



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature
et de la vie Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences
de la Matière Filière de
physique
Physique énergétique et énergie recouvrable

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Khaoula Chergui –Amina Youcef

L'effet du Lanthane sur les propriétés des couches minces d' In_2O_3 élaborées par spray ultrasonique

Jury :

M ^{elle} .	Lazek Samira	MCB	Université Med Khider-biskra	Président
M ^{me}	Hamani Nadjette	MAA	Université Med Khider-biskra	Rapporteur
M ^{me}	Khattar Aicha	MAA	Université Med Khider-biskra	Examineur

Année universitaire : 2020/2021



Remerciements

Ce mémoire a pu le jour grâce à l'aide de nombreuses personnes à qui on tien à adresser nos reconnaissance et mes remerciements.

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir accordé La santé, le courage et, les moyens pour suivre nos études et la volonté, la patience et la chance pour la réalisation de ce travail.

*En suit on adresse nous vifs et sincères remerciements à notre encadreur, **Dr.Hamani Nadjette** pour sa patience sujet de ce mémoire et pour travers ses orientations, ses conseils et son assistance dans l'élaboration du travail et l'appréciation des résultats.*

On voudrait remercier aussi les membres jury , qui nous font le grand honneur d'évaluer ce travail. Ainsi que tous nosprofesseurs qui nous ont enseigné durant nos études à la faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie Département des Sciences de la Matière.

*Mes remerciements les plus élogieux à le maitre **O.Benkhetta** , et Mademoiselle **H. Youcef** qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travaille .*

Mes remerciements vont enfin à toutes les personnes qui ont participé de près ou deloin pour réaliser ce modeste travail « notre mémoire ».

Dédicaces

Grâce au dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

JE Dédie ce mémoire :

- ❖ A ma chère et tendre **mère**, source d'affection de courage et d'inspiration qui a autant sacrifié pour me voir atteindre ce jour.*
- ❖ A Mon cher **papa** A celui qui a été toujours Mon support dans cette vie celui qui me donne le courage éclatant pour continuer à chaque fois que j'ai l'impression de reculer Beaucoup.*
- ❖ À mon cher **marie** pour ser encouragements et pour son soutien et sa présence à mes côtés.*
- ❖ À mes **frères** et mes **sœurs**, Pour leurs encouragements.*
- ❖ Tous mes **enseignants** du primaire jusqu'à ce jour.*
- ❖ A tous mes **amis**.*

Khaoula

Dédicaces

JE Dédie ce mémoire :

❖ *A l'âme qui été pour mon corps mieux qu'un cœur :*

*Mes **parents** A qui a sacrifié son temps pour moi, Grâce à vous que je suis là.*

❖ *Mes **sœurs** et mon **frère** Pour leurs encouragements.*

❖ *A Tous **ma famille**.*

❖ *A tous ceux qui me sont chers.*

❖ *A mes **collègues** des études.*

❖ *À tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.*

❖ *Et à tous ceux qui m'ont soutenu.*

AMINA

Table des matières

Remerciements	I
Dédicaces	ii
Liste des tableaux	iii
Liste des figures	iv
Introduction générale	01

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur l'oxyde d'Indium

I.1. Couche mince	02
I.1.1. Définition d'un Couche mince	02
I.2. Les oxydes Transparents conducteurs (OTC)	02
I.2.1. Définition d'un OTC	02
I.3. Propriétés d'un OTC	03
I.3.1. Les propriétés électriques	03
❖ La conductivité électrique: σ ($\Omega \cdot \text{Cm}$) ⁻¹	03
❖ La résistance surfacique RS.....	04
❖ La mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V.S}$)	04
❖ Dopage d'un OTC	05
a. Dopage type p.....	05
b. Dopage type n	05
I.3.2. Les propriétés optique	06
I.4. Application des OTC	07
I.4. 1. Capteurs à gaz	07
I.4.2 .Cellules solaires	08
I. 5. Oxyde d'Indium (In_2O_3)	10
I.5.1. Le choix d'oxyde d'indium	10
I. 5.2. Propriétés générales de l' In_2O_3	10
I. 5.2.a. Propriétés cristallographiques	10
I.5.2.b. propriétés optiques	12
I. 5.2.c. Propriétés électriques	12

I. 6. Applications d'oxyde d'indium (In_2O_3)	12
➤ Cellules solaire	12
➤ Capteurs du gaz	13
➤ Les détecteurs d'humidité	13

Chapitre II: Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces

II.1. Techniques d'élaboration des couches	14
II.1.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	14
II.1.1.1 Évaporation thermique	15
II.1.1.2 Évaporation par faisceau laser "ablation laser"	16
II.1.1.3 Pulvérisation cathodique	16
II.1.2 Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	17
II.1.3. Technique de sol gel	18
II.1.4. Dépôt par spray pyrolytique	19
II.1.4.1.Principe général du procédé spray	20
➤ Solution de dépôt (source)	21
➤ Génération des gouttelettes (transport)	21
➤ Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	22
II.1.4.2 Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason	22
II.2. Méthodes de caractérisation	22
II.2.1. Caractérisation structurale	23
II.2.1.1. Diffraction par les rayons X	23
II.2.1.2. Détermination des paramètres cristallins	24
II.2.1.3 .Détermination de la taille des grains	24
II.2.1.4. Détermination des contraintes	25
II.2.1.5. Mesure de l'épaisseur	26
II.2.2. Caractérisation optique	26
II.2.2.1. La spectroscopie UV-visible	26
II.2.2.1.1. Mesure du coefficient d'absorption et du gap optique	28
➤ coefficient d'absorption	28
➤ Gap optique	28
➤ Désordre (l'énergie d'Urbach)	29

II.2.3. Caractérisation électrique	30
II.2.3.1. Mesure de résistivité	30
➤ La méthode quatre points	30
II.2.4. Le microscope électronique à balayage MEB	31

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1. Elaboration des couches minces d' In_2O_3 : La	33
III.1.1. Procédure d'élaboration	33
III.1.1.1. Préparation des solutions	33
III.1.1.2 .Choix du substrat de dépôt	36
III.1.2 .Montage expérimental utilisé	37
III.1.3. Dépôt des couches minces	37
III.2.Caractérisation des couches minces In_2O_3 : La	39
III.2.1. Caractérisation structural	39
III.2.1.1. La taille des grains (D) et la déformation	41
III.2.2. Caractérisation optique	42
III.2.2.1. Spectre de Transmittance.....	42
III.2.2.2. l'énergie de gap (E_g)	43
III.2.3.Caractérisation électrique.....	45
III.2.3.1.La résistivité	45
Conclusion générale	47

Liste des figures

Figure I.1 : Gap d'énergie d'un OTC pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC(type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p)	03
Figure I.2 : Spectres de transmission, réflexion et d'absorption d'un échantillon de SnO ₂ :F de 1µm d'épaisseur	06
Figure I.3 : Quelques applications des OTC	07
Figure I.4: Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO ₂	08
Figure I.5 : Exemple d'une cellule solaire	09
Figure I.6: Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite	10
Figure I.7: Structure cubique d'In ₂ O ₃ (1 /16 de la maille)	11
Figure II.1 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces	14
Figure II.2 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique	15
Figure II.3 : Principe de l'ablation laser	16
Figure II.4 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en courant continu	17
Figure II.5 : Schéma de principe de principe de dépôt chimique par phase vapeur Chimique CVD	18
Figure II .6 : Schéma des deux techniques de dépôt par la voie sol-gel :a) spin-coating,b) (dip-coating)	19
Figure II.7: Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température	20
Figure II.8: Famille des plans cristallins en conditions de Bragg	23
Figure II.9: diffractomètre de type (Miniflex600)	24
Figure II.10: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction RX	25
Figure II.11: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	27
Figure II.12: Le spectrophotomètre UV-Visible	27
Figure II .13: Détermination du gap d'énergie	29
Figure II.14 : Détermination d'énergie d'Urbach	30
Figure II.15 : Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes	31
Figure II.17 : Le microscope électronique à balayage MEB	32

Figure III.1 : l'éthanol	34
Figure III. 2: Chlorure d'Indium InCl_3	34
Figure III.3: chlorure Lanthane (III) heptahydraté $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	35
Figure III.4 : Lame de verre utilisée comme substrat pour nos couches minces	36
Figure III.5 : Schéma du banc de déposition de couche mince par technique spray pyrolyse ultrasonique.....	37
Figure III.6 : Schéma de la procédure de dépôt de couche mince spray pyrolyse ultrasonique	38
Figure III.7: Fiche JCPDS d' In_2O_3	39
Figure III.8 : Spectres de rayons X des couches minces In_2O_3 : La en fonction du taux de dopage	40
Figure III.9 : Les variations de la déformation et la taille de grain en fonction du taux de dopage	41
Figure III.10 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des couches minces d' In_2O_3 : la préparés à différents taux de dopage	43
Figure III.11: Détermination du gap optique en fonction du taux de dopage	44
Figure III.12 : Variation de l'énergie du gap et L'énergie d'Urbach en fonction du taux de dopage.....	45
Figure III.13: Résistivité électrique, concentration de porteurs et mobilité en fonction du taux de dopage	46

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Multiplicité et position des atomes formant	11
Tableau III.1: Tableau récapitulatif des conditions expérimentales	35
Tableau III.2: Les paramètres structuraux des films In_2O_3 : La	41
Tableau III.3: La taille des grains et les déformations des films In_2O_3 : La	42
Tableau III.4: Les valeurs de l'énergie du gap (E_g) et l'énergie d'Urbach (E_u) en fonction du pourcentage de dopage	45
Tableau III.5: Valeurs de résistivité électrique, de concentration et de mobilité des porteurs de films minces d' In_2O_3 dopé au La	46

Introduction générale

Introduction générale

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 photovoltaïque, optoélectronique, détecteur à gaz et autres...

Ces matériaux, ont été déposés en couches minces par le biais de plusieurs techniques comme la pulvérisation de magnétron de fréquence par radio (PMFR), le dépôt pulsé de laser (PLD), la pyrolyse de jet (PS), pulvérisation cathodique, la technique sol-gel et la technique Spray Ultrasonique USP.

L'oxyde d'indium (In_2O_3) est un matériau important dans les matériaux d'oxyde transparent conducteur (OTC). est un matériau semi-conducteur de type n faisant partie de cette famille de OTC, Le choix de ce matériau a été conduit par les propriétés intéressantes, ils présentent des propriétés opto- électriques intéressantes pour les applications dans le domaine photovoltaïque.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques des films d'oxyde d'indium dopé par lanthane ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{La}$) réalisés par spray ultrasonique . Ce mémoire est organisé en trois chapitres en plus de l'introduction et de la conclusion générale.

- Dans le 1^{er} chapitre, on présentera une étude bibliographique consacrée aux Oxydes Transparents Conducteurs (OTC). On précise ensuite les propriétés du L'oxyde d'indium (In_2O_3) cristallographiques, optiques et électriques, et quelques applications de cet oxyde.
- Ensuite, dans le 2^{ème} chapitre est consacré à la Techniques d'élaboration des couches minces, On parle aussi dans ce chapitre sur les techniques de caractérisation comme : la diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), et la spectrophotométrie UV-visible.
- Enfin, Le 3^{ème} chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenues, caractérisation structurale, optique et électrique des couches minces élaborées.

Chapitre I:

*Synthèse bibliographique
sur l'oxyde d'Indium*

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés générales, optiques et électriques des oxydes transparents conducteurs (TCO) en particulier l'oxyde d'indium, et leurs applications les plus importantes dans plusieurs domaines.

I.1. Couche mince :

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 varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " μm " [1]. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet des limites deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2].

I.2 .Les oxydes transparents conducteurs (OTC) :

I.2.1. Définition d'un matériau OTC :

Un excellent Oxyde Transparent Conducteur (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 TCO 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, en conséquence la conduction et la mobilité chutent. 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 [3].

Un matériau OTC est un semi-conducteur dégénéré à large gap supérieurs à 3.1 eV, qui est à la fois, transparent dans le domaine visible, et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée. Dans ce cas, les photons du spectre visible avec des

énergies entre 2 eV et 3.1 eV [400 nm - 620 nm] ne peuvent pas exciter les électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) (figure I.1), d'où ils sont transmis à travers le semi-conducteur. La conduction des OTC est reliée à des niveaux d'énergie d'impuretés, qui résultent soit des défauts dans le matériau soit du dopage extrinsèque, situé proche de la BC (donneur d'électrons) pour un OTC de type-n ou de la BV (accepteur d'électrons) pour un OTC de type-p. Ainsi, un photon peut avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC ou de la BV vers le niveau accepteur [4].

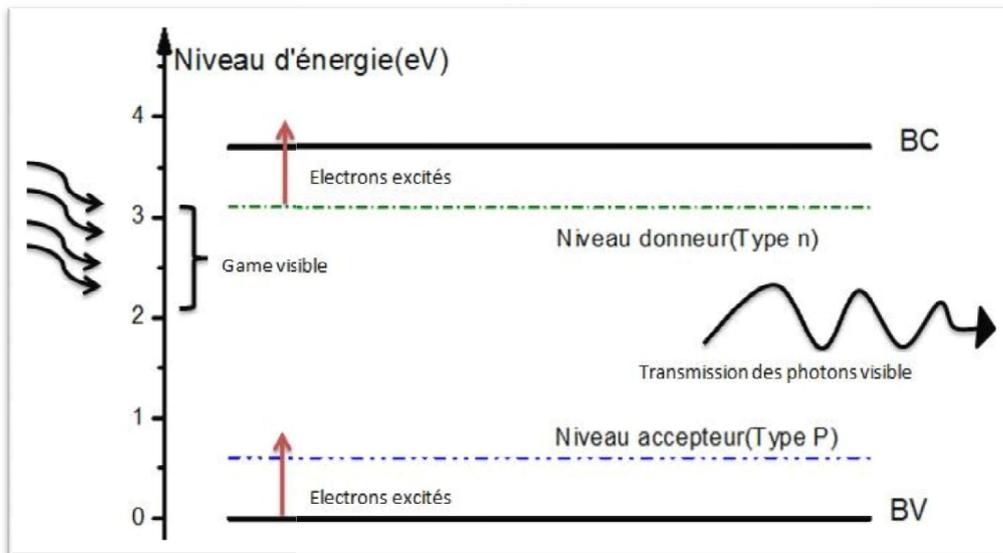


Figure I.1 : Gap d'énergie d'un OTC pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p) [5].

I.3. Propriétés des OTC :

En général, un OTC doit présenter trois qualités importantes: haute transparence optique, une bonne conductivité électrique et la durabilité mécanique, y compris la flexibilité. Les propriétés d'un coût total de possession ne dépendent pas seulement de sa composition chimique, mais aussi sur la méthode utilisée pour sa préparation.

I.3.1. Propriétés électriques :

❖ La conductivité électrique: σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ :

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des OTC. La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de

charges n_v en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (formule I.1). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$ [6].

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \dots\dots\dots \text{(I.1)}.$$

L'inverse de la conductivité est la résistivité ρ .

❖ La résistance surfacique R_s (Ω) :

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leur propriétés électriques sont définies par une grandeur importante qui est la résistance surfacique R_s , connue sous le nom de la résistance par carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur d de la couche d'oxyde [6].

$$R_s = \frac{\rho}{d} \dots\dots\dots \text{(I.2)}.$$

❖ La mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V.S}$) :

La mobilité des porteurs de charge est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du OTC. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs sont élevée, plus la diffusion ne devient importante donc la mobilité diminue [7].

La mobilité est essentielle pour une bonne conductivité des OTC. La mobilité peut également être définie selon la formule [8].

$$\mu = q \cdot \tau / m^* = q \cdot l / m^* \cdot V_f \dots\dots\dots \text{(I.3)}.$$

Où :

τ : le temps de relaxation entre deux collisions. Égale à $1,35 \text{ nm}$.

l : le libre parcours moyen.

V_f : la vitesse de l'électron.

m^* : masse effective des électrons.

❖ Dopage d'un OTC :**a. Dopage type n :**

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p .

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène [9] pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane [10]. Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé Étain : ITO [11]. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que Al [12], Ga [13], In [14], etc. Il en est de même pour le SnO₂ avec des éléments tels que Sb [15], Nb, Ta [16], ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni [17], etc. La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le Co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le Co-dopage Al-Ti du ZnO [18].

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO₂ [19]. Pour ZnO, des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore [20] ou encore au lithium [21].

Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des OTC semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

b. Dopage type p :

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les OTC tels que le SnO₂ ou le ZnO sont intrinsèquement de type n . Un calcul théorique réalisé par Zhang et al. Confirme cette tendance [22].

Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de OTC de type p grâce à différents dopages : ZnO:N [23], ZnO:Al-N [24], SnO₂:Sb [25] etc.

I.3.2. Les propriétés optiques des OTC:

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est une caractéristique des OTC. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré.

Un exemple de spectre de transmission d'un OTC, ici une couche de SnO₂:F, est représenté sur la (Figure I.2) par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al [26].

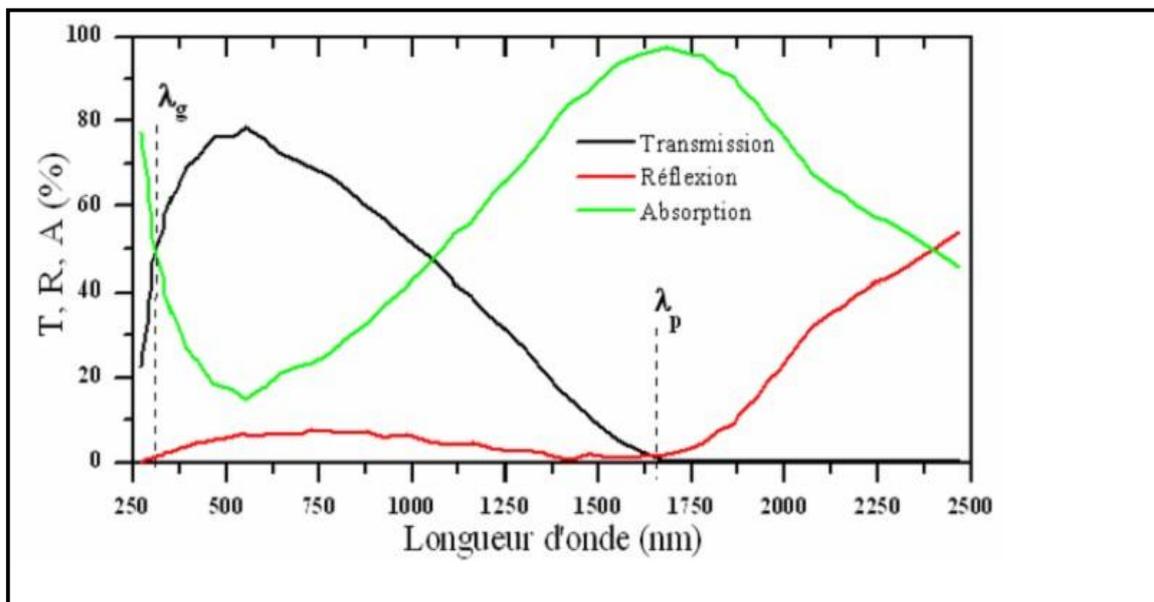


Figure I.2 : Spectres de transmission, réflexion et d'absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1 µm d'épaisseur [27].

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de

l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p , qui est appelée longueur d'onde de plasma, Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [3].

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance ω_p , correspondant à la longueur d'onde λ_p selon la (relation I.4):

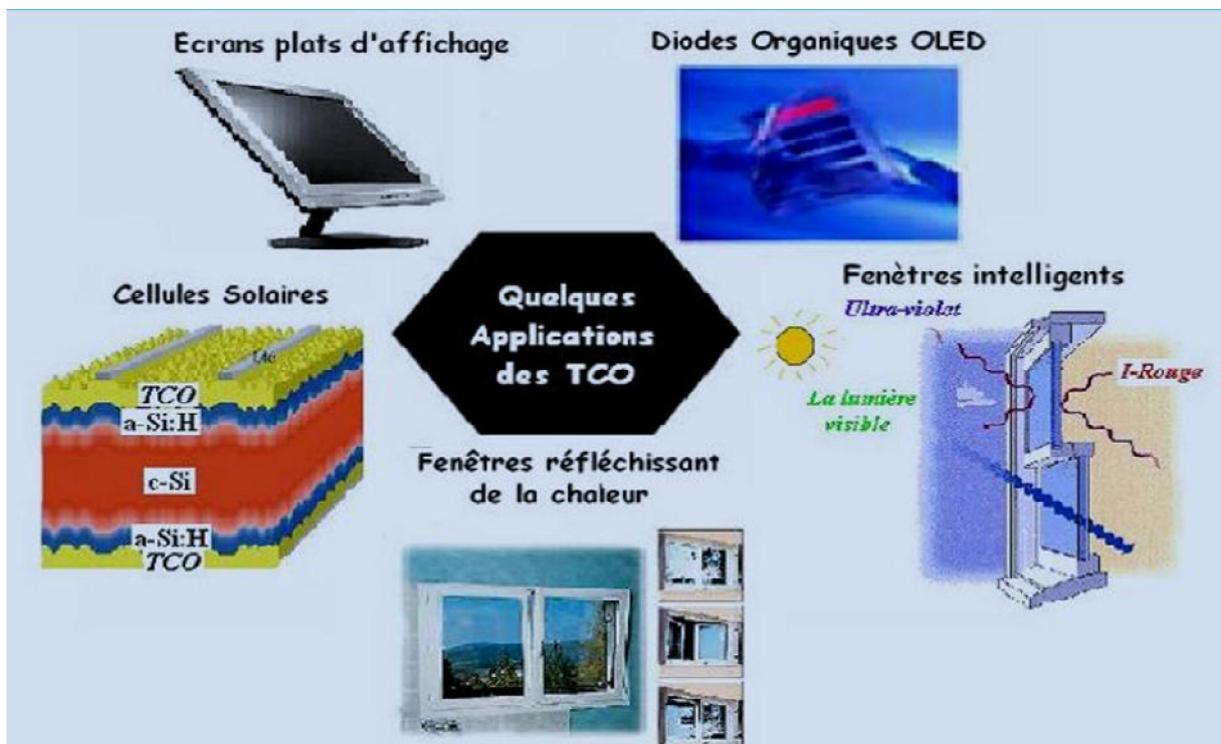
$$\lambda_p = 2\pi \cdot c / \omega_p \dots \dots \dots (I.4).$$

Où :

c: la célérité de la lumière.

I.4. Application des OTC :

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



FigureI. 3 : Quelques Applications des OTC [28].

I.4. 1. 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.4) 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 [29].

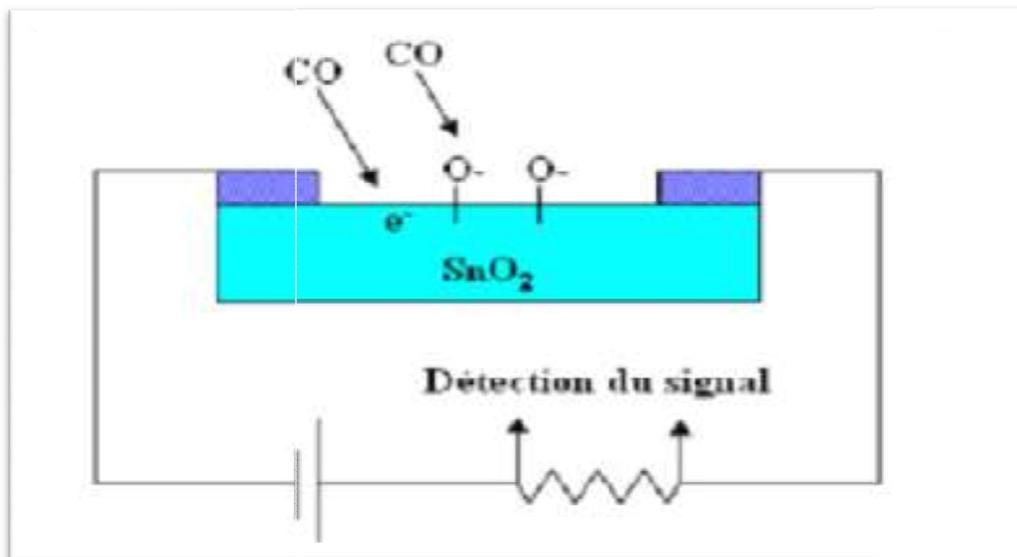


Figure I.4: Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 [29].

I.4.2 .Cellules 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. Ces deux propriétés sont liées à la concentration n_v : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle.

Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de n_V dépend du rendement quantique de la couche active. La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, l'OTC doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés optico électriques pendant au moins quinze ans.

Les OTC se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles qu'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. Fortunado et al. Dressent un panorama des différentes utilisations des OTC pour les cellules solaires transparentes [30].

Principalement deux types de structures sont déposés :

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

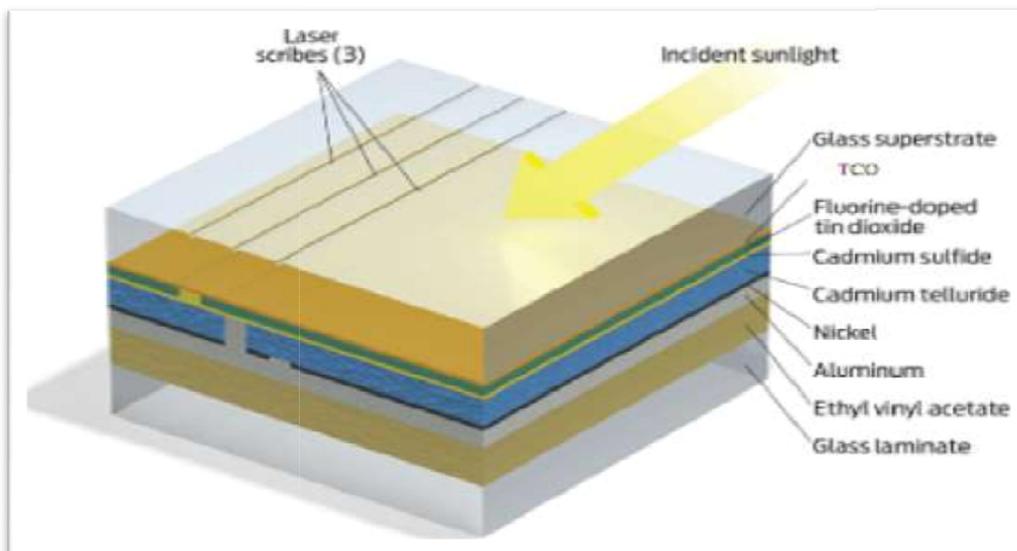


Figure I.5 : Exemple d'une cellule solaire [16].

I.5. L'Oxyde d'Indium :

I.5.1. Le choix d'oxyde d'indium :

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. Il a des propriétés intéressantes telles que la haute transparence à la lumière visible, la conductivité électrique élevée et la forte interaction entre certaines molécules toxiques des gaz et ses surfaces. Ces propriétés font de lui un matériel intéressant. L'oxyde d'indium (In_2O_3) massif (solide cristallin) est de couleur jaune et son point de fusion est de 113 °C. La densité de l'oxyde d'indium (In_2O_3) est de 7.12 g/cm³. L'oxyde d'indium (In_2O_3) est totalement basique et nullement amphotère comme Ga_2O_3 et Al_2O_3 . Cet oxyde qui peut être amorphe (rouge brun) ou cristallin de maille trigonale (jaune claire) engendre assez peu d'hydrates et d'hydroxydes [31].

I.5.2. Propriété générale d'oxyde d'indium (In_2O_3) :

I.5.2.a. Propriétés cristallographiques :

L'oxyde d'indium peut cristalliser dans deux structures différentes :

❖ Structure cubique centrée :

C'est une structure identique à celle de la bixbyite Mn_2O_3 (appelée structure oxyde de terre rare de type c) dont la maille contient 80 atomes, soit 16 unités de formule. Le groupe d'espace $Ia\bar{3}$ et le paramètre de maille est $a=1.012$ nm.

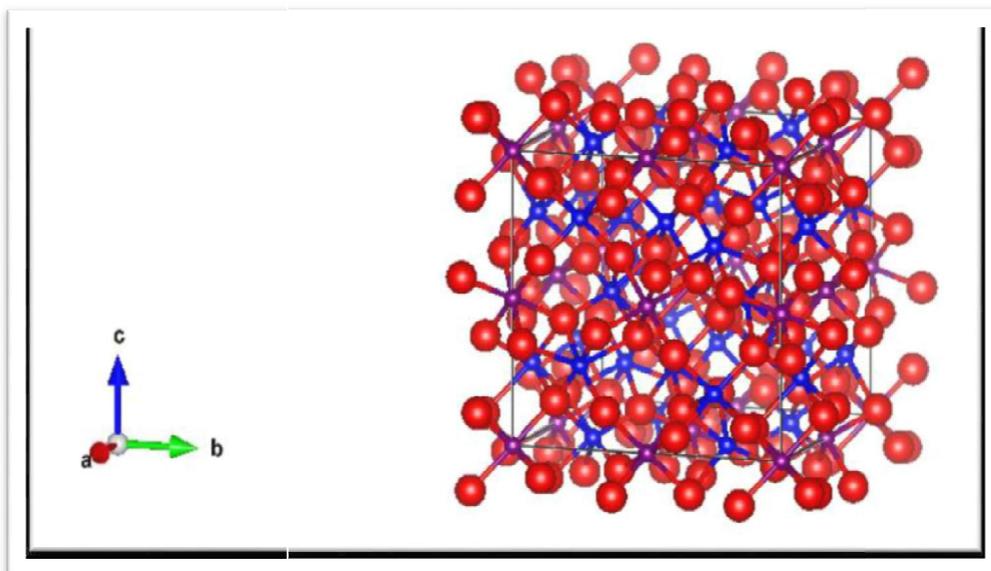


Figure I.6: Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite [31].

Les atomes d'indium sont entouré chacun de quatre atomes d'oxygène (Figure1.6). La présence des sites lacunaires induit un léger déplacement (4%) des cations qui les entourent .il existe deux types d'arrangement de ces lacunes représentés sur la (Figure I.7) (1/16 de la maille).

- **Le Site In1:** l'atome d'indium est entouré par un octaèdre d'oxygène distordu trigonalement .
- **Le 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 [32].

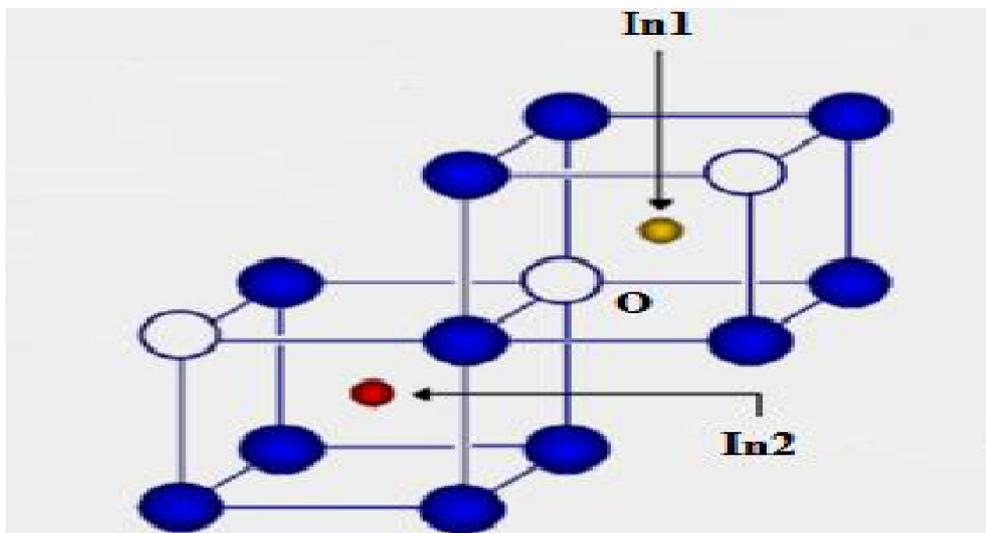


Figure I.7 : In₂O₃ structure cubique (1/16 de la maille) [32].

En cas de dopage ,1/4 des atomes dopant se trouve sur les sites In2 Le tableau I.1présente le nombre et les positions des 80atomes formant la maille élémentaire de l'oxyde d'indium.

Tableau I.1 : Multiplicité et position des atomes formant [33].

Nombre	Atome	X	Y	Z
08	In ⁺³ (In1)	¼	1/4	¼
24	In ⁺³ (In2)	0.4668	0	¼
48	O ⁻²	0.3905	0.1529	0.3832

❖ Structure hexagonal :

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 k bar t 1000C°) [34].

I.5.2.b. Propriétés optique :

Daoudi et Jubault , ont trouvé un transmittance optique (T) dans la région visible et I-Rouge de l'ordre de 90% pour des films purs d' In_2O_3 déposés par l'évaporation thermique d'un mélange d' In_2O_3 -10%Sn. 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 [35].

I.5.2.c .Propriétés électriques :

L'indium(In_2O_3) 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 stoechiométrie (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 [36].

L'en tant que conducteur transparent a une mobilité plus élevée qui varie dans la gamme $10-75\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$, avec une concentration d'électron $N\approx 10^{19} - 10^{20}\text{cm}^{-3}$ [32, 36], et une résistivité $\rho \geq 10^{-3}\Omega\text{cm}$ [34]. 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 [32].

I.6. Application de d'oxyde d'indium (In_2O_3) :

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 [37] :

➤ Cellules solaire :

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 photo générées. Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de dépend du rendement quantique de la couche active, Certains composés d'indium sont des photoconducteurs remarquables. Ils se retrouvent dans les : Cellules à jonction et Cellules en couche mince [38].

➤ **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 - sensibles et fiable, ayant un rapport d'exécution/prix Comparable à celui des composants microélectroniques [39].

➤ **Les détecteurs d'humidité :**

L'humidité est un facteur environnemental constant, donc sa mesure et commande Précise sont très importantes. Des détecteurs d'humidité sont généralement exigés dans les secteurs comprenant les appareils électroménagers, l'industrie médicale, l'industrie agricole et l'industrie d'automobile [40].

Il ya d'autre applications comme les dispositifs électroluminescents, les revêtements d'anti réflexion, les affichages de cristal liquides à cristaux liquide électroluminescents, les dispositifs électro chromiques, les dispositifs photo thermiques 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 [41].

CHAPITRE II :

Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces

Dans ce chapitre nous avons exposé présente quelques méthodes de dépôt de la couche mince selon la voie physique et chimique et ainsi que quelques méthodes de caractérisation des couches minces comme : diffraction de rayon x, spectroscopie UV Visible, microscopie électronique à balayage et la méthode de quatre pointes.

II.1. Technique d'élaboration et caractérisation des couches minces :

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories :

- ❖ Procédé physiques (PVD).
- ❖ Procédé chimiques (CVD).

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (Figure II.1) suivant [42].

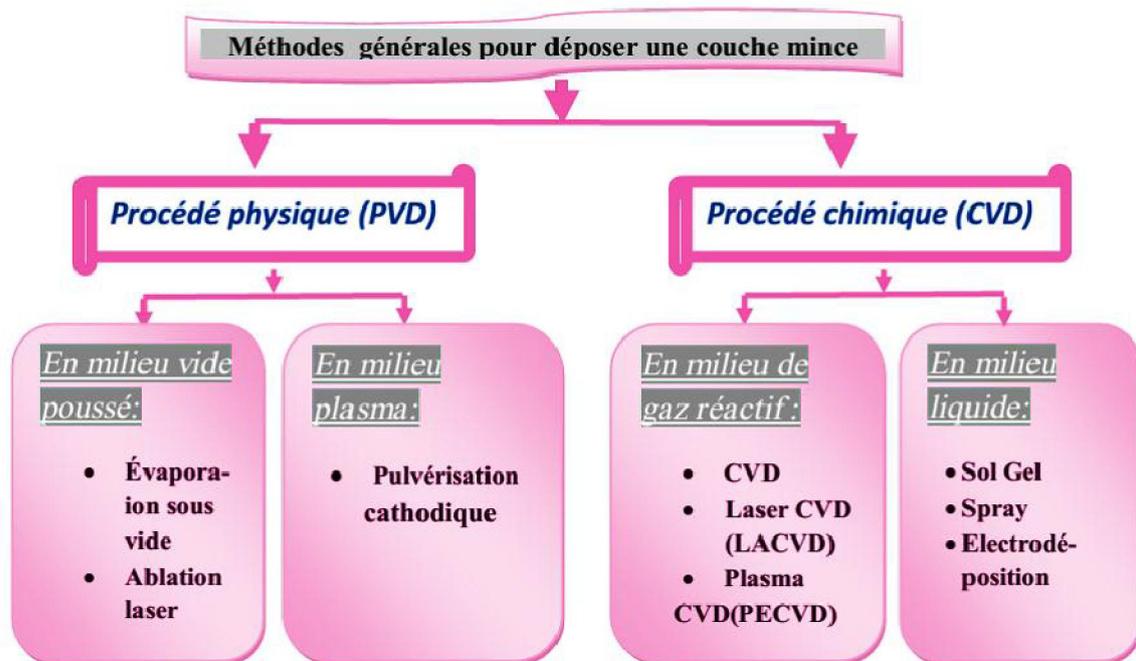


Figure II.1 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [43].

II.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes.

II.1.1.1. Evaporation sous vide « thermique » :

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (Figure II.2). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve: le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser.

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé [30].

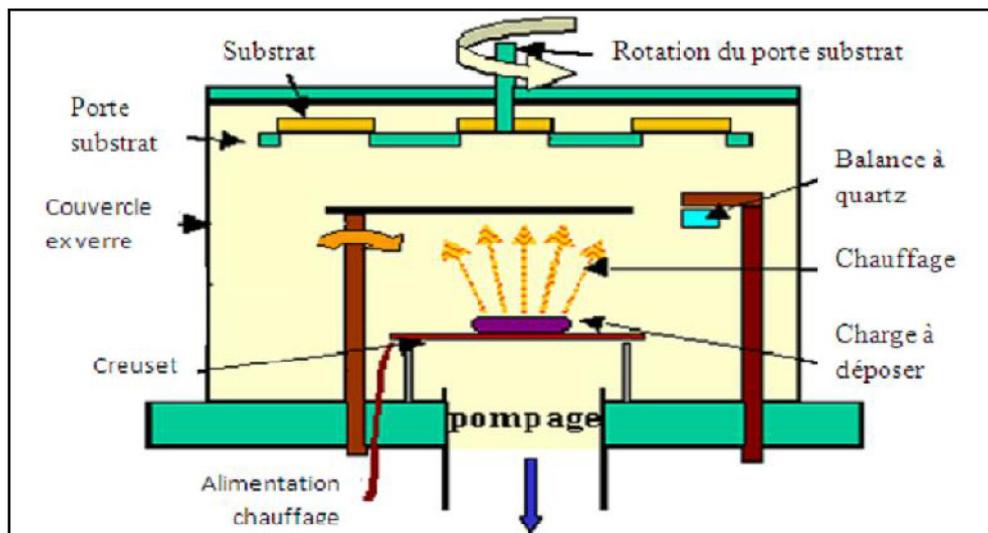


Figure II.2 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [44].

II.1.1.2. Évaporation par faisceau laser "ablation laser" :

L'ablation laser (pulsed Laser Déposition, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsion el. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide (Figure II. 3). Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un Substrat placé en **vis-à-vis** pour former un revêtement [45].

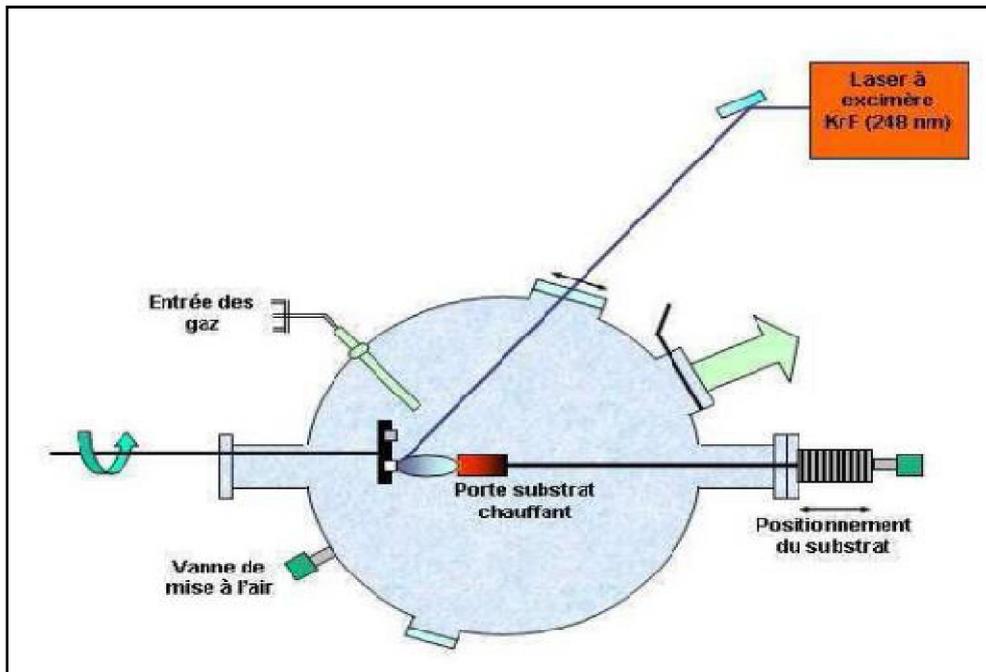


Figure II.3 : Principe de l'ablation laser [33].

II.1.1.3. La pulvérisation cathodique :

Son principe (Figure II.4) consiste à bombarder la surface d'un matériau à partir d'une plaque constituant la cible. Le matériau se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent, argon le plus souvent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative.

L'ionisation des atomes d'argon est obtenue par chocs avec les électrons libres, toujours présents dans un gaz, accélérés par une différence de potentiel entre la cathode où est installée la cible du matériau à déposer, et le substrat qui est à la masse. Il en résulte un plasma froid visible par l'émission de photons dus à la désexcitation des ions d'argon lorsqu'ils récupèrent un électron. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, selon le mode de création du plasma ou la nature de la cible [47].

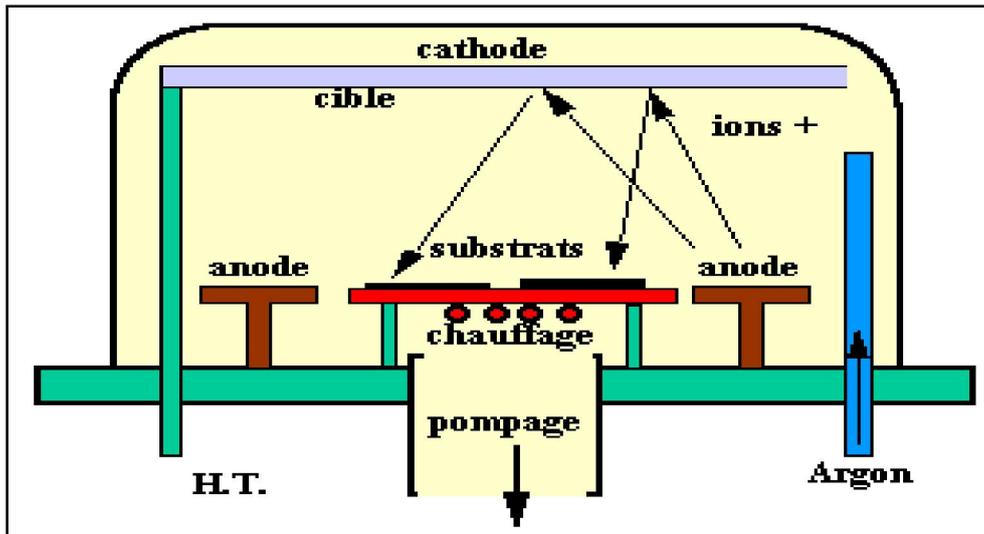


Figure II.4 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en courant continu [48].

II.1. 2 .Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) :

Parmi les dépôts en phase gazeuse on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur ou “Chemical Vapour Deposition” (CVD). Cette technique consiste à entraîner, à l’aide d’un flux gazeux inerte (Ar, ou N₂) par deux voies, des vapeurs chimiques contenant deux précurseurs réactifs dans une enceinte où se trouvent plusieurs substrats. La réaction des précurseurs peut être activée par chauffage et doit se faire au voisinage des substrats pour former le matériau solide en couche. L’avantage de cette méthode est sa capacité de fabriquer différents matériaux en couches minces et sur divers substrats. On rajoute à cela, quelques principaux avantages qui sont la possibilité de cristallisation des 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. La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés, et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l’ordre de 800°C-1000°C. [49].

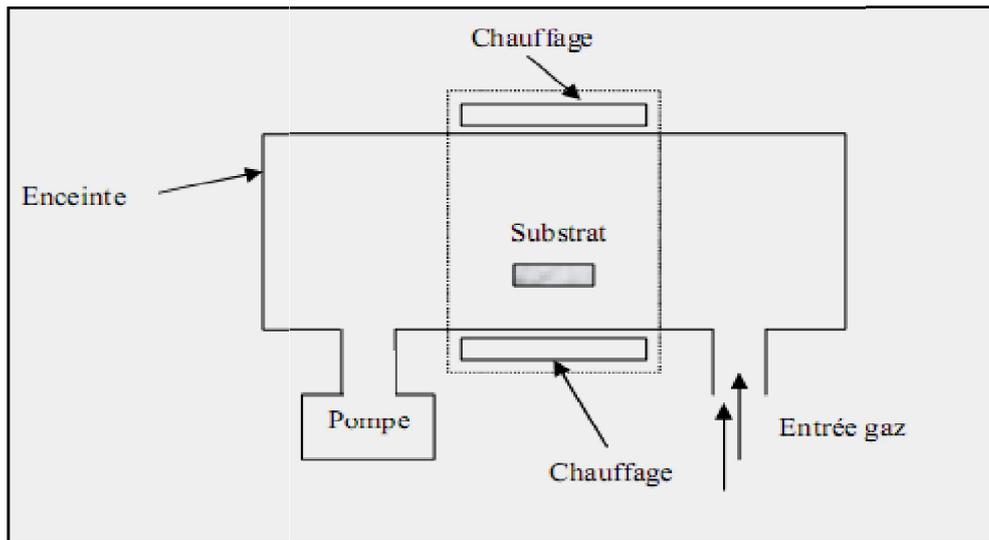


Figure II.5 : Schéma de principe de principe de dépôt chimique par phase vapeur Chimique CVD [50].

II.1.3. Technique de sol gel :

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs Chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique.

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes [51] :

- **Le " spin-coating " :** ou enduction par centrifugation qui consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt (Figure II .6.a).
- **Le " dip-coating " :** ou enduction par trempage est le procédé qui consiste à immerger un substrat, préalablement nettoyé dans une solution fortement concentrée de réactifs (par exemple l'acétate de zinc en solution dans l'éthanol) et de le retirer ensuite avec une vitesse constante. Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une couche d'épaisseur régulière (Figure II .6.b) [52].

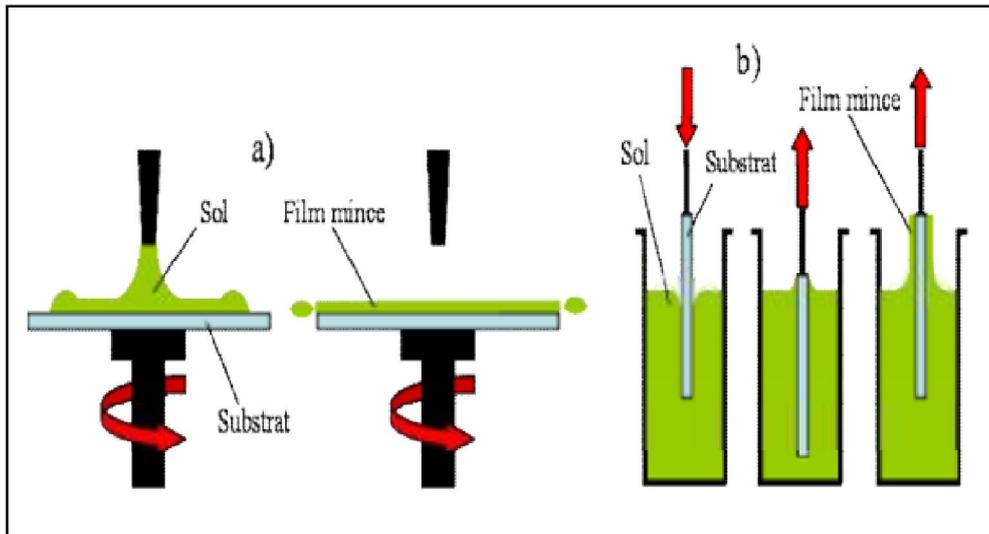


Figure II .6 : Schéma des deux techniques de dépôt par la voie sol-gel :a) spin-coating,b) (dip-coating) [53].

II.1.4. Dépôt par spray pyrolytique :

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguié ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (Figure II 7).

- **Schéma A** : la gouttelette atteint le substrat ; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.
- **Schéma B** : le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.
- **Schéma C** : le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé [54].
- **Schéma D** : à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat.

Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte. La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [55].

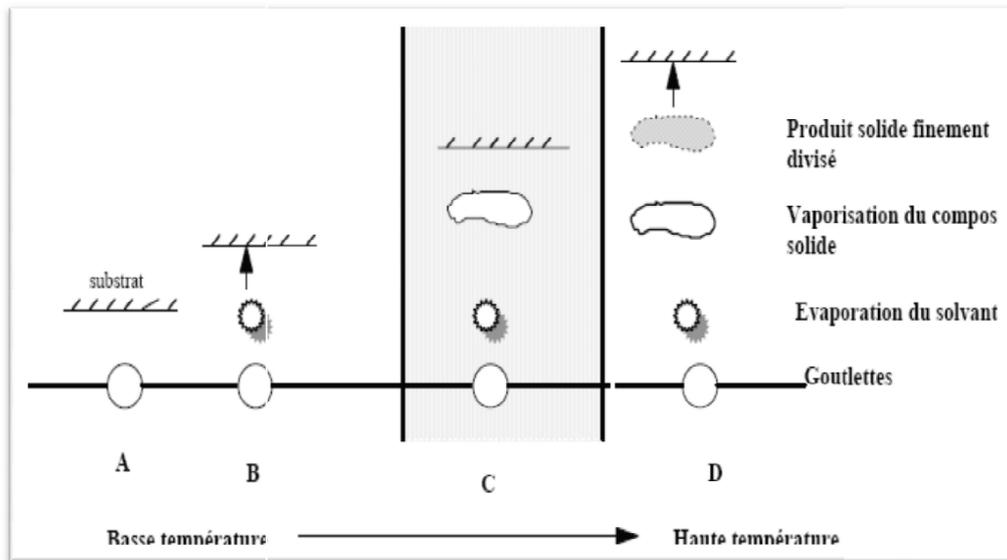


Figure II.7 : Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température [54].

II.1.4.1.Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. 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. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse [56].

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

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 [57].

✚ Génération des gouttelettes (transport) :

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs. Plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air sous pression est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation et autres.

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 que l'oxygène pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi conducteurs composés, de l'azote N_2 ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques entre les matériaux composés et /ou le dissolvant qui mèneraient à l'addition des impuretés.

Dans certains cas, et afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [58].

✚ Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé ($400^\circ C$), 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 lieu à 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 activer la croissance de la couche [57].

II.1.4.2.Principe général du procédé spray pyrolytique par ultrason :

Le principe de base de ce mode d'atomisation consiste l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (ultrasons environ 40 KHz) pour fragmenter des espèces liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles homogènes et plus fines qui sortent du bec sous forme d'un jet. Cette dernière arrive sur la surface d'un substrat chauffé à une température défini. Au niveau de la surface du substrat, certains éléments de la réaction chimique seront instantanément éliminés (des éléments volatils), il ne reste que le composé à former. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité [59].

II.2. Les méthodes de caractérisation des couches minces:

Les techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces réalisées sont:

- ❖ **La diffraction de rayon X (DRX)** : pour l'étude des propriétés structurales.
- ❖ **Le spectrophotomètre UV-Visible** : pour l'étude des propriétés optiques.
- ❖ **La technique à quatre pointes** : pour l'étude des propriétés électriques.

II.2.1. Caractérisation structurales :

II .2.1.1 .Diffraction de rayons X (DRX) :

La diffraction de rayons X est une technique primordiale et très puissante pour étudier la qualité structurale de couches minces . La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale très utilisée dans la science des matériaux . Cette méthode ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins).

Elle permet notamment de déterminer la structure cristalline des matériaux , d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer certains paramètres, tels que le degré de cristallisation, l'orientation préférentielle des grains composant l'échantillon . Le principe du fonctionnement du diffractomètre est basé sur la loi de Bragg [60] .

$$2 d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \lambda \dots\dots\dots (II.1).$$

Avec :

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l) exprimé en (Å°).

n : Nombre entier de l'ordre de diffraction .

θ : l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à les plans (h, k, l) exprimé en degrés.

λ : la longueur d'onde des photons X exprimé en (Å°).

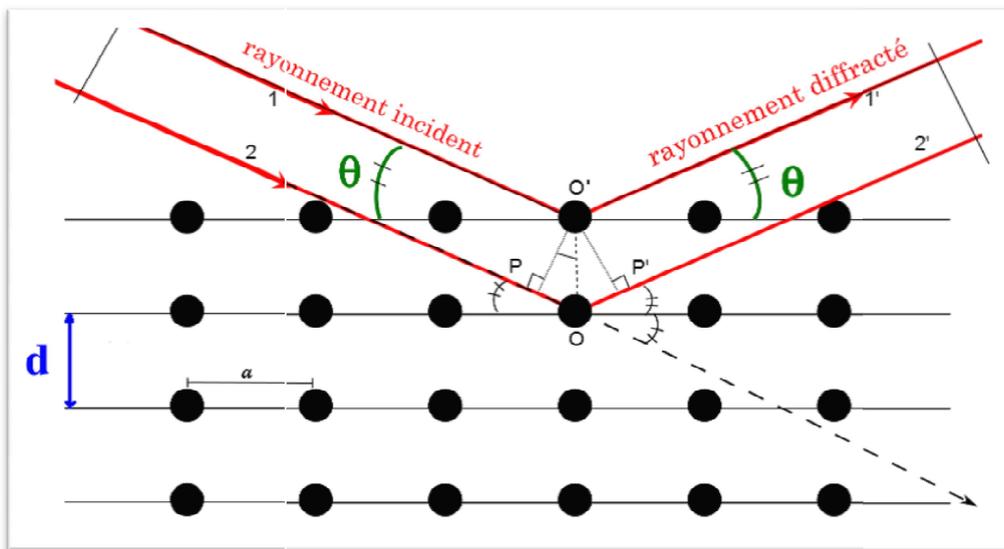


Figure II.8 : Famille des plans cristallins en conditions de Bragg [61].

Dans notre étude , nous avons utilisé un diffractomètre Miniflex600 de l'Université Med Kheider Biskra (Figure II .6) , les rayons X ont été produits a partir d'un source de radiation Cu-K α ayant une longueur d'onde égale $\lambda=1.541838^{\circ}\text{A}$, avec tension d'accélération de 40 KV et un courant de 40 mA .



Figure II.9 : diffractomètre de type (Miniflex600).

II.2 .1 .2 .Détermination des paramètres cristallins :

Pour calculer le paramètre cristallin (paramètre de maille « a ») des couches minces de In₂O₃ qui il une structure cubique alors on utilisé la relation reliant la distance inter-réticulaire des plant (h ,k ,l) au paramètre cristallographique [62].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \dots \dots \dots (II. 2).$$

II.2.1.3 .Détermination de la Taille des grains :

Et un autre paramètre qui peut être déterminé à l'aide des spectres de diffractions, et cela en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM: full width at half maximum) des pics les plus intenses, alors on peut estimer la taille moyenne «D» des cristallites par la formule de Scherrer [63] qui s'écrit:

$$D = \frac{(0.9.\lambda)}{\beta \cos\theta} \dots \dots \dots (II. 3).$$

Où :

D : Taille des grains en (°A) ou en (nm).

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ : Angle de diffraction.

β : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en radiant.(Figure II.10).

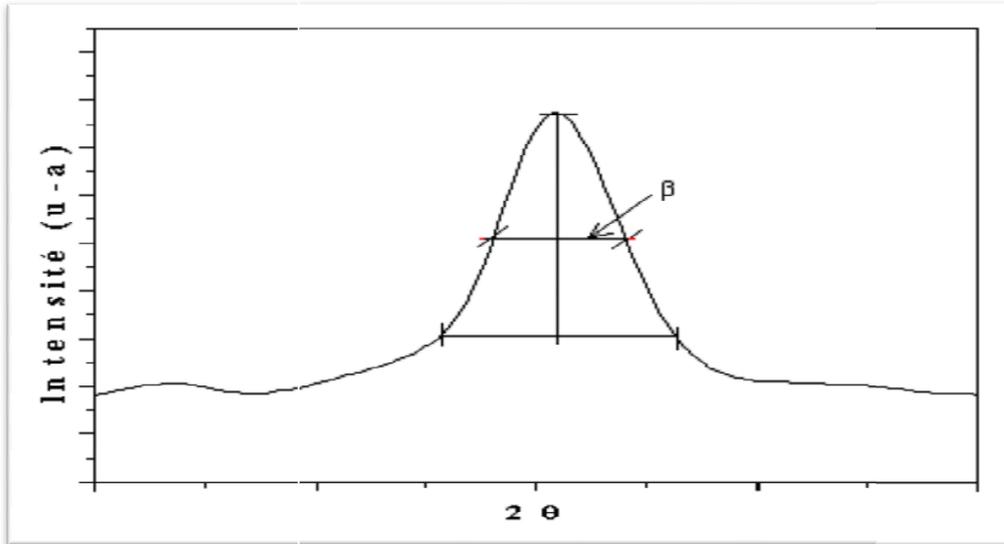


Figure II.10: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction RX [64].

A partir de la taille de grain on peut calculer la densité de dislocation δ en utilisant la relation suivante [62] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots \dots \dots (\text{II. 4}).$$

II.2.1.4. Détermination des contraintes :

Les contraintes, ce sont les 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 inter-réticulaires 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}), les tenseurs de déformation (ϵ_{kl}), et les constantes d'élasticité (C_{ijkl}) est donnée par la loi de Hooke .

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \dots\dots\dots (II.5).$$

Les constantes d'élasticité ne sont pas toujours disponibles dans la littérature (comme dans le cas de notre matériau), et tant que la déformation varie d'une manière proportionnelle avec la contrainte, on peut utiliser cette relation entre ses deux variables pour avoir une idée sur la variation des contraintes des couches étudié et cela a l'aide de la formule de la déformation suivante [6] .

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \dots\dots\dots (II.6).$$

Avec :

β : largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses.

θ : l'angle de diffraction.

II.2.1.5 .Mesure de l'épaisseur par méthode de différence de masse :

Pour un substrat de verre, On peut déterminer l'épaisseur par la méthode de différence de masse par ce que le gap de silicium est petit a celle de couche mince donc la lumière absorbé par le substrat dans le spectrophotomètre. Cette méthode donné l'épaisseur d en fonction de la ma sse déposée Δm selon la (relation II.7) [65] :

$$d = \Delta m / \rho \cdot S \dots\dots\dots (II.7).$$

Où :

S : la surface de la couche mince étudiée.

ρ : la masse volumique de la couche mince étudiée.

II.2.2. Caractérisation optique :

II.2.2.1. La 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.11), 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; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [66 -67] .

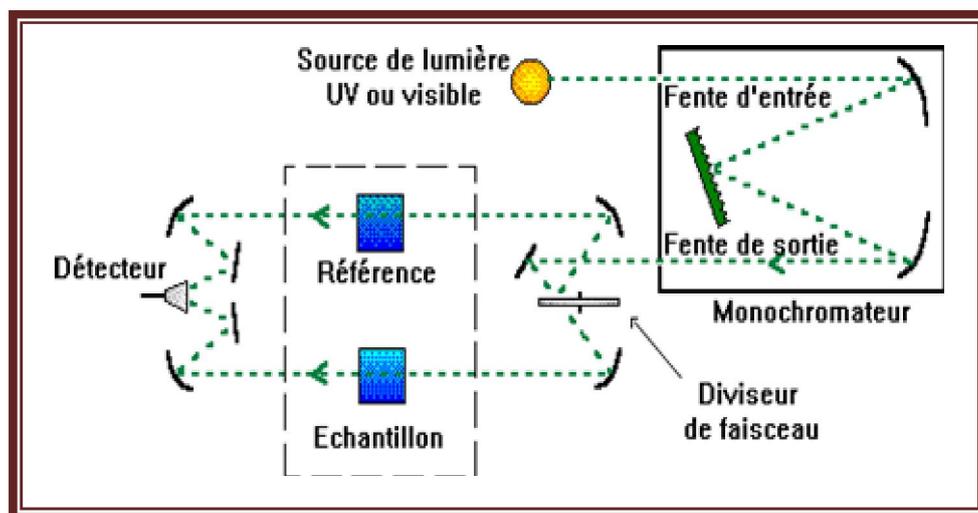


Figure II.11 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [6].

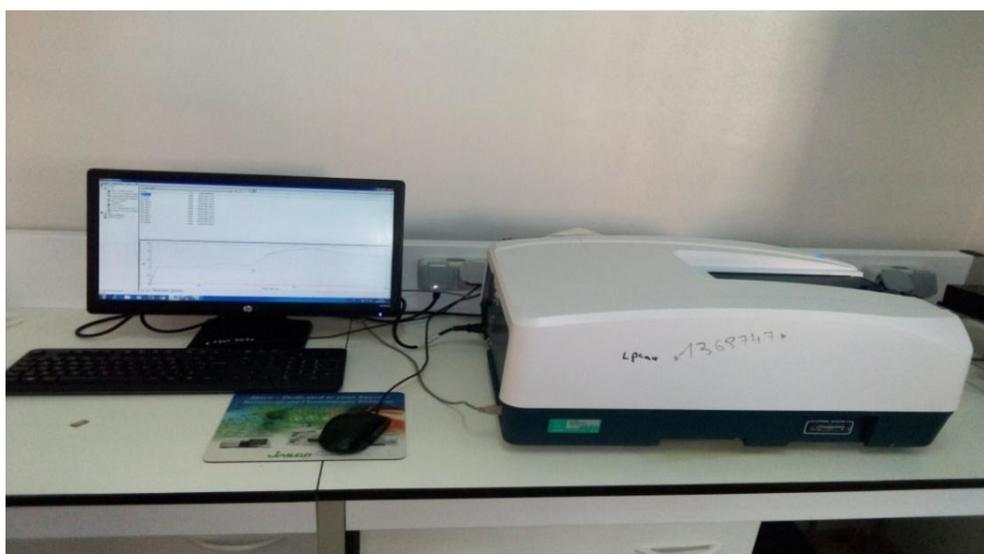


Figure II.12 : Le spectrophotomètre UV-Visible de type (Jvsco V-770).

II.2.2.1.1. Mesure du coefficient d'absorption et du gap optique :

➤ **coefficient d'absorption :**

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance **T** en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert [68].

$$T = e^{-\alpha d} \dots \dots \dots (II. 8).$$

Où:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \dots \dots \dots (II. 9).$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmittance mesurée en (%).

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat.

➤ **Gap optique :**

Dans le domaine de fort absorption ($\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$) pour un gap direct tel que celui de sulfure d'étain, α s'exprime en fonction du gap (E_g) [63], selon l'équation suivante:

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \dots \dots \dots (II.10).$$

Ou :

A: constante.

E_g: gap optique en eV.

hν : L'énergie d'un photon , Ensuite on traçons $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon E [or : $E = h\nu$ (eV) = $hc / \lambda = 12400 / \lambda(\text{Å})$], et on prolongeons la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g comme il est illustré dans la (figure II-13).

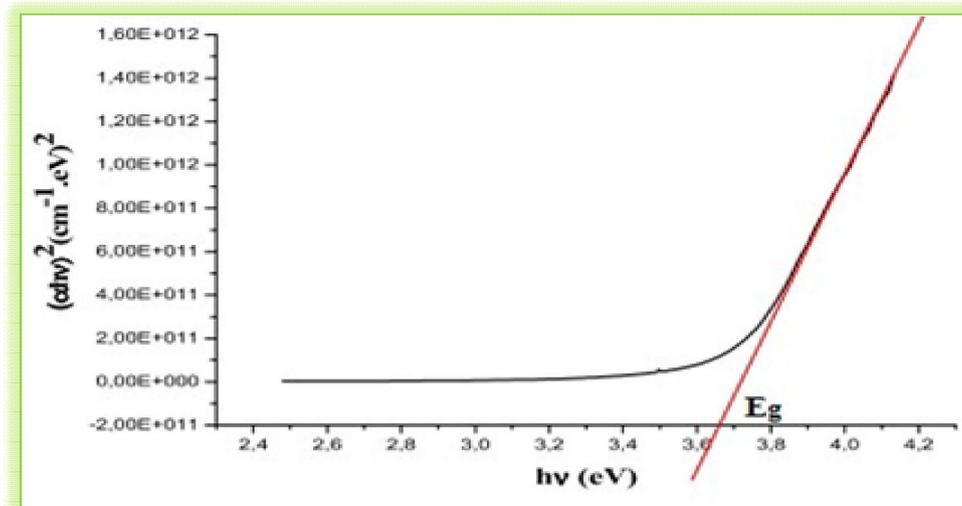


Figure II .13: Détermination du gap d'énergie [63].

➤ **Désordre (l'énergie d'Urbach) :**

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». C'est un paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme. [57].

$$\alpha = \alpha_0 \exp (hv/E_{00}) \dots\dots\dots(II .11).$$

Où :

α_0 : constante.

E_{00} : L'énergie d'Urbach.

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de (hv) (figure II. 14) on peut accéder à la détermination de la valeur E_{00} :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + (hv/E_{00}) \dots\dots\dots(II .12).$$

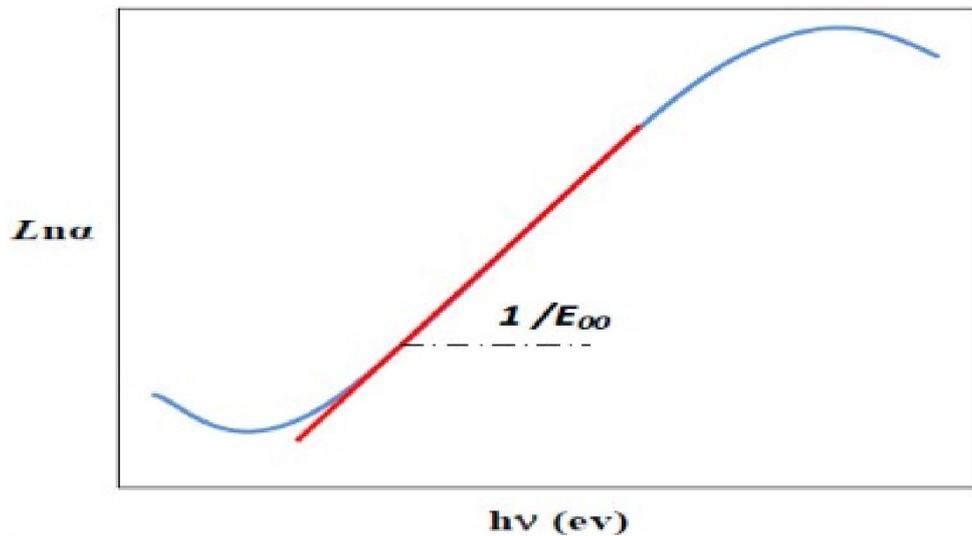


Figure II.14 : Détermination d'énergie d'Urbach. [69].

II.2.3. Caractérisation électrique :

La grandeur le plus souvent déduite, à partir de mesures ohmiques, est la résistivité électrique (ρ). Elle représente l'inverse de la conductivité (σ).

II.2.3.1. Mesure de résistivité :

On peut mesurer la résistivité par :

➤ **La méthode quatre points :**

Des contacts métalliques sont déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon. Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. On applique un courant I entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et on mesure la tension ΔV entre les deux autres points (figure II.15). On utilise cette configuration afin que la mesure ne soit pas gênée par la résistance de contact.

Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes.

La résistivité est donnée par :

$$\rho = Rs \times d \dots\dots\dots(\text{II.12}).$$

$$s = \frac{\pi \Delta V}{\ln 2 I} \dots\dots\dots(\text{II.13}).$$

Avec :

R_s : est la résistance carrée.

d : est l'épaisseur de la couche.

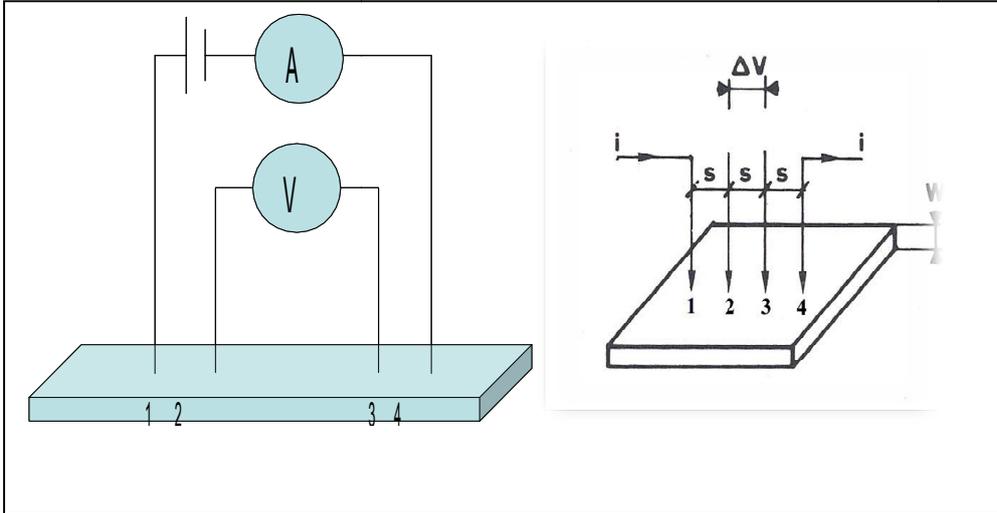


Figure II.15 : Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes [70].

II.2.4 .Le microscope électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) est une technique basée sur les interactions électrons-matière. L'échantillon est irradié par un faisceau d'électrons produit par une cathode. Ce faisceau est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon [71] . L'interaction entre le faisceau incident et le matériau étudié provoque un certain nombre de phénomènes dont la formation d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés qui sont accélérés et dirigé vers un détecteur qui enregistre l'intensité du flux d'électrons. La détection de ces électrons produit la topographie de la surface.

Nos films sont caractérisés par un microscope électronique à balayage de type ESEMXL30 Philips a filament de tungstène. Les poudres obtenues ont été caractérisé en utilisant un microscope électronique à balayage de marque FEI Nova Nano SEM 450. Les échantillons sont préparés par le dépôt d'une suspension de nano composite/éthanol sur un substrat de silicium. Les films sont ensuite séchés à 60°C pour éliminer complètement le solvant.



Figure II.17 : Le microscope électronique à balayage MEB de type (VEGA3).

CHAPITRE III:

Résultats et discussion

L'objet de ce chapitre est de présenter et d'interpréter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopée au Lanthane déposées par spray ultrasonique.

Nous présentons les étapes et les conditions expérimentales de préparation des couches minces ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{La}$), puis nous étudions l'effet du dopage sur les propriétés structurales, optique et électriques de nos échantillons.

III.1. Elaboration des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{La}$:

III.1.1. Procédure d'élaboration :

III.1.1.1. Préparation des solutions :

Pour réaliser une couche mince de d'Oxyde d'indium dopé à Lanthane (La) il faut préparer une solution de départ qui contient l'Indium et Lanthane, pour cela nous avons utilisé le Chlorure d'Indium (InCl_3) comme matériaux source de In_2O_3 et nous avons utilisé le Chlorure d'Lanthane (LaCl_3) comme matériaux source de La. Les précurseurs sont dissous dans 10 ml éthanol (dissolvants) selon le rapport molaire désiré.

Nous présentons ci-dessous les différentes propriétés physiques et chimiques de Chlorure d'Indium et éthanol.

a) L'éthanol :

L'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), ou encore alcool éthylique, molécule de formule développée $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ comporte deux atomes de carbone liés (C), l'un portant trois atomes d'hydrogène (H), l'autre deux atomes d'hydrogène et une fonction hydroxyle (OH).

L'éthanol est l'alcool le plus abondant et le plus connu. Soluble dans l'eau, il est présent dans toutes les boissons alcoolisées dont il ne faut pas abuser, car il a une action sur le système nerveux central [72].

Masse molaire : 46.0684 ± 0.0023 g/mol.

Température de fusion : -114.4°C .

Température d'ébullition : 78.4°C .

Point éclair : 12.8°C

Densité : 0.789.



Figure III.1 :L'éthanol.

b) Chlorure d'Indium (InCl_3) :

Chlorure d'Indium est le composé chimique dont la formule est InCl_3 . Ce sel blanc trouve quelque usage dans la synthèse organique. C'est aussi les dérivés solubles les plus disponibles d'indium [32].

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 fusion : 586 °C.

Le point d'ébullition : 800 °C (idéalisé 498 °C dans un vide)



Figure III. 2: Chlorure d'Indium InCl_3

➤ **Chlorure Lanthane (III) heptahydrate $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:**

Formule moléculaire : $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Masse molaire : 371.3714 g/mol

Forme physique Apparente : poudre blanche .

Point de fusion: 920 ° C.

Masse volumique : 6,145 g / cm³.

Le point d'ébullition: 3464 °C.

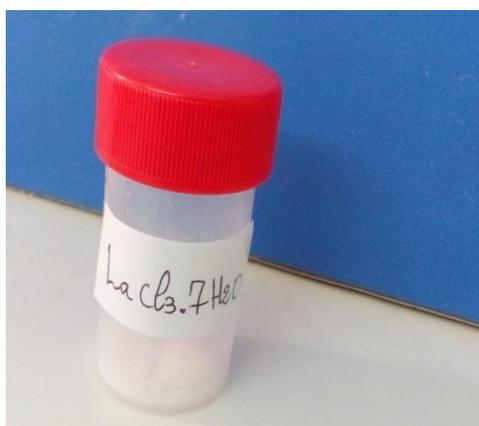


Figure III.3: Chlorure Lanthanum (III) heptahydrate $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Le tableau suivant représente les paramètres expérimentaux :

Tableau III.1: Tableau récapitulatif des conditions expérimentales :

La (%)	l'amplitude d'onde ultrasonique	Temps de dépôts (min)	Température de substrat (T_s) °C	Distance substrat-atomiseur (cm)	Débit de la solution (ml/h)	Molarité (M) mol/l
0	40KHz	5min	400°C	5cm	50ml/h	0.1mol/l
2						
4						
6						

III.1.1.2 .Choix du substrat de dépôt :

Généralement, le choix des substrats est basé sur l'adhérence couche-substrat et surtout le type de caractérisation à effectuer après la déposition. Évidemment, selon l'emploi voulu, d'autres types de substrat peuvent être utilisés pour déposer des TCO, comme par exemple une plaque de silicium pour un dispositif MOS [69].

Les substrats utilisés dans notre cas sont des lames minces en verre ordinaire dont les dimensions sont longueur = 25mm, largeur = 15mm, découpés par un stylo à pointe en diamant (figure III.4).

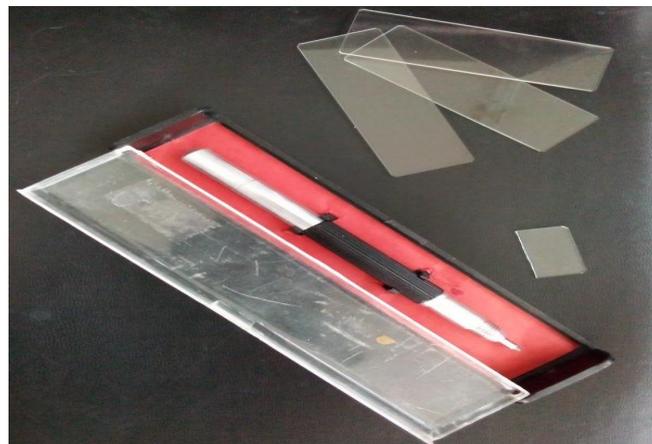


Figure III.4 : Lame de verre utilisée comme substrat pour nos couches minces

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

Les étapes du nettoyage des substrats sont comme suit :

- ✓ Nettoyage avec une eau savonneuse ou un détergent [73]. En suite, ils sont rincés à l'eau distillée pendant 10 min.
- ✓ Nettoyage avec de l'acétone pendant 10 min.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- ✓ Nettoyage dans l'éthanol pendant 5 min à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- ✓ Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

III.1.2. Montage expérimental utilisé :

Dans laboratoire des physique des couches minces et applications (LPCMA) de l'université de Biskra, nous avons réalisé un dispositif de la technique « spray ultrasonique». À partir des éléments simples, nous pourrions élaborer des couches minces (In_2O_3). Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure (III.5) :

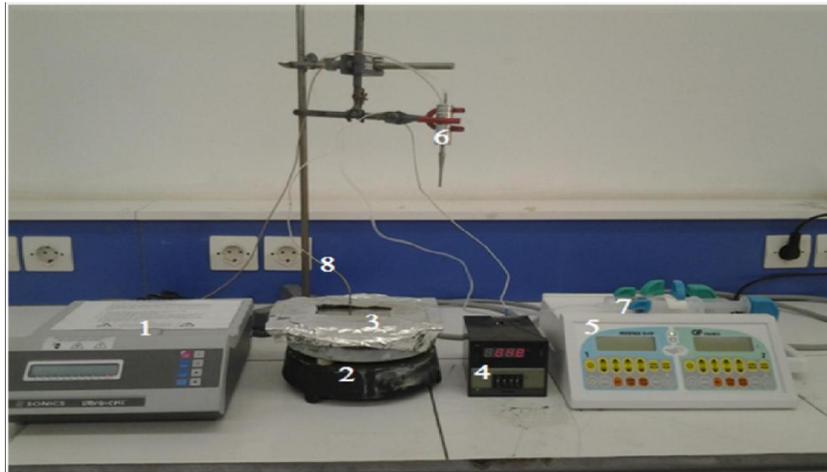


Figure III.5: Schéma du banc de dépôt de couche mince par la technique spray pyrolyse ultrasonique.

- 1) un générateur ultrason de 40kHz avec d'une amplitude 50%.
- 2) une résistance chauffante.
- 3) porte substrat.
- 4) régulateur de température.
- 5) appareille pour contrôler le débit (pousse seringue).
- 6) un atomiseur.
- 7) une seringue (récipient de solution)
- 8) thermocouple.

III.1.3. Dépôt des couches minces :

Après la préparation des substrats et la solution, la procédure de dépôt des couches minces vient tout selon les étapes suivantes :

On met le substrat sur le port substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température pour éviter le choc thermique des substrats ,le porte

substrat est chauffé progressivement de la température jusqu'à la température choisie pour les dépôt (400°C) Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution et l'amplitude de l'onde sonore des gouttelettes très fines sont pulvérisées verticalement sur le substrat chauffé qui provoque par pyrolyse et conduit à la formation d'une couche mince, de telle sorte que le solvant s'évapore en raison de la réaction endothermique.

Afin de déposer la couche, on laisse les substrats se refroidissent au-dessus du porte substrat verre, enfin on récupère nos échantillons. En peut résumer les étapes d'obtenir des couches minces d' In_2O_3 dans la figure suivante :

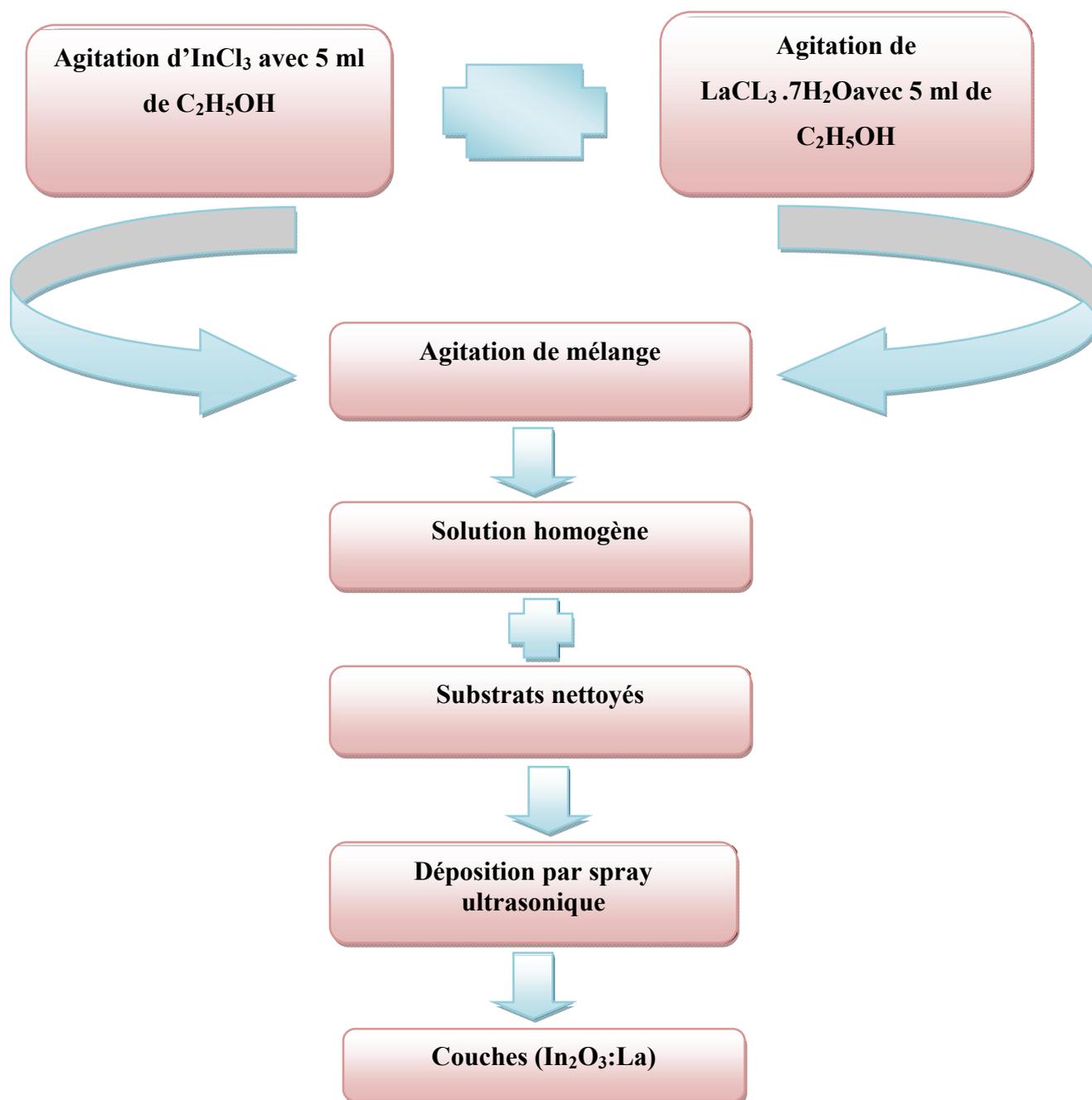


Figure III.6: Schéma de la procédure de dépôt de couche mince spray pyrolyse ultrasonique

III.2 .Caractérisation des couches minces $\text{In}_2\text{O}_3\text{:La}$:

III.2.1. Caractérisation structural :

L'étude structurale de cette série à été faite à l'aide de diffractomètre (voir le chapitre précédent). Les spectres de diffraction des R.X obtenus sont représentés dans la figure III.8. Ces résultats sont comparés avec les résultats des fiches JCPDS N° 06-0416 d'oxyde d'indium, afin de tirer les indices de Miller (hkl), ce fichier est présenté dans la(figure III.7).

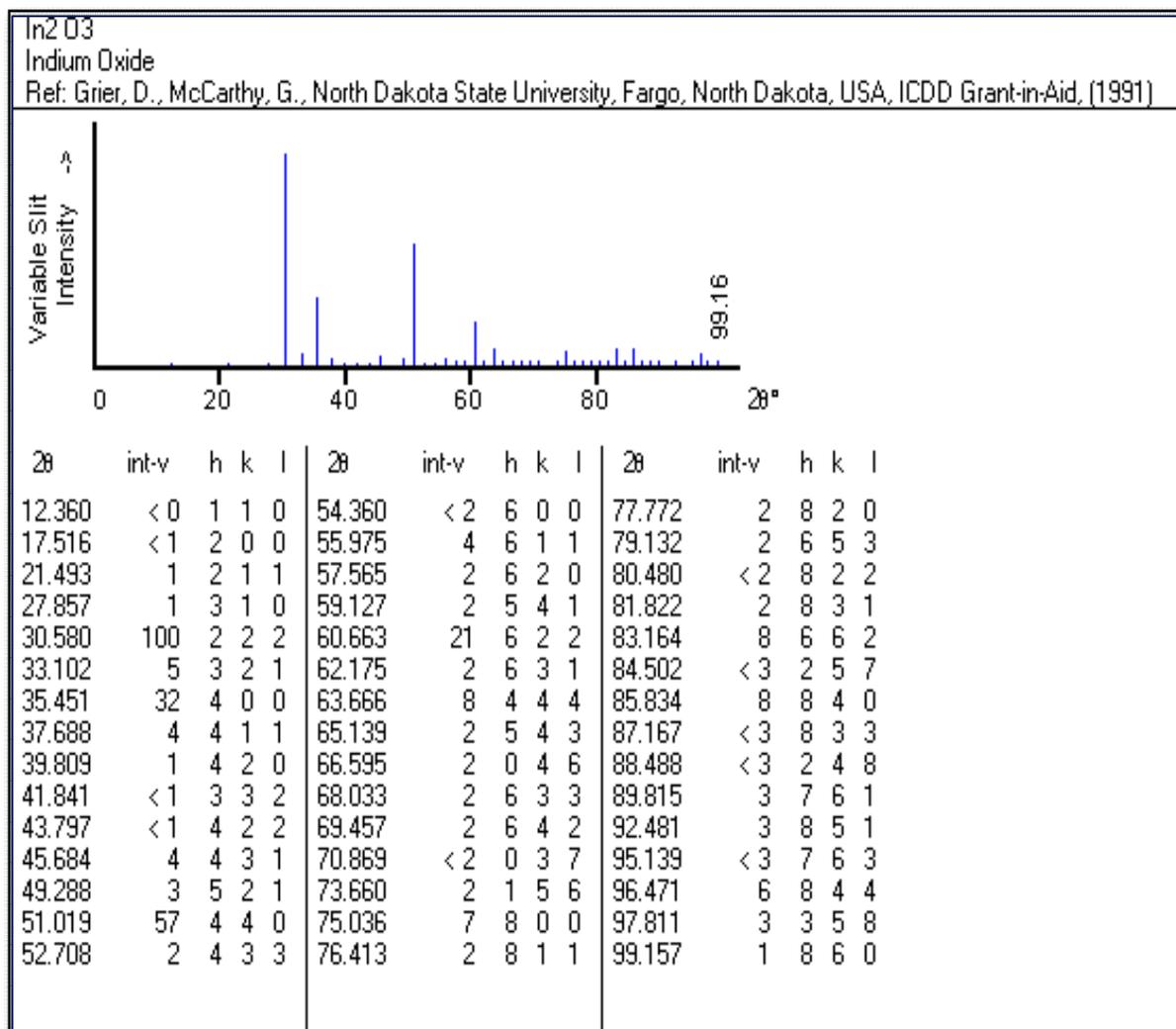


Figure III.7: Fiche JCPDS d'In2O3 [74].

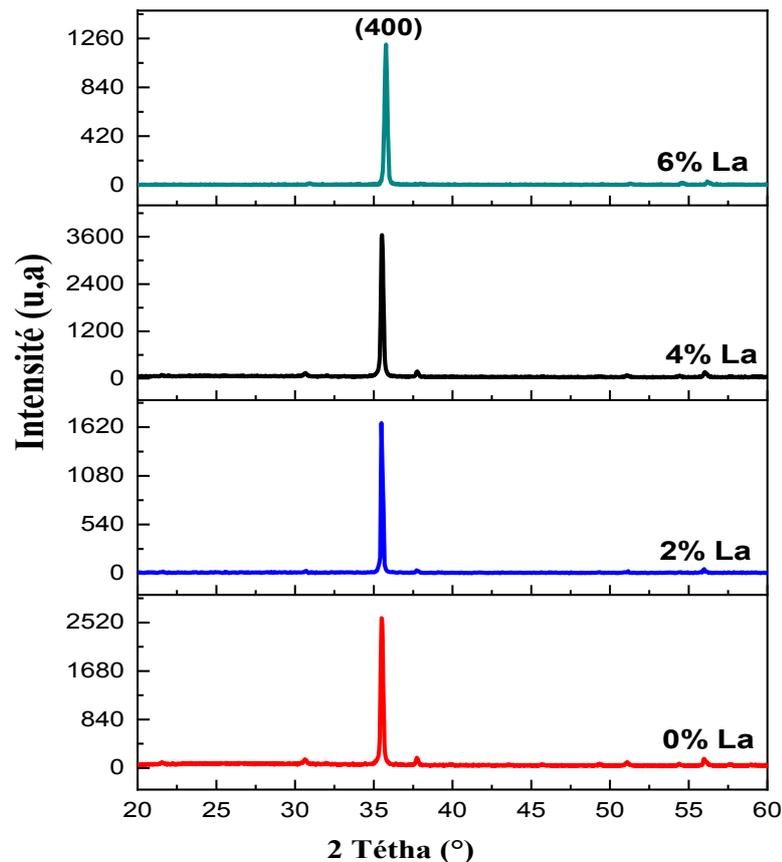


Figure III.8 : Spectres DRX des couches minces $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{La}$ en fonction du taux de dopage.

La (figure III.8) montre le diagramme de diffraction des rayons X des couches d' In_2O_3 non dopées et dopées par Lanthane préparé à 400°C . Tous les pics de diffraction observés peuvent être indexés sur la structure cubique avec une constante de réseau a $10,11\text{\AA}$ (JCPDS N° 06-0416 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [75]. Le diagramme montre une croissance des cristallites suivant la direction préférentielle (400) à $2\theta = 35,53^\circ$ due à une faible énergie de formation (le plus dense). On remarque que l'orientation préférentielle (400) augmente légèrement avec l'augmentation du taux du dopant jusqu'à 4% puis diminue, donc la couche dopée par 4 wt % La a la meilleure cristallinité par rapport aux autres. La diminution de l'intensité est observé à 6 wt % La, ceci indique la dégradation de la qualité cristalline.

Ces résultats sont en bon accord avec d'autres travaux [76]. En outre, aucun pic n'a été observé relié au La. Ceci implique que le La^{+3} est bien incorporé dans le réseau d' In_2O_3 puisque le rayon ionique de La^{+3} ($1,15\text{\AA}$) est plus petit rayon ionique d' O^{2-} ($1,40\text{\AA}$).

On constate que le paramètre de maille d' In_2O_3 non dopé est égal au paramètre standard selon JCPDS (10.118 Å), comme il les montre le tableau III. 2. Puis le paramètre de maille (a) diminue l'égerment avec la concentration de dopage. Ce qui met en raison que les ions La^{+3} sont incorporé dans le réseau d' In_2O_3 en substituant l' O^{-2} dans les sites In_2O_3 .

Tableau III.2: Les paramètres structuraux des films $\text{In}_2\text{O}_3:\text{La}$.

Dopage % La	2θ (°)	Intensité du pic (400)	d (Å°)	a (Å°)
0	35.49	2657.57	2.53	10.11
2	35.53	1659.85	2.52	10.09
4	35.50	3673.75	2.53	10.12
6	35.77	1210.23	2.51	10.04

III.2.1.1. La taille des grains (D) et la déformation :

La taille de grain (D) est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics (400) en utilisant la formule de Scherrer (voir chapitre II). Les résultats de la variation de la taille des grains des films minces d' In_2O_3 ont été mesurés en fonction du dopage de lanthane présenté dans la figure III.9 et regroupé dans le (tableau III.3) .

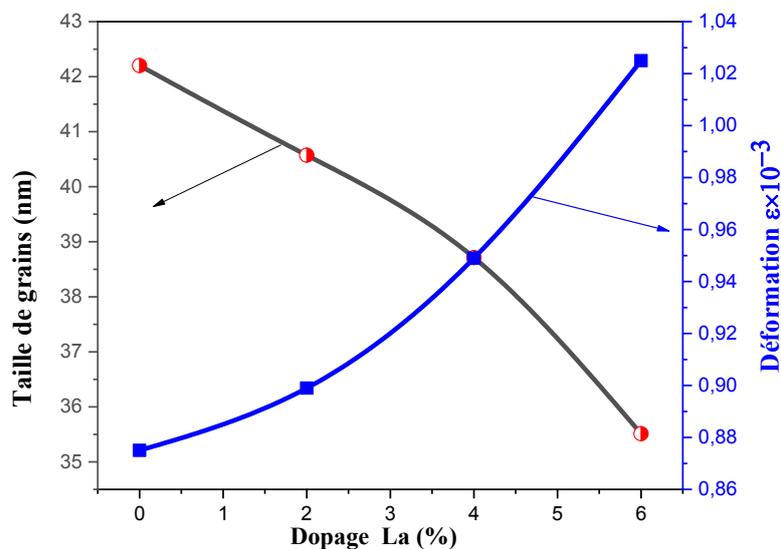


Figure III .9 Les variations de la déformation et la taille de grain en fonction de taux du dopage.

À partir de cette figure on remarque que les tailles estimées des particules sont comprises entre 35 et 42 nm; Il faut noter que ces valeurs des tailles des cristallites des films sont comparables à ceux rapportées dans la littérature, comme il à été observé par V.D. Kapse et al [76]. Dans leur étude qui ont trouvé que la variation de la taille des grains est autour de 35 nm. Cette réduction de la taille est probablement causée par l'augmentation des centres de nucléations quand le taux de Lanthane croit.

A partir le même du (figure III.9), on observe que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la déformation. Donc, la présence des contraintes influe sur la croissance des grains [77].

Tableau III.3: La taille des grains et la déformations des films $\text{In}_2\text{O}_3:\text{La}$.

La (%)	2θ	Hkl	β	D(nm)	$\epsilon (10^{-3})$	$\delta (10^{14})$ (lines /m ²)
0	35.49	(400)	0.0035	42.201	0.875	5.61
2	35.53	(400)	0.2066	40.572	0.899	6.07
4	35.50	(400)	0.2165	38.713	0.949	6.67
6	35.77	(400)	0.2362	35.511	1.025	7.93

Ou :

β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

θ : l'angle de diffraction de raie.

D: la taille moyenne des cristallites (taille de grains).

δ : la densité de dislocation en (nm⁻²).

ϵ : la déformation.

III.2.2. Caractérisation optique:

III.2.2.1. Spectre de transmittance :

La figure. III.10 présente les spectres de transmittance dans le domaine UV-Visible des couches In_2O_3 dopées à différents taux de dopage (0 à 6 % la). La figure montre que tous les films sont totalement transparents dans la région visible (400-800 nm). Cette figure montre une transparence de l'ordre de 69% à 87%. La diminution de la transmittance d'oxyde d'indium dopé par « La » peut être due à l'augmentation de l'épaisseur du film (loi de Beer-Lambert) et/ou de la dispersion de lumière en raison de la croissance de la rugosité de surface.

Ces couches présentent des oscillations (franges d'interférence) qui sont dues aux réflexions multiples. Ces oscillations indiquent que nos couches ont une surface lisse.

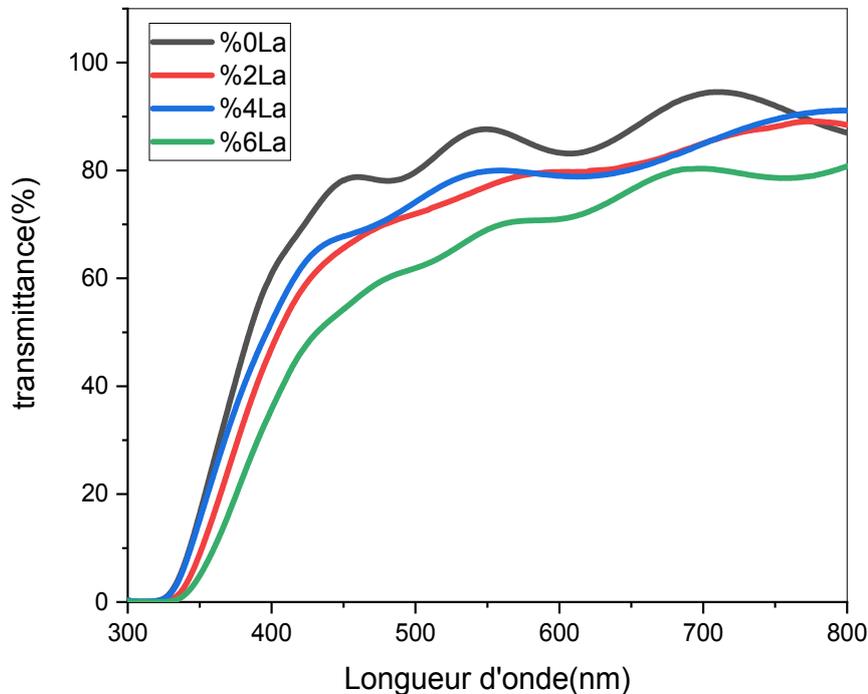


Figure III. 10 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{La}$ préparés à différents taux de dopage

III.2.2.2 L'énergie de gap (E_g) :

La largeur de la bande interdite (gap optique) peut se déterminer à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (Gap directe) et de son intersection avec l'axe des abscisses (axe des énergies de photons), voir figure III.11

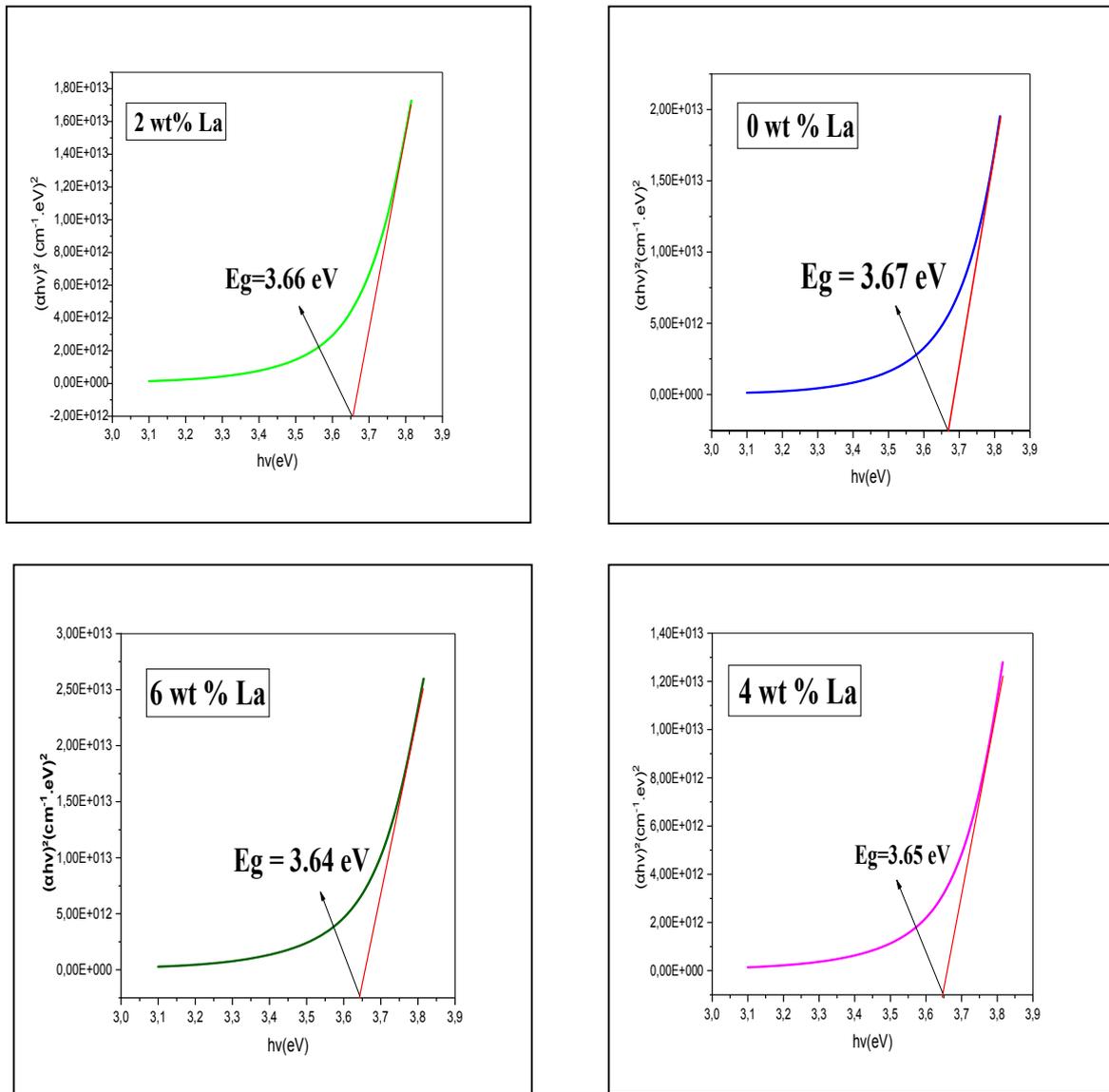


Figure III.11: Détermination du gap optique en fonction du taux de dopage.

La figure III.12 montre la variation du gap optique et du désordre en fonction de la concentration de Lanthane. On observe que le désordre et le gap optique varient de manière inverse. De 0 à 6% .L'introduction du dopant est accompagnée par une diminution du gap et une augmentation du désordre. Cette résultats est peut être expliqué par les interactions d'échange entre les porteurs libres ou entre les porteurs libres et les impuretés ionisées (électron-électron, électron-ion, trou-ion, trou- trou).

Ces derniers entraînent à un décalage vers le bas de la bande de conduction et un décalage vers le haut de la bande de valence, ce qui implique un rétrécissement de la bande interdite [78]. Ce comportement a été conclu par d'autres auteurs [79]. De plus la diminution

du gap optique est attribuée à l'augmentation du désordre du matériau. Cette réduction est probablement cause après le dopage les atomes La occupent des sites interstitiels ce que provoque l'augmentation de la queue de bande, L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau III.4.

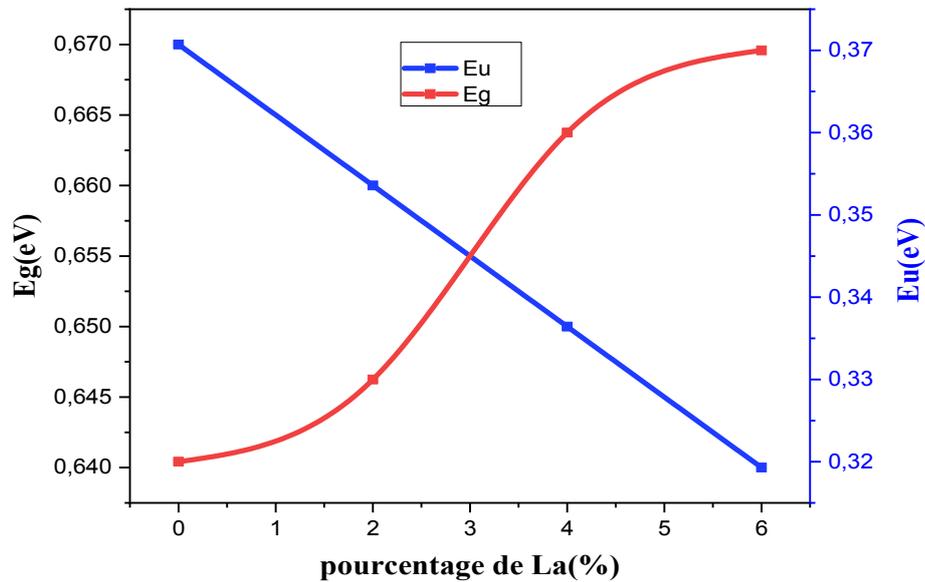


Figure III.12 : Variation de l'énergie du gap et L'énergie d'Urbach en fonction du taux de dopage.

Tableau III.4: Les valeurs de l'énergie du gap (Eg) et l'énergie d'Urbach (Eu) en fonction du pourcentage de dopage.

La (%)	Eg (eV)	Eu (eV)
0	3.67	0.32
2	3.66	0.33
4	3.65	0.36
6	3.64	0.37

III.2.3.Caractérisation électrique :

III.2.3.1.La résistivité :

La Figure III.13 représente la variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration du La. On peut observer la diminution de la résistivité avec l'augmentation du dopage La, jusqu'à la valeur minimale $7.08 \times 10^{-3} \Omega.cm$ à 6% La. On peut expliquer cette diminution par l'augmentation de la concentration des porteurs et / ou au changement de

mobilité. $1,83 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ à $2,3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ et de $1,4 \text{cm}^2/\text{V.S}$ à $4,29 \text{cm}^2/\text{V.S}$ respectivement. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature précédente [80-82].

D'autre part il est bien connu que la conductivité électrique des couches minces d' In_2O_3 est due aux effets donneurs (défauts intrinsèques comme les lacunes d'oxygène et l'indium interstitiel). Ces défauts sont responsables de l'augmentation de la concentration des porteurs libres et par conséquent du comportement conducteur type n de l' In_2O_3 et par conséquent la concentration d'électrons libres [83,84].

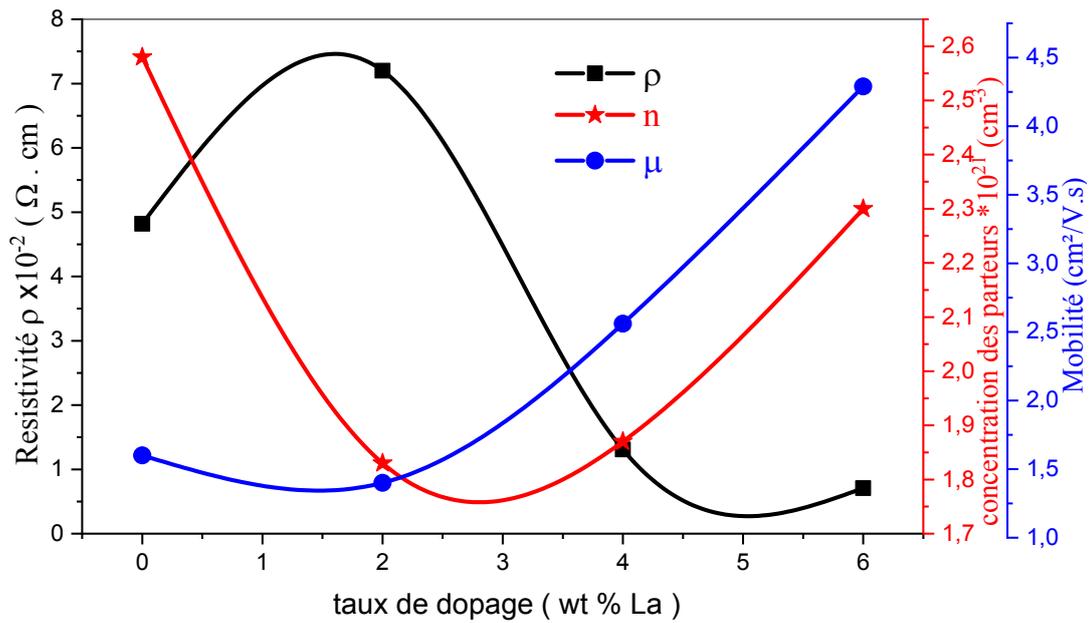


Figure III.13 : Résistivité électrique, concentration de porteurs et la mobilité en fonction de taux de dopage La

Tableau III.5 : Valeurs de résistivité électrique, de concentration et de mobilité des porteurs de films minces d' In_2O_3 dopé au La.

Dopage % La	0	2	4	6
Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$4,82 \times 10^{-2}$	$7,2 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-2}$	$7,08 \times 10^{-3}$
Concentration de porteur (cm^{-3})	$2,58 \times 10^{21}$	$1,83 \times 10^{21}$	$1,87 \times 10^{21}$	$2,3 \times 10^{21}$
Mobilité ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	1,6	1,4	2,56	4,29
Epaisseur (nm)	436,6	615,4	603	546,7

Conclusion Générale

Conclusion Générale:

L'objectif de notre travail a été de maîtriser la déposition des couches minces de OTC et en particulier l'oxyde d'indium par la technique de Spray Ultrasonique. Le choix de cette méthode est justifié par sa disponibilité au niveau du Laboratoire de Physique de Couches Minces et Applications (LPCMA) à l'Université de Biskra.

Dans la présente étude nous avons étudié l'effet de dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde d'indium dopées par lanthane ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{La}$) avec différentes concentrations (0% à 6% La) à une température de substrat fixée à 400 °C.

Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisé plusieurs techniques, tel que la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale, la spectroscopie UV-Visible pour la caractérisation optique et la méthode à quatre points pour la caractérisation électrique.

Les résultats obtenus ont montré que :

- ✚ 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 centrée et une orientation préférentielle selon le plan (400). D'autre part, l'exploitation de ces spectres nous a permis d'obtenir les valeurs de la tailles des grains, les déformations et les constantes de réseau qui varient dans l'intervalle de [42-35 nm] et [$0,87 \cdot 10^{-3}$ - $1,02 \cdot 10^{-3}$] et [10.04-10.11 Å°] respectivement.
- ✚ Les résultats obtenus par l'analyse par spectroscopie UV-Visible nous ont permis de déterminer quelques propriétés optiques telles que, la transmittance comprise entre 69% et 87 % dans le domaine visible, Les valeurs d'énergie du gap optique varient entre 3.64 eV et 3.67eV et la plus petite valeur qui est 3.64 eV, a été trouvée pour le dopage à 6 %. L'énergie d'Urbach est comprise entre 0.32eV et 0.37eV.
- ✚ Concernant les propriétés électriques, les résultats obtenus par méthode à quatre points nous avons trouvé la résistivité est diminuée avec l'augmentation du dopage. Notre couches présentent une résistivité électrique minimale $7,08 \times 10^{-3}$ (ohm.cm) que l'on retrouve pour les films dopés à 6% La.

Bibliographies

Bibliographies

- [1] S. Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Mémoire de Magister, Université mentouri-Costantine, (2009).
- [2] A. Bouzidi, « Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques Des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel », Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf -m'silla, (2017).
- [3] J. Garnier, «Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques», thèse de doctorat, école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. Paris, (2009).
- [4] O. Benkhetta, «Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2019).
- [5] R.Ben atia, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par procédé Sol-Gel : l'effet de la température du recuit», mémoire de master, université de Biskra, (2016).
- [6] F. Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de magister, Université mentouri Constantine, (2010).
- [7] M. Madani, « réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires à couches minces ». Thèse de Magister, Université Abou-Baker Belkaid de Tlemcen, (2006).
- [8] N.Boubrik, «Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction», mémoire de magister, Université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [9] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E.Fortunato, and R. Ganesan, Solar Energy Materials and Solar Cells, 93(1), p. 92-97,(2009).
- [10] M.F.A.M. Van Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, D.S. Ginley, and M.P. Taylor, Applied Physics Letters, 87(3), p. 1-3, (2005).
- [11] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, Journal of Applied Physics, 83(5), p. 2631-2645, (1998).

Bibliographies

- [12] K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, *Journal of Applied Physics*, 81(12), p. 7764-7772, (1997).
- [13] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R.Martins, *Thin Solid Films*, 427(1-2), p. 401-405, (2003).
- [14] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, and R.Martins, *Vacuum*, 64, p. 281–285, (2002).
- [15] C. Terrier, J.P. Chatelon, and J.A. Roger, *Thin Solid Films*, 295(1-2), p. 95-100, (1997).
- [16] Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, *ACS Nano*, 3(6), p. 1373-1378, (2009).
- [17] G. Korotcenkov, S .D. Hana, *Materials Chemistry and Physics*, 113, p. 756–763, (2009).
- [18] M. Jiang, X. Liu, *Applied Surface Science*, 255, p. 3175–3178, (2008).
- [19] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H.A. Ramazaniyan, *Journal of Applied Physics*, 83(2), p. 1049-1057, (1998).
- [20] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, and M.G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(10), p. 1779-1782, (2005).
- [21] A. Ortiz, C. Falcony, J.A. Hernandez, M. Garcia, and J.C. Alonso, *Thin Solid Films*, 293(1-2), p. 103-107, (1997).
- [22] S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(7), p. 0752051-0752057, (2001).
- [23] T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, *Applied Physics Letters*, 86(11), p.1-3,(2005).
- [24] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 85(15), p.31–34, (2004).
- [25] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, *Acta Materialia*, 57(1), p. 278-285,(2009).
- [26] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Applied Surface Science*, 249 (2005) 183–196.
- [27] M.Krarroubi asmaa , «structure Oxyde/Métal/Oxyde destinée a remplacer les oxydes transparents conducteurs classiques dans les cellules solaires par effet photovoltaïque.», mémoire de magister, Université d’Oran ,(2012).
- [28] I. Saadeddin,“Preparation and characterization of now transparent conducting oxides based on SnO₂and In₂O₃: ceramics and thin films”, these de doctorate, University de Bordeaux I, (2007).
- [29] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu,, Sensing characteristics of tin -doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 2005, 107, p. 379 -386.
- [30] Y. Benkhetta, «L’effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d’oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique», Mémoire de Master, Université

Bibliographies

Mohamed Khider de Biskra, (2013).

[31] F. AGTI, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium obtenue par procédé Sol-Gel: l'effet de température du recuit », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2018).

[32] A. CHENNOUFI, « L'effet de la molarité et de la température substrat sur les propriétés des couche mince d'oxyde d'indium déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister Université Mohamed Khider de Biskra, (2012).

[33] R. Aziz, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In_2O_3) déposées par spray Ultrasonique », Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, (2013).

[34] K. Daoudi, « Elaboration et caractérisation de films mince d'oxyde d'indium dope a l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse doctorant, Université Claude Bernard –lyon1, (2003).

[35] A. Hafdallah, « Dépôt et caractérisation de électrodes en couche mince transpirantes et conductrices », Thèse de doctorant, université des frères mentouri Constantine, (2016).

[36] A. SOUALHI, Etude des propriétés des couches minces d'oxyde d'Indium dopées à l'Etain déposées par spray ultrasonique « l'effet de dopage », mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2016).

[37] R. AZIZI, « The effect of doping on the properties of thin films of Indium oxide (In_2O_3) deposited by ultrasonic spray for optoelectronic application », Thesis de Doctorate, University Med Khider Biskra, (2020).

[38] L. DEDLAOUI, M. BOUAFIA, « Modélisation et simulation d'une cellule solaire couche mince à base de di séléniure de cuivre, d'Indium et Gallium « CIGS » », Mémoire de Master, Université kasdi Merbah-Ouargla, (2011).

[39] K. Makhija, Arabinda RAY, Bull. Mater. Sci., Vol.28, No.1, Indian Academy of Sciences. (2005) 9–17.

[40] K. Arshak, K. Twomey, Thin films of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ for humidity sensing application Sensors 2002, 2, 205-218.

[41] A. Moses Ezhil Raj, K.C. Lalithambika, V.S. Vidhya, G. Rajagopal, A. Thayumanavan, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, Physica B 403 (2008) 544 – 554.

[42] S. Berrouis, D. Bensefira, « Elaboration et caractérisation de couche mince $\text{NiO}:\text{Co}$ », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2019).

[43] S. Haffas, M. Bearak, « Caractérisation des couches minces Co_3O_4 : Cu élaborée par la technique spray pneumatique », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra,

Bibliographies

(2020).

[44] A. DERBALI, « L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) », Mémoire de Magister, Université Mohammed Khaider – Biskra, (2011).

[45] M. KHECHBA, « Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier », Mémoire de Magister, Université Mentouri- -Constantine, (2008).

[46] A. Fouchet, « Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé », Thèse de doctorat, Université de CAEN, (2006).

[47] Z. Achour et D. Bouakaz, « Réalisation de cellules solaires à base de couches minces de ZnO : Effet du dopage », Université Larbi ben M'hidi Oum el Bouaghi, (2019).

[48] L. GHALMI, « Etude des différentes techniques de caractérisation : par diffraction des rayons x, appliquées sur des cellules solaires élaborées à base de ZnO », Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2018).

[49] K. Bouchouareb, « Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS_2 », Mémoire de Magister, Université D'Oran, (2015).

[50] Y. LARBAH, « Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaires de type TCO /ZnS/CIS », Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2011).

[51] A. HAFDALLAH, « Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université - Constantine, (2007).

[52] A. MAACHE, « Elaboration et caractérisation optique des couches minces de ZnO dopé ou Co-dopé obtenues par méthode sol-gel », Thèse de doctorat, Université de Setif1, (2021).

[53] A. Saad, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif1, (2015).

[54] S. RAHMANE, « Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khaider-Biskra, (2008).

[55] M. GAID, « Films minces de SnO_2 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 de doctorat, UMR 5628 CNRS-ENSPG, (1999).

Bibliographies

- [56] S .DILMI, I.TALI, « Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse », Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'Sila, (2018).
- [57] 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).
- [58] A. TAABOUCHE, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine,(2010).
- [59]S. BOULMELH, « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse », Mémoire de Magister , Université de Frères Mentouri Constantine,(2015).
- [60] A. TABET, « Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray », Mémoire de Magister, Université Mohammed Khaider – Biskra, (2013).
- [61] S.YAHIAOUI, « L'effet de molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couche minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, université de Biskra, (2014).
- [62] A. Yahia, « Optimization of indium oxide thin filmsproperties prepared by sol gel spin-coating process for optoelectronic applications, Thesis of Doctorate, University Mohamed Khider of Biskra, (2020).
- [63] K. KAMLI, « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2013).
- [64] S .BENRAMACE, « Elaboration et caractérisation des couches minces Zno dopées cobalt et indium », Thèse de doctorat, université Mohamed khider-Biskra, (2012).
- [65] Jyoti P.Borah, J.Barman, K.C.Sarma, Chalcogenide Letters, Vol 5, No. 9 (2008) 201-208.
- [66] M. Maache « Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse », Mémoire de Magister, Université de Biskra, (2005).
- [67] G. Huertas « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium », Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).
- [68] L. Baghriche , «Elaboration et cracterisation des couches minces d'Oxyde de zinc et sulfure de zinc preparees par spray ultrasonique»,these de doctorat, Université Freres Mentouri,(2015).

Bibliographies

- [69] A. Derbali, «élaboration et caractérisations physico-chimiques des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) en vue d'applications photovoltaïques», thèse de doctorat, université de Biskra, (2018).
- [70] M. Jullien, «Synthèse et caractérisation de films minces d'oxydes pour le développement d'un système électrochrome (tout céramique)», these pour l'obtention du grade de Docteur, Université nancy de Fr,(2011) .
- [71] H.Bozetine ep l'hocine, « Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications », Thèse de doctorat, Université mouloud mammeri de tizi-ouzou, (2017).
- [72] <https://www.societechimiquedefrance.fr/Ethanol.html>
- [73] O. Mohamed« Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique». Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2010).
- [74] M. krunks, Enn Mellikov, Thin solid films 270 (1995)33-36.
- [75] Ting Zhang, Fubo Gu, Dongmei Han, Zhihua Wang, Guangsheng Guo,Sensors and Actuators B 177 (2013)1180– 1188 .
- [76] V.D. Kapse, S.A. Ghosh, G.N. Chaudhari, F.C. Raghuwanshi, D.D. Gulwade, Vacuum 83 (2009) 346–352.
- [77] A. Ashor, N. El-Kadry, M.R. Ebid, M. Farghal, A.A. Ramadan, Thin Solid Films, 279 (1996) 242.
- [78] M. Saha, S. Ghosh, V.D. Ashok, S.K. De, Phys. Chem. Chem. Phys, 17 (2015) 16067–16079.
- [79] F. Ye, J-J. Zeng, X-M.Cai, X-Q. Su, B. Wang, et al, J AlloyCompd, 721 (2017) 64–9.
- [80] P.K. Biswas, A. De, K. Ortner, S. Korder, ,Mater. Lett. 58 (2004) 1540–1545.
- [81] Salvador A. Palomares-Sanchez, Bernard E. Watts, Detlef Klimm, Andrea Baraldi, Antonella Parisini, Salvatore Vantaggio, Roberto Fornari, Thin Solid Films, 645 (2018) 383–390.
- [82] Leandro Voisin, Makoto Ohtsuka, Svitlana Petrovska, Ruslan Sergiienko, Takashi Nakamura, Optik, 156 (2018) 728–737.
- [83] A. Solieman, Effect of sintering temperature on the structural, J Sol-Gel Sci Technol, 60 (2011) 48-57.
- [84] T. Tomita, K. Yamashita, Y. Hayafuji, H. Adachi, Applied Physics Letters, 87 (2005).

Résumé :

Ce travail de mémoire porte sur l'étude des couches minces d'oxyde d'indium (In_2O_3) dopé au (La) qu'est ont été déposés sur des substrats de verre à une température de (400°C) par une technique de spray ultrasoniques. Où nous avons étudié l'effet du dopage (0%, 2%, 4%, 6% La). Pour caractériser les couches obtenues, nous avons utilisé les techniques de caractérisation suivantes : diffraction des rayons X, spectroscopie ultraviolet-visible pour étudier les propriétés optiques, et la méthode en quatre points pour mesurer la résistivité.

Les résultats de la diffraction des rayons X ont montré que les échantillons sont polycristallins avec une structure cubique centrée et une orientation préférentielle selon le plan (400), Nous montrons que ces couches sont transparentes dans le domaine visible (69% à 87%), ainsi que les valeurs de l'énergie de gap ont diminuée avec l'augmentation de taux de dopage. L'étude électrique a également montré que ces échantillons ont une résistivité de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-2} $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Mots-clés : couches minces, Oxyde d'indium, spray ultrasonique, propriétés structurales, dopage, propriétés optiques, propriétés électriques.

المخلص :

قمنا في إطار هذه المذكرة بدراسة الشرائح الرقيقة من أكسيد الأنديوم (In_2O_3) والمطعم بـ (La) المتوضعة على ركائز زجاجية عند درجة حرارة (400°C) باستخدام تقنية الرش فوق الصوتي . حيث درسنا تأثير نسب التطعيم (0%، 2%، 4% ، 6 % La). وبهدف دراسة خصائص الشرائح المتحصل عليها استخدمنا تقنيات التشخيص التالية: انعراج الأشعة السينية X، المطيافية فوق البنفسجية-المرئية لتحديد الخصائص الضوئية، وطريقة الأربع مسابير لقياس المقاومة . بينت نتائج انعراج الأشعة السينية X أن الشرائح المحضرة متعددة البلورات مع بنية مكعبة ممركرة ذات اتجاه مفضل وفق المستوى (400) ، كما تبين أيضا أن لهذه الشرائح شفافة في المجال المرئي (69% إلى 87%) ، و أن قيم الفاصل الطاقى تتناقص بتزايد نسب التطعيم. كما أوضحت الدراسة الكهربائية أن مقاومة هذه العينات تتراوح من 10^{-3} - 10^{-2} (أوم 1^{-1} . سم 1^{-1}).
الكلمات المفتاحية : الشرائح الرقيقة ، أكسيد الأنديوم ، الرش فوق الصوتي ، الخصائص البنيوية ، التطعيم ، الخصائص الضوئية ، الخصائص الكهربائية.