



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  
Spécialité Physique des Matériaux  
Réf. :

---

Présenté et soutenu par :

***Slimani Fares & Tourir Nabil***

Le : Jeudi 24 juin 2021

*L'effet du cuivre sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium ( $In_2O_3$ ) élaborées par spray ultrasonique*

---

## Jury :

Dr.	BOUDHIB Leila	M.C.B	Université Med Khider- Biskra	Présidente
Dr.	BENNACEUR Kheira	M.C.A	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
Pr.	SAIDI Hanane	Professeur	Université Med Khider- Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020-2021



## Dédicace



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

*Nous dédions ce modeste travail à :*

***Nos chers parents.***

***Nos familles.***

***Nos chers amis.***

*tous les étudiants de science de la matière,*

*Sans oublier ceux qui ont nous aide à faire ce travail*

*Par leurs conseils et leurs encouragements.*



## Remerciement



*Tout d'abord, nous tenons à remercier Allah le tout- puissant qui nous a données la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.*

*En premier lieu, un grand remerciement à notre encadreur Madame **Bennaceur Kheira**, enseignante à l'université de Biskra qui nous a encouragées dans cette étude et qui a été disponible dans tout les temps, merci pour la confiance qu'elle nous a accordées.*

*Nous remercions très sincèrement, Madame **Boudhib Leila**, enseignante à l'université de Biskra qui nous a fait l'honneur de présider le jury.*

*Nos remerciements les plus élogieux à madame **Saidi Hanane** Professeur à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.*

*Nous tenons à remercier beaucoup nos collègues **H. Sami**, **S. Saif allah**, **G. Imene** et **C. Elafraa** pour leur aide et leur disponibilité.*

*Enfin, nous tenons à adresser un grand merci à toutes les personnes qui nous a données un soutien direct ou indirect.*



# Sommaire



Remerciment .....	I
Dédicace .....	II
Sommaire .....	III
Listes des figures .....	VII
Listes des tableaux .....	IX
Introduction générale.....	1

## *CHAPITRE I*

### *Généralités sur les couches mince d'OTC*

Introduction .....	4
I.1. Couches minces .....	4
I.1.1. Définition d'une couche mince.....	4
I.1.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince .....	5
I.1.3. Classification des modes de croissance .....	7
I.1.5. Applications des couches minces .....	8
I.2. Les oxydes transparents conducteurs (OTC) .....	9
I.2.1. Définition d'un matériau TCO.....	10
I.2.2. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs .....	11
I.2.3. Les propriétés des oxydes transparents conducteurs .....	12
I.2.3.1. Les propriétés optiques .....	12
I.2.3.2. Les propriétés électriques .....	14
I.2.4. Applications des oxydes transparents conducteurs .....	14
I.3. Oxyde d'indium (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	15

I.3.1. Propriétés générales d'In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	15
I.3.2. propriétés cristallographiques .....	15
I.3.3. Propriétés optiques.....	17
I.3.4. Propriétés électriques.....	18
I.3.5. Applications d'oxyde d'indium In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	18

## **CHAPITRE II**

### ***Technique d'élaboration et caractérisation des couches minces***

Introduction .....	21
II.1. Techniques d'élaboration des couches mince .....	21
II.1.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	21
II.1.1.1. Evaporation thermique .....	22
II.1.1.2. Pulvérisation cathodique.....	22
II.1.2. Dépôts chimiques .....	24
II.1.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).....	24
II.1.2.2. Dépôt par spray pyrolytique .....	25
II.1.2.2.1. Principe général du procédé spray .....	26
II.1.2.2.2. Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason .....	29
II.2. Méthodes de caractérisation .....	30
II.2.1. Caractérisations structurales .....	30
II.2.1.1. Diffraction des rayons X.....	30
II.2.1.1.a. Les paramètres de maille .....	32
II.2.1.1.b. Taille des grains.....	32
II.2.1.1.c. les contraintes .....	33
II.2.1.2. Mesure de l'épaisseur par méthode de différence de masse.....	34

II.2.2. Caractérisations optiques .....	34
II.2.2.1. Spectroscopie UV-Visible .....	34
II.2.2.1.a. Coefficient d'absorption .....	36
II.2.2.1.b. Gap optique.....	36
II.2.2.1.c. L'énergie d'Urbach $E_{00}$ (Désordre).....	37
II.2.3. Caractérisation électrique .....	38
II.2.3.1. La méthode de quatre pointes .....	38

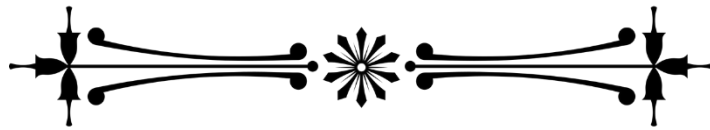
### **CHAPITRE III**

#### ***Résultats et Discussion***

Introduction .....	41
III.1. Elaboration des couches minces $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Cu}$ .....	47
III.1.1. Procédure d'élaboration .....	41
III.1.1.1. Préparation des solutions.....	41
III.1.1.2. Choix du substrat de dépôt .....	43
III.1.1.3. Nettoyage des substrats .....	43
III.1.2. Montage expérimental utilisé .....	44
III.1.3. Dépôt des couches minces.....	45
III.2. Caractérisation des couches minces $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Cu}$ .....	47
III.2.1. Caractérisation structurale.....	47
III.2.1.1. Taille des grains .....	<b>50</b>
III.2.2. L'épaisseur .....	51
III.2.3. Caractérisation optique.....	52
III.2.3.1. Gap optique et l'énergie d'Urbach .....	53
III.2.4. Caractérisation électrique .....	55

Conclusion générale .....58  
Références bibliographiques .....60

# *Tableaux&Figures*







## Liste des figures



<b>FIGURE</b>	<b>CHAPITRE I</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I.1</b>	Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches mince	<b>5</b>
<b>Figure I.2</b>	Les trois modèles de croissance d'une couche mince	<b>12</b>
<b>Figure I.3</b>	Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et SnO <sub>2</sub> depuis 1970 à 2008	<b>10</b>
<b>Figure I.4</b>	Spectres de transmission, réflexion et absorption d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> : F de 1.14 µm d'épaisseur	<b>13</b>
<b>Figure I.5</b>	Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite	<b>16</b>
<b>Figure I.6</b>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> structure cubique (1/16 de la maille)	<b>17</b>
<b>FIGURE</b>	<b>CHAPITRE II</b>	<b>Page</b>
<b>Figure II.1</b>	Méthodes générales pour déposer une couche mince	<b>21</b>
<b>Figure II.2</b>	Dépôt par évaporation thermique	<b>22</b>
<b>Figure II.3</b>	Schéma général d'un bâti de pulvérisation et plasma rosé observé lors de la pulvérisation de la cible	<b>23</b>
<b>Figure II.4</b>	Mécanisme de pulvérisation du matériau cible	<b>23</b>
<b>Figure II.5</b>	Illustration des diverses étapes du procédé CVD	<b>24</b>
<b>Figure II.6</b>	Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat	<b>28</b>
<b>Figure II.7</b>	Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives	<b>30</b>
<b>Figure II.8</b>	Schéma d'un diffractomètre	<b>31</b>
<b>Figure II.9</b>	Illustration montrant la définition de la taille des grains à partir de la courbe de diffraction des rayons X	<b>33</b>


<b>Figure II.10</b>	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	<b>35</b>
<b>Figure II.11</b>	La variation relative de la transmittance T (%) de film d'In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en fonction de la longueur d'onde λ (nm).	<b>35</b>
<b>Figure II.12</b>	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de (αhv) <sup>2</sup> en fonction de(hv) pour une couche mince de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>37</b>
<b>Figure II.13</b>	Variation de ln α en fonction de hv	<b>38</b>
<b>Figure II.14</b>	Méthode des quatre pointes	<b>38</b>
<b>FIGURE</b>	<b>CHAPITRE III</b>	<b>Page</b>
<b>Figure III.1</b>	Ethanol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O) utilisé comme solvant	<b>41</b>
<b>Figure III.2</b>	Chlorure d'Indium InCl <sub>3</sub>	<b>42</b>
<b>Figure III.3</b>	Chlorure de cuivre (CuCl <sub>2</sub> )	<b>42</b>
<b>Figure III.4</b>	Lame de verre utilisée comme substrat pour nos couches minces	<b>43</b>
<b>Figure III.5</b>	Schéma du banc de dépôt de couche mince par la technique spray pyrolyse ultrasonique	<b>44</b>
<b>Figure III.6</b>	Schéma de la procédure de dépôt de couche mince spray pyrolyse ultrasonique	<b>46</b>
<b>Figure III.7</b>	Fichier JCPDS de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>47</b>
<b>Figure III.8</b>	Spectres de rayons X des couches minces In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cu en fonction du taux de dopage	<b>48</b>
<b>Figure III.9</b>	Variation de la taille des grains et les contraintes de pic (400) en fonction du taux de dopage	<b>50</b>
<b>Figure III.10</b>	Evolution de l'épaisseur des films In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en fonction de la concentration du dopant (Cu%)	<b>51</b>
<b>Figure III.11</b>	Spectres de transmittance des couches préparées à différentes concentrations du dopant (Cu w t%)	<b>52</b>
<b>Figure III.12</b>	Détermination du gap optique de la couche mince d'In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cu	<b>53</b>
<b>Figure III.13</b>	Variation du gap optique des couches minces In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cu en fonction du taux de dopage	<b>54</b>
<b>Figure III.14</b>	La variation de la résistivité et du facteur de mérite en fonction de la concentration de Cu	<b>55</b>



## Liste des tableaux



<b>Tableau</b>	<b>CHAPITRE I</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b>	Facteurs de qualité $\sigma / A$ pour quelques TCO	<b>11</b>
<b>Tableau I.2</b>	Multiplicité et positions des atomes formant la maille élémentaire de l'oxyde d'indium	<b>16</b>
	<b>CHAPITRE II</b>	
<b>Tableau II.1</b>	Relations utilisées pour calculer les paramètres de maille	<b>32</b>
	<b>CHAPITRE III</b>	
<b>Tableau III.1</b>	Tableau récapitulatif des conditions expérimentales	<b>42</b>
<b>Tableau III.2</b>	Les éléments du montage	<b>45</b>
<b>Tableau III.3</b>	Paramètres structuraux des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3$ : Cu déposées à différents taux de dopage	<b>49</b>
<b>Tableau III.4</b>	Gap optique, Energie d'Urbach	<b>54</b>
<b>Tableau III.5</b>	Résistivité électrique, facteur de mérite et transmittance en fonction du taux de dopage	<b>56</b>



*Introduction  
générale*

### Introduction générale

**A**u cours de ces dernières années, l'évolution des activités humaines a entraîné une forte augmentation de la consommation d'énergie. Actuellement, ce sont les sources des énergies fossiles qui sont les plus exploitées, entraînant de grave problème de l'environnement tels que la pollution, le réchauffement de la planète et la détérioration de la couche d'ozone. Si rien n'est fait pour y remédier à cette catastrophe, les émissions de gaz à effet de serre pourraient tripler dans un demi-siècle en maximum, et entraîneraient des problèmes d'environnement dramatiques pour les prochaines générations.

Dans ce contexte, l'organisation des nations unies (ONU) et certains organismes internationaux tentent de développer la conscience énergétique des populations ainsi que de promouvoir les énergies renouvelables dont fait partie l'énergie solaire.

L'énergie du soleil à l'avantage d'être disponible dans le monde entier en quantité illimitée et les cellules solaires sont l'un des principaux moyens de capter cette énergie et de la convertir directement en électricité sans pollution. Pour cela, il faut que le coût de cette conversion photovoltaïque soit, économiquement, compétitif à ceux de l'énergie conventionnelle.

Dans ce but, de nombreuses activités de recherches visent à développer de nouveaux matériaux de bons marchés permettant d'optimiser la structure des cellules solaires pour améliorer leur efficacité et diminuer leur prix de revient. Ces dernières années, les cellules solaires au silicium mono et polycristallin sont remplacées par des cellules multijonctions qui sont fabriquées à base de deux ou trois matériaux semi-conducteurs. Ces matériaux dont fait partie les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont à faible prix de revient.

Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques. L'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) est un matériau important dans les matériaux d'oxyde transparent conducteur (OTC). Le choix de ce matériau a été conduit par les propriétés intéressantes telles que la haute transparence à la lumière visible [1], l'excellente adhérence de substrat [2], bonne stabilité chimique [3], la conductivité électrique élevée [4], large bande interdite directe de 3.55-3.75 eV [5].

Ce travail étudie en détails les couches minces d'oxyde d'indium déposées sur des substrats en verre par la technique spray pyrolyse ultrasonique ; à partir duquel nous tâchons d'optimiser les conditions d'élaboration afin d'avoir des films minces d' $\text{In}_2\text{O}_3$  de bonne qualité adéquate pour les appliqués aux cellules solaires.

Nous avons étudié l'influence du taux de dopage sur les propriétés structurale, optiques et électrique des couches d'oxyde d'indium, en utilisant le trichlorure d'indium comme source d'indium.


Ce mémoire est divisé en trois chapitres structuré comme suit :

Le 1er chapitre est consacré à donner des généralités sur les couches minces et en suite, les propriétés des OTC et en particulier celles de l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et de ses applications sous forme de couches minces.

Le 2<sup>ème</sup> chapitre décrit quelques méthodes d'élaborations des couches mince, ainsi que les différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) élaborées qui sont : la diffraction des Rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-visible, et la méthode de quatre pointes nous permis de déduire les propriétés cristallographiques, optiques et électrique d'oxyde d'indium.

Enfin, dans le 3<sup>ème</sup> chapitre nous présentons les étapes principales d'élaboration des couches minces d'oxyde d'indium à différents taux de dopage et les résultats obtenus et leurs discussions.

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



*CHAPITRE I*  
*Généralités sur les*  
*couches minces*  
*d'OTC*

## Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons des définitions simples sur les couches minces et quelques applications. Ensuite rappelons les principales propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTC) et en particulier celles de l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ).

### I.1. Couches minces

#### I.1.1. Définition d'une couche mince

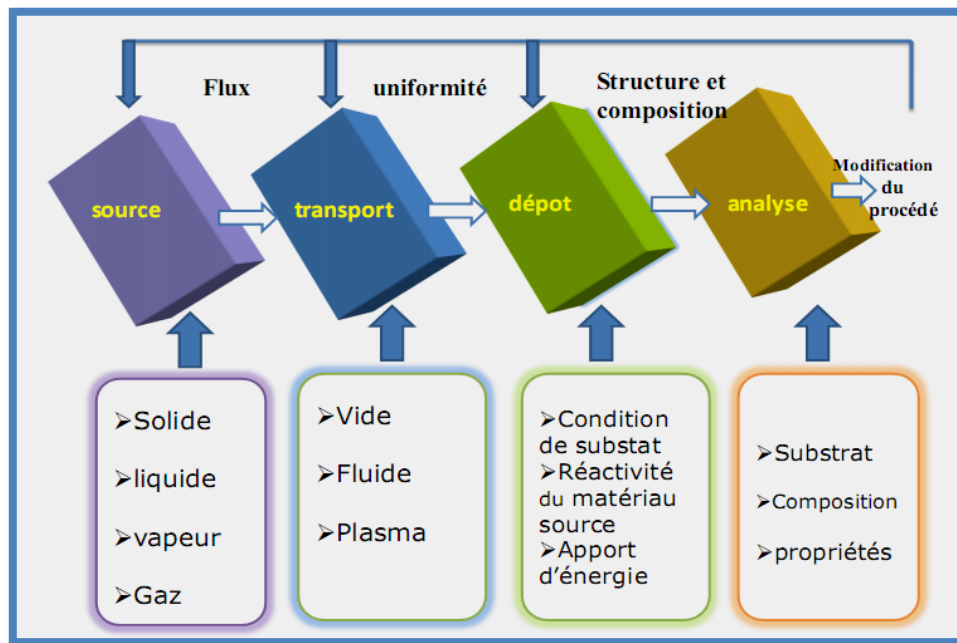
Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [6].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites (l'épaisseur) qui sont prépondérants [7]. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, le support influence très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [8].



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

Tous les procédés de déposition de couches minces sont représentés dans la figure suivante :



**Figure I.1** Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches mince.

On peut distinguer trois étapes principales dans la formation d'une couche mince :

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

Les deux premières étapes définissent la technique des dépôts, le troisième fait intervenir les phénomènes de génération et croissance de la couche [9].

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

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

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

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

- Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. La densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

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

- Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent[10].

On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une

couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat.

### I.1.3. Classification des modes de croissance

On peut distinguer trois modes de croissance d'une couche mince :

#### a) Du type îles (appelé Volmer-Weber)

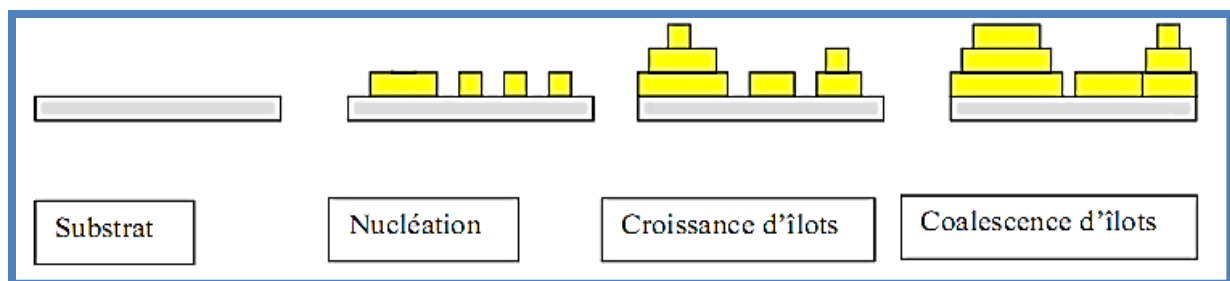
Dans ce mode de croissance (3D ou multicouches), de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (figure I.2.a) [8].

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

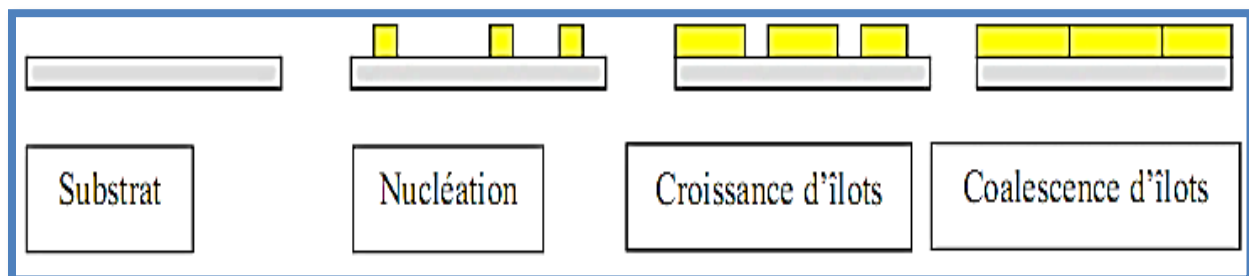
Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction d'un atome-substrat est très forte (2D ou couche par couche), ce qui induit la condensation des espèces ; puis la formation d'une monocouche (figure I.2.b).

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

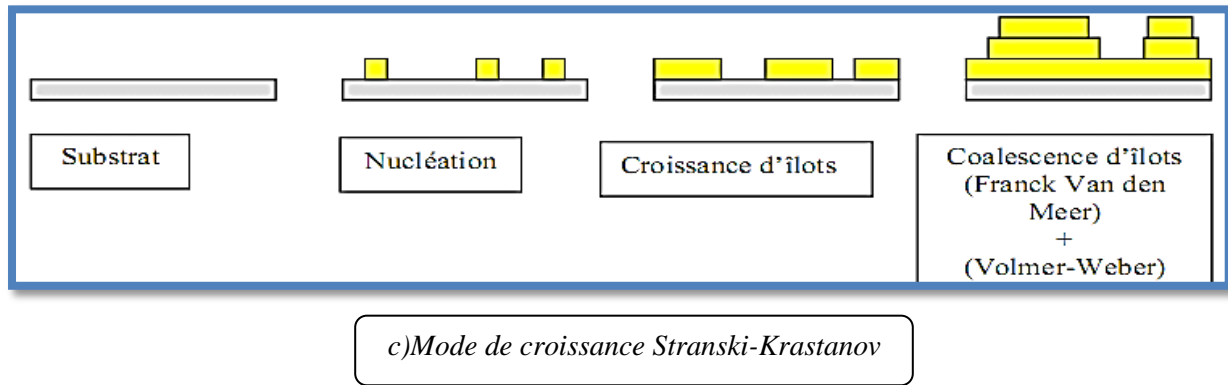
Ce mode de croissance est un cas intermédiaire entre les deux types précédents (figure I.2.c) [11].



a) Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber



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



**Figure I.2** les trois modèles de croissance d'une couche mince [12].

### 1.1.5. Applications des couches minces

La mise en œuvre des technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, l'optique et la protection des surfaces.

#### Interconnexion:

Dès le début du développement des composants semi-conducteurs intégrés les technologies couches minces se sont révélées d'un intérêt fondamental pour assurer les interconnexions entre éléments distants d'une même puce. Pour cela trois matériaux ont été principalement utilisés. En premier lieu, c'est l'aluminium et l'or, et depuis quelque temps on a commencé à exploiter des couches de cuivre comme matériau d'interconnexion car le cuivre présente l'avantage d'avoir la plus faible résistivité ce qui se révèle très important dans les dispositifs ultra miniaturisés fonctionnant à des fréquences très élevées tels les microprocesseurs à 1GHz et au-delà.

#### Couches antireflets :

Les couches antireflets et/ou anti-UV sont réellement des couches minces et souvent même très minces (<10nm) constituées d'empilement de divers matériaux. On les trouve sur toutes les optiques photographiques, certains verres de lunettes, quelques parebrises de voiture...etc.

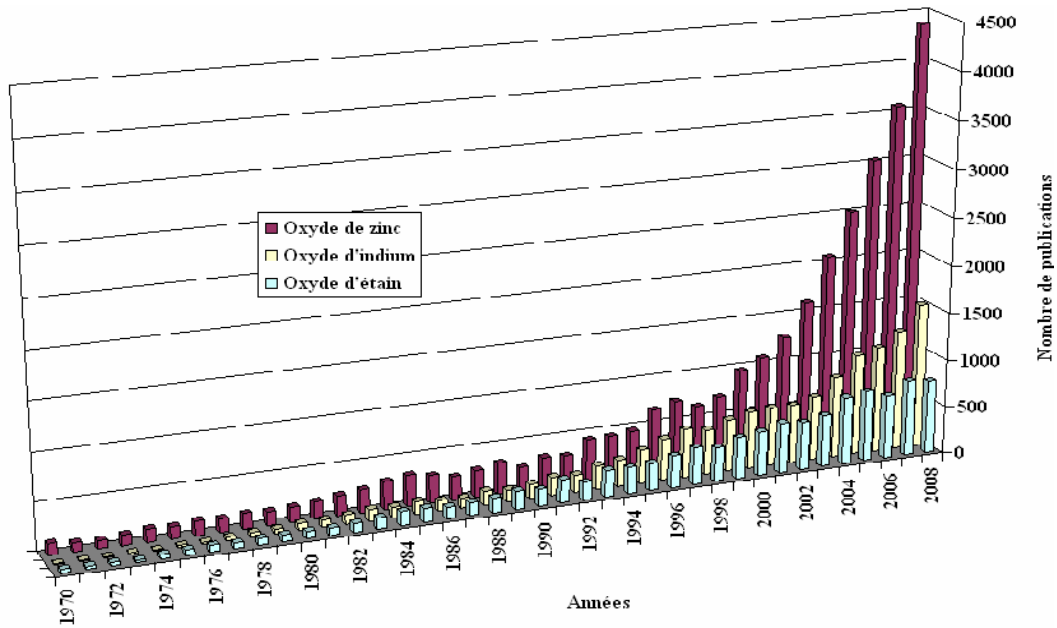
### ✚ Surfaces dures :

On va aussi trouver des applications de dépôt en surface pour assurer non seulement une protection contre la corrosion, mais aussi un renforcement de la dureté de la surface, c'est par exemple le cas des lames de rasoir dont la surface est recouverte d'une microcouche : soit de platine, soit de titane. Certains forets sont ainsi recouverts d'une couche de titane qui leur confère une plus grande dureté avec un coût de fabrication bien moindre que s'ils étaient usinés intégralement en titane. Les outils de tour sont ainsi recouverts d'une couche de l'ordre du micron de nitrure de molybdène ou de titane.

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

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker[1] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en Particulier :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$  (ITO),  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{CdInO}_x$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ ...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [13].

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La **figure I.3** montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 7 jusqu'en 2008 [3]. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires.



**Figure I.3.** Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub> depuis 1970 à 2008[14].

### I.2.1. Définition d'un matériau TCO

Un excellent TCO 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 [15]. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction[15].

### I.2.2. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs

Le facteur de qualité  $Q$  (appelé aussi figure de mérite  $Fm$ ) d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport Conductivité électrique  $\sigma$  / absorbance optique dans le visible  $A$ .

$$Q = \sigma/A = - \{r \ln(T + R)\}^{-1} = T. \sigma.d \quad (I-1)$$

Où

$\sigma$  [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ] conductivité électrique.

$A$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] coefficient d'absorption

$r$  [ $\Omega/\square$ ] résistance carré.

$T$  [%] transmission totale dans le visible.

$R$  [%] réflectivité totale dans le visible.

$d$ [cm] épaisseur du film

Le **tableau I.1** donne quelques facteurs de qualité cités dans la littérature [15], pour des TCO obtenus par CVD. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO:F) et le  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  ont les meilleurs facteurs de qualité.

**Tableau I.1.** Facteurs de qualité  $\sigma / A$  pour quelques TCO [15].

Matériau	Résistance carré ( $\Omega$ )	Absorbance dans le Visible : A	Facteur de qualité : Q ( $\Omega^{-1}$ )
ZnO : F	5	0.03	7
$\text{Cd}_2\text{SnO}_4$	7.2	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
$\text{In}_2\text{O}_3$ : Sn	6	0.04	4
$\text{SnO}_2$ : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
$\text{SnO}_2$ : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.2	0.2

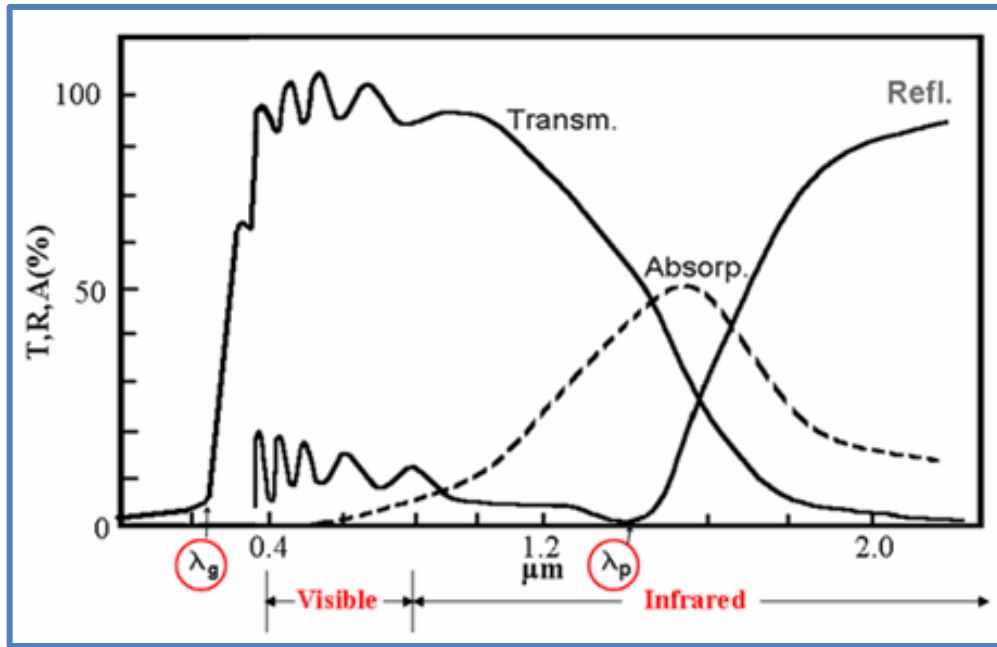
La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs), jouent un rôle clé dans le choix des TCO [16].

### I.2.3. Les propriétés des oxydes transparents conducteurs

#### I.2.3.1. Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. 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 TCO, ici une couche de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , est représenté à la **figure I.4**. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al [17]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) ou des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à  $\lambda_p$ , qui est due à l'absorption des électrons libres.





**Figure I.4.** Spectres de transmission, réflexion et absorption d'une couche mince de SnO<sub>2</sub>:F de 1.14 μm d'épaisseur [17].

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. A 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. A haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ( $\lambda > \lambda_p$ ), la lumière incidente est réfléchi par le matériau.  $\lambda_p$  est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [18]. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance  $\omega_p$ , correspondant à la longueur d'onde  $\lambda_p$  selon la relation suivante :

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad (1-2)$$

Avec  $c$  : célérité de la lumière.

A cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité [19].

Les TCO sont transparents pour ( $\lambda < \lambda_P$ ). Dans cette fenêtre optique, la couche est très peu absorbante et la transmission peut s'exprimer :

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha d) \quad (1-3)$$

Avec T : le coefficient de transmission, R : le coefficient de réflexion, d : l'épaisseur de la couche considéré et  $\alpha$  : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde  $\lambda$ .

### I.2.3.2. Les propriétés électriques

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCOs. La conductivité  $\sigma$  s'exprimant en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  est le produit de la densité de porteurs de charges  $n$  en  $\text{cm}^{-3}$ , de la mobilité  $\mu$  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.6**). La résistivité  $\rho$ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en  $\Omega \cdot \text{cm}$

$$\sigma = qn\mu = \frac{1}{\rho} \quad (1-4)$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique  $RS$  définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation (1.7) [3]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (1-5)$$

### I.2.4. Applications des oxydes transparents conducteurs

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Les principales utilisations de ces matériaux sont [20]:

- ✚ Écrans plats,
- ✚ Fenêtre antigel,
- ✚ Fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, four...),

- ✚ Protection électromagnétique,
- ✚ Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule.

Pour chaque application le TCO est choisi en fonction des exigences de fabrication et des propriétés (stabilité contre quelques éléments...) nécessaires à l'application.

### I.3. Oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )

En raison de ses propriétés optiques, chimiques, et électroniques distinctives, l'oxyde d'indium attire de plus en plus l'attention dans les applications s'étendant des dispositifs optoélectroniques aux sondes chimiques. Ces sondes chimiques peuvent détecter plusieurs gaz toxiques et non toxiques tel que :  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ...

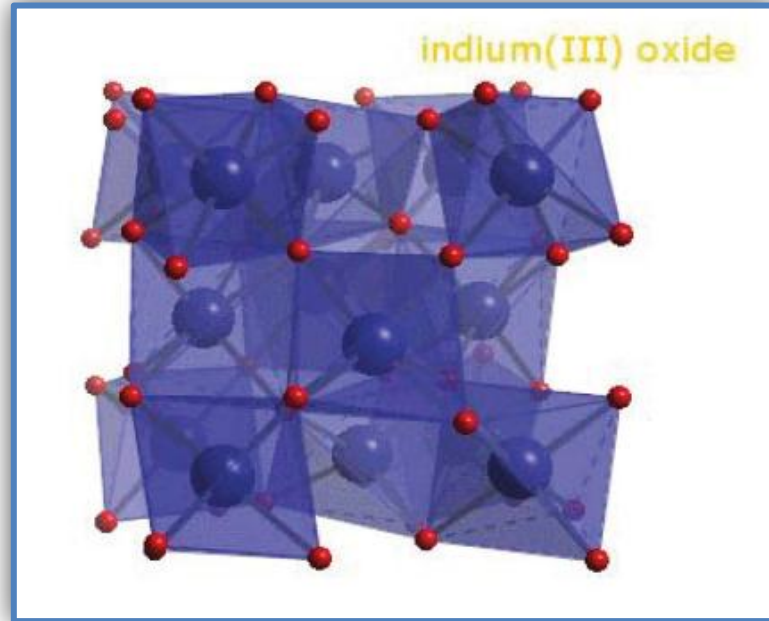
#### I.3.1. Propriétés générales d' $\text{In}_2\text{O}_3$

L'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) est un important semi-conducteur de type n avec une large bande interdite directe de 3.55-3.75 eV [5]. Il a des propriétés intéressantes telles que la haute transparence à la lumière visible [1], l'excellente adhérence de substrat [10], bonne stabilité chimique [3], la conductivité électrique élevée [4], la dureté et l'inertie de produit chimique et la forte interaction entre certaines molécules toxiques des gaz et ses surfaces. Ces propriétés font de lui un matériel intéressant pour une variété d'applications, y compris les cellules solaires, affichages de panneau, diodes luminescentes organiques, photocatalyseurs, verres architecturaux. D'ailleurs,  $\text{In}_2\text{O}_3$  est un matériel important pour des capteurs de gaz à semi-conducteur [9].

#### I.3.2. Propriétés cristallographiques

L'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) massif (solide cristallin) est de couleur jaune et son point de fusion est de  $1913^\circ\text{C}$ . La densité d' $\text{In}_2\text{O}_3$  est de  $7.12 \text{ g/cm}^3$  et peut cristalliser dans deux structures différentes [21] :

a) **Structure cubique centrée**: Il s'agit d'une structure identique à celle de la bixbyite  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dont la maille contient 80 atomes. Le groupe d'espace est  $Ia3$  et le paramètre de maille  $a = 1,011 \text{ nm}$ .



**Figure I.5.** Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite.

Les atomes d'indium sont entourés chacun de quatre atomes d'oxygène (**figure I.5**). La présence des sites lacunaires induit un léger déplacement ( $\approx 4\%$ ) des cations qui les entourent.

Il existe deux types d'arrangement de ces lacunes représentés sur la **figure I.6** (1/16 de la maille).

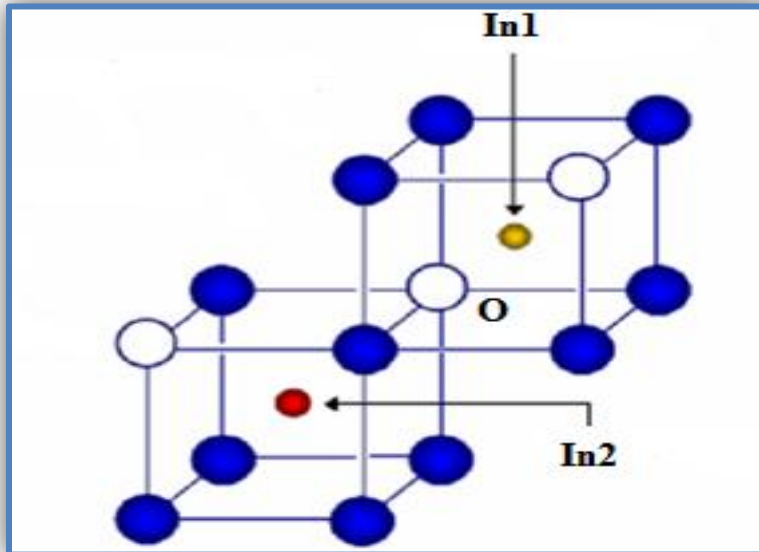
✚ **Site In1** : L'atome d'indium est entouré par un octaèdre d'oxygène distordu trigonalement.

✚ **Site In2**: L'octaèdre formé par les atomes d'oxygènes est plus distordu et de plus petite symétrie que celui du site In1. Le rapport In1/In2 = 1 : 3.

Le **tableau I.2** présente le nombre et les positions des 80 atomes formant la maille élémentaire de l'oxyde d'indium.

**Tableau I.2.** Multiplicité et positions des atomes formant la maille élémentaire de l'oxyde d'indium.

Nombre	Atome	X	Y	Z
8	In <sup>3+</sup> (In1)	1/4	1/4	1/4
24	In <sup>3+</sup> (In2)	0,4668	0	1/4
48	O <sup>2-</sup>	0,3905	0,1529	0,3832



**Figure I.6.**  $\text{In}_2\text{O}_3$  structure cubique (1/16 de la maille)

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

**b) Structure hexagonale :** Elle est identique à celle de l'alumine  $\alpha$  (corindon). On l'obtient soit par ajout de dopants métalliques, soit par élaboration sous haute pression (par exemple 65 kBar et 1000 °C).

### I.3.3. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec les couches  $\text{In}_2\text{O}_3$  (électrons de la bande de valence) peut expliquer clairement ces propriétés optiques. Une onde électromagnétique interagissant avec ces couches sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à 3,55 eV (la largeur de la bande interdite de  $\text{In}_2\text{O}_3$ ).

Pan et Ma, ont trouvé une transmittance optique (T) dans la région visible et I-Rouge de l'ordre de 90% pour des films purs d' $\text{In}_2\text{O}_3$  déposés par l'évaporation thermique d'un mélange de  $\text{SnO}_2$ -10% In dans un oxygène ambiant à 340°C. C'est la meilleure valeur obtenue pour n'importe quel conducteur transparent non dopé et rivalise ceux pour le système d'ITO très étroitement. L'indice de réfraction dans la région visible s'étend entre 1.9 et 2.08. Muller [5] a rapporté une masse efficace  $m^*=0,3m_e$  pour les électrons de conduction.

### I.3.4. Propriétés électriques

$\text{In}_2\text{O}_3$  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 attribué à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts intrinsèques dans la structure).

Il y a une grande différence dans la littérature concernant l'énergie du gap rapportée par les références. À la température ambiante, elle varie entre 3,55 et 3,75eV [22].

L' $\text{In}_2\text{O}_3$  en tant que conducteur transparent a une mobilité plus élevée qui varie dans la gamme  $10\text{-}75 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , avec une concentration d'électron  $N \approx 10^{19}\text{-}10^{20}\text{cm}^{-3}$ , et une résistivité  $\rho \geq 10^{-3}\Omega\text{cm}$ . Ces derniers auteurs ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus après un traitement thermique réducteur qui améliore la conductivité. D'autre part, il s'est avéré qu'un traitement thermique d'oxydation a pour conséquence une diminution de la conductivité[23].

### I.3.5. Applications d'oxyde d'indium $\text{In}_2\text{O}_3$

Parmi les oxydes transparent et conducteurs (OTC),  $\text{In}_2\text{O}_3$  est physiquement écurie et chimiquement inerte. Comme conducteur transparent, il montre des caractéristiques semblables à  $\text{SnO}_2$  et est important pour des applications dans beaucoup aspects. L'oxyde d'indium peut être employé comme matériel d'OTC dans [24] :

#### Les dispositifs optoélectroniques, y compris les piles solaires :

Les TCO 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 [22].

#### 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 [25].

### ✚ Les détecteurs d'humidité:

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

Il ya d'autres applications comme les dispositifs électroluminescents, les revêtements d'anti réflexion, les affichages de cristal liquides à cristaux liquides électroluminescents, les dispositifs électrochromiques, les dispositifs photothermiques et les diodes électroluminescentes. Puisque  $\text{In}_2\text{O}_3$  est la plupart du temps employé sous forme des films, il est généralement caractérisé en termes de propriétés des couches minces [25].



***CHAPITRE II***

***Techniques d'élaboration***

***et caractérisation des  
couches minces***

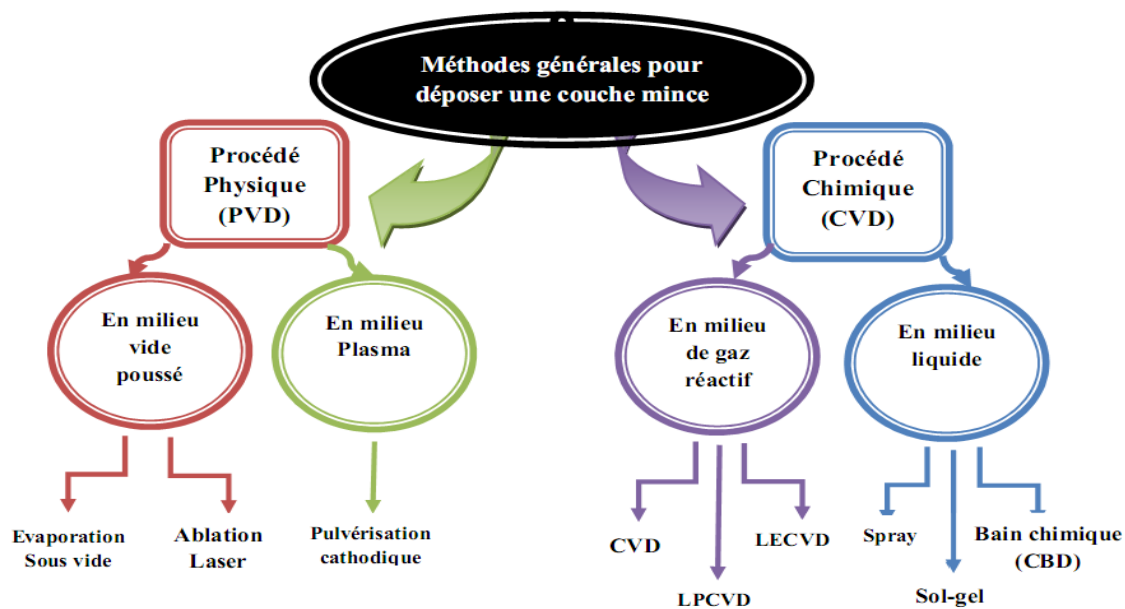


## Introduction

Dans ce chapitre nous avons exposé, en première partie, quelques méthodes de dépôt des couches minces selon la voie physique et chimique et dans deuxième partie les méthodes de caractérisation de ces couches tel que la diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie UV-visible et la technique de quatre pointes, ces dernières pour connaître les propriétés cristallographiques, optiques et électriques d'oxyde d'indium.

### II.1. Techniques d'élaboration des couches mince

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces font appel à la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) et de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition). La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la **figure (II.1)**.



**Figure II.1** Méthodes générales pour déposer une couche mince [26].

#### 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.

➤ **En milieu vide**

### II.1.1.1. Evaporation thermique

La technique de l'évaporation thermique est très simple, elle consiste à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche formée sur le substrat. Cette méthode est la plus courante pour une couche mince sous vide. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat, etc.

La **figure II.2** montre le principe de cette technique. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées, le porte substrat est tournant [27].

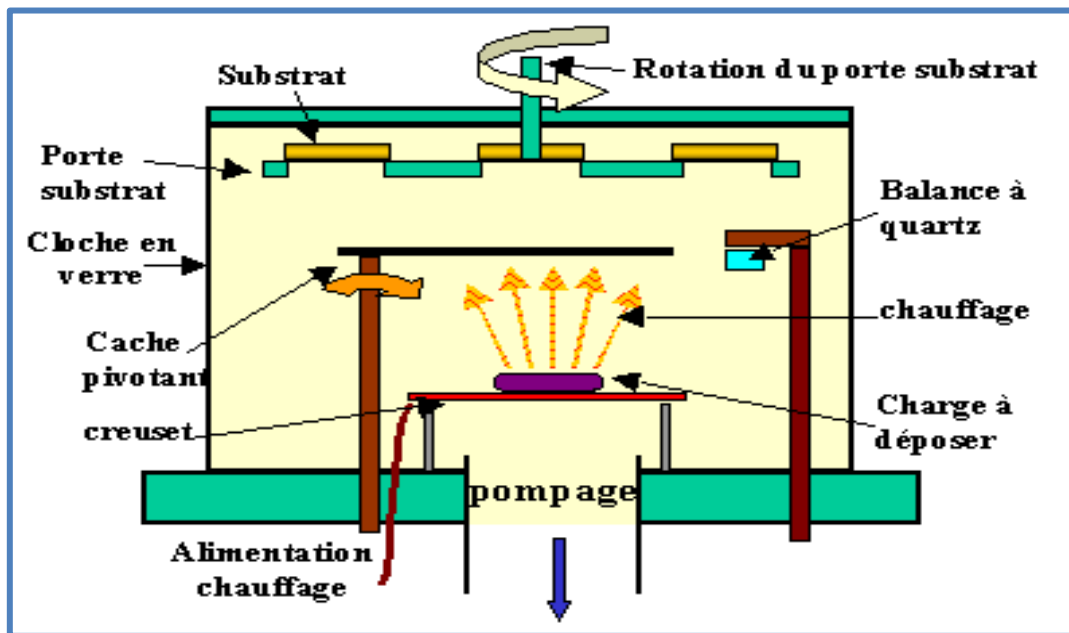


Figure II.2 Dépôt par évaporation thermique[28].

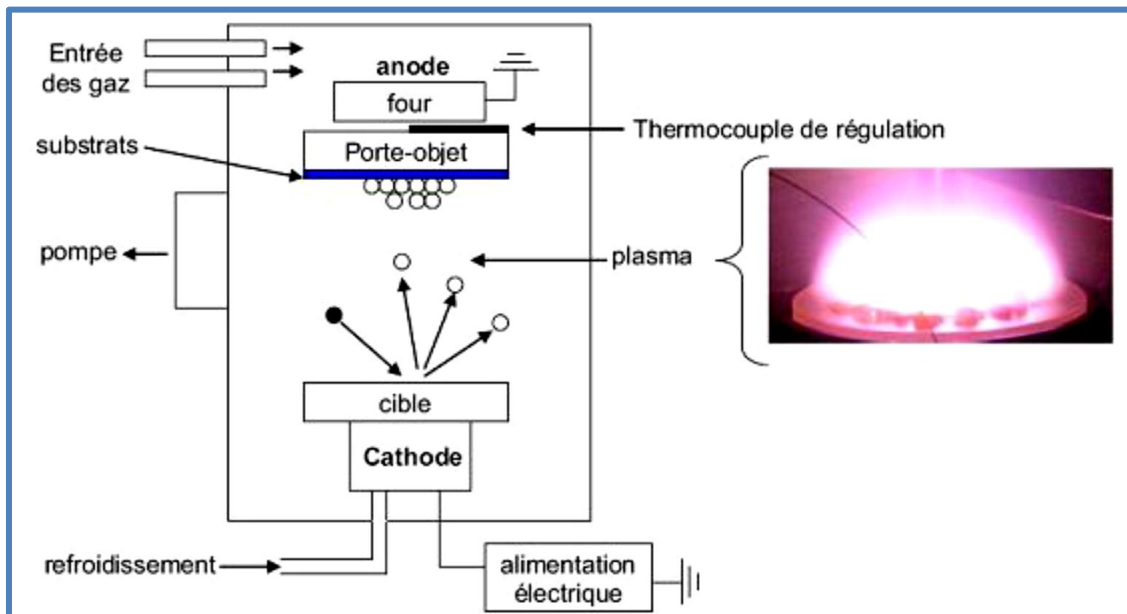
L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes (PVD) ont besoin du plasma comme intermédiaire.

#### ➤ En milieu plasma

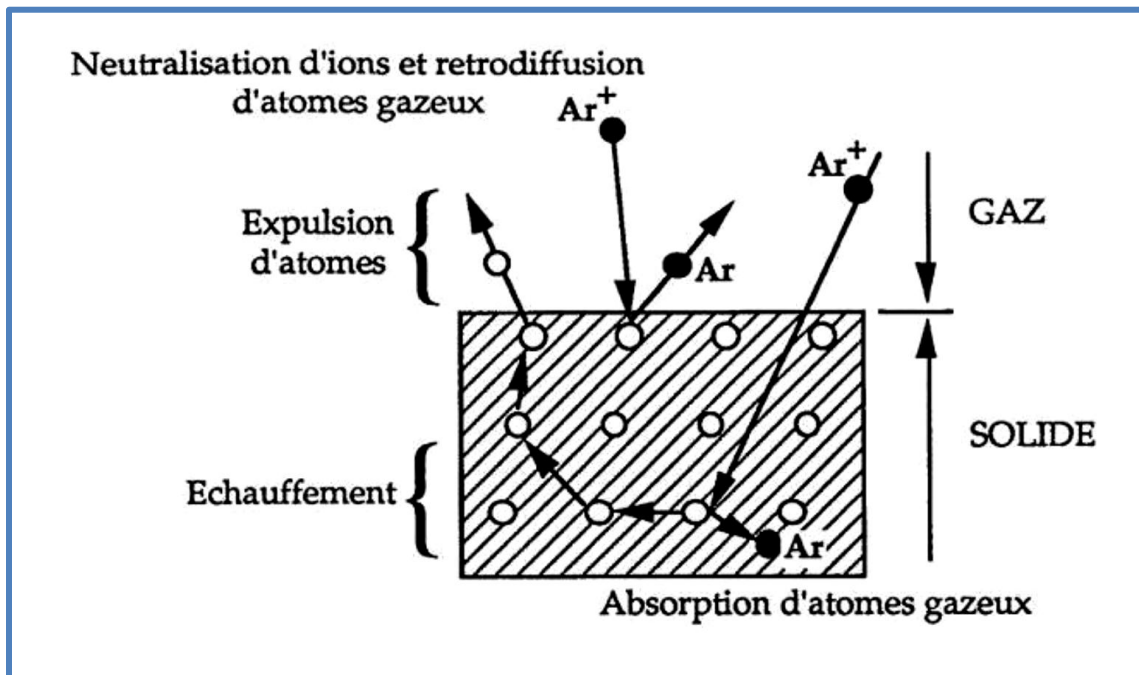
### II.1.1.2. Pulvérisation cathodique

Tous les appareils de pulvérisations reprennent le schéma de base ci-dessous. Une cible et un substrat sont placés dans une chambre, où un vide secondaire est réalisé. Les ions de bombardement sont créés par le gaz introduit dans la chambre de pulvérisation (en général

del'argon), sous une pression de  $10^{-3}$  Torr à  $10^{-1}$  Torr selon les cas. Le plasma est, alors créé par l'application d'une tension électrique (continue ou haute fréquence) sur la cible (**figure II.3**).



**Figure II.3** Schéma général d'un bâti de pulvérisation et plasma rose observé lors de la pulvérisation de la cible [29].



**Figure II.4** Mécanisme de pulvérisation du matériau cible [30].

Cette tension peut varier entre 500 et 5000 Volts. Les ions positifs viennent alors bombarder la cathode alors que les électrons se déplacent vers l'anode. Il se crée autour de la cathode, à la suite de la différence de vitesses entre les ions et les électrons, un espace sombre appelé gaine. Il existe entre les parois de cet espace un champ électrique important qui accélère les ions qui se dirigent vers la cathode. Les ions bombardés sur la cible éjectent des atomes et créeront des électrons secondaires, qui sont à leur tour accélérés par le champ électrique de l'espace sombre et ainsi entretiennent le plasma par des collisions. En somme pour que le plasma soit entretenu, il est nécessaire de créer suffisamment d'électrons secondaires (soit par une pression élevée, soit par une distance inter-électrode importante) [29].

### II.1.2. Dépôts chimiques

Le principe du dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre le substrat en présence de précurseurs volatils contenant les éléments à déposer qui, à la suite d'une ou plusieurs réactions chimiques, vont créer la phase solide recherchée sur le substrat. [31].

➤ **En milieu de gaz réactif**

#### II.1.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur au niveau du substrat chauffé.

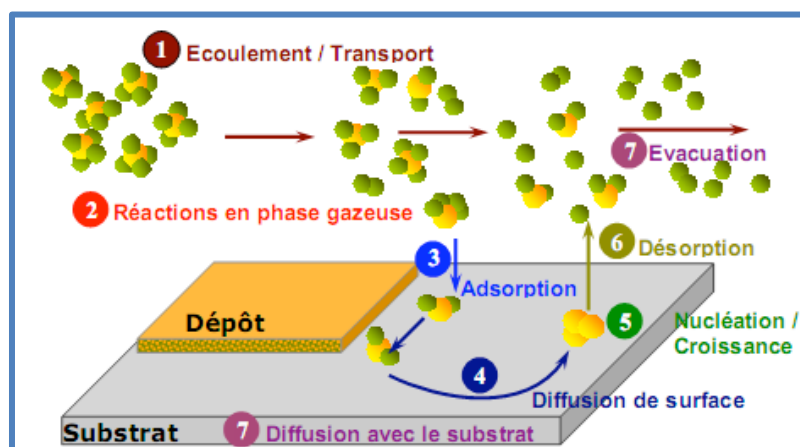


Figure II.5 Illustration des diverses étapes du procédé CVD. [31].

Une opération de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement comporte schématiquement sept étapes, décrites sur la **figure II.5**:

1. transfert de matière dans la phase gazeuse, de l'entrée du réacteur jusqu'à la surface du dépôt ; apport par convection (forcée, naturelle) des espèces gazeuses jusqu'à l'avoisinage du substrat.
2. réactions en phase gazeuse pendant le transfert.
3. adsorption (dissociative ou non) du gaz précurseur sur la surface du solide.
4. diffusion des molécules adsorbées en surface jusqu'aux sites de croissance.
5. réactions chimiques éventuelles en surface : incorporation des atomes du dépôt (nucléation - croissance).
6. désorption des produits de réaction.
7. transfert de matière des produits de réaction depuis la zone de dépôt jusqu'à la sortie du réacteur ; diffusion éventuelle d'atomes du dépôt vers le substrat (et vice versa) [32].

➤ **En milieu liquide**

### **II.1.2.2. Dépôt par spray pyrolytique**

Les couches minces utilisées dans cette étude ont été réalisées par spray pyrolyse. Cette technique qui est une intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur, semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le coût d'équipement.

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

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

**La pyrolyse** : vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

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

### **II.1.2.2.1. Principe général du procédé spray**

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée à l'aide d'un atomiseur puis projetée, sur un substrat chauffé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 torr. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [33], dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat.

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 et évaluation de leur taille moyenne.

➤ Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseurs vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène.

#### **a. Pulvérisation**

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source:

➤ La pulvérisation Pneumatique : La production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui fait éclater le liquide.

➤ La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide.

Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geysier dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geysier s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrosol.

#### **b. La pyrolyse**

Spitz et Viguie[34], ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (**figure II.6**).

• **Processus I :**

Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ( $<1 \mu\text{m}$ ). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

• **Processus II :**

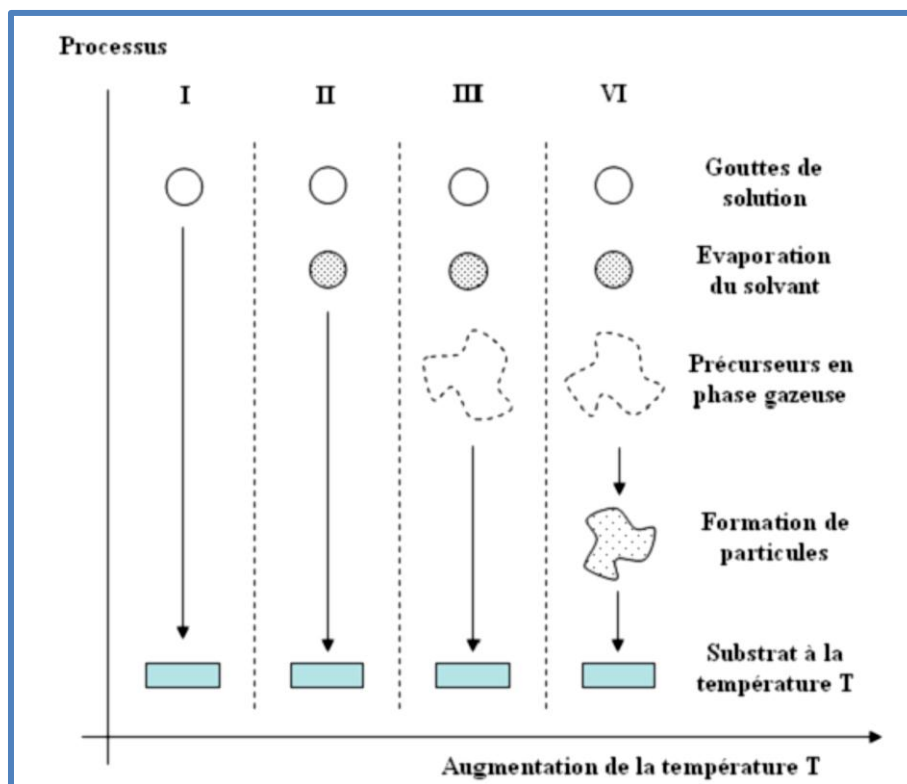
Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

• **Processus III :**

Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.

• **Processus IV :**

Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.



**Figure II.6** Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat [35].

### c. Les solutions de départ (source)

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stoechiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrures, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [36].

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, ou les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) est nécessaire [37]. 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 [33]. D'après la littérature, quelques techniques incluent de 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 [38].



#### **d. Génération de gouttelettes**

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution, tandis que sa morphologie peut être déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs.

Concernant l'atomisation ou de manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées. Ainsi, il y a variantes comme la méthode de spray pneumatique où l'air est utilisé comme gaz vecteur ainsi que la méthode de spray ultrasonique.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que  $O_2$  pour  $ZnO$  [37].

#### **e. Réaction chimique sur le substrat (Dépôt)**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [39]. On note que la réaction de la décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées arrivant sur des substrats chauffés.

#### **II.1.2.2. Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason**

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée par un générateur ultrasons de 50 KHz qui permet la transformation de la solution au niveau de l'atomiseur en jet de gouttelettes très fines sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température comprise entre 250 et 400°C qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [10,39].

## II.2. Méthodes de caractérisation

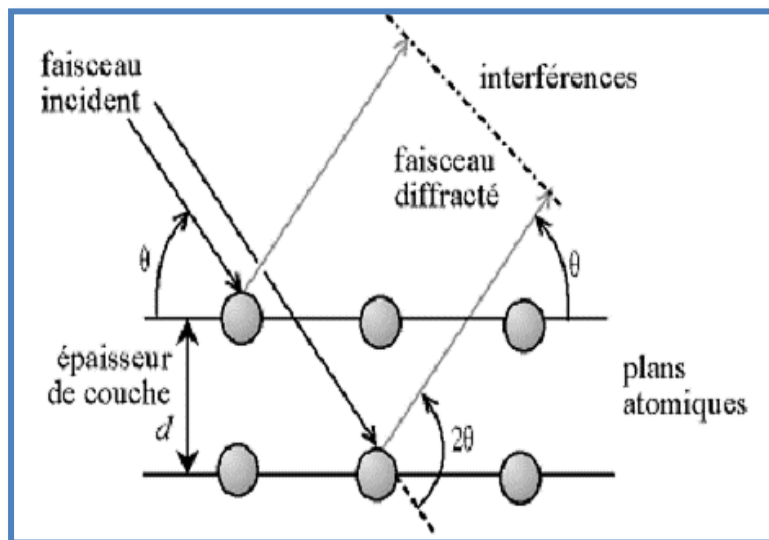
### II.2.1. Caractérisations structurales

#### II.2.1.1. Diffraction des rayons X

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

#### Principe :

On réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection  $2\theta$ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances interréticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles (**figure II.7**) [2].



**Figure II.7** Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [41].

Cette loi relie la distance  $d$  entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X et l'angle  $\theta$  par :

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

$n = 1, 2, \dots$  ordre de la diffraction.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sûres :

- ✚ La ou les phases cristallines (position des pics);
- ✚ La taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- ✚ Les défauts d'empilement (forme des pics);
- ✚ L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interarticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de la maille. Les positions et intensités des raies de diffraction de plupart des matériaux connus ont été étudiées et elle répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [42].

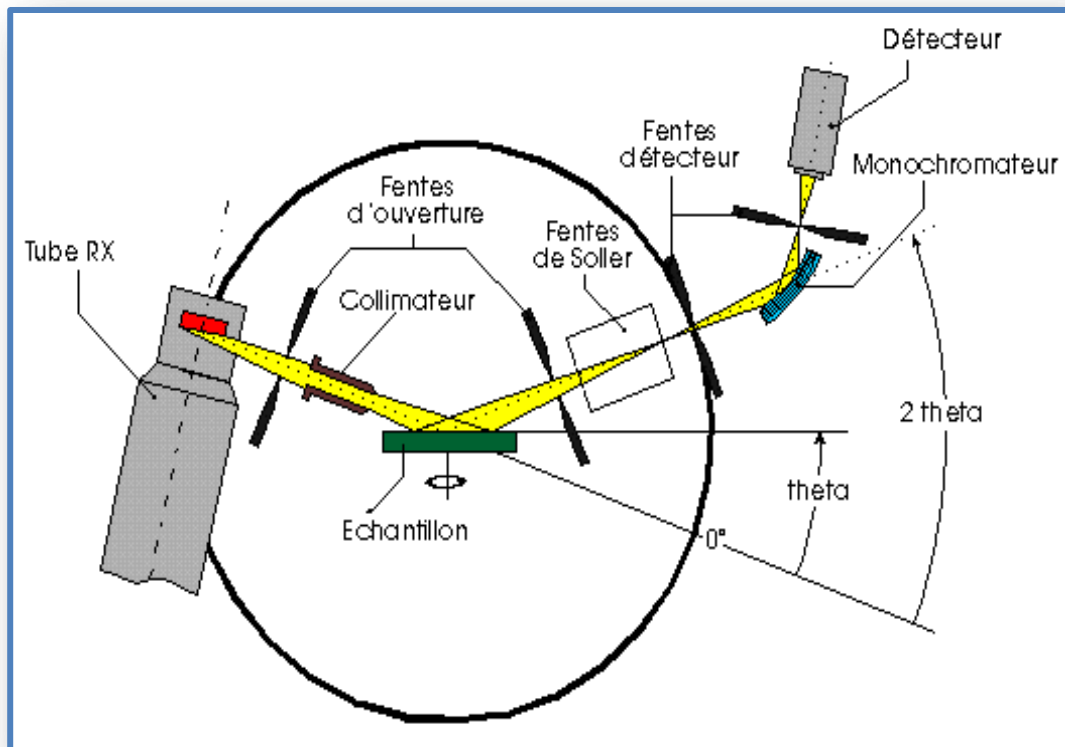


Figure II.8 Schéma d'un diffractomètre [43].

### II.2.1.1.a. Les paramètres de maille

Les structures cristallines que nous avons observée pour la plupart des matériaux sont cubique, tétragonale, orthorhombique et hexagonale. Le calcul des paramètres de maille se fait à partir des valeurs des distances inter réticulaires  $d_{hkl}$  et des indices de Miller  $h, k$  et  $l$ . Les relations utilisées sont reportées sur le **tableur II.1 [44]** :

**Tableau II.1** : Relations utilisées pour calculer les paramètres de maille.

Structure cristalline	Relation donnant les paramètres de maille
<b>Cubique</b>	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
<b>Tétragonale</b>	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
<b>Orthorhombique</b>	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
<b>Hexagonale</b>	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

### II.2.1.1.b. Taille des grains

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

$$D = \frac{(0,94.\lambda)}{\beta.\cos\theta_{hkl}} \quad (\text{II} - 2)$$

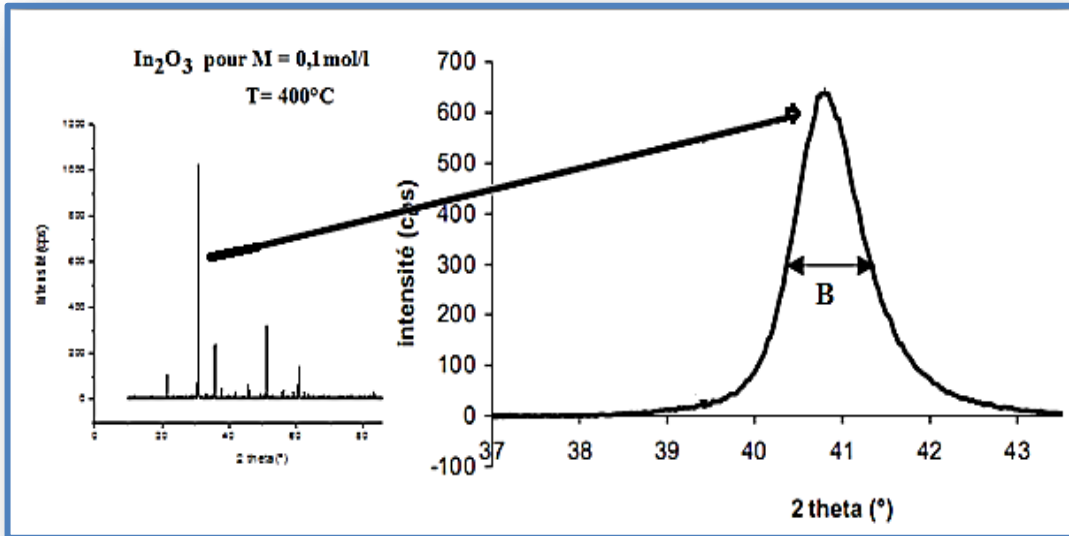
Où:

D : Taille des grains (nm)

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayon X (nm)

$\theta$ : Angle de diffraction

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (radian) (**Figure II.9**) ; en anglais FWHM (Full widthhalf maximum)



**Figure II.9** Illustration montrant la définition de la taille des grains à partir de la courbe de diffraction des rayons X.[45].

### II.2.1.1.c. les contraintes

Les contraintes, ce sont des forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interarticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. Si 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 ( $\sigma_{ij}$  [Pa]), les déformations ( $\epsilon_{kl}$  [Pa]) et les constantes d'élasticité ( $C_{ijkl}$ ) est donnée par la formule suivante :

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

Les constantes d'élasticité d' $\text{In}_2\text{O}_3$  ne sont pas disponibles dans la littérature et tant que les déformations varient d'une manière proportionnelle avec les contraintes, on peut utiliser les déformations pour expliquer la variation des contraintes dans nos films.

Les déformations ( $\epsilon$ ) ont été calculées par la formule suivante :

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

Où

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur du pic le plus intense

$\theta$  : L'angle de diffraction [9].

La densité de dislocation est calculée par la formule suivante[46]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II} - 5)$$

### II.2.1.2. Mesure de l'épaisseur par méthode de différence de masse

Pour un substrat de silicium, On peut déterminer l'épaisseur par la méthode de différence de masse par ce que le gap de silicium est à celle de couche mince donc la lumière absorbée par le substrat dans le spectrophotomètre. Cette méthode donné l'épaisseur  $d$  en fonction de la masse déposée  $\Delta m$  selon la relation **II.8** [47] :

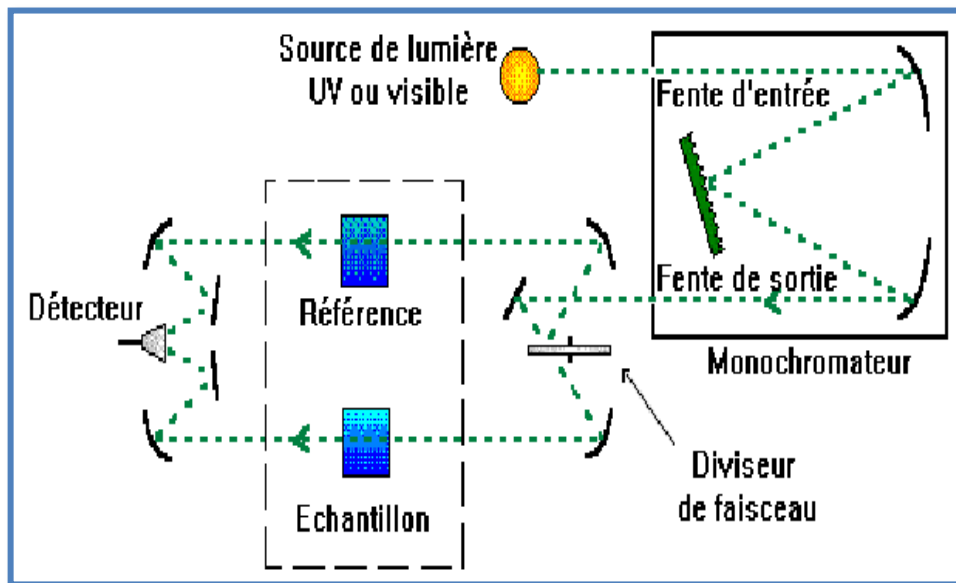
$$d = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho} \quad (\text{II} - 6)$$

Où :  $S$  et  $\rho$  sont respectivement la surface et la masse volumique de la couche mince étudiée.

## II.2.2. Caractérisations optiques

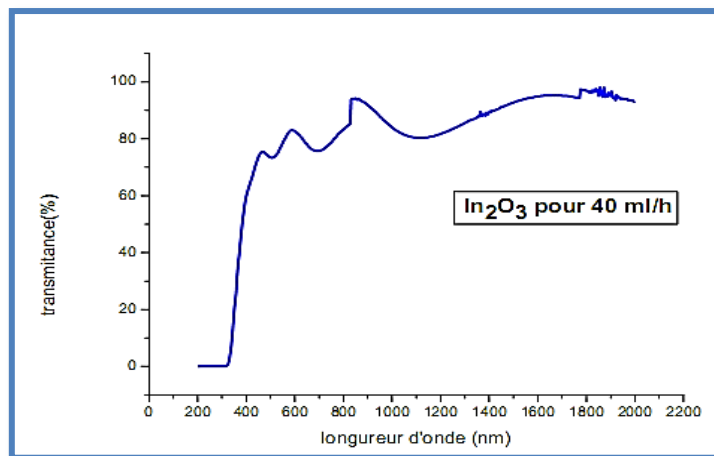
### II.2.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde 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.10**, 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.



**Figure II.10** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [48].

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance  $T(\%)$  de la couche en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm) (**Figure II.11**).



**Figure II.11** la variation relative de la transmittance  $T$  (%) de film d' $\text{In}_2\text{O}_3$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm).

### II.2.2.1.a. Coefficient d'absorption

Apartir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$ , pour chaque valeur de la transmittance  $T$  en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert.

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II} - 6)$$

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II} - 7)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{II} - 8)$$

Et si on exprime  $T$  ( $\lambda$ ) en %, cette expression devient:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (\text{II} - 9)$$

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

### II.2.2.1.b. Gap optique

Pour un gap direct tel que celui de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , la relation reliant le coefficient d'absorption  $\alpha$  à l'énergie de gap  $E_g$  est donnée par

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II} - 10)$$

$A$  : est une constante,

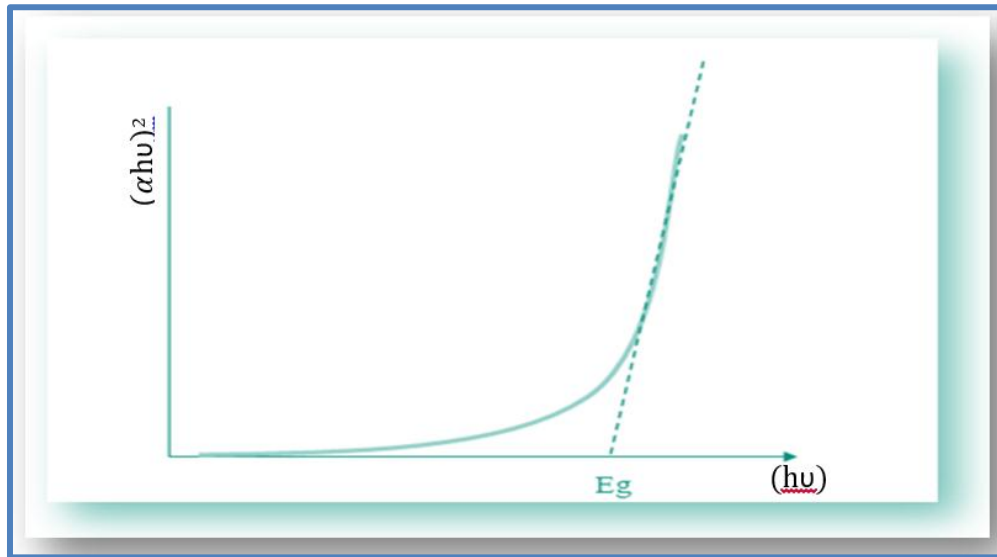


$E_g$  : est le gap optique exprimé en (eV),

$h\nu$  : est l'énergie photonique en (eV).

En traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  ; (sachant que  $h\nu(\text{eV}) = hc/\lambda = 12400/\lambda(\text{\AA})$ ).

On peut déterminer par extrapolation jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2=0$ , la valeur du gap optique  $E_g$ , comme le montre l'exemple de la **figure (II.12)**



**Figure II.12** Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour une couche mince de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . [49].

### II.2.2.1.c. L'énergie d'Urbach $E_{00}$ (Désordre)

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach ( $E_{00}$  ou  $E_u$ ). D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II} - 11)$$

En traçant  $(\ln \alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$ , on peut accéder la valeur de  $E_{00}$  (**Figure II.13**).

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II} - 12)$$

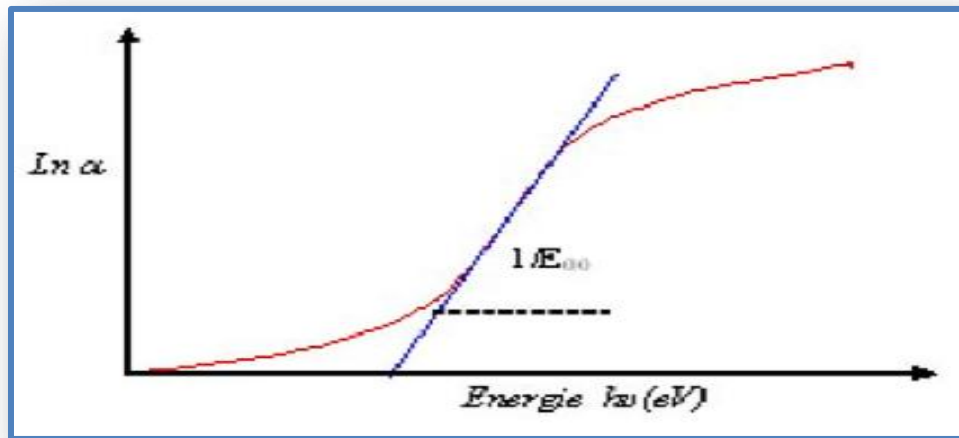


Figure II.13 Variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ [49].

### II.2.3. Caractérisation électrique

#### II.2.3.1. La méthode de quatre pointes

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur le substrat isolant (verre), l'écart  $s$  entre les pointes étant de 1 mm (figure II.14). Les deux pointes externes (1,4) servent à l'injection d'un courant  $i$ , les deux autres pointes (3,2) servent à la prise de la chute de potentiel  $\Delta V$ .

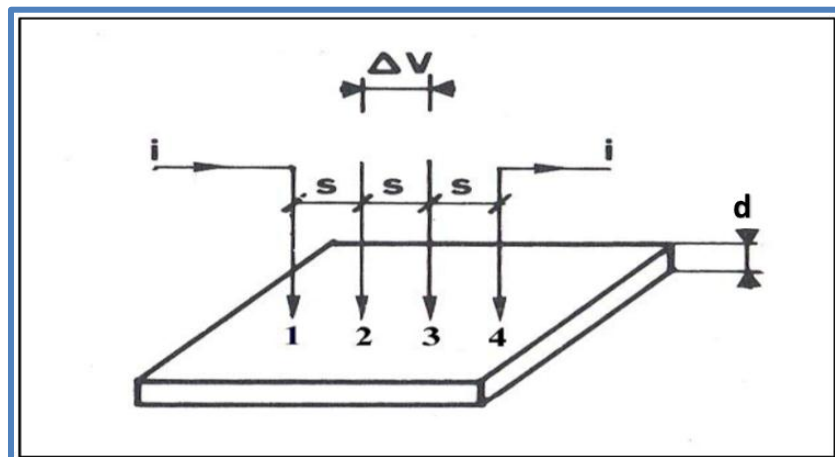


Figure II.14 Méthode des quatre pointes.

On mesure le rapport  $\Delta V/i$ . Nos échantillons étant bidimensionnels (l'épaisseur  $d$  est petite devant  $s$ ), les équipotentielles du courant injecté en (1) sont cylindriques [50]. La densité de courant à une distance  $r$  de la pointe vaut :

$$\mathbf{J} = i/2\pi r d \quad (\text{II-13})$$

La chute de potentiel entre  $r$  et  $r+dr$  vaut :

$$dV = -(\rho i)/(2\pi r d) dr \quad (\text{II-14})$$

étant la résistivité. Il en résulte que la différence de potentiel (ddp) entre les pointes 3 et 2 due à la circulation du

Courant injecté en (1) vaut :

$$v'_{32} = \int_s^{2s} -(\rho i)/(2\pi r d) dr = -(\rho i) \ln 2 / (2\pi d) \quad (\text{II-15})$$

De même la ddp entre 3 et 2 résultants du courant  $i$  extrait en 4 vaut:

$$v''_{32} = -(\rho i) \ln 2 / (2\pi d) \quad (\text{II-16})$$

Et finalement d'après le théorème de superposition :

$$\rho = (\pi / \ln 2) d (\Delta V / i) = 4,53 d (\Delta V / i) (\Omega \text{cm}) \quad (\text{II-17})$$

## *CHAPITRE III*

# *Résultats & Discussion*



## Introduction

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 cuivre déposées par spray ultrasonique.

Nous avons obtenu ces résultats à partir des techniques suivantes : la technique de diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-VIS et la méthode des quatre pointes.

### III.1. Elaboration des couches minces d' $In_2O_3$ : Cu

#### III.1.1. Procédure d'élaboration

##### III.1.1.1. Préparation des solutions

Pour réaliser une couche mince d'oxyde d'indium dopé à cuivre (Cu) (taux du dopant 0wt %, 2wt %, 4wt % et 6wt %) il faut préparer une solution de départ qui contient l'indium et le cuivre. Pour cela nous avons utilisé le Chlorure d'Indium ( $InCl_3$ ) comme matériau source de  $In_2O_3$  et nous avons utilisé le Chlorure de cuivre ( $CuCl_2$ ) comme matériau source de Cu. Les précurseurs sont dissous dans 10ml /éthanol (dissolvants) selon le rapport massique désiré.

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

#### a) Ethanol

**Formule moléculaire :**  $C_2H_6O$

**Aspect :** liquide

**Couleur :** incolore.

**PH :** neutre (20°C).

**Le point d'ébullition :** 78°C.

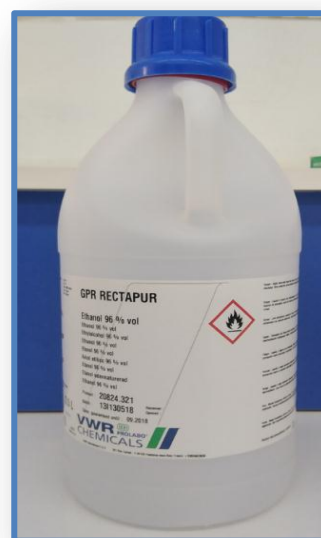
**Viscosité dynamique :** (20°C) 1,2 mPa s

**Température de combustion :** 425°C.

**Pression d'évaporation :** (20°C) 59 mbar.

**Densité :** 0,79 g/cm<sup>3</sup>.

**Solubilité dans l'eau (20°C) :** soluble.



**Figure III. 1:** Ethanol ( $C_2H_6O$ ) utilisé comme solvant

### b) Chlorure d'Indium ( $\text{InCl}_3$ )

Le Chlorure d'Indium est le composé chimique dont la formule est  $\text{InCl}_3$ . Ce sel blanc trouve quelque usage dans la synthèse organique. C'est aussi les dérivés solubles les plus disponibles d'indium[49].

**Formule moléculaire :**  $\text{InCl}_3$ .

**Masse molaire :** 221.17 g/mol.

**Densité et phase :** 3.46 g/cm<sup>3</sup>, 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  $\text{InCl}_3$

### c)Chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ )

**Formule moléculaire :**  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

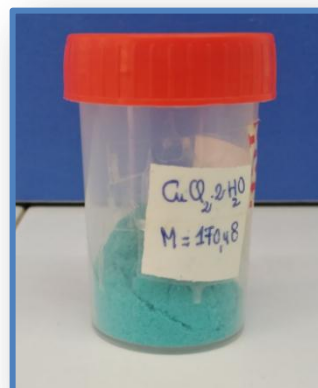
**Nom :**chlorure de cuivre (II) di hydratée, appelé aussi chlorure cuivrique di hydraté

**Masse molaire :** 170.48g / mol

**Aspect :** poudre ou cristaux verts

**Point de fusion :** 598°C

**Solubilité dans l'eau (20°C) :**1104 g/l à 20 °C



**Figure III. 3:**Chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ )

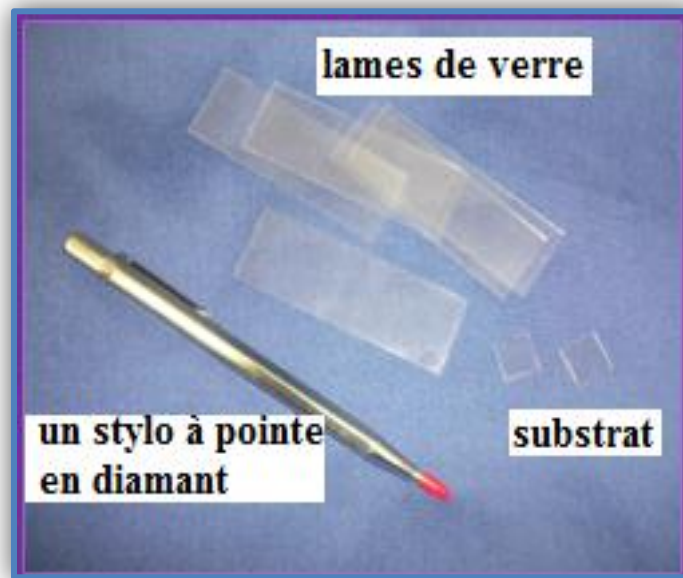
Le tableau suivant représente les paramètres expérimentaux :

**Tableau III-1:** Tableau récapitulatif des conditions expérimentales

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

### III.1.1.2. Choix du substrat de dépôt

Les substrats utilisés sont des lames de verre ordinaire dont les dimensions sont longueur = 25mm, largeur = 15mm, découpés par un stylo à pointe en diamant (voir **figure III.4**). Le choix du verre comme substrat a été adopté en raison de la valeur du coefficient de dilatation thermique qui est proche de celle l' $\text{In}_2\text{O}_3$  de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, pour des raisons économiques, et aussi pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.



**Figure III.4 :** Lame de verre utilisée comme substrat pour nos couches minces [51].

### III.1.1.3. Nettoyage des substrats

Les étapes du nettoyage des substrats sont comme suit :

- ✓ Nettoyage avec une eau savonneuse ou un détergent. Ensuite, 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.

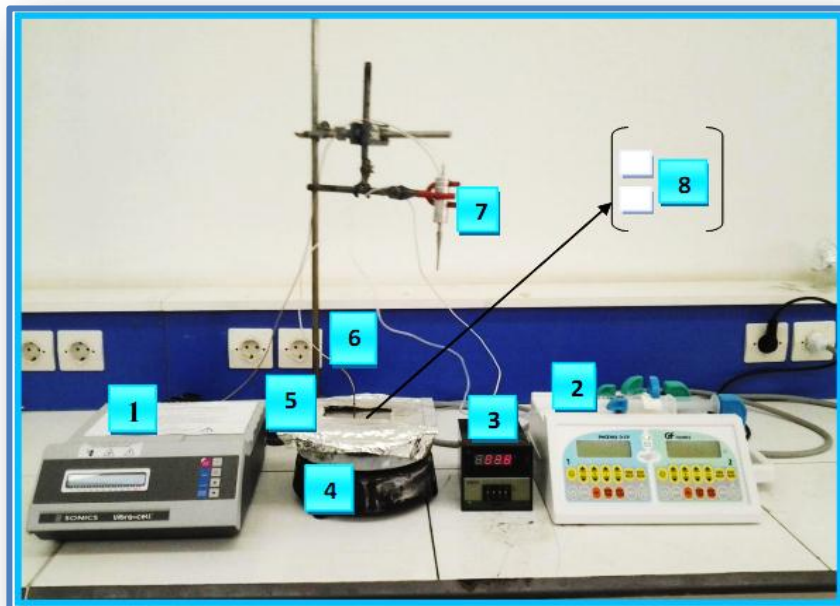


Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

### III.1.2. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un système réalisé au **laboratoire des matériaux semi-conducteurs et métalliques (LMSM) à l'université de Biskra** et construit à partir des éléments simples auquel nous avons apportés des modifications de façons à réaliser des films homogènes d'oxyde d'Indium,

La **figure III.5** illustre le dispositif expérimental du système de dépôt que nous avons utilisé dans notre travail.



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



Tableau III.2: Les éléments du montage

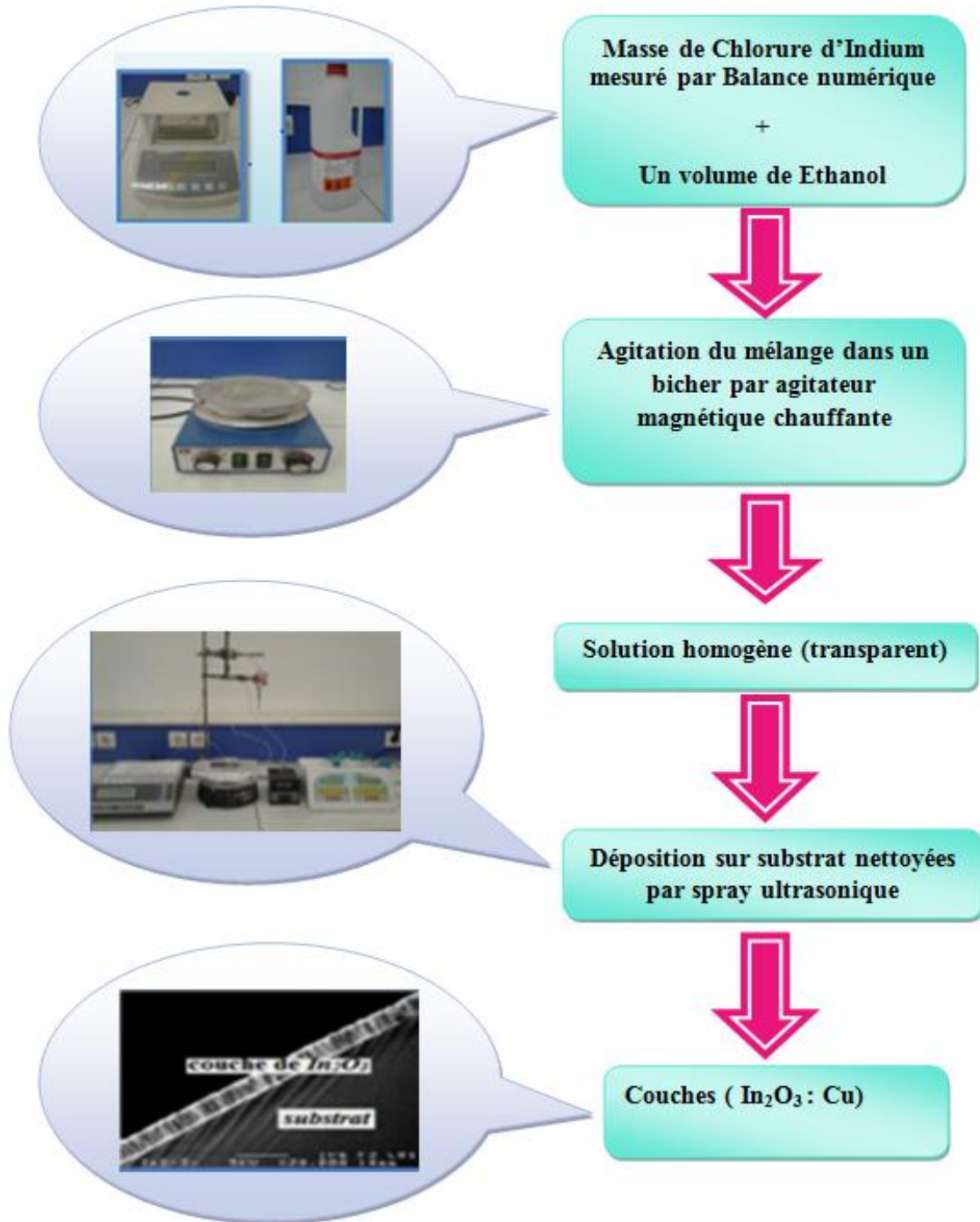
N°	Désignation	N°	Désignation
1	Générateur ultrason	5	Porte substrat
2	Contrôleur de débit (Le pousse seringue)	6	Thermocouple
3	Régulateur de température	7	Atomiseur
4	Résistance	8	substrat

### 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 porte 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 ambiante jusqu'à la température la température choisie pour les dépôts (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 conduit, par pyrolyse, à la formation d'une couche mince, de telle sorte que le solvant s'évapore en raison de la réaction endothermique.

A la fin de déposer la couche, on laisse le substrat se refroidir au-dessus du porte substrat verre, enfin on récupère nos échantillons. On peut résumer les étapes d'obtenir des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3$  : Cu 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 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cu}$

### III.2.1. Caractérisation structurale

Pour étudier les propriétés structurales des films minces d' $\text{In}_2\text{O}_3$ , on a utilisé la diffraction des RX à l'aide de diffractomètre illustré dans le chapitre précédent. Cette dernière nous permis d'avoir les diffractogrammes des films d' $\text{In}_2\text{O}_3$ , desquelles on peut déterminer leur état de cristallisation.

Le fichier JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) est représenté dans la **figure.III.7**. Son exploitation nous permis de déterminer les indices de Miller (hkl) ainsi que le type de la structure des films.

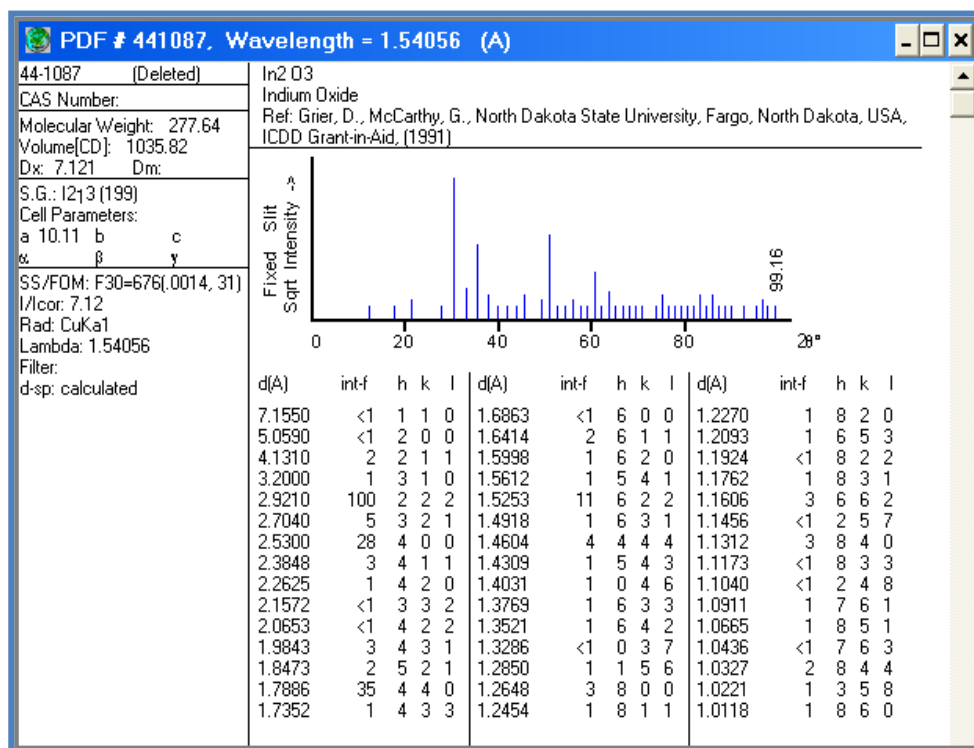
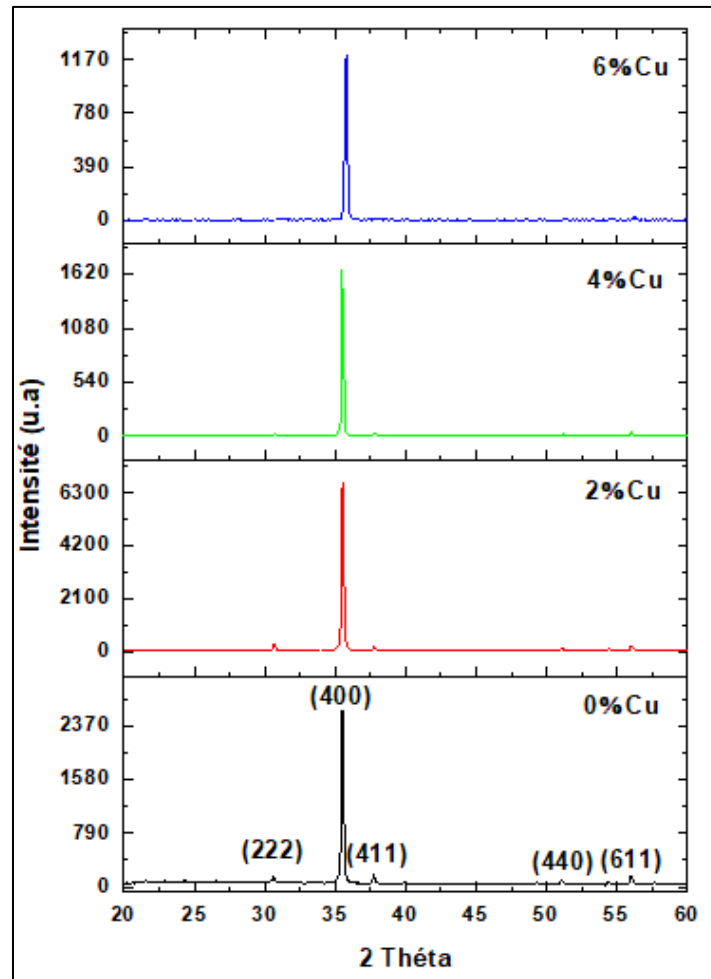


Figure III.7 fichiers JCPDS de  $\text{In}_2\text{O}_3$  [52].



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

La **figure (III.8)** présente les pics caractéristiques de la structure cubique d'oxyde d'indium. Tous les spectres montrent des films bien cristallisés selon l'orientation (400). Le plan (400) d' $\text{In}_2\text{O}_3$  est l'orientation préférentielle des cristallites puisqu'il offre la plus basse énergie de surface. A. Bagheri Khatibani et al [53] ont trouvé le même pic (400) pour le film déposé par spray pyrolyse. D'autres pics relatifs aux plans (222), (411), (440) et (611) sont aussi présents dans les diagrammes de diffraction mais avec de faibles intensités. On remarque que l'orientation préférentielle (400) augmente légèrement avec l'augmentation du taux du dopant jusqu'à 2% puis diminue, donc la couche dopée par 2% wt de Cu a la meilleure cristallinité par rapport aux autres. Au-delà de 2% on assiste à une diminution de l'intensité, ceci indique la dégradation de la qualité cristalline. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres travaux [54]. En outre, aucun pic

n'a été observé relire au Cu. Ceci implique que le  $\text{Cu}^{+2}$  est bien incorporé dans le réseau d' $\text{In}_2\text{O}_3$  puisque le rayon ionique de  $\text{Cu}^{+2}$  (0,73 Å) est plus petit qu' $\text{In}^{+3}$  (0,81Å).

À partir le **tableau III.3**, on observe quelques différences dans les valeurs de distance (d), la valeur de constant (a) et les positions des pics, entre les résultats expérimentaux et les données du fichier JCPDS d'oxyde d'indium.

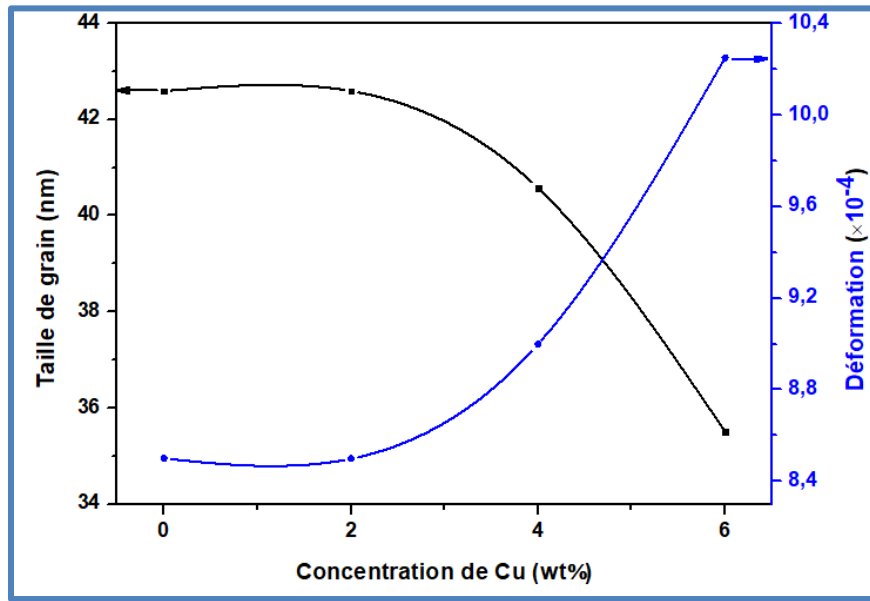
On constate que le paramètre de maille d' $\text{In}_2\text{O}_3$  non dopé est égal au paramètre standard selon JCPDS (10.118 Å), comme il les montre le **tableau III.3**. Puis le paramètre de maille (a) diminue avec la concentration de dopage. Ce qui met en raison que les ions  $\text{Cu}^{+2}$  sont incorporé dans le réseau d' $\text{In}_2\text{O}_3$  en substituant l' $\text{In}^{+3}$  dans les sites  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

**Tableau III.3** Paramètres structuraux des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3$  :Cu déposées à différents taux de dopage.

le taux de dopage	0	2	4	6
2θ (°)	35.48	35.50	35.53	35.77
2θ <sub>0</sub> (°) JCPDS	35.451			
d (Å)	2.52952	2.52866	2.52647	2. 51010
d <sub>0</sub> (Å)	2.5300			
β (°)	0.1968	0.1968	0.2066	0.2362
Taille des grains "D" (nm)	42.587	42.589	40.572	35.511
le paramètre de maille "a "(Å)	10.118	10.115	10.106	10.040
"a <sub>0</sub> "(Å) JCPDS	10.118			
Déformations ε	8.5*10 <sup>-4</sup>	8.499*10 <sup>-4</sup>	8.999*10 <sup>-4</sup>	10.249*10 <sup>-4</sup>
La densité de dislocations δ (lines/m <sup>2</sup> )*10 <sup>14</sup>	5.5137	5.5137	6.0750	7.9300

### III.2.1.1. Taille des grains

La taille de grain 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 de  $\text{In}_2\text{O}_3$  a été mesuré en fonction du dopage de cuivre est présenté dans la **figure III.9**.



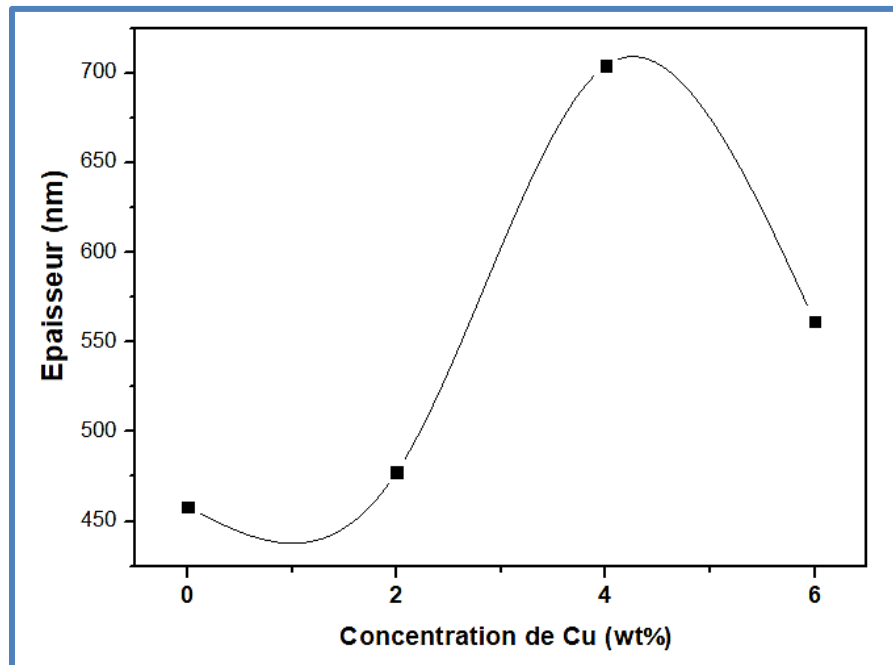
**Figure III .9** Variation de la taille des grains et les contraintes de pic (400) en fonction du taux de dopage

La variation de la taille de grains ainsi la déformation en fonction de concentration de de cuivre est présentée dans la **figure. III.9** et récapitulées dans le **tableau III.3** La taille des grains augmente légèrement avec l'augmentation du taux du dopant jusqu'à 2% Cu, ce qui implique une amélioration de la qualité cristalline, puis, il a' y une diminution de 2% à 6% Cu. Cette réduction de la taille des grains est probablement causée par l'augmentation des centres de nucléations quand le taux de cuivre croit.

A partir de la **figureIII.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[55].

### III.2.2. L'épaisseur

L'épaisseur des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cu}$  est calculée à partir de la méthode de différence de la masse (voir chapitre II). Les valeurs sont reportées dans la **figure III.10**



**Figure III.10.** Evolutions de l'épaisseur des films  $\text{In}_2\text{O}_3$  en fonction de la concentration du dopant (Cu%).

L'évolution de l'épaisseur des couches d'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), en fonction de dopage, est représentée sur la figure III.10. Sur cette figure on remarque que l'épaisseur de la couche d'oxyde d'indium augmente avec l'augmentation de la concentration des atomes de Cu ajoutés, jusqu'à une concentration de 4%, puis diminue à concentration 6%.

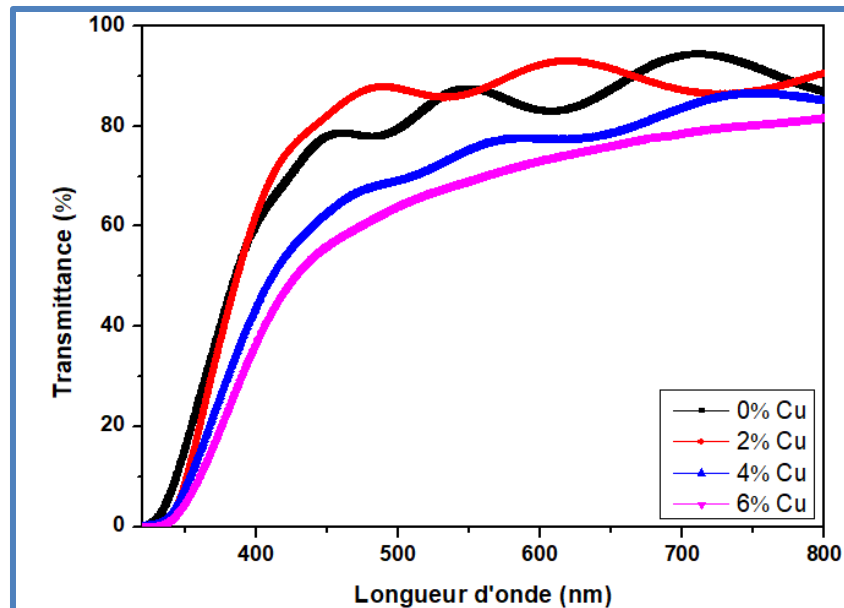
L'augmentation de l'épaisseur de l'échantillon dans le domaine (0% ,4%) est logique, et cela peut s'expliquer par l'augmentation de la quantité de Cu ajoutée, Et donc l'épaisseur du film mince augmente.

Mais comme on peut le voir, après 4% malgré l'augmentation de la quantité de Cu ajoutée, l'épaisseur diminue, ce qui n'est pas logique, On peut expliquer la diminution de l'épaisseur de la couche mince comme suit :

Lorsque le taux de dopage a été augmenté à 6%, les atomes de Cu positionnés sur le film mince ont été augmentés, Cela arrête le processus de nucléation et donc le processus de croissance et conduit à une diminution de l'épaisseur du film mince et à une diminution de son degré de cristallinité.

### III.2.3. Caractérisation optique

La **figure III.11** représente les spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons non dopés et dopés par Cu à différentes concentrations.



**Figure III .11:** Spectres de transmittance des couches préparées à différentes concentrations du dopant (Cu wt%)

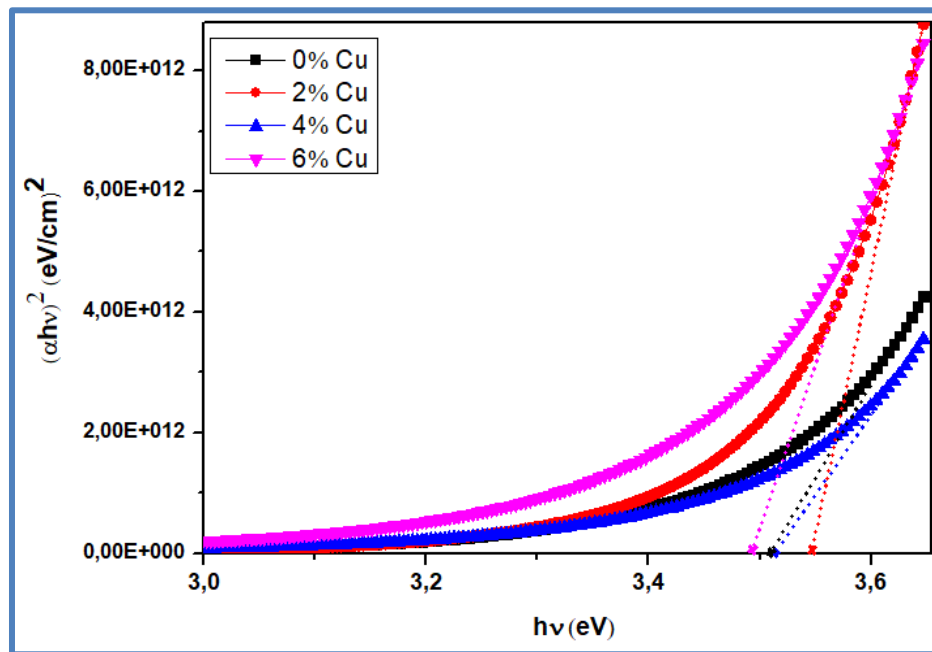
La **figure III.11** montre une transparence de l'ordre de 80% à 95% dans le domaine du visible (400-800 nm). Ceci nous permet de les utiliser comme des couches transparentes pour les appareils photovoltaïques. La transmittance des films dopés à partir de 4% wt de Cu est légèrement plus petite que celle des autres films. Cette diminution 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. Les couches non dopées et dopées en cuivre de 2% possèdent une grande transparence dans le visible. Ces couches présentent des oscillations (franges



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

### III.2.3.1. Gap optique et l'énergie d'Urbach

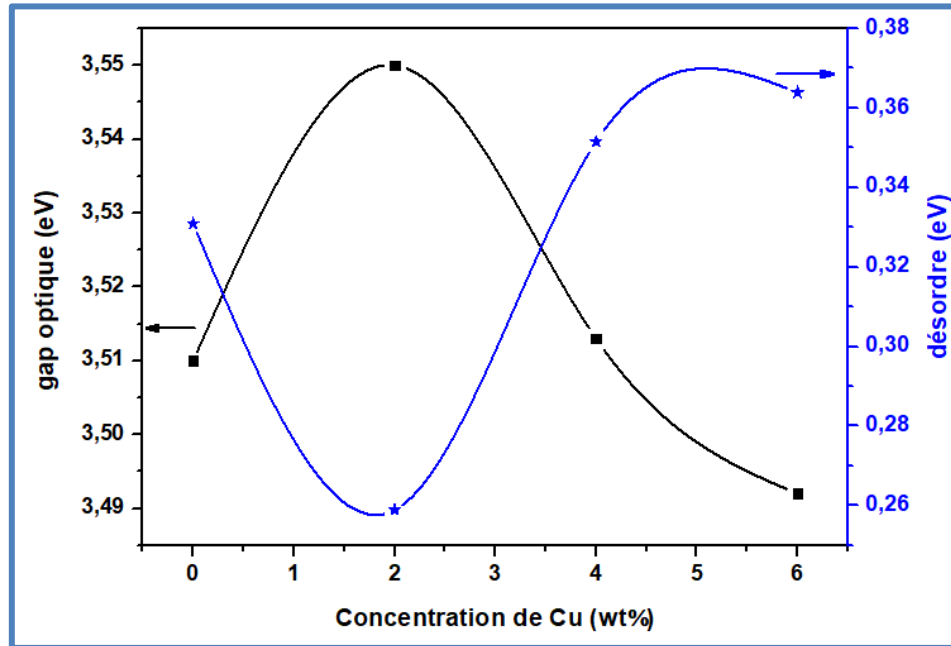
La largeur de bande interdite des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Cu}$  a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique par la relation de Tauc. Le gap optique des films est déduit par extrapolation de la partie linéaire à l'axe des  $(h\nu)$ . La **figure III.12** présente les valeurs  $E_g$  des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3$  en fonction de la concentration de Cu.



**Figure III.12** Détermination du gap optique de la couche mince d' $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Cu}$

La **figure III.13** montre la variation du gap optique et du désordre en fonction de la concentration de cuivre. On observe que le désordre et le gap optique varient de manière inverse. De 0 à 2% l'introduction du dopant est accompagnée par un élargissement du gap et une réduction du désordre. Cette augmentation du gap est peut-être expliquée par l'amélioration de la qualité cristalline. Au-delà de 2% on constate une augmentation du désordre et une réduction du gap optique. K.F. Berggren et al[56] croient que ce décalage de la bande interdite avec l'incorporation de Cu est interprété 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 [57]. Ce comportement a été conclu par d'autres auteurs [58]. De plus la diminution du gap optique est attribuée à l'augmentation du désordre du matériau.



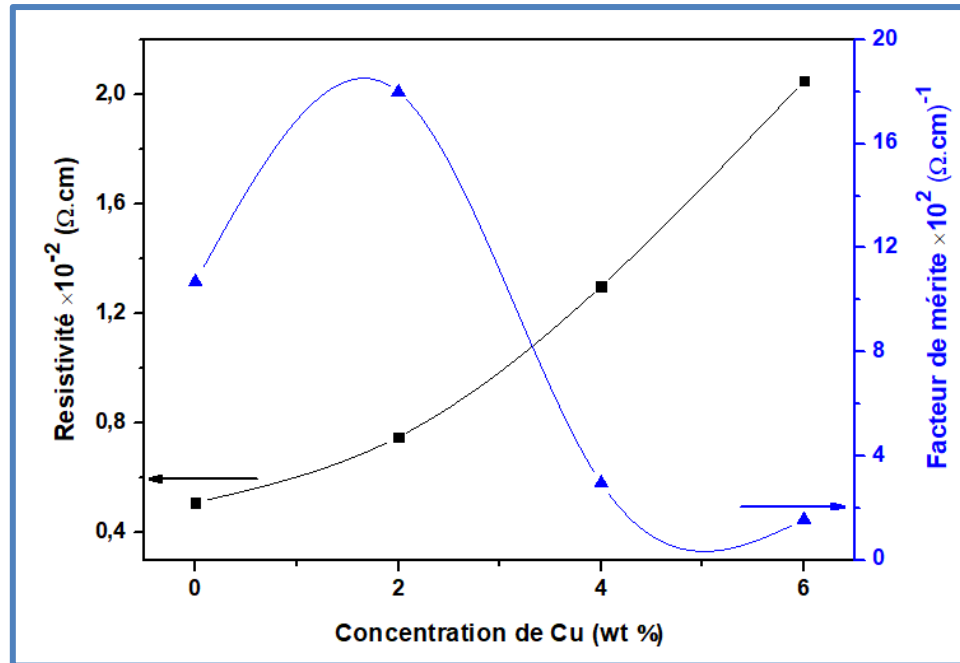
**Figure III.13.** Variation du gap optique des couches minces  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cu}$  en fonction du taux de dopage.

**Tableau III.4 :** Gap optique, Energie d'Urbach.

Concentration (%)	Gap optique Eg (ev)	Désordre Eu (eV)
0	3,51	0,3309
2	3,55	0,2589
4	3,513	0,3515
6	3,492	0,3639

### III.2.4. Caractérisation électrique

La variation de la résistivité et du facteur de mérite en fonction de la concentration de cuivre est représentée sur la **figure III.14**



**Figure III.14** La variation de la résistivité et du facteur de mérite en fonction de la concentration de Cu.

On remarque que la résistivité augmente avec l'augmentation de la concentration de Cu. Il est bien connu que la conductivité électrique des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3$  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' $\text{In}_2\text{O}_3$ . Les atomes de cuivre sont actifs pour jouer le rôle des accepteurs, par la substitution des atomes d'indium par cuivre. En effet, la densité des électrons n est compensée par les trous générés par les accepteurs, donc la résistivité est augmentée. Le même résultat a été observé par K. Usharani et al [59].

L'augmentation de la résistivité avec la concentration de Cu, à partir de 4% wt, est due aussi à la dégradation de la qualité cristalline des couches, ceci qui est en bon accord avec la réduction de la taille des grains. Par conséquent, une augmentation de la dispersion des porteurs de charge aux joints de grains.

Le facteur de mérite est un indice pour évaluer la performance des films conducteurs transparents, il est donné par l'équation  $F = (-\rho \ln T)^{-1}$ , où  $\rho$  est la résistivité électrique et  $T$  est la transmittance moyenne dans le domaine visible (400 à 800 nm). Il est clair que la valeur la plus élevée du facteur de mérite est obtenue pour la couche dopée par 2% wt de Cu (voir le **tableau III.5**). Ceci est dû à la formation d'une bonne qualité du film d'oxyde d'indium dopé au cuivre.

**Tableau III.5.** Résistivité électrique, facteur de mérite et transmittance en fonction du taux de dopage

Concentration (%)	Résistivité $\times 10^{-2}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	facteur de mérite $\times 10^2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	Transmittance à 600 nm (%)
0	0.51	10.70	83.26
2	0.75	17.99	92.86
4	1.30	2.96	77.12
6	2.05	1.56	73.28



***Conclusion  
Générale***

## **Conclusion générale**

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

L'étude structurale des films par D.R.X a montré que tous les films d'oxyde d'indium obtenus sont polycristallins avec une structure cubique centrée et une orientation préférentielle selon le plan (400). D'autre part, l'exploitation de ces spectres nous a permis d'obtenir les valeurs des tailles des grains et des déformations et les constantes de réseau qui varient dans l'intervalle de [35.51 - 42.58 nm] et [8,49.10<sup>-4</sup> - 10,24.10<sup>-4</sup>] et [10.040 - 10.118 Å<sup>o</sup>] respectivement.

Pour les propriétés optiques on a remarqué qu'ils sont modifiés par le taux de dopage, car on a noté que la transmittance dans la gamme visible atteint 80% et 95%. Les couches non dopées et dopées en cuivre de 2% possèdent une grande transparence dans le visible. On observe que le désordre et le gap optique varient de manière inverse. Les valeurs du gap optique obtenues de nos films sont dans la gamme de 3,492 - 3,55 eV.

Les valeurs de la résistivité électrique des films minces qui sont élaborés dans l'intervalle de [0,51×10<sup>-2</sup> - 2,05×10<sup>-2</sup> (Ω.cm)]. Les résultats ont montré que le film dopé à 2% Cu possède une valeur maximale de mérite.

D'après les résultats trouvés dans ce travail, on peut déduire que la meilleure couche obtenue pour l'application dans les cellules solaires est celle élaborée à 2%.

# *Références bibliographiques*





## Références

- [1] P. Prathap, Y.P.V. Subbaiah, *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006)375-379.
- [2] M.Girtan ,H.Cachet, *Thin Solid Films* 427(2003).
- [3] Hsin-LunSu, Wei-Hsu Chi, *Abstract*, 1446, 218th ECS Meeting.
- [4] M. Girtan ,*Surface and Coatings Technology* 184 (2004) 219–224.
- [5] Z. Yuan, X. Zhu, *Thin Solid Films* xxx (2011).
- [6] B. Lilia, *Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique*, mémoire de magister, université Constantine, (2006).
- [7] A. Mosbah, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc*, thèse doctorat, Université de constantine, (2009).
- [8] D. Ouarda, *Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique*, mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).
- [9] F. Ynineb, *Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)*, mémoire de magister, Université de Constantine, (2010).
- [10] A. Hafdallah, *Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique*, mémoire de magister, université de Constantine, (2007).
- [11] M.Gaidi, *Films minces de SnO<sub>2</sub> dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques*, thèse doctorat, (1999).
- [12] S. Hariech, *Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)*, mémoire de magister, université de Constantine, (2009).
- [13] M.Girtan, H.Cachet, *Thin Solid Films* 427(2003).
- [14] [www.nanomarkets.net](http://www.nanomarkets.net).
- [15] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [16] K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).





- [17] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Applied Surface Science, 249 (2005) 183-196.
- [18] P. Drude, Ann. Phys. 3, (1900) 369.
- [19] K. makhija, A. Ray, R.M. Patel, U. B. Trivedi and H. N. Kapse, Bull. Mater. Sci., 28 (2005) 9–17.
- [20] F. Ynineb « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) » thèse de magister, Université Mentouri Constantine, 16/05/2010.
- [21] K. Daoudi « Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'étain obtenus par voie Sol-Gel » thèse doctorat, université Claude Bernard-Lyon1, 20mai 2003.
- [22] K. Arshak , K. Twomey, Sensors , 2 (2002) 205-218.
- [23] G. Korotcenkov, A. Cernevschi, Moldavian Journal of the Physical Sciences, 3(1) (2002).
- [24] J. D. H. Donnay and Helen. M. Ondik, Crystal data. Inorganic Compounds, 2, 3<sup>ème</sup> Edition JCPOS (1973).
- [25] A-Sophie LOIR « Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables » thèse de magister Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 13 février 2004.
- [26] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine, (2009).
- [27] Ch .Tahaout , Etude Simulation électrothermique d'un Micro Capteur de Gaz à Base d'Oxyde semi – conducteur , Mémoire de magister , Université M'hamed Bougara-Boumerdes , 2010.
- [28] A. Derball , L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc ( Zn O ) . Mémoire de magister, Université Mohamed kheider – Biskra, 2011.
- [29] O. Mohamed, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, mémoire de magister, Université de Biskra, (2010).
- [30] F. O. Hassani, couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle cuo a propriétés semi-conductrices destinées a la réalisation de capteurs de gaz, thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2009).



- [31] S.A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution, *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(4), p. 2104-2111.
- [32] P. Singh, A. Kumar, Deepak, and D. Kaur, Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Crystal Growth*, 2007, 306(2), p. 303-310.
- [33] M. Robles, J. Taguena-Martinez, J.A. del Rio, *Thin solid films* 293 (1977) 320-326.
- [34] J.C. Viguie et J. Spitz, *J. Electrochem. Soc.*, 122(1975)585.
- [35] A. Mosbah, Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2009).
- [36] K. Okuyama, I. Wuled Lenggoro, *Chemical Engineering Science* 58(2003)537-547.
- [37] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, (2001).
- [38] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. *IEEE* (1991).
- [39] B. Correa-Lozano, CH. Comninellis, A. De Battisti, *Journal Of Applied Electrochemistry* 26(1996)83-89.
- [40] M. Khammar, Etude d'un jet en spray d'une solution chimique sur un substrat chaud destiné à l'élaboration des couches minces, mémoire de magister, Université Constantine, (2010).
- [41] S. Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, mémoire de magister, université de Constantine, (2010).
- [42] I. Saadeddin, preparation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ceramics and thin films, these de doctorat, university Bordeaux I, 30 mars 2007.
- [43] A. Fouchet, "Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalts préparés par ablation laser pulser", Thèse de doctorat, université de Caen, (2006).
- [44] F. Khenatcha, « Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées par la technique de pulvérisation chimique », mémoire de magister, Université d'Oran. 2011.



- [45] A. Djadal, 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).
- [46] M. Charrouf, « L'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) élaborées par spray Ultrasonique », mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra. 2016.
- [47] Jyoti P. Borah, J. Barman, K. C. Sarma, *Chalcogenide Letters*, Vol 5, No. 9 (2008) 201-208.
- [48] M. Maâche « Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse », Université de Biskra, (2005).
- [49] A. Chennoufi, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium déposées par spray Ultrasonique, mémoire de magister, Université de Biskra, (2012).
- [50] A. Vapaille et R. Casatagné, « Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs », Dunod Paris (1987).
- [51] S. Benramache « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.
- [52] 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.
- [53] A. Bagheri Khatibani, A. Abdolazadeh Ziabari, S. M. Rozati, Z. Bargbidi, G. Kiriakidis, *Trans. Elect. Electron. Mater.* 13 (2012) 111-115.
- [54] F. Ye, X. Min Cai, X. Zhong, X. Qing Tian, S. Yong Jing, et al, *Thin Solid Films*, 556 (2014) 44-47.
- [55] A. Ashor, N. El-Kadry, M. R. Ebid, M. Farghal, A. A. Ramadan, *Thin Solid Films*, 279 (1996) 242.
- [56] K. F. Berggren, B. E. Sernelius, *Phys. Rev. B*, 24 (1981) 1971-1986.
- [57] M. Saha, S. Ghosh, V. D. Ashok, S. K. De, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015) 16067-16079.
- [58] F. Ye, J. J. Zeng, X. M. Cai, X. Q. Su, B. Wang, et al, *J. Alloy Compd.* 721 (2017) 64-9.
- [59] K. Usharani, N. Raja, N. Manjula, V. S. Nagarethinam, A. R. Balu, *J. Thin Films Sci. Technol.*, 4 (2015) 89-96.

## ملخص

في هذا العمل قمنا باستخدام تقنية الرش فوق الصوتي لترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الإنديوم ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) المطعم بالنحاس على ركائز من الزجاج تحت درجة حرارة  $400^\circ\text{C}$ ، حيث قمنا بتغيير نسبة التطعيم من 0(%. wt) إلى 6(%. wt). وبهدف دراسة خصائص الشرائح المتحصل عليها استخدمنا تقنيات تشخيص مختلفة: انعراج الأشعة السينية، المطيافية فوق البنفسجية-المرئية، تقنية النقاط الأربعة. الدراسة البنوية بينت ان الشرائح الرقيقة متعددة البلورات مع بنية مكعبة ذات اتجاه مفضل وفق المستوي (400) و حجم الحبيبات يتغير في المجال [35.51-42.58 nm]. نتائج الدراسة الضوئية وضحت ان شرائحأكسيد الانديوم المحضرة تمتاز بنفاذية عالية تتراوح بين 80% و 95% في المجال المرئي. بالإضافة الى ذلك المقاومة تتغير في المجال [0.51×10<sup>-2</sup>-2.05×10<sup>-2</sup> Ω.cm]. النتائج أظهرت ان الفيلم المطعم بنسبة 2% من النحاس له اعلى قيمة لمعامل الاستحقاق. هذا بسبب تشكل فيلم عالي الجودة من ناحية الناقلية و النفاذية.

**الكلمات الدالة:** أكسيد الإنديوم، الشرائح الرقيقة، التطعيم، الرش فوق الصوتي، الخصائص الضوئية، الخصائص الكهربائية.

## Abstract

In this work, we used the ultrasonic spray technique to elaborate thin layers of  $\text{In}_2\text{O}_3$  doped by copper on glass substrates heated to  $400^\circ\text{C}$ , where we changed that the doping rate from 0(%. wt) to 6(%. wt). To study the properties of the films elaborated, different characterization techniques have been employed such as XRD, UV-VIS and four-point method. The structural analysis showed that the films are polycrystalline with cubic structure and preferential orientation according to the plane (400) and the grain size varies in the range [35.51 - 42.58 nm]. The optical study results showed that the films  $\text{In}_2\text{O}_3$ : Cu have high transmittance in the visible range is 80% to 95%. In addition, the electrical resistivity varies in the range [0.51×10<sup>-2</sup> – 2.05×10<sup>-2</sup> Ω.cm]. The results showed that the film doped with 2% Cu give the high value of factor of merit. This due to the formation of a good quality film in terms of conductivity and transmittance.

**Keywords:** Indium oxide, thin films, doping, ultrasonic spray, optical properties, electrical properties.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé la technique de spray ultrasonique pour déposer des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3$  dopés par le cuivre sur des substrats en verre chauffés à  $400^\circ\text{C}$ , où nous avons changé le taux de dopage entre 0(%. wt) et 6(%. wt). Afin d'étudier les propriétés des films élaborés on a utilisé différentes techniques de caractérisations qui sont : DRX, UV-VIS et la technique de quatre pointes. L'étude structurale a montré que les films sont polys cristallins avec une structure cubique et une orientation préférentielle selon le plan (400), la taille des grains varie dans l'intervalle de [35.51 - 42.58 nm]. Les résultats de l'étude optique ont montré que les films d' $\text{In}_2\text{O}_3$  : Cu a une transmittance élevée dans le domaine visible de 80% à 95%.

De plus, la résistivité électrique varie dans l'intervalle de [0,51×10<sup>-2</sup> – 2,05×10<sup>-2</sup> (Ω.cm)]. Les résultats ont montré que le film dopé à 2% Cu possède une valeur maximale de mérite. Ceci est dû à la formation d'un film de bonne qualité en termes de conductivité et de transmittance.

**Mots Clés :** Oxyde d'indium, couches minces, dopage, spray ultrasonique, propriétés optiques, propriétés électriques.