffisamment d'électrons secondaires (soit par une pression élevée, soit par une distance inter-électrode importante) [23].

I.2.1.3 Ablation laser

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide. Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. La matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement [25].

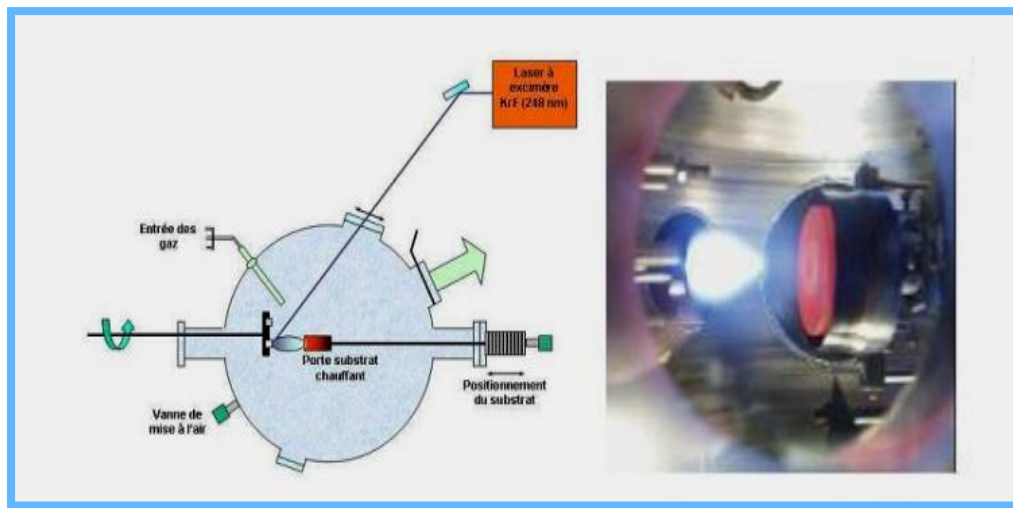


Figure I.7 schéma conventionnel d'un dispositif de l'ablation laser [25].

Le processus d'ablation laser peut être décrit suivant quatre grandes étapes [26]:

1. L'interaction photon laser-cible.
2. La formation du panache plasma.
3. L'expansion du panache.
4. L'interaction panache plasma-substrat.

I .2.2 Dépôt chimique en phase vapeur (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 chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats . Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) ; c'est le cas de réacteur à paroi chaude qu'il est chauffé directement.

- PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ou PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition). Consiste à l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses.

- l'assistance d'un laser permet de localiser sur les pièces différentes zones le recours aux composés organométalliques OMCVD abaissant considérablement les températures d'obtention du dépôt.

Le principe de la technique CVD, dans le cas de la paroi chaude, et présenté dans la figure I.8 [27].

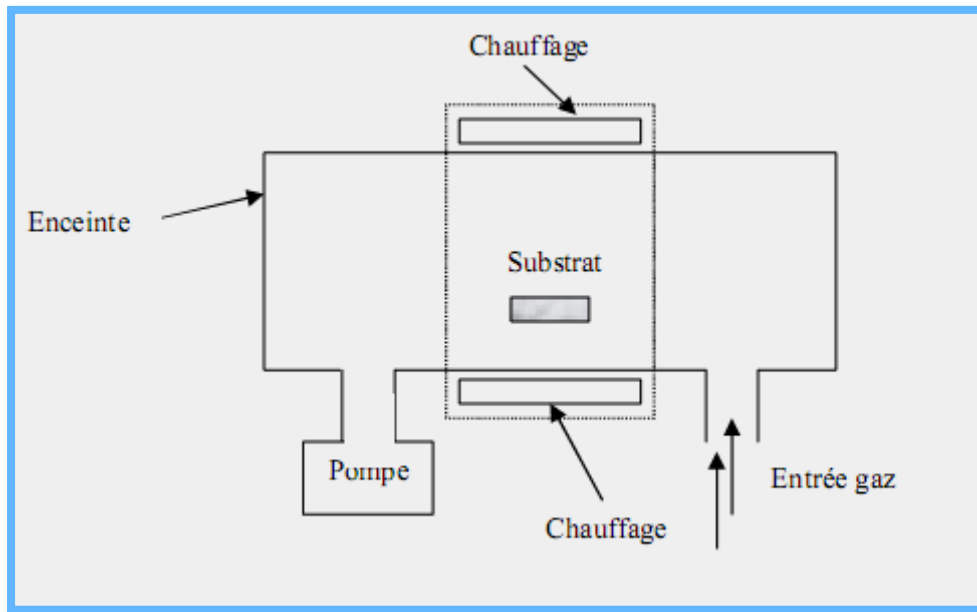


Figure I.8 Schéma de principe de principe de dépôt chimique par phase vapeur (Four à paroi chaud) [27].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée [23].

I.2.2.1 Procédé sol-gel

Le méthode sol-gel est un méthode chimique qui utilise par fabriquer les couche mince en phase liquide , il dépendance les réactions chimiques pour transforme un liquide à une gel. Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, nous pouvons citer : le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt, le pH de la solution .Le processus sol-gel comprend les étapes suivant :

- Etape de préparation de la solution de dépôt
- Etape de dépôt des couches minces. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel.
- Etape de séchage,. C'est à cette étape que se forme la couche mince
- Etape de traitements thermiques, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

Les deux types de procédés utilisés pour former des films minces, le trempage (ou "dip-coating") et la centrifugation (ou "spin-coating") sont présentés respectivement sur (la figure I.9 a et b). [28].

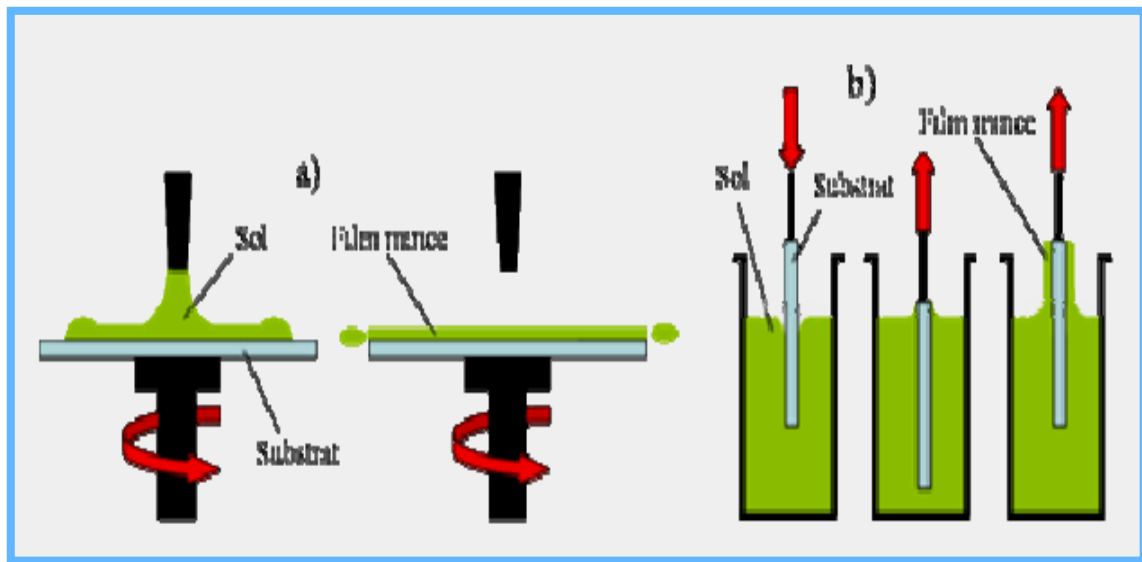


Figure I.9 Schéma présentant le principe a) de la centrifugation (spin-coating) ,b) du trempage (dip-coating) pour la préparation de films minces [28].

I.2.2.2 Spray pyrolyse ultrasonique

I.2.2.2.1 Le spray pyrolyse

La technique "**spray**" a été proposée pour la première fois par Chamberlin et Skarman en 1963. Elle fut utilisée avec succès pour de films de CdS. Elle a, ensuite, été adaptée pour l'élaboration de plusieurs matériaux tels que (Cd, Zn) Sn, CuInS₂, FeS₂, etc. Ainsi que pour l'obtention de films minces d'oxydes transparents et conducteurs (SnO₂, ZnO,...)[29].

« **Spray pyrolyse** » est le nom le plus courant donné à cette technique. Il compose de : spray et pyrolyse.

- **Spray** : est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.
- **Pyrolyse** : vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50torrs.

Le procédé spray pyrolyse est une méthode bien adaptée à la préparation de couches minces. De quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. Elle présente de nombreux avantages :

- ✚ La rapidité et la simplicité de sa mise œuvre.
- ✚ Elle permet bien de contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- ✚ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ✚ Les couches minces préparées par cette technique sont de haute qualité.
- ✚ C'est une technique très peu coûteuse et économique. elle est industrialisable.
- ✚ On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.

Puisque le dispositif Spray n'est pas mis dans une enceinte isolée, des impuretés diverses peuvent s'introduire dans la solution où se déposer à la surface du substrat, ce qui

changera les mesures des propriétés des échantillons par la suite c'est l'inconvénient du Spray [19].

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray CVD attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la figure I.10 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient [30].

- **Processus I** : Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.
- **Processus II** : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.
- **Processus III** : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.
- **Processus IV** : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion.

au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

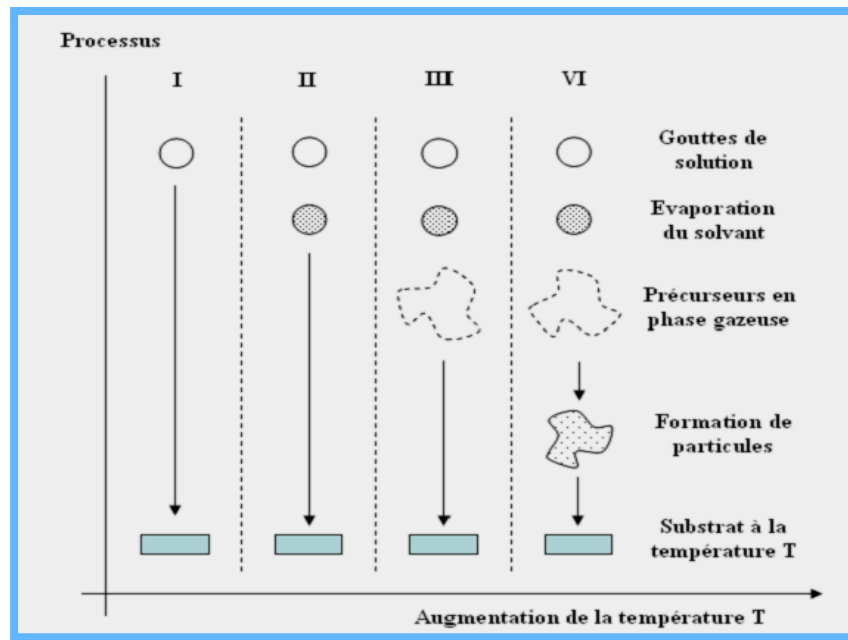


Figure I.10: Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt [30].

Typiquement, l'équipement utilisé dans le spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, précurseur de solution, substrat chauffé et contrôleur de température.

En générale, les atomiseurs utilisés pour produire un jet en spray se classent en deux catégories :

Technique d'un spray pneumatiques : dans ce cas, c'est l'effet de la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelettes.

Technique d'un spray ultrasonique : dans ce cas, l'atomisation du liquide est produite par des ondes ultrasoniques.

Dans le premier cas, le jet sort du bec avec une vitesse initiale dépendant des valeurs de la pression et du diamètre du bec, mais l'inconvénient c'est que les tailles des gouttes ne sont pas homogènes. Par contre, dans le deuxième processus la vitesse de sortie du bec est nulle mais la taille des gouttelettes est très fine et homogènes [29].

La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être résumée comme suit [31]:

- ✓ Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- ✓ Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction de pyrolyse.

I.2.2.2.2 Solution de dépôt (source)

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

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). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque 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 [31].

I.2.2.2.3 Génération des gouttelettes (transport)

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution, tandis que sa morphologie peut être déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs. Concernant l'atomisation ou de manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées. Ainsi, il y a variantes comme la méthode de spray pneumatique où l'air est utilisé comme gaz vecteur ainsi que la méthode de spray ultrasonique.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés

peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu' O_2 pour ZnO. [31].

I.2.2.2.4 Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

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

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche [31].

I.2.2.2.5 Principe du procédé Spray ultrasonique

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée par un générateur ultrasons de 50 KHz qui permet la transformation de la solution au niveau du atomiseur en jet de gouttelettes très fines sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température comprise entre 250 et 400°C qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [16,29].

I.3 Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

Les oxydes transparents et conducteurs sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible. Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO.

Du point de vue industriel, l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) est le matériau le plus utilisé. L'ITO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents et conducteurs dans un futur proche selon NanoMarkets [30].

I.3.1 Définition d'un OTC

Un excellent OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les OTC les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [23].

I.3.2 Applications des oxydes transparents conducteurs

Les propriétés des OTC en particulier mises en évidence précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

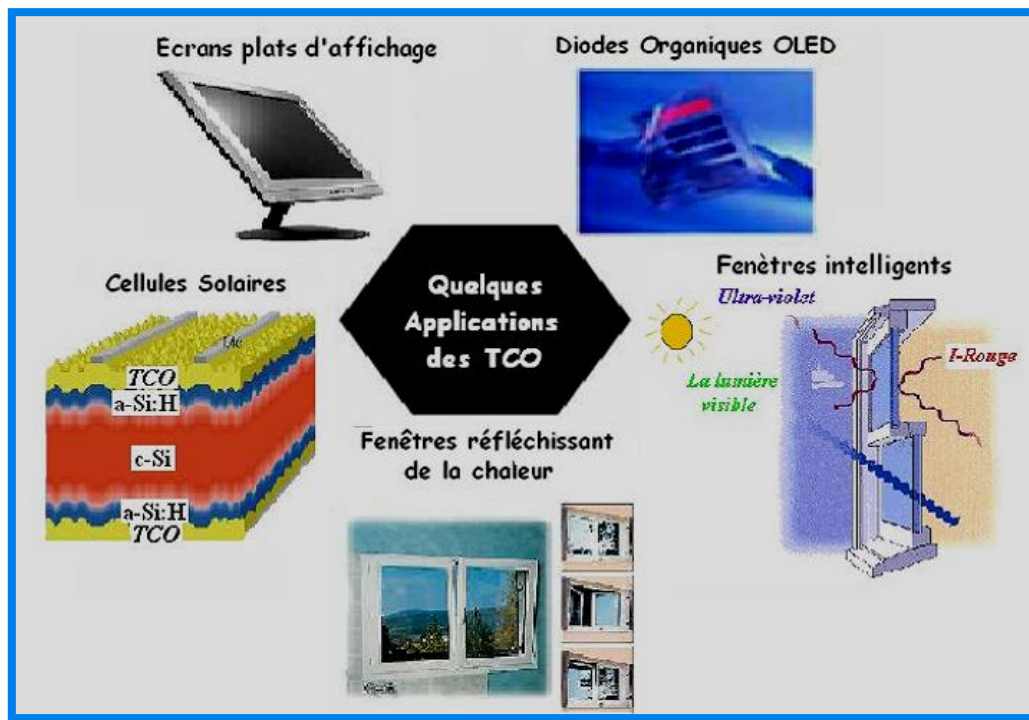


Figure I.11 Quelques Applications des OTC [15].

I.3.2.1 Cellules photovoltaïques

Une cellule solaire (ou cellule photovoltaïque, ou dite encore photopile) est un transformateur d'énergie, elle permet de convertir un rayonnement électromagnétique en courant électrique, c'est l'élément de base des générateurs photovoltaïques. Les conducteurs transparents se prêtent favorablement à ce genre d'application grâce à leur forte conductivité et leur transparence élevée dans le visible. Les OTC, dans les cellules photovoltaïques, sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées.

Les OTC se trouvent dans différents types de cellules photovoltaïques. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules tels que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un OTC à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis [26]. Fortunado et al. dressent un panorama des différentes utilisations des OTC pour les cellules solaires transparentes. Principalement deux types de structures sont déposés [15] :

- L'homojonction : deux couches distinctes en contact.
- L'hétérojonction : un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs.

I.3.2.2 Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des OTC peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la (Figure I.12) pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [15].

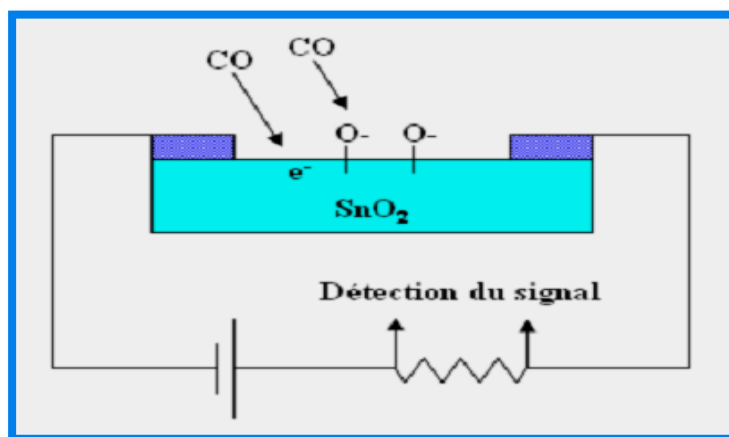


Figure I.12 Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 [15].

Les OTC ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO_2 et ZnO . Leur sensibilité est accrue grâce au dopage au lanthane. Des capteurs à NO_2 sont aussi réalisés avec du ZnO dopé à l'étain. Le dopage joue également un rôle important et Shishiyanu et al. Montrent que le dopage étain détient la plus grande sensibilité comparé aux dopages Al, Cu ou Pd. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche de SnO_2 pour détecter du CO. En associant des OTC à multiéléments tels que $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5 - \text{MgIn}_2\text{O}_4$, l'équipe de T. Minami a obtenu un capteur à Cl_2 d'une très grande sensibilité : 7ppm. Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du SnO_2 ou l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de ZnO [15].

I.3.2.3 Revêtements – couches protectrices ou intelligentes

Les oxydes conducteurs transparents, en particulier l'ITO, sont très utilisés comme électrodes dans les dispositifs électrochromes. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de OTC y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO_3 . Un exemple de cellule est donné à la (Figure I.13). D'autres chercheurs étudient ce domaine d'application [32,33].

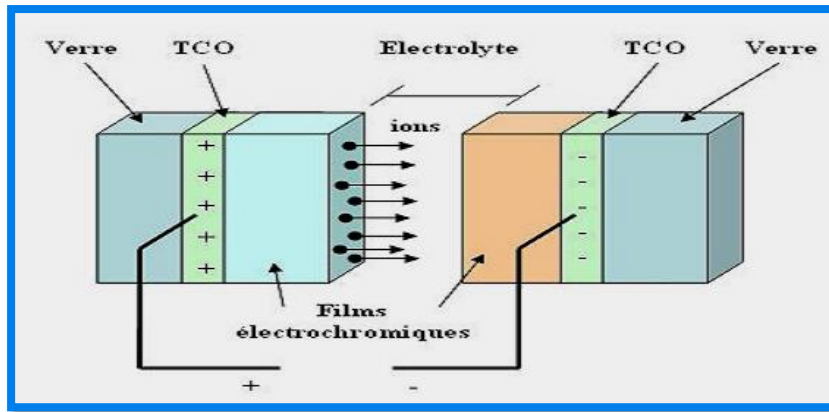


Figure I.13 Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la composant.

I.3.2.4 Systèmes optoélectroniques

Vu leur intérêt, de nombreuses études ont été orientées vers ce domaine d'application. Les oxydes transparents conducteurs ont souvent servi comme électrodes (Fig I.14) pour des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Une cellule OLED reprend en fait le principe de la diode électroluminescente qui produit de la lumière lorsqu'elle est parcourue par un courant électrique qui circule de l'anode (+) vers la cathode (-). Elle est constituée d'une pile de couches organiques fines prises en sandwich entre une anode positive transparente et une cathode métallique négative. La diode repose sur un support transparent, appelé substrat, en plastique ou en verre, l'ensemble étant de l'ordre du millimètre d'épaisseur. D'autres études de photoluminescence ont été effectuées sur des nanoparticules d'oxyde d'indium déposées sur le silicium poreux [34].

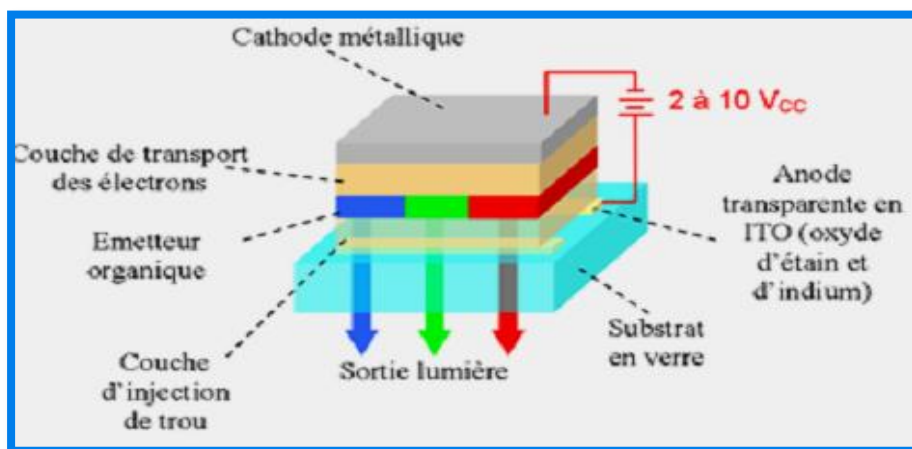


Figure I.14 Exemple d'une structure de base d'une cellule OLED [34].

I.3.3 Présentation de l'OTC étudié [d'oxyde d'indium (In_2O_3)]

En raison de ses propriétés optiques, chimiques, et électroniques distinctives, l'oxyde d'indium attire de plus en plus l'attention dans les applications s'étendant des dispositifs optoélectroniques aux sondes chimiques. C'est sondes chimiques peuvent détecter plusieurs gaz toxiques et non toxiques tel que : O_3 , Co , H_2 , NH_3 , NO_2 , et Cl_2 [15].

L'oxyde d'indium (In_2O_3) est un important semi-conducteur de type n avec une large bande interdite directe de 3.55-3.75 eV [5]. Il a des propriétés intéressantes telles que la haute transparence à la lumière visible [1], l'excellente adhérence de substrat [2], bonne stabilité chimique [3], la conductivité électrique élevée [4], la dureté et l'inertie de produit chimique et la forte interaction entre certaines molécules toxiques des gaz et ses surfaces. Ces propriétés font de lui un matériel intéressant pour une variété d'applications, y compris les cellules solaires, affichages de panneau, diodes luminescentes organiques, photocatalyseurs, verres architecturaux. D'ailleurs, In_2O_3 est un matériel important pour des capteurs de gaz à semi-conducteur [6].

I.3.3.1 Propriétés d'oxyde d'indium (In_2O_3)

I.3.3.1.1 Propriétés cristallographiques

L'oxyde d'indium (In_2O_3) massif (solide cristallin) est de couleur jaune et son point de fusion est de 1913°C. La densité d' In_2O_3 est de 7.12 g/cm³ et peut cristalliser dans deux structures différentes [15,6]:

a) Structure cubique centrée : Il s'agit d'une structure identique à celle de la bixbyite Mn_2O_3 dont la maille contient 80 atomes. Le groupe d'espace est Ia_3 et le paramètre de maille est $a = 1,012$ nm.

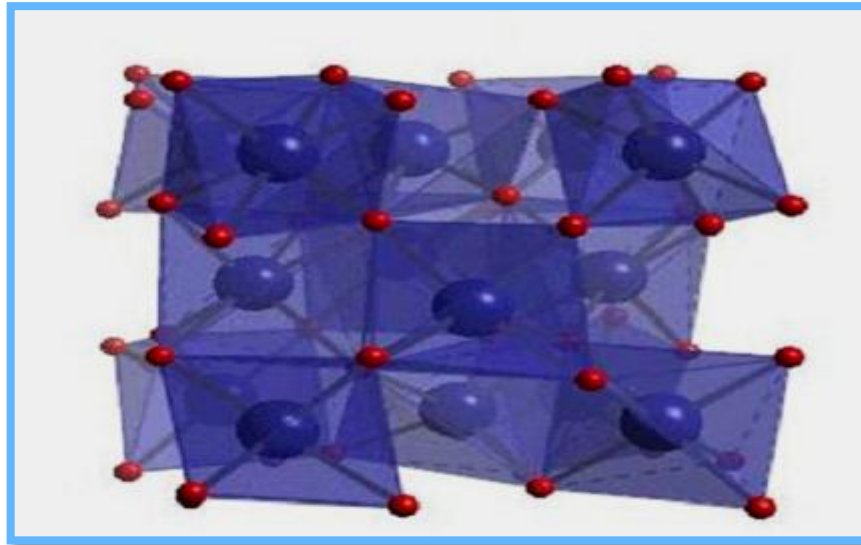


Figure I.15 Structure cristallographique.

Les atomes d'indium sont entourés chacun de quatre atomes d'oxygène (Fig I.15).

La présence des sites lacunaires induit un léger déplacement ($\approx 4\%$) des cations qui les entourent. Il existe deux types d'arrangement de ces lacunes représentés sur la figure I.16 (1/16 de la maille).

- **site In1** : l'atome d'indium est entouré par un octaèdre d'oxygène distordu trigonalement.
- **site In2**: l'octaèdre formé par les atomes d'oxygènes est plus distordu et de plus petite symétrie que celui du site In1. Le rapport In1/In2 = 1 : 3.

Le tableau **I.1** présente le nombre et les positions des 80 atomes formant la maille élémentaire de l'oxyde d'indium.

Tableau I.1. Multiplicité et positions des atomes formant la maille élémentaire de l'oxyde d'indium.

Nombre	atome	X	Y	Z
8	In ³⁺ (In1)	1/4	1/4	1/4
24	In ³⁺ (In2)	0,4668	0	1/4
48	O ²⁻	0,3905	0,1529	0,3832

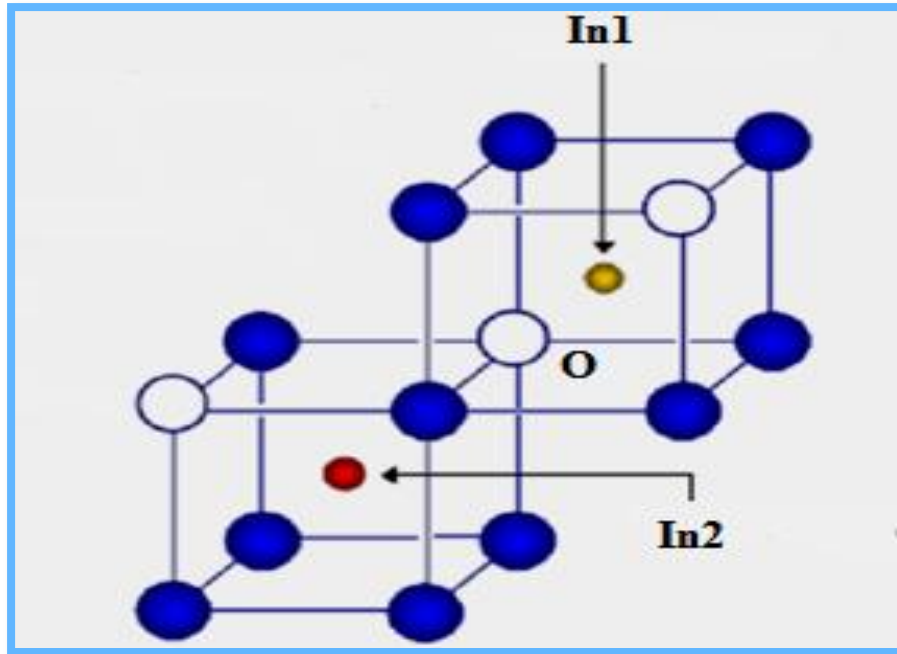


Figure I.16 In₂O₃ structure cubique (1 /16 de la maille).

En cas de dopage, 1/4 des atomes dopants se trouvent sur les sites In1 et 3/4 sur les sites In2.

b) Structure hexagonale : elle est identique à celle de l'alumine α (corindon). On l'obtient soit par ajout de dopants métalliques, soit par élaboration sous haute pression (par exemple 65 kBar et 1000°C). Les paramètres de réseau sont : $a = 5.484 \text{ \AA}$ et $c = 14.508 \text{ \AA}$ [35].

I.3.3.1.2 Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec les couches In₂O₃ (électrons de la bande de valence) peut expliquer clairement ces propriétés optiques. Une onde électromagnétique interagissant avec ces couches sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à 3,55 eV (la largeur de la bande interdite d' In₂O₃).

Pan et Ma, ont trouvé une transmittance optique (T) dans la région visible et I-Rouge de l'ordre de 90% pour des films purs d'In₂O₃ déposés par l'évaporation thermique d'un mélange de SnO₂-10% In dans un oxygène ambiant à 340°C.C'est la meilleure valeur obtenue

pour n'importe quel conducteur transparent non dopé et rivalise ceux pour le système d'ITO très étroitement.

L'indice de réfraction dans la région visible s'étend entre 1.9 et 2.08. Muller a rapporté une masse efficace $m^*=0,3m_e$ pour les électrons de conduction [15,6].

I.3.3.1.3 Propriétés électriques

Oxyde d'indium est un semi-conducteur de type n avec un gap direct. La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteur libre (électrons). Ce dernier est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts intrinsèques dans la structure).

Il y a une grande différence dans la littérature concernant l'énergie du gap rapportée par les références. À la température ambiante, elle varie entre 3,55 et 3,75eV.

L' In_2O_3 en tant que conducteur transparent a une mobilité plus élevée qui varie dans la gamme $10-75 \text{ cm V}^{-1}\text{s}^{-1}$, avec une concentration d'électron $N \approx 10^{19}-10^{20} \text{ cm}^{-3}$, et une résistivité $\rho \geq 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Ces derniers auteurs ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus après un traitement thermique réducteur qui améliore la conductivité. D'autre part, il s'est avéré qu'un traitement thermique d'oxydation a pour conséquence une diminution de la conductivité [15].

I.3.4 Applications d'oxyde d'indium

Parmi les oxydes transparent et conducteurs (OTC), In_2O_3 est physiquement écurie et chimiquement inerte. Comme conducteur transparent, il montre des caractéristiques semblables à SnO_2 et est important pour des applications dans beaucoup aspects. L'oxyde d'indium peut être employé comme matériel d'OTC dans [36] :

➤ **les dispositifs optoélectroniques, y compris les piles solaires**

Les OTC dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées [6].

➤ **Capteurs du gaz**

Les capteurs de gaz jouent un rôle essentiel dans la détection, la surveillance et en commandant la présence des gaz dangereux et toxiques comme l'ammoniaque, l'ozone dans l'atmosphère aux concentrations très basses. Les capteurs de gaz à semi-conducteur sous forme de couches minces sont fortement - sensible et fiable, ayant un rapport d'exécution/prix comparable à celui des composants microélectroniques [37].

➤ **Les détecteurs d'humidité**

L'humidité est un facteur environnemental constant, donc sa mesure et commande précises sont très importantes. Des détecteurs d'humidité sont généralement exigées dans les secteurs comprenant les appareils électroménagers, l'industrie médicale, l'industrie agricole et l'industrie d'automobile [38].

Il ya d'autre applications comme les dispositifs électroluminescents, les revêtements d'anti réflexion, les affichages de cristal liquides à cristaux liquides électroluminescents, les dispositifs électrochromiques, les dispositifs photothermiques et les diodes électroluminescentes. Puisque In_2O_3 est la plupart du temps employé sous forme des films, il est généralement caractérisé en termes de propriétés des couche minces [36].

Introduction

Dans ce chapitre nous avons exposé, en première partie, les étapes principales de notre travail qui sont l'élaboration des couches minces d'Oxyde d'Indium a différent du débit de la solution et dans deuxième partie les méthodes de caractérisation de cette couches tel que la diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage(MEB), la UV visible, ces dernières pour connaître les propriétés cristallographiques, morphologique et optiques d'oxyde d'indium.

II.1 Elaboration des couches minces d' In_2O_3 par spray ultrasonique

II.1.1 Choix de la technique de dépôt

La technique de Spray ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en une multitude de petites gouttelettes (nuage) de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques [15].

II.1.2 Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire **des matériaux semiconducteurs et métalliques (LMSM) de l'université de Biskra**, de dépôt de couche mince par Spray Ultrasonique. Le dispositif de principe du système de dépôt est montré sur la figure II.1.

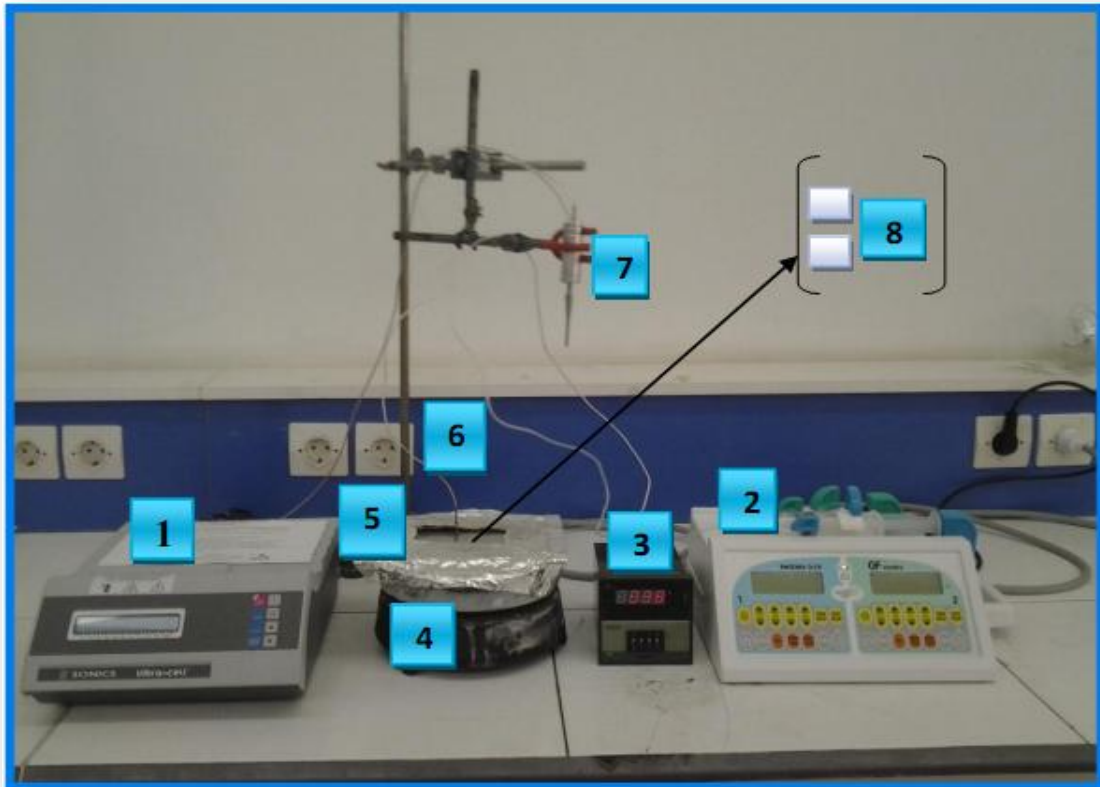


Figure II.1:Le dispositif complet de la technique Spray ultrasonique de l'université de Biskra.

Tableau II.1: Les éléments du montage

N°	Désignation	N°	Désignation
1	Générateur ultrason	5	Porte substrat
2	Contrôleur de débit (Le pousse seringue)	6	Thermocouple
3	Régulateur de température	7	Atomiseur
4	Résistance	8	substrat

Le rôle des éléments du montage est :

Porte substrat : c'est un plateau (de fer), chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple. Cette température consigne peut être fixée 400°C.

Atomiseur: L'emplacement où se déroule la transformation de la solution en gouttelettes.

Résistance: Pour chauffer le substrat.

Régulateur de température: Il sert contrôler la température.

Générateur ultrasonique : Ce système est le plus répandu. Il crée un brouillard en soumettant une solution à une vibration haute fréquence générée par un transducteur ultrasonique. Ce dispositif délivre des gouttes de diamètre très faible. La taille des gouttes dépend des propriétés physiques de la solution atomisée et de la fréquence du générateur.

Contrôleur du débit (Le pousse seringue PHOENIX D-CP): pour contrôler la flux de pulvérisation.

✚ Pousse seringue à double voie PHOENIX D-CP :

Le pousse seringue **PHOENIX D-CP** sont conçus pour assurer la perfusion continue de substances à débit réglable.

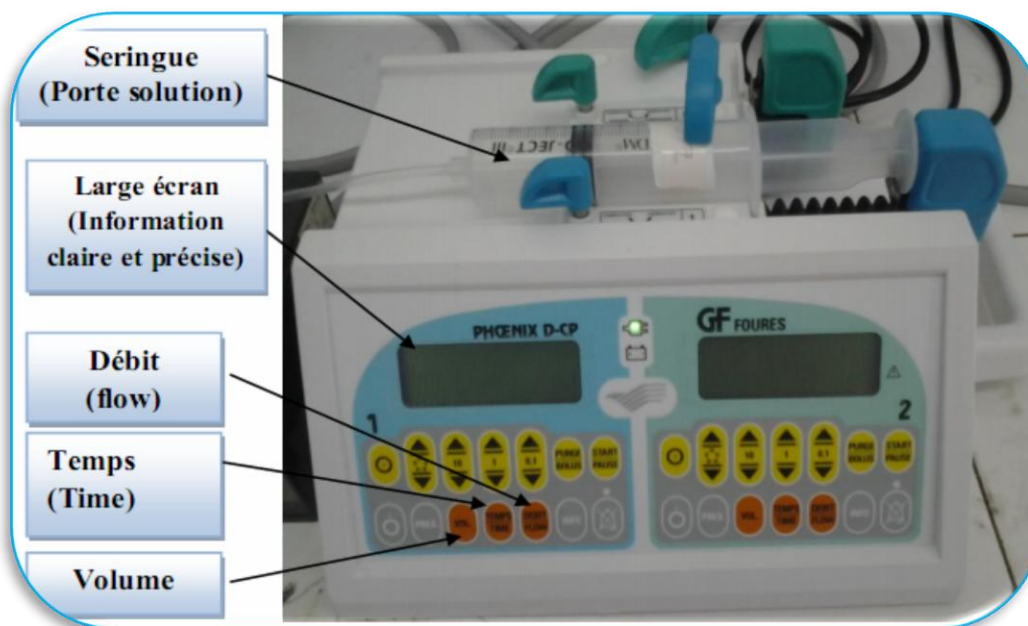


Figure II.2 : Pousse seringue à double voie PHOENIX D-CP (Marque : FOURES).

Le mode de programmation « étendu » augmente les possibilités offertes aux utilisateurs en permettant la programmation d'une perfusion par l'entrée de couples de paramètres (volume + temps, temps + débit, volume + débit).

Caractéristiques Techniques :

- Débit : 0,1-399,9 ml/h (pas 0,1 ml/h)
- Volume à perfuser : 0,1-999,9 ml (pas 0,1 ml)
- Temps de perfusion : 1 min-99h59 min (pas 1 min)
- Débit en bolus : 400 /800 ml/ h (seringue de 50 ml)
- Alimentation par secteur : 230V-50 Hz
- Alimentation par batterie interne 6V autonomie 12h

II.1.3.Procédure expérimentale

II.1.3.1.Choix du substrat de dépôt

Les couches d'oxyde d'indium (In_2O_3) étudiées sont déposées sur substrats en verre (solide glass).Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison de :

- Bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le In_2O_3 ($\alpha_{\text{In}_2\text{O}_3} = -20.10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{verre}} = 85.10^{-7} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat ;
- Pour des raisons économiques ;
- Bonne transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

II.1.3.2.Nettoyage des substrats

Les substrats sont des lames de verre de surface carrée et d'épaisseur égale à 1mm, découpés par un stylo à pointe en diamant comme représente la figure suivant :

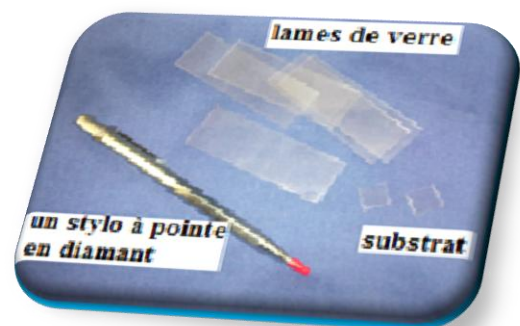


Figure II.3:Des substrats en verre coupés à l'aide d'un stylo coupant.

Avant l'opération de dépôt il est nécessaire, comme dans tout les traitements de surface, de procéder à la préparation du substrat pour assurer une adhésion adéquate et une bonne uniformité (épaisseur moyenne constant) de la couche déposée sur le substrat .Il est nécessaire de rendre la surface du substrat très propre et exempte d'impuretés .Les substrat subissent un nettoyage de décontamination des surfaces (graisse, poussières, etc.) selon les étapes suivantes:

- Nettoyement par les papiers optiques.
- Rinçage à l'eau distillée (5 min) et puis à l'acétone (5 min).
- Rinçage à l'eau distillée (5 min) et puis à l'éthanol (5 min).
- Rinçage à l'eau distillée (5 min).
- Séchages à l'aide d'un séchoir.

II.1.3.3.Préparation des solutions

Pour réaliser une couche mince d'oxyde d'indium il faut une solution de départ qui contient l'indium et l'oxygène, et pour cela nous avons utilisé le Chlorure d'Indium (Trichlorure d'indium : InCl_3) comme matériaux source de d'oxyde d'indium (In_2O_3) qui est préparé avec le méthanol(CH_3OH) (dissolvant) selon le rapport molaire désiré.

❖ Chlorure d'Indium (InCl_3)

Formule moléculaire : InCl_3

Masse molaire : 221.18 g/mol.

Densité et phase: 3.46 g/cm³, solide,

Solubilité dans l'eau : soluble, exothermique.

Point de sublimation: 500 °C.

Point de fusion : 586 °C.

Pureté: 99.99% [6].



Figure II.4: Chlorure d'indium (InCl_3).

❖ Le Méthanol

Le méthanol, également connu sous le nom d'alcool méthylique, de carbinol, d'alcool de bois, de naphte de bois ou d'esprit de bois est un hydrocarbure composé de carbone, d'hydrogène d'oxygène, sa formule chimique : CH_3OH C'est le plus simple des alcools, et il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique un peu écœurante, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol (alcool éthylique). A température ambiante, c'est un solvant liquide polaire utilisé comme antigel pour liquide de refroidissement, comme solvant, comme carburant, et comme dénaturant de l'alcool éthylique dont il est indissociable par simple distillation. Il est également utilisé pour la production de biodiesel par réaction de transestérification.

Masse molaire : La masse molaire du méthanol est de 32.041905 g/mol, sa formule brute est CH_3OH

Masse volumique : La masse volumique ρ de méthanol dans l'état vapeur à la température 20°C est 0,16 Kg/ m³

Point de fusion et de vaporisation : Les valeurs des points de fusion et de vaporisation du méthanol généralement admise sont : -97. 8°C et 647°C respectivement

Indice de réfraction : L'indice de réfraction du méthanol pour trois différentes températures est : 1.33066 à 15°C, 1.32840 à 20°C et 1.32652 à 25°C

Conductivité électrique : La conductivité électrique de méthanol à 25°C est $5.10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [39].



Figure II.5: Le Méthanol.

En peut résumer les étapes d'obtenir une couche mince d' In_2O_3 dans la figure suivante :

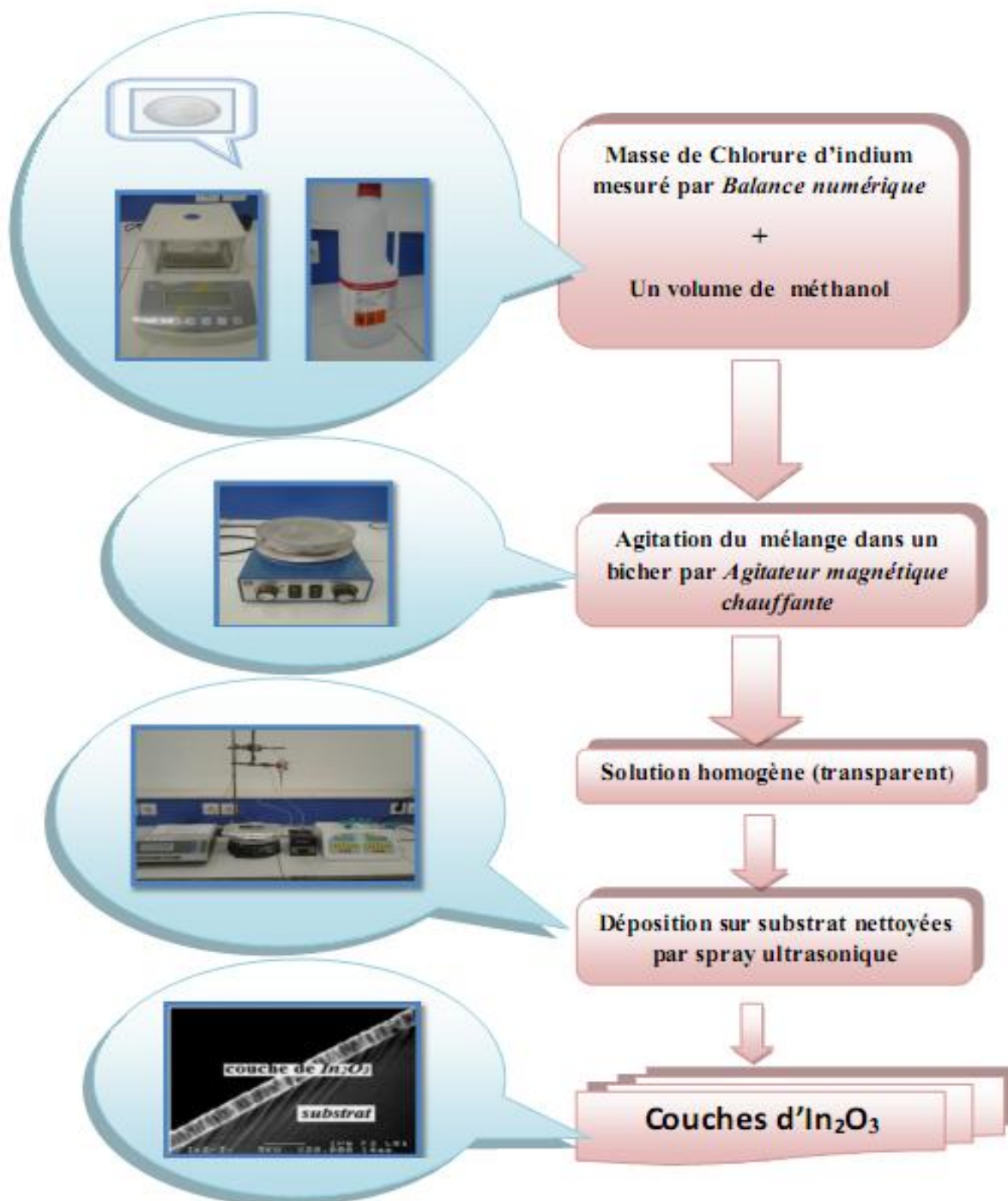


Figure. III.6: Les étapes d'obtenir une couche mince d' In_2O_3 .

II.1.4. Conditions expérimentales

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des divers conditions telles que:

- Les propriétés du précurseur
- La concentration de la solution
- La distance entre le bec et le substrat
- Le temps de dépôt et la température du substrat (ces derniers restent les principaux paramètres influents sur la qualité des couches).

Dans ce travail, nous avons fixé tous les paramètres dépendant en la concentration de solution (0.1M), le temps de dépôt (2min), la température de substrat (400°C), et la distance entre l'atomiseur (bec) et la surface du substrat (5cm) et on varie un seul paramètre (**Le débit de solution**). Le tableau suivant présente les conditions expérimentales utilisées :

Tableau II.2: les conditions expérimentales

Le débit (ml/h)	La quantité de la solution(ml)	La molarité (mol/L)	Temps de dépôt (min)	Distance Bec-Substrat (cm)	Température du substrat (°C)
20	30	0.1	2	5	400
30	30	0.1	2	5	400
40	30	0.1	2	5	400
50	30	0.1	2	5	400
60	30	0.1	2	5	400

II.2. Les méthodes de caractérisation des couches minces

Le but de cette partie est d'exposer les outils de caractérisation des films minces afin de connaître les propriétés des couches déposées.

II.2.1. Méthodes de caractérisation structurale

II.2.1.1. Diffraction des rayons X

Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des grains. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts.

On réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances interréticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles [12].

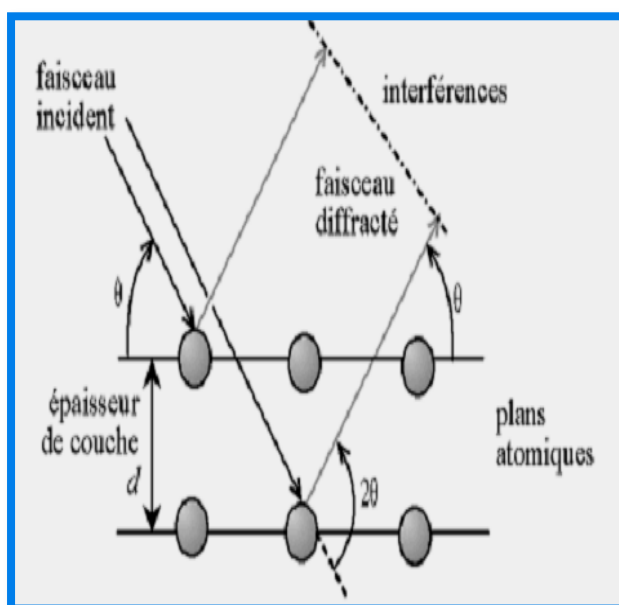


Figure II.7: Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [19].



Figure II.8: Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8 [13].

Le schéma de l'appareillage est présent dans la figure :

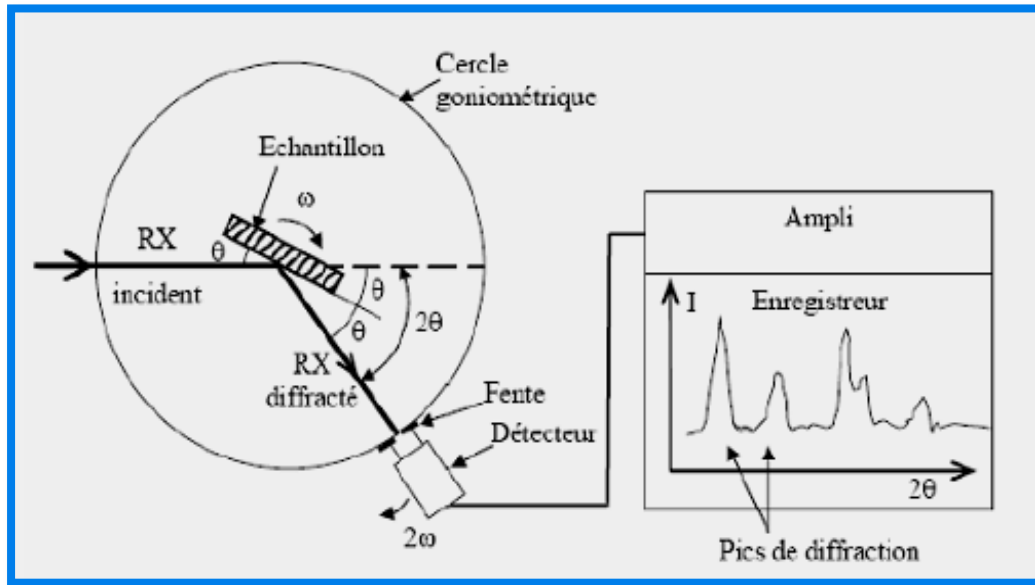


Figure II.9: Principe d'une diffraction à deux cercles [18].

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal (Figure II.7), A réécrire :

$$2 d \sin (\theta) = n \cdot \lambda \quad (\text{II} - 1)$$

Où : θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «**ordre de diffraction**», et λ est la longueur d'onde des rayons X.

Et tant que les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller ($h k l$), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Ainsi, chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques. Le dépouillement se fait à l'aide des fiches **ASTM** (**A**merican **S**ociety for **T**esting and **M**aterials) contenant la structure cristalline de chaque matériau avec l'ensemble des raies (en fonction de l'angle θ) et leurs intensités relatives [19].

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre d'université de Biskra de type **BRUKER - AXS type D8** les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{Cu}_{K\alpha}$ à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de $\lambda=1,54183\text{\AA}$. avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA.



Figure II.10: diffractomètre **BRUKER D8 ADVANCE** AXS (XRD)

II.2.1.1.a. Taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [6,31] :

$$D = \frac{(0,9 \cdot \lambda)}{B \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II} - 2)$$

Où : **D**:est la taille moyenne des cristallites ($[D] = \text{nm}$).

B: est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ (figure II.10); en anglais FWHM (Full width half maximum)

θ : est l'angle de diffraction en degrés.

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (\AA °).

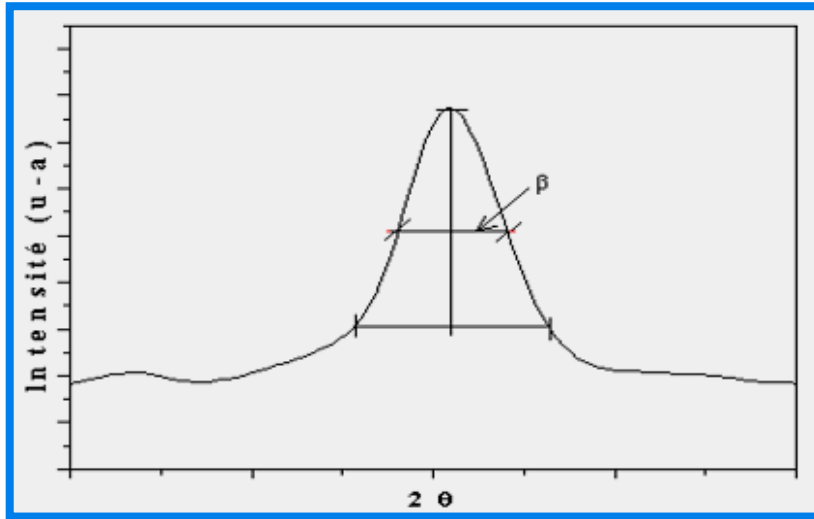


Figure II.11: illustration montrant la définition de la taille des grains à partir de la courbe de diffraction des rayons X [31].

II.2.1.1.b. les contraintes

Les contraintes, ce sont des forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interarticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections.

La relation qui relie les contraintes (σ_{ij} [Pa]) les déformations (ϵ_{kl} [Pa]) et les constantes d'élasticité (C_{ijkl}) est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (\text{II} - 3)$$

Les constantes d'élasticité d' In_2O_3 n'est pas disponible dans la littérature et comme les déformations varie d'une manière proportionnelle avec les contraintes nous avons utilisé les déformations pour expliquer la variation des contraintes dans nos films.

Les déformations (ϵ) ont été calculés par la formule suivante :

$$\epsilon = \frac{\beta \cdot \cos\theta}{4} \quad (\text{II} - 4)$$

Où β : est la largeur de mi haut du pic importante, θ est l'angle de diffraction [15].

II.2.1.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) (scanning electron microscopy-SEM en anglais) est parmi les différentes techniques la plus performante pour l'observation de la texture et de l'étude de la qualité optique de la surface des couches minces. Cette technique est non destructive et permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Son grand avantage est la diversité des informations fournies [22]. Elle donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition, l'orientation cristalline et la présence de défauts. Cette technique peut aussi nous permettre de déterminer l'épaisseur d'une couche mince, à l'aide d'une représentation de la coupe perpendiculaire de cette couche mince [40].

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV). La présentation schématique du principe est illustrée sur la figure (II.12). La surface de l'échantillon est balayée ligne par ligne par un faisceau d'électrons à l'aide d'un système de lentilles électroniques. Le diamètre du faisceau varie de 30 à 200 Å suivant la tension d'accélération appliquée sur les électrons [23].

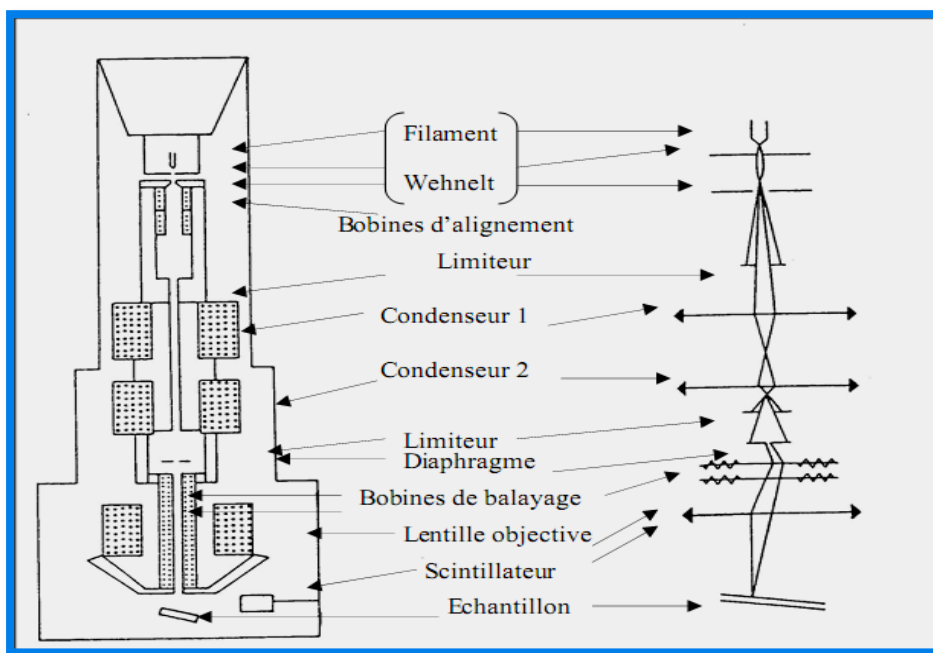


Figure II.12: Schéma de fonctionnement du microscope électronique à balayage [26].

La figure II.13 présente les différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide.

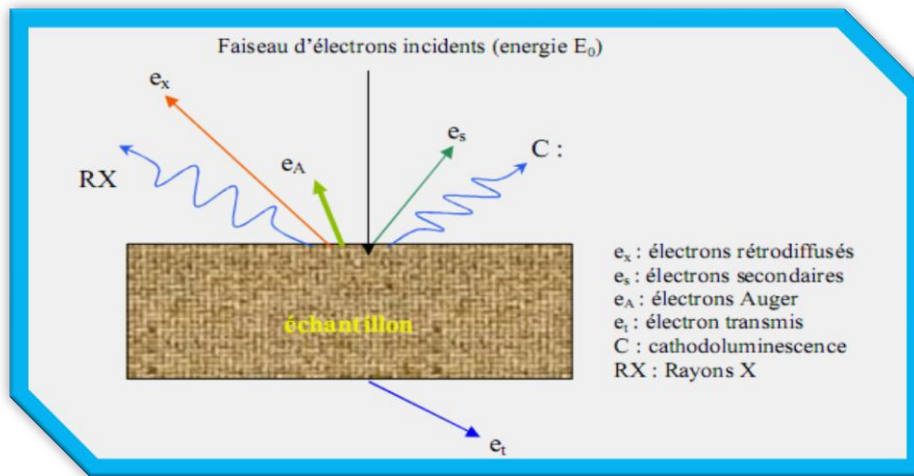


Figure II.13: l'interaction des électrons issus de la colonne avec la surface [23]

Pour nos études nous avons utilisé l'appareil de type « *JEOL, model JSM 6301F microscope électronique à balayage à effet de champ* » d'université de Rennes1 à France.



Figure II.14: microscope électronique à balayage à effet de champ JEOL, model JSM 6301F.

II.2.1.2.a. l'épaisseur

On peut mesurer l'épaisseur des couches minces directement à partir la micrographie MEB , à l'aide d'un logiciel qui s'appelle *Visiomètre* (Figure II.15).

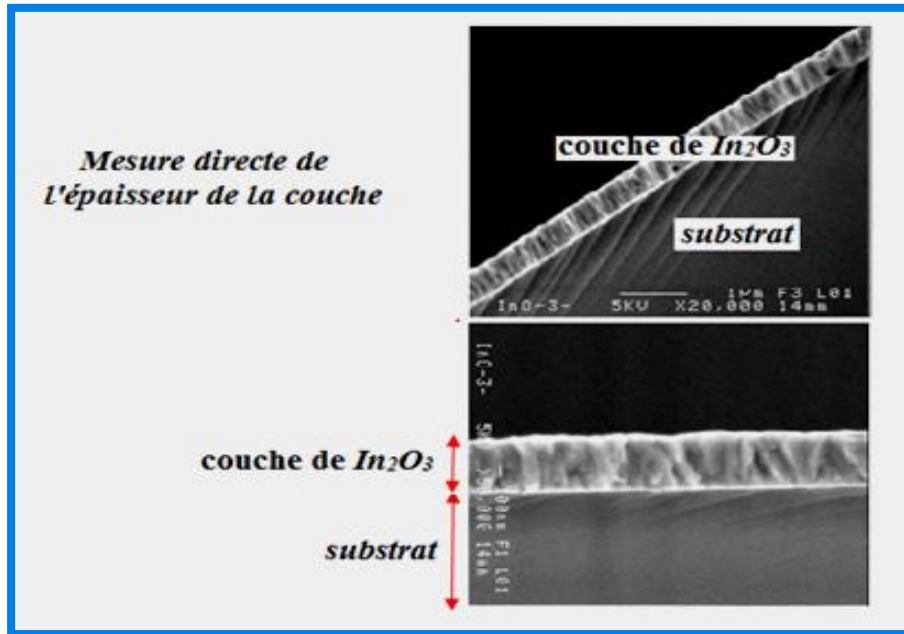


Figure II.15: Mesure directe de l'épaisseur de la couche d' In_2O_3 à partir l'image obtenue par MEB.

II.2.1.2.b. L'analyse EDS

Spectromètre à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy –EDS en anglais), connu aussi par: EDS, EDX or EDAX; est une technique employée pour identifier la composition chimique d'un échantillon [22].

Le rayonnement X émis au voisinage de la surface lors du réarrangement du cortège électronique est caractérisé par la méthode d'analyse de dispersion en énergie .lorsqu'un électron des couches internes est arraché par le faisceau d'électrons, il laisse une place vacante. Un électron des couches supérieures peut alors se déplacer sur celle-ci ,dans ce cas ,il y a émission d'un rayonnement caractéristique à l'atome excité.

$$E=h\nu=E_K-E_L$$

II-5

L'analyse de ce rayonnement permet de connaître la nature des éléments constituant le matériau. De plus l'émission détectée étant proportionnelle à la quantité de l'élément présent dans l'échantillon, il est donc possible de réaliser une analyse quantitative en parallèle

l'analyse doit être effectuée dans des conditions rigoureuses, il est nécessaire d'effectuer une correction qui tient compte du numéro atomique, des effets de matrice, des effets de fluorescence. Toutes ces corrections sont directement prises en compte par le logiciel d'exploitation.

Pour notre étude, nous utilisons un appareil *JEOL, JSM modèle 6400* microscopie équipé d'un système d'analyse EDS d'université de Rennes1 à France.



Figure II.16 : JEOL, JSM modèle 6400 microscopie équipé d'un système d'analyse EDS

II.2.2. Méthode Caractérisation optique

II.2.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la (figure II.17), par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible et proche de l'infrarouge (200-800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; les d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [41].

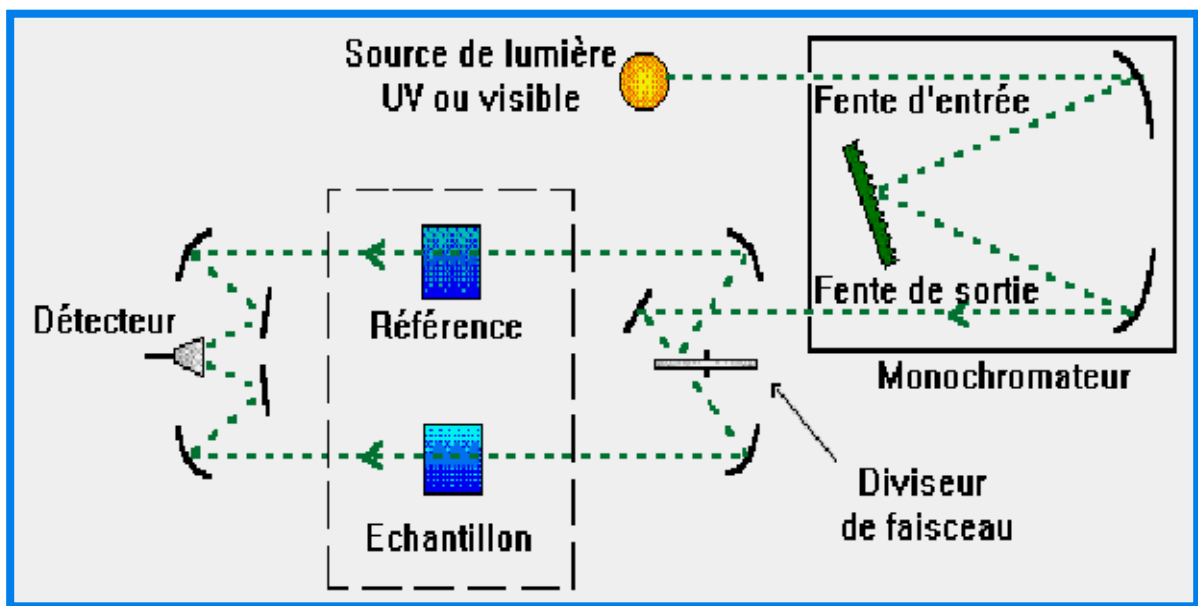


Figure II.17: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [41].

Pour nos études, la transmission des nos couches minces d' In_2O_3 a été déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis d'université Rennes à France de type (PerkinElmer LAMBDA1050 UVVISNIR Spectrometer) à double faisceau l'un pour la référence (le verre: parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche mince de OTC); la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 800 nm avec une résolution de 5 nm.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance $T(\%)$ de la couche en fonction de la longueur d'onde λ (nm) (la Figure II.18).

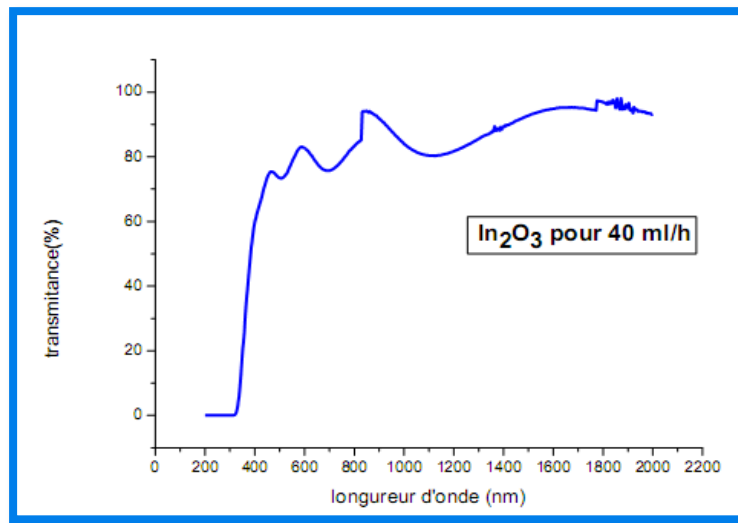


Figure II.18: la variation relative de la transmittance $T(\%)$ de film d' In_2O_3 en fonction de la longueur d'onde λ (nm)

II.2.2.1.a. les indices de réfractions

On peut aussi évaluer l'indice de réfraction, De nombreuses études suggèrent qu'il existe une corrélation directe entre l'indice de réfraction et de la bande d'énergie. L'indice de réfraction (n) est calculé en utilisant **le modèle de Hervé-Vandamme** [42,43].

La relation Hervé-Vandamme est le suivant :

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2 \quad (\text{II-6})$$

Ou $A=13,6$ ev, $B=3,4$ ev, E_g = la largeur de bande interdite expérimenta

II.2.2.1.b Coefficients d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α , pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-lambert.

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II-7})$$

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II-8})$$

I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité lumineuse transmise, α le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{II-9})$$

Et si l'on exprime T (λ) en %, cette expression devient:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (\text{II-10})$$

Où d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmittance mesurée, en (%).

II.2.2.1.c. La largeur de la bande interdite

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par *Tauc* où E_g est relié au coefficient d'absorption α par

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II-11})$$

Où A : une constante.

E_g : le gap optique exprimé en (eV)

$h\nu$: l'énergie photonique en (eV)

On peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, la valeur du gap optique E_g , comme le montre l'exemple de la figure (II.19)

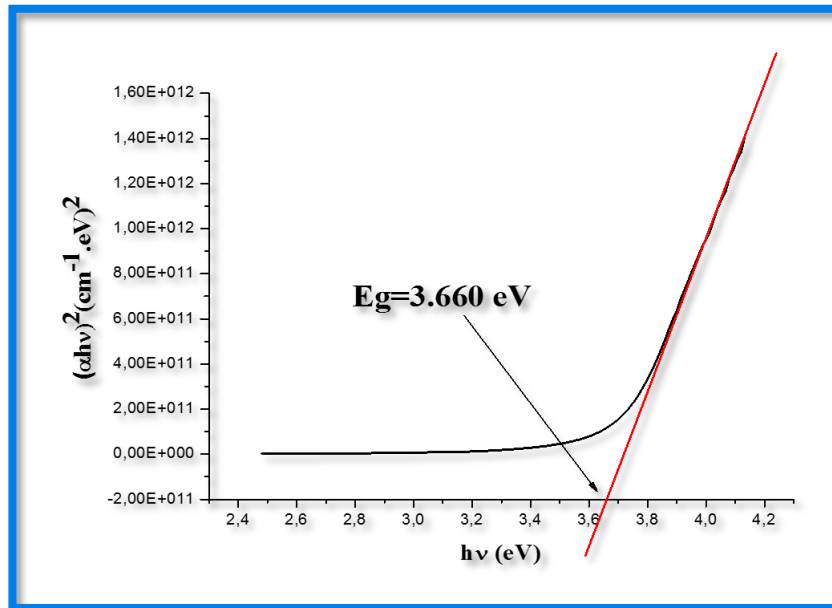


Figure II.19 : Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc pour une couche mince de In_2O_3 [6].

II.2.2.1.d. Le désordre (l'énergie d'Urbach)

Spray pyrolyse ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation. Dans cette situation les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison In-O. Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure II.20), cet écart est connu sous le nom de désordre.

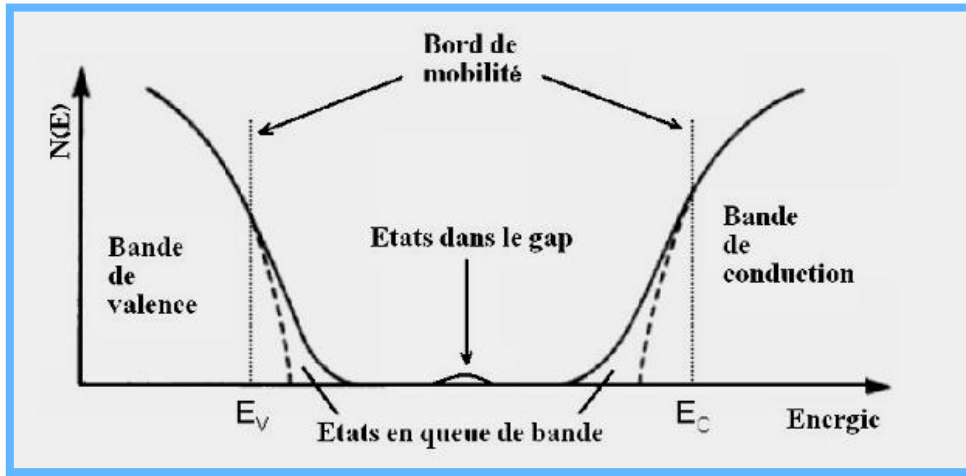


Figure II.20: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter.

Il est donc possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Le coefficient d'absorption est lié au désordre par la loi [16]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \tag{II-12}$$

Où E_{00} présente le désordre

En traçant $(\ln\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$, on peut accéder la valeur de (E_{00}) .

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \tag{II-13}$$

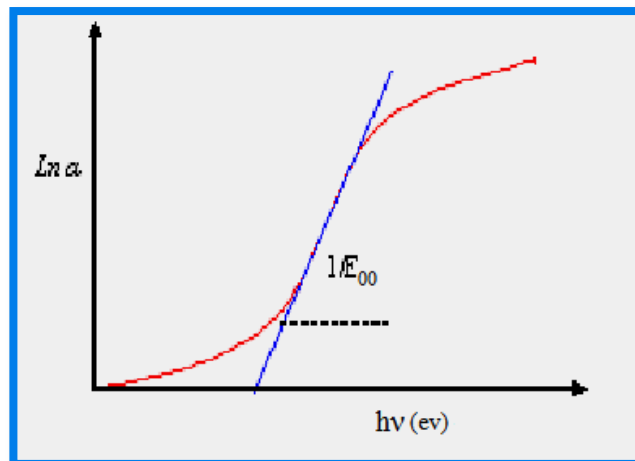


Figure II.21: Détermination d'énergie d'Urbach [6].

Introduction

Le but de ce chapitre est, d'étudier et d'expliquer l'influence du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In₂O₃) déposées par spray ultrasonique. Ces derniers ont été caractérisés par différentes techniques, qui sont : la technique de diffraction des rayons X (D.RX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrophotométrie UV-VIS.

III.1 Propriétés structurales

Pour étudier les propriétés structurales des films minces d'In₂O₃, on a utilisé la diffraction des RX à l'aide de diffractomètre illustré dans le chapitre précédent. Cette dernière nous permis d'avoir les diffractogrammes des films d'In₂O₃, desquelles on peut déterminer leur état de cristallisation.

Le fichier ASTM (American Society for Testing and Materials) de l'oxyde d'indium (In₂O₃) est représenté dans la figure. (III.1). Son exploitation nous permis de déterminer les indices de Miller (hkl) ainsi que le type de la structure des films.

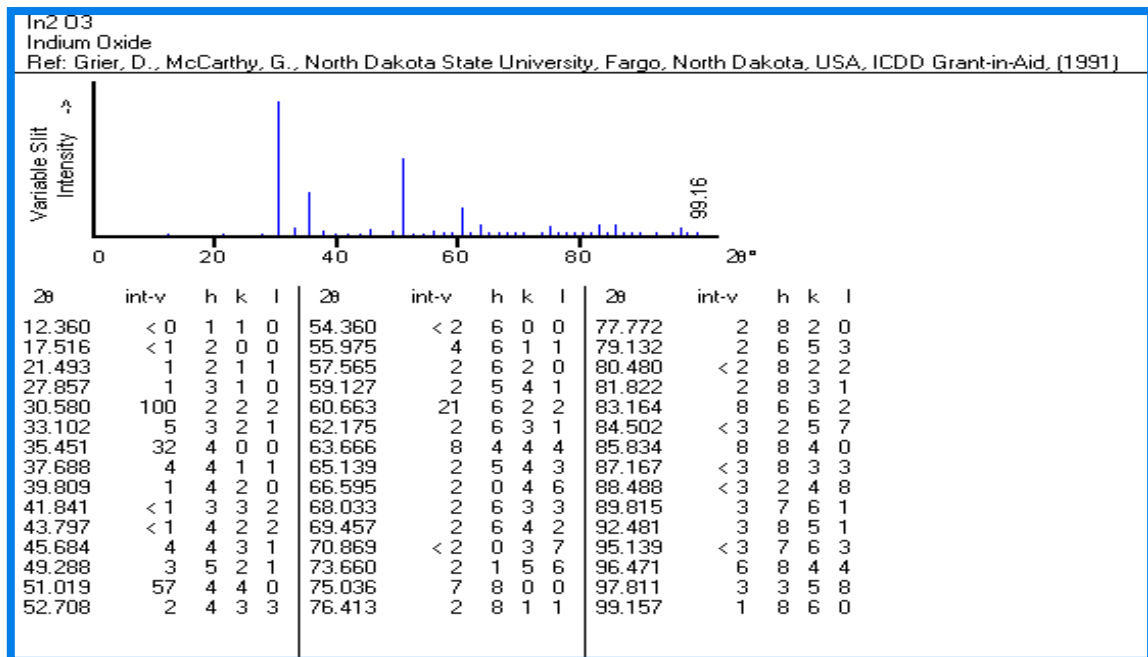


Figure .III.1: fiche ASTM d'oxyde d'indium [39].

La figure (III.2) représente les spectres de diffraction des films d' In_2O_3 élaborés à différents débit.

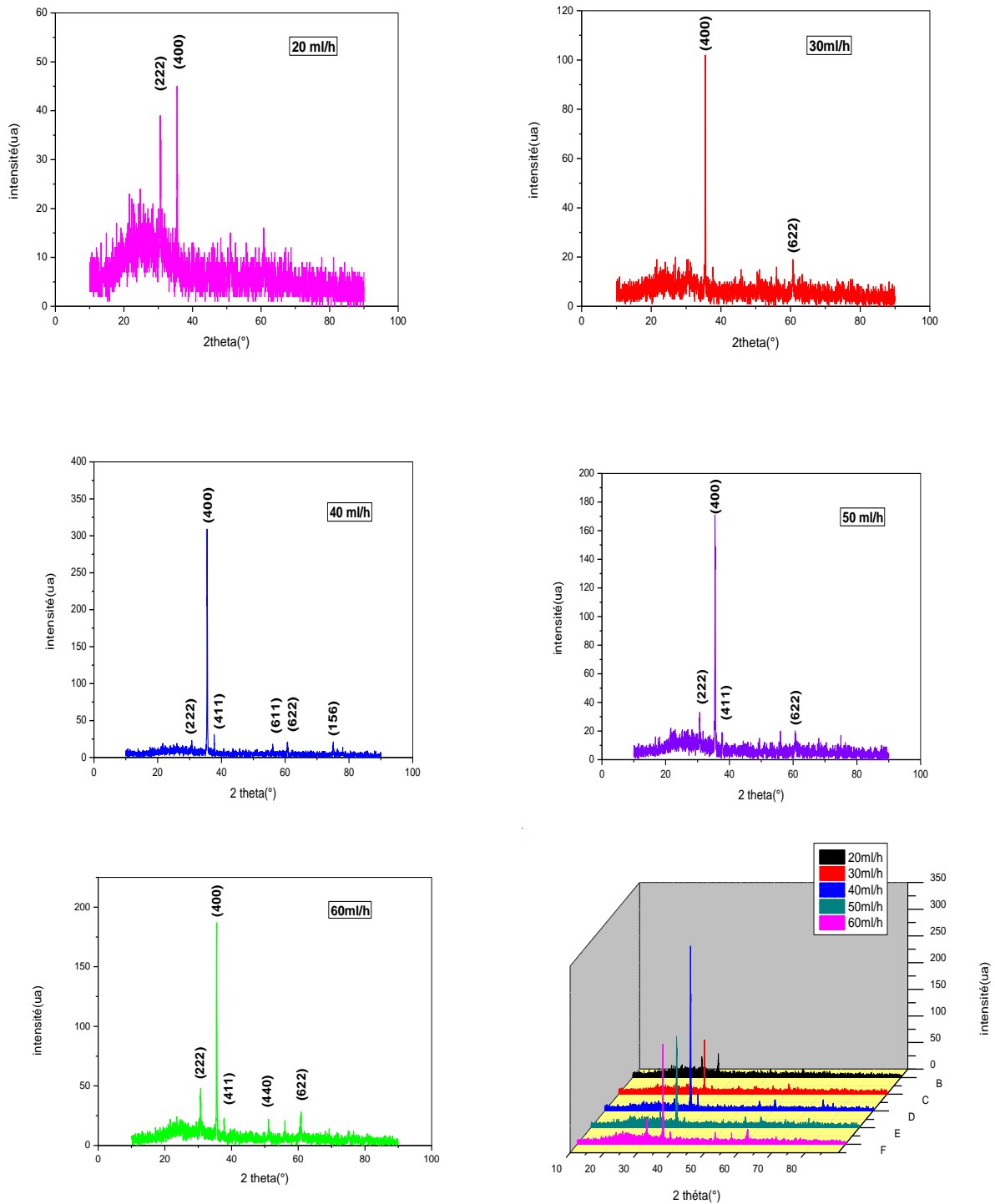


Figure III.2: Spectres de diffraction des rayons X obtenus dans le film préparé avec différents débit de solution.

A partir de la comparaison des deux figures III.1 et III.2, on peut extraire les données résumés dans le tableau III-1:

Tableau.III.1: Les résultats de DRX pour différents débit de solution.

Débit de solution (ml/h)		20		30		40		50		60	
(hkl)	2 θ (°) Fiche ASTM	2 θ (°)	I(ua)	2 θ (°)	I(ua)	2 θ (°)	I(ua)	2 θ (°)	I(ua)	2 θ (°)	I(ua)
(222)	30.58	30.66	39	/	/	30.65	23	30.68	31	30.73	47
(400)	35.45	35.51	45	35.50	101	35.50	309	35.49	171	35.54	188
(411)	37.68	/	/	/	/	37.74	31	37.63	19	37.81	23
(440)	51.01	/	/	/	/	/	/	/	/	51.17	22
(611)	55.97	/	/	/	/	56.05	17	/	/	/	/
(622)	60.66	/	/	60.68	19	60.64	21	60.71	20	60.76	28
(156)	73.66	/	/	/	/	74.99	21	/	/	/	/

Ces résultats montrent que l'ensemble des échantillons sont polycristallins avec des différentes orientations; dont l'intensité varie selon le débit de la solution. Aussi en remarque que le pic le plus intense dans tous les spectres c'est celui de l'orientation (400), avec une intensité de 309 u.a, correspond à l'échantillon déposé à 40 ml/h.

A côté de ces derniers, on observe la présence d'autres pics correspondant aux plans (222), (622), (411), (611), (156), (440).

La comparaison des spectres de diffraction (figure III.2), avec les données du fichier ASTM (figure III.1) nous a permis de confirmer la *structure cubique* des films [40,44,45].

III.1.1 Le constante de réseau

Tant que le type de réseau des films d' In_2O_3 est cubique, alors on utilise la relation III.1 pour calculer le paramètre de maille a . Et ceci en utilisons le pic le plus intense (400).

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

Les résultats de la variation des constantes de réseau en fonction du débit de la solution sont représentés sur la figure III.3.

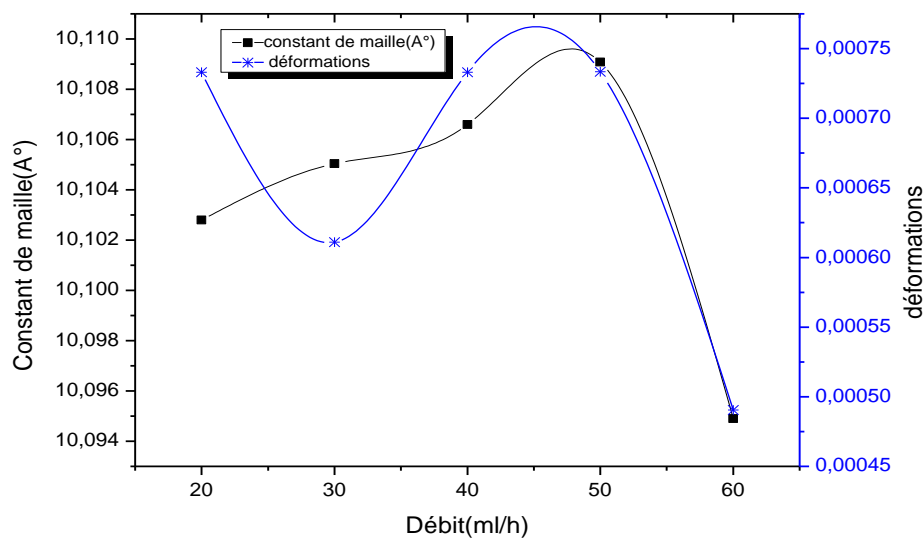


Figure III.3 La variation de la constante de réseau et les déformations en fonction du débit de la solution.

A partir de cette figure (III.3), on remarque que la constante de réseau varie autour de $a=10,10 \text{ A}^\circ$ et qu'elle a le même comportement que celui des déformations. Cette valeur est moins que la constante de réseau pure d' In_2O_3 ($10,118 \text{ A}^\circ$). Et tant qu'il est bien admis que les origines physiques des contraintes intrinsèques sont multiples, cette variation de la valeur du paramètre de maille peut être attribuée à l'effet de contrainte thermique résultant de coefficient de dilatation et d'un désaccord de maille entre le film et le substrat [46].

III.1.2 la taille de grain

La taille des grains est déterminée à partir de la largeur à mi hauteur du pic le plus intense de chaque échantillon qui est le (400), en utilisant la formule de Scherrer (II.2).

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau.III .2 : Les tailles des grains des couches d' In_2O_3 .

Débit de solution (ml/h)	2θ (°)	$FWHM$ (°)	D (nm)
20	35.5141	0.1771	47.107
30	35.5063	0.1476	56.52
40	35.5006	0.1771	47.24
50	35.4917	0.1771	47.25
60	35.5429	0.1181	70.64

Les résultats de la variation de la taille des grains en fonction du débit de la solution sont représentés sur la figure III.4.

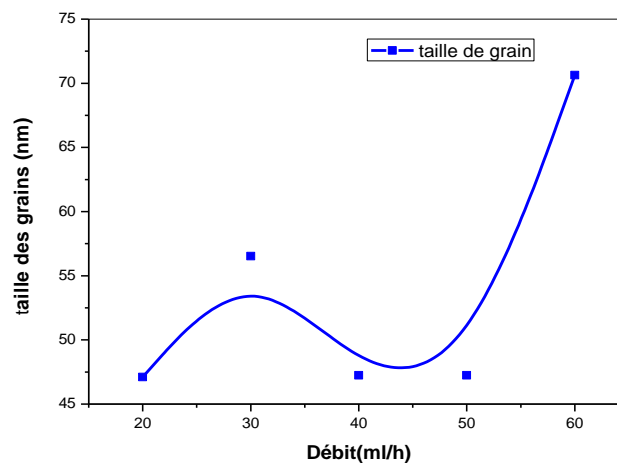


Figure III.4: La variation de la taille des grains en fonction du débit de solution.

A partir de cette courbe on observe que, généralement la taille des grains augmente avec l'augmentation du débit de la solution, qui est estimées entre (47et70nm).

Cette augmentation contrôlée par le débit peut être expliquée comme suit :

Pour les faibles valeurs du débit, probablement car les particules arrivant sur le substrat sont pratiquement sèches et elles se répartissent lentement sur le substrat, et avec l'augmentation du débit les gouttelettes arrivant sur le substrat sont encore humides (les grandes grains qui absorbent des autres grains petites, elles se déposent sur tout le substrat, et un film plus dense se forme, d'où l'augmentation de la taille des particules.

Nous pouvons donc conclure que la porosité décroît et la taille des particules augmente quand le débit augmente [40].

III.1.3 les déformations (contraintes)

Les constantes d'élasticité de In_2O_3 n'est pas disponible dans la littérature et comme les déformations varie d'une manière proportionnelle avec les contraintes nous avons utilisé les déformations pour expliquer la variation des contraintes dans les films.

Pour étudier les déformations dans les couches minces, nous avons utilisé les spectres de DRX, comme il est représenté dans le 2^{ème} chapitre.

La figure suivante représente la variation des déformations (contraintes) et la taille des grains en fonction du débit de la solution.

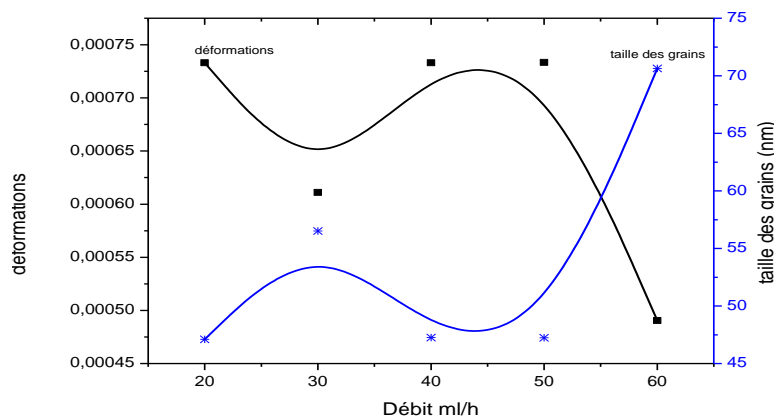


Figure III.5 : La variation des déformations et la taille des grains des couches minces d' In_2O_3 .

À partir de cette figure on remarque que la variation des déformations en fonction du débit est inverse à celle de la taille des cristallites (grains) dans les couches minces d' In_2O_3 . Car l'augmentation de la taille des grains engendre une diminution des joints des grains, ces derniers vont diminuer les défauts dans le réseau cristallin, d'où la décroissance des déformations (contraintes).

III.2 Propriétés morphologies

III.2.1 Topographie de surface

Les micrographies de la surface des couches obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sont représentées dans les figures III.6 ci-dessous :

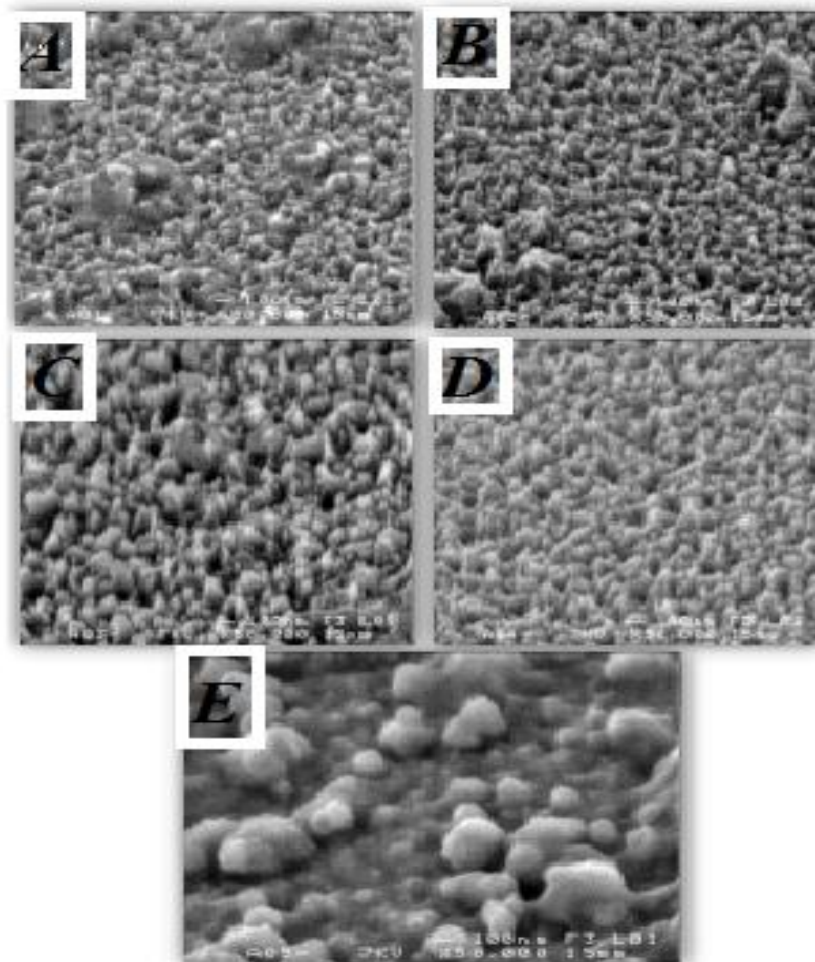


Figure III.6: La micrographie MEB de surface de différents débit de solution

A :(20ml/h) - B :(30ml/h) - C :(40ml/h) - D :(50ml/h) - E :(60ml/h).

De ces micrographes on observe que la morphologie des films (A, B, C, D) n'a pas changé avec l'augmentation de débit. Ils ont une morphologie dense avec une surface rigoureuse et poreuse avec des petits agglomérats uniformément distribués. Ceci peut être dû à l'évaporation complète du solvant. De plus pour l'échantillon E, on note un accroissement de la taille des agglomérats avec une surface dense et plus compact (moins de porosité).

III.2.2 L'épaisseur

Pour mesurer l'épaisseur des couches minces, on a utilisé les micrographes de surface des films d' In_2O_3 , représentés sur la figure III.7 à l'aide du logiciel «Visiomètre».

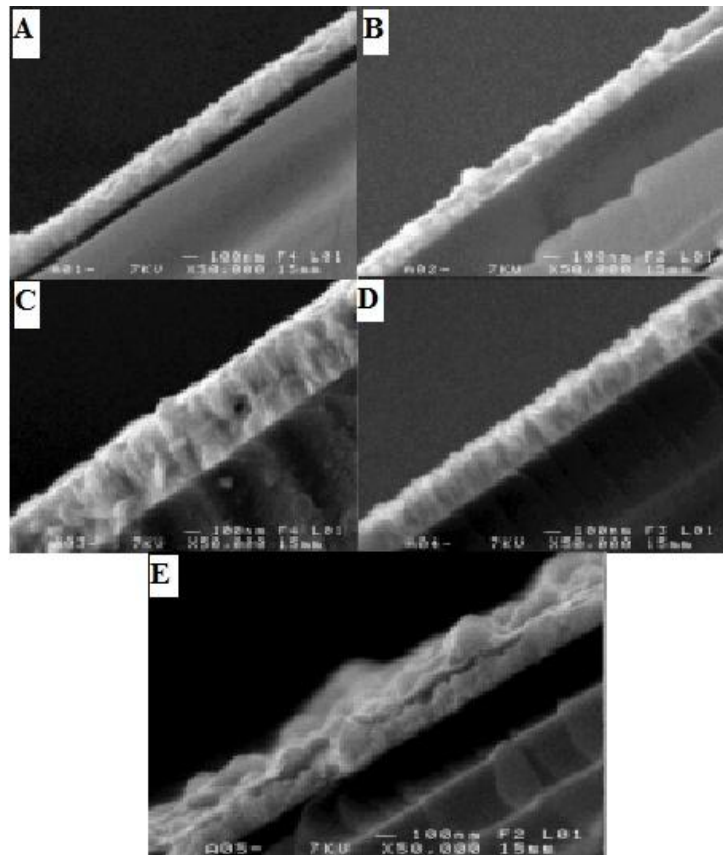


Figure III.7: La micrographie MEB pour mesurer l'épaisseur
A :(20ml/h) - B :(30ml/h) - C :(40ml/h) - D :(50ml/h) - E :(60ml/h).

Nous avons mentionné ci-dessous l'évolution de l'épaisseur des couches minces de (tableau III.3).

Tableau III.3 : l'évolution de l'épaisseur des couches minces d' In_2O_3 .

Débit (ml/h)	20	30	40	50	60
L'épaisseur d (nm)	207,4	222,8	515	336,2	306,52

La figure III.8 montre la variation de l'épaisseur en fonction du débit de solution.

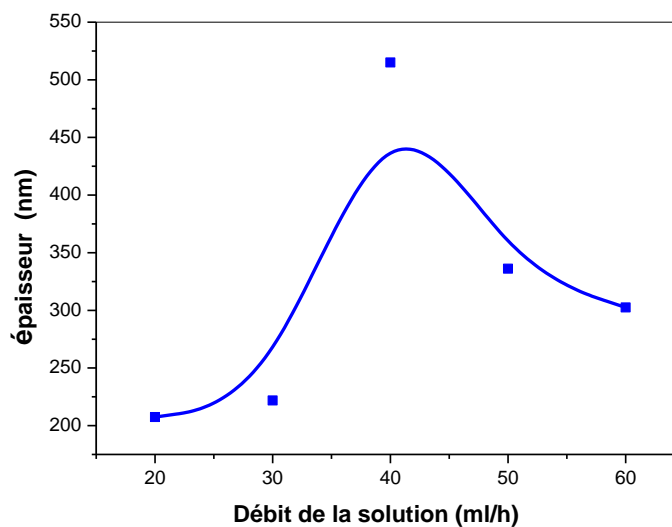
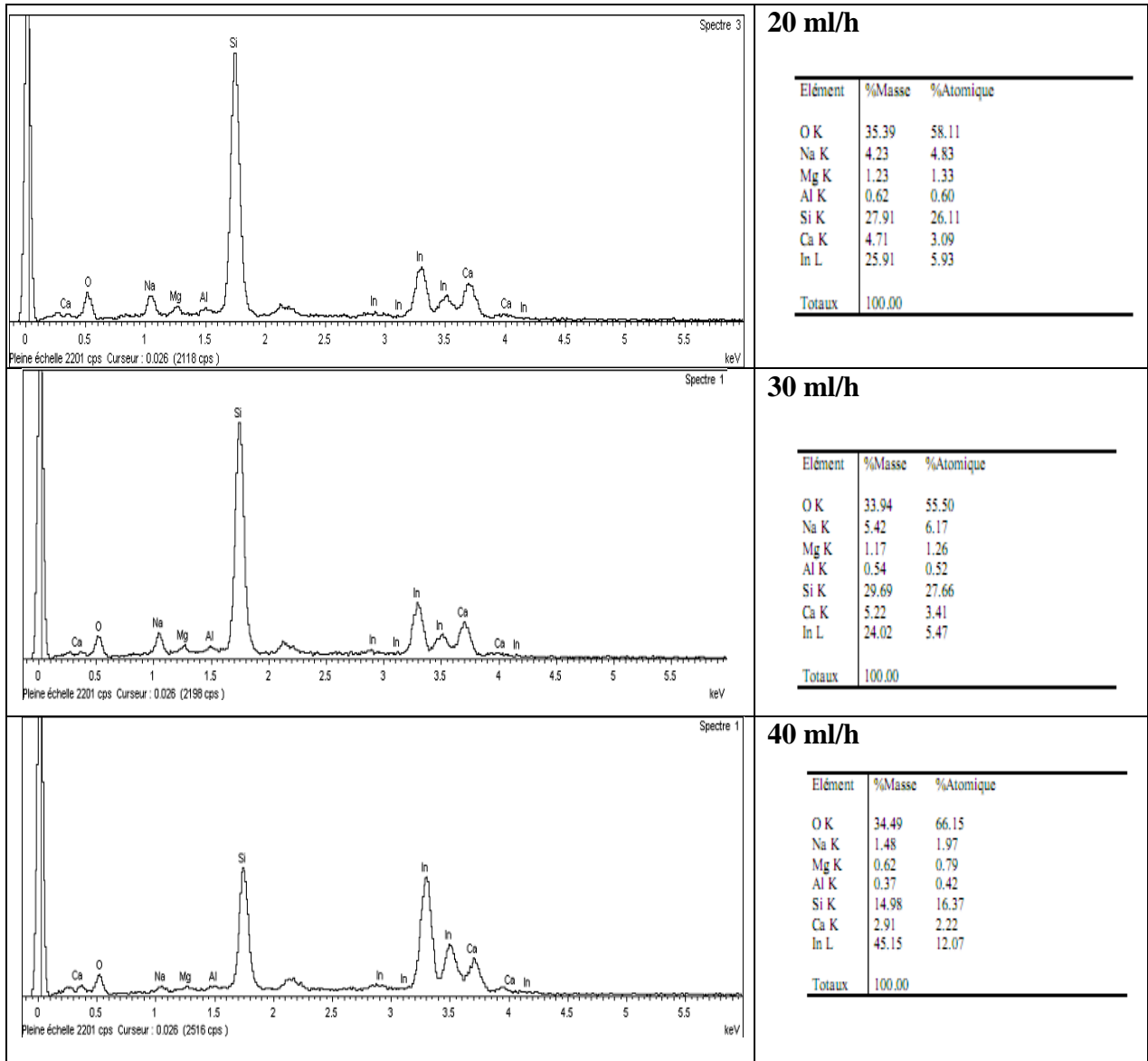


figure III.8 : la variation de l'épaisseur en fonction du débit de solution.

A partir de cette figure on remarque que l'épaisseur augmente généralement avec l'augmentation du débit de solution jusqu'à (40 ml/h) puis diminue. De plus on note à 40ml/h une valeur maximale de l'épaisseur. Cette variation est dû au débit de la solution qui est un facteur critique influent sur le mécanisme de croissance des couches; car il détermine le temps disponible pour une gouttelette d'atteindre la surface et réagir avant qu'une seconde goutte frappe la même zone de la surface [47]. Donc avec l'augmentation du débit (la vitesse d'écoulement de la solution) l'épaisseur des films augmentent jusqu'à une valeur critique (40 ml/h) où l'effet de la température diminue engendrant la diminution de l'épaisseur.

III.2.3 Caractérisation EDS

Les spectres EDS de la composition chimique de nos couches d' In_2O_3 , sont représentés aux figures (III. 9).



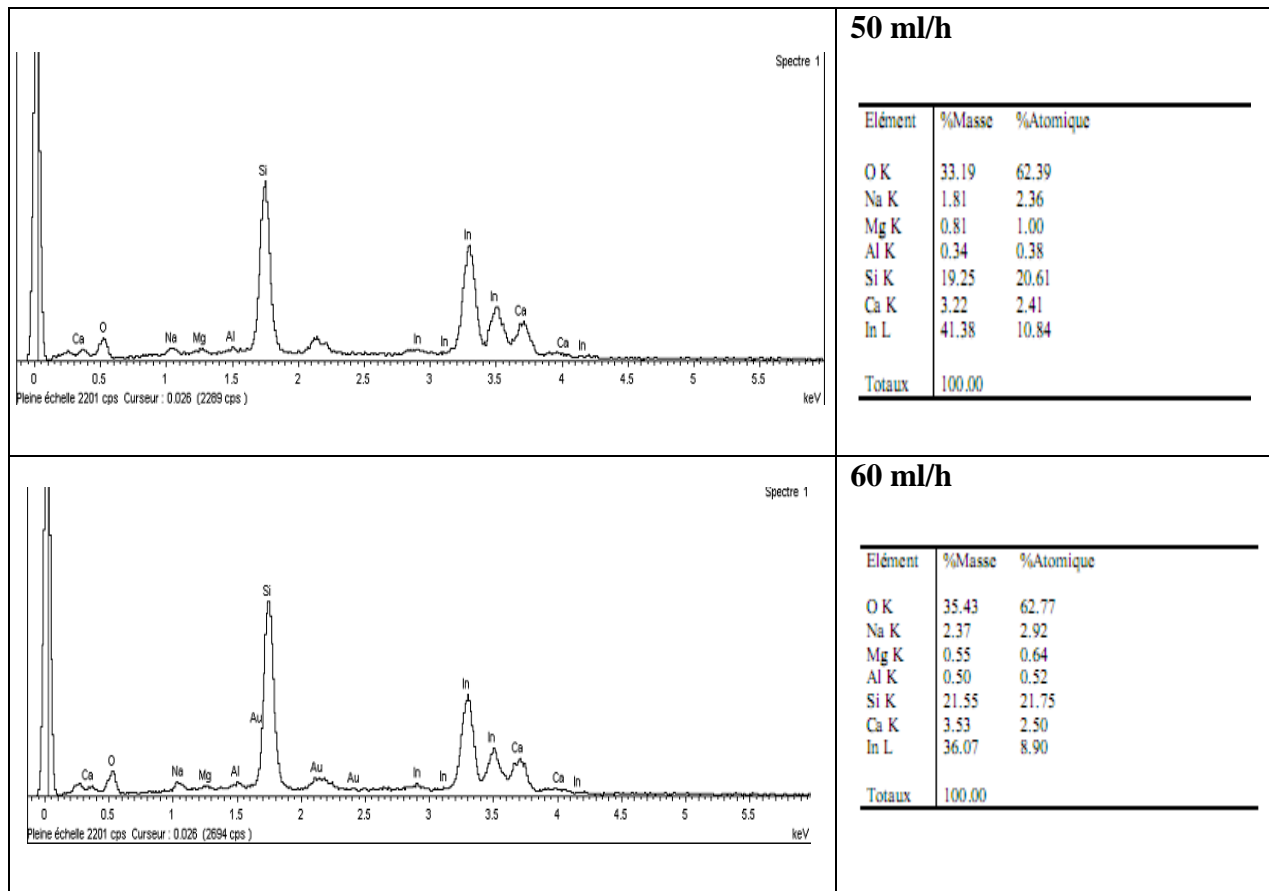


Figure III.9 : Les spectres EDS obtenus pour différents débits.

L'analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDS) nous a permis de vérifier la composition chimique des couches.

Tous les spectres montrent une présence apparente des éléments constitutifs du matériau étudié qui sont l'indium (In) et d'oxygène (O) avec des pourcentages croissant d'une manière général avec l'accroissance du débit. A coté de ces éléments on a noté aussi la présence d'autres constituants avec des faibles pourcentages telle que : le Silicium (Si) et des traces de sodium(Na), magnésium(Mg), Potassium(K) et Calcium(Ca), venant du substrat. On distingue aussi (Al, Au), cela est probablement dû au support utilisé durant la caractérisation.

III.3 Propriétés optiques

III.3.1 Spectres de transmittance

Les spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde sont présentés à la figure (III.10) :

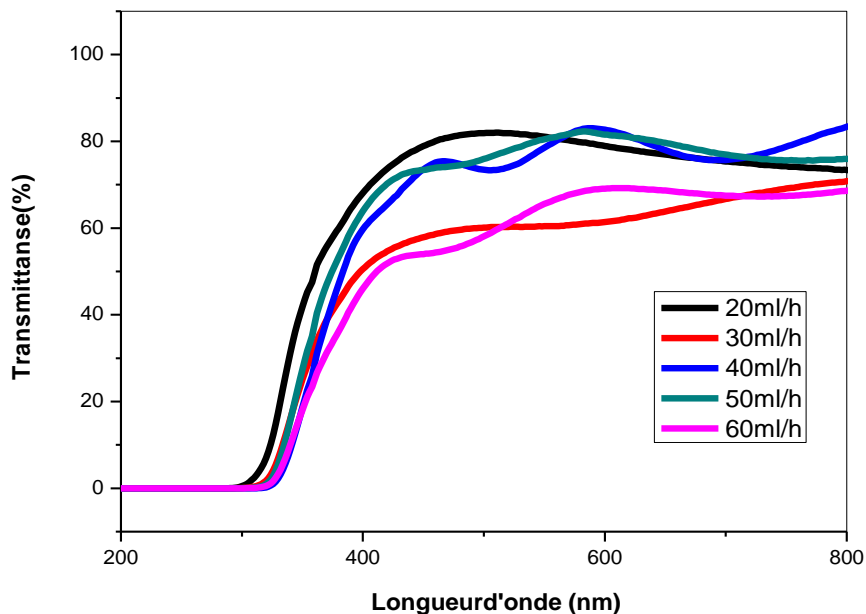


Figure .III.10 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde.

À partir des spectres on note :

Une région de forte absorption c'est-à-dire une transmittance très faible dans le UV ($T \approx 0\%$) pour tous les films. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 300 \text{ nm}$) dans les films d'oxyde d'Indium. Cette absorption est due à la transition électronique (l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction).

Dans l'intervalle [300 - 400 nm], on remarque qu'il y a une absorption appréciable à cause de l'énergie suffisante qui permet la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Cette région pour est utilisé pour le calcul du gap et du désordre.

L'intervalle [400 - 800 nm], représente la région de transparence, car la valeur de la transmission varie de **54,51** à **83%** suivant le débit de la solution

De plus en remarque que la transmittance diminue avec l'augmentation du débit de 20 à 30 ml/h et ceci peut être expliqué par l'augmentation de l'épaisseur qui induit une augmentation du nombre des molécules (loi de Beer-Lambert), et ceci est remarqué aussi pour les débits 50ml/h et 60ml/h. mais pour l'échantillon dont le débit est de 40ml/h on remarque qu'il ne vérifie pas l'interprétation donnée précédemment, à cause de la topographie de surface des couches minces (comme il est illustré sur la fig.III.6) car la transmittance dépend aussi de l'homogénéité des couches et l'état de cristallisation [48,49].

III.3. 2 Gap optique

A partir des courbes de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, on détermine le gap optique. L'évolution du gap d'énergie de nos couches minces dans le tableau (III.4).

Tableau.III.4 : L'évolution du gap optique avec le débit de solution.

Débit de solution (ml/h)	Gap optique (eV)
20	3,997
30	3,818
40	3,7686
50	3,758
60	3,70

L'évolution de gap optique en fonction du débit de la solution est représentée graphiquement à travers la figure (III.12).

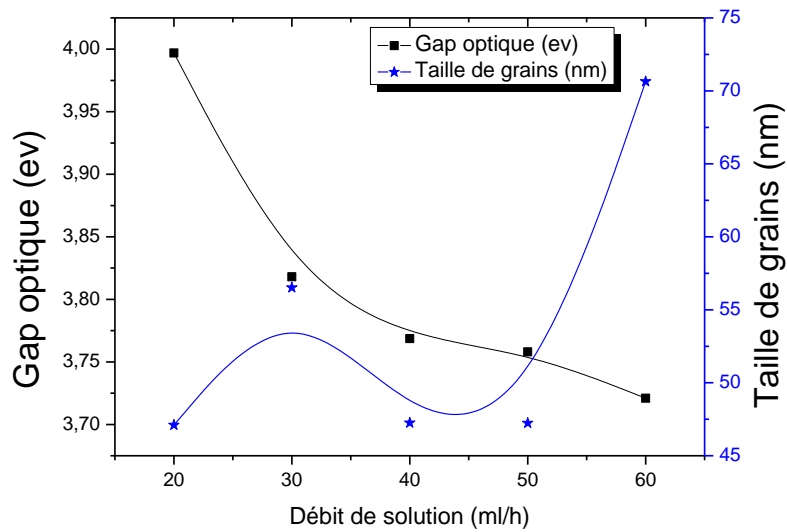


Figure III.11 L'évolution de gap optique et taille de grains en fonction du débit de la solution

A partir de cette figure on remarque que le gap optique diminue avec l'augmentation du débit de la solution. Si en compare la variation du gap avec celle de la taille des grains on constate que le gap à une variation inverse à celle des tailles des grains comme ceux trouvés par P. PRATHAP et all [7],ou tant qu'il ya une augmentation à la taille des grains, il y a une diminution dans la valeur de E_g et ça c'est logique parce qu'il est bien admis que a l'échelle nanométrique peut apparaitre une modification fondamentale de la structure électronique par apport à celle du matériau massif et la figure suivante représente cette modification.

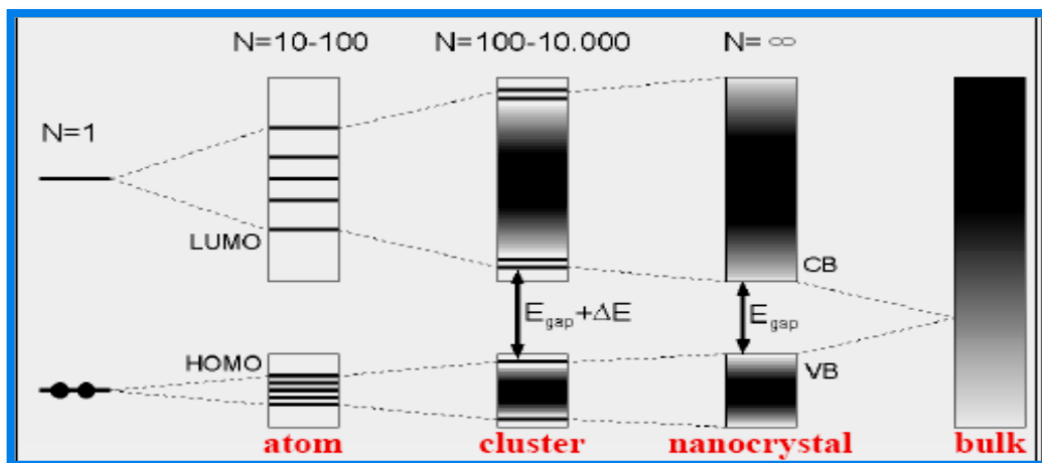


Figure III.12: Variation du gap optique avec la variation de la taille [50]

III.3.3 Désordre (énergie d'Urbach)

A partir des courbes $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ calculée l'évolution du désordre de nos couches minces en fonction du débit de solution présentée sur le tableau (III.5)

Tableau III.5 : l'évolution du désordre d' In_2O_3 en fonction du débit de solution

débit de solution (ml/h)	Désordre E_{00} (eV)
20	0,379
30	0,299
40	0,287
50	0,285
60	0,312

La figure (III.13) montre la variation du désordre en fonction de débit de solution

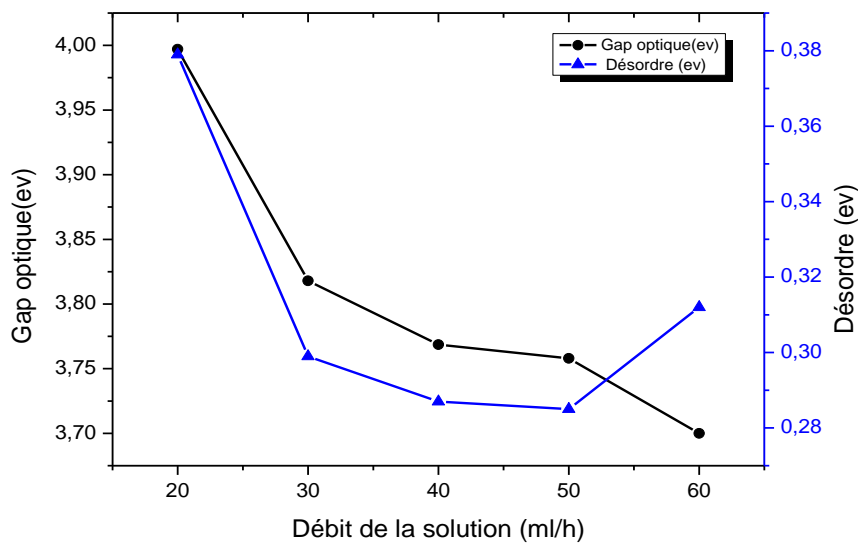


Figure III.13 : La variation du désordre et désordre en fonction de débit de solution

On observe une diminution du désordre avec l'augmentation du débit jusqu'à 50 ml/h, cette diminution est en bon accord avec la diminution de l'énergie de gap et on remarque que le désordre diminue car la taille de grain augmente (diminution des défauts) parce que le désordre définies comme queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction, et devient trop important (par exemple avec l'apparition de

liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), après cette valeur (50 ml/h) on observe le désordre augmente ne vérifié pas l'interprétation donnée précédemment .

III.3.4 L'indice de réfraction

Les indices de réfraction de nos films sont calculés en utilisant la relation établie dans le deuxième chapitre (modèle de Hervé-Vandamme, l'équation II.8).

La figure III.14 représente la variation de l'indice de réfraction en fonction du débit de la solution

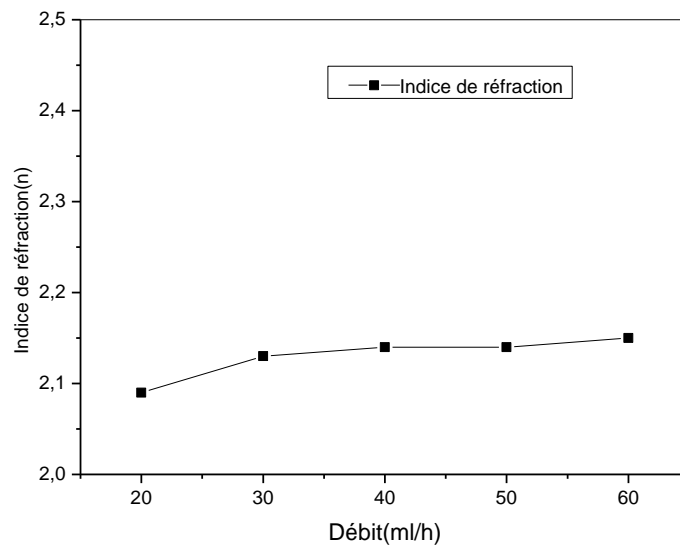


Figure III.14: Evolution l'indice de réfraction en fonction du débit.

De cette courbe en remarque que l'indice de réfraction a une augmentation quasi stationnaire en fonction du débit de 2.09 jusqu'à 2.15, car il augmente lentement avec l'augmentation du débit de la solution. Ces valeurs sont proches à celle rapporté dans la littérature, comme ceux trouvés par F.O. Adurodija et all [51] et [49].

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés des couches minces d'oxyde d'indium à 400 °C sur des substrats de verre par la technique spray ultrasonique. Nous avons étudié l'influence du débit de la solution sur les propriétés d'oxyde d'indium, en utilisant le trichlorure de l'indium comme source d'indium, à l'aide des méthodes de caractérisation qui sont : Diffraction des Rayons X (D.R.X), microscopie Electronique à Balayage (MEB), spectroscopies UV-visible, desquelles on a évalué les différentes propriétés des films d'oxyde d'indium.

L'étude structurale des films par D.R.X a montré que tous les films d'oxyde d'indium obtenus sont polycristallins avec une structure cubique centré et une orientation préférentielle selon le plan (400). D'autre part, l'exploitation de ces spectres nous a permis d'obtenir les valeurs des tailles des grains et des déformations et les constantes de réseau qui varient dans l'intervalle de [47-70 nm] et [$4,5 \cdot 10^{-4}$ - $7,5 \cdot 10^{-4}$] et [10.09-10.11 Å°] respectivement.

L'étude microstructurale des couches minces d'oxyde d'indium montre que les films ont une morphologie dense, rigoureuse aussi nous avons remarqué qu'avec l'augmentation du débit les couches deviennent plus compact.



















Pour les propriétés optiques on a remarqué qu'ils sont modifiés par le débit, car on a noté que la transmittance dans la gamme visible atteint 54% et 83%. Et que la largeur de la bande interdite diminue avec l'augmentation du débit de 3.997 eV jusqu'à 3.721 eV, tant que pour l'énergie d'Urbach on a trouvé qu'elle varie dans l'intervalle [0.28-0.38 eV] et l'indice de réfraction a une augmentation quasi stationnaire en fonction du débit de 2.09 jusqu'à 2.15.















Malgré qu'il est très important de faire la caractérisation électrique pour pouvoir optimiser plus précisément le paramètre d'élaboration qu'on a étudié son effet dans ce travail, mais il reste qu'à partir de les résultats et les propriétés d'oxyde d'indium rapporté dans la littérature on peut déduire que la meilleure couche obtenus pour l'application dans les cellules solaire et celle élaboré à 20 ml/h.



Références

- [1] P. Prathap, Y.P.V. Subbaiah, *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006).
- [2] M.Girtan , H.Cachet, *Thin Solid Films* 427(2003).
- [3] Hsin-Lun Su, Wei-Hsu Chi, *Abstract*, 1446, 218th ECS Meeting.
- [4] M. Girtan , *Surface and Coatings Technology* 184 (2004) 219–224.
- [5] Z. Yuan, X. Zhu, *Thin Solid Films* xxx (2011).
- [6] A .CHENNOUFI, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium déposées par spray Ultrasonique, mémoire de magister, Université de Biskra, (2012).
- [7] P. PRATHAP, Y. P. V. SUBBAIAH, K. T. RAMAKRISHNA REDDY. Vol. 1, No. 5, May (2007) 252 – 260
- [8] R.B.H.Tahar,T.Ban,Y.Ohya,Y.Takahashi,*J.Appl.Phys.*82(1997)15.
- [9]E.B.Ali,H.El.Maliki,J.C.Bernede,M.Sahnoun,A.Khelil,O.Saadane,*Mater.Chem.Phys.*73(2002)78.
- [10] .L.Barr,Y.L.Liu,*J.Phys.Chem.Solids* 50 (1989)657.
- [11] B. Lilia, *Elaboration et Caractérisation des Couches minces d'Oxyde de Zinc obtenues par Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique*, mémoire de magister, Université Constantine,(2006).
- [12] A. MOSBAH, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc*, thèse doctorat, Université de Constantine, (2009).
- [13] D. OUARDA, *Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique*, mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).
- [14] N. BOUHSSIRA, *Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation*, mémoire de magister, Université de Constantine,(2005).
- [15] F. YNINEB, *Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)*, mémoire de magister, Université de Constantine, (2010).
- [16] A. HAFDALLAH, *Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique*, mémoire de magister, université de Constantine, (2007).
- [17] M.GAIDI, *Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques*, thèse doctorat, (1999).
- [18] S. HARIECH, *Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)*, mémoire de magister, université de Constantine, (2009).
- [19] S.GUITOUNI, *Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray*, mémoire de magister, université de Constantine,(2010).

-  [20] http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these_notes.html.
-  [21] B. Lilie, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, mémoire de magister, Université de Constantine, (2006).
-  [22] F. BOUAICHI, Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposée par Spray Pyrolyse Ultrasonique, mémoire de magister, Université de Biskra, (2010).
-  [23] O. MOHAMED, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique , mémoire de magister, Université de Biskra,(2010).
-  [24] F. O. HASSANI, couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-cuo a propriétés semi-conductrices destinées a la réalisation de capteurs de gaz, thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2009).
-  [25] M.KHECHBA, Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier, mémoire de magister, Université de Constantine, (2008).
-  [26] F. KHENATCHA, Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi_2O_3 élaborées par la technique de pulvérisation chimique, mémoire de magister, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, (2011).
-  [27] S. ABED, Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse, mémoire de magister, Université de Constantine, (2008).
-  [28] A .MAHDJOUR, Cour Techniques d'élaboration de couches minces de Master 1, Université Larbi BenM'hidi - Oum El Bouaghi, (2011).
-  [29] M.KHAMMAR, Etude d'un jet en spray d'une solution chimique sur un substrat chaud destiné à l'élaboration des couches minces, mémoire de magister, Université Constantine, (2010).
-  [30] JEROME GARNIER, élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, thèse de doctorat , Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur , (2009) .
-  [31] A .DJADAI, L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO, mémoire de magister, Université de Biskra,(2012).
-  [32] D.R. Rosseinsky and R.J. Mortimer, *Advanced Materials*, , 13(11) (2001)783-793.
-  [33] P.R. Somani and S. Radhakrishnan, *Electrochromic materials and devices: Present and future*, *Materials Chemistry and Physics*, 77(1) (2003) 117-133.
-  [34]- K.A.Fayçal, Thèse De Doctorat En Physique Des Matériaux A L'université D'oran Es-Senia, (2009).
-  [35] K. DAOUDI , Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'étain obtenus par voie Sol-Gel ,thèse doctorat, université Claude Bernard-Lyon1, (2003).
-  [36] A. Moses Ezhil Raja, K.C. Lalithambikab, *Physica B* 403 (2008) 544–554.
-  [37] K. MAKHIJA, ARABINDA RAY, *Bull. Mater. Sci.*, Vol.28, No.1, Indian Academy of Sciences. (2005) 9–17

-  [38] K.Arshak , K.Twomey, Sensors 2002, 2, 205-218.
-  [39] M. krunks, Enn Mellikov, Thin solid films 270 (1995)33-36
-  [40] Ca. MATEI GHIMBEU « Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques semiconducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques » ,thèse doctorat, l'Université Paul Verlaine de Metz ,(2007).
-  [41] M. Maâche«Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse»,Université de Biskra,(2005).
-  [42] P. Herve, L.K.J.Vandamme, Infrared Phys.35(1994)609.
-  [45] M. Mekhnache. Superlattices and Microstructures 49 (2011)510–518.
-  [44] D. Buc, M. Caplovicová, Journal of Electrical Engineering, vol. 61, no. 6, (2010) 382-385.
-  [45] JCPDS Card no. 06-0416.
-  [46] N.G. Pramod, S.N. Pandey, P.P. Sahay .Ceramics International 38 (2012) 4151–4158 .
-  [47] John B. Mooney, Raddin SB. Ann Rev Mater Sci. 12 (1982) 81-101.
-  [48]J.J.Prince,S.Ramamurthy,B.Subramanian,C.Sanjeeviraja,M.Jayachandran,J.Cryst.Growth240(2002)142.
-  [49] P.Prathap,Y.P.V.Subbaiah,M.Devika,K.T.Ramakrishna Reddy.Materials Chemistry and Physics100(2006)375–379
-  [50] Y. BADR, M.A. MAHMOUD: Optimization and photophysics of cadmium selenide nanoparticules.2005.
-  [51] F.O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, Y. Yoshioka, H. Matsui, M. Motoyama Appl. Phys. Lett., 74 (1999), p. 3059

تأثير معدل تدفق المحلول على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الإنديوم (In_2O_3) الموضوعة بطريقة الرش فوق الصوتي

ملخص

في هذا العمل قمنا باستخدام تقنية الرش فوق الصوتي لتوضيع طبقات رقيقة من أكسيد الإنديوم (In_2O_3) على مساند من الزجاج تحت درجة حرارة $400^\circ C$ ، حيث قمنا بتغيير تدفق المحلول من 20 مل/سا إلى 60 مل/سا. و بهدف دراسة خصائص الشرائح المتحصل عليها استخدمنا تقنيات تشخيص مختلفة: انعراج الأشعة السينية، المجهر الماسح الإلكتروني، مطياف تشتت طاقة الأشعة السينية، المطيافية فوق البنفسجية-المرئية. الدراسة البنوية بينت ان الشرائح الرقيقة متعددة البلورات مع بنية مكعبة ممركرة ذات اتجاه مفضل وفق المستوي (400) و حجم الحبيبات يتغير في المجال [47-70 nm]، ونتائج الدراسة الضوئية وضحت ان شرائح أكسيد الإنديوم المحضرة تمتاز بنفاذية تتراوح بين 54 % و 83 % في المجال المرئي و النطاق الممنوع يتغير في المجال [3.721 - 3.997eV]

الكلمات الدالة: أكسيد الإنديوم، الشرائح الرقيقة، الرش فوق الصوتي، الخصائص البنوية، الخصائص الضوئية.

Flow rate solution effect on the properties of indium oxide thin films deposited by ultrasonic spray

Abstract

In this work, we have used a simple system of ultrasonic spray technique, in order to elaborate the thin layers of In_2O_3 on glass substrates heated to $400^\circ C$, where we changed that the flow of the solution from 20 ml/h to 60 ml/h, To study the properties of the films elaborated, different characterization techniques have been employed such as: XRD, SEM, EDS, UV-VIS. The structural analysis of the films showed that the films are polycrystalline with a body-centered cubic structure and preferential orientation according to the plane (400), and The grains size varies in the range [47-70 nm], the optical study results showed that In_2O_3 films have elaborated enjoyed transmittance in the visible range is 54% to 83% and optical band gap varies in the range [3.997 - 3.721eV].

KEYWORDS: Indium oxide, Thin films, Ultrasonic spray, structural properties, optical properties.

L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium (In_2O_3) par spray Ultrasonique

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé un simple system de la technique Spray Ultrasonique, pour déposer des couches minces d' In_2O_3 sur des substrats de verres chauffés à $400^\circ C$, Où nous avons changé le débit de la solution entre 20ml/h et 60ml/h. Et afin d'étudier les propriétés des films élaborés on a utilisé différentes techniques de caractérisations qui sont : DRX, MEB, EDS, UV-VIS. L'étude structurale des films a montré que les films sont polycristallins avec une structure cubique centrée et une orientation préférentielle selon le plan (400), la taille des grains varie dans l'intervalle de [47-70 nm] et les résultats de l'étude optique ont montré que les films d' In_2O_3 élaborées jouissent avec transmittance dans la gamme visible atteint 54% et 83% et le gap optique varies dans l'intervalle de [3.997 - 3.721eV].

MOTS CLES : Oxyde d'indium, Couches minces, Spray Ultrasonique, Propriétés structurales, Propriétés optiques.