

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université Mohamed Khider- Biskra
Faculté des sciences Exactes et des Sciences de
la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière
N° d'ordre :



جامعة محمد خيضر – بسكرة
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة
قسم علوم المادة
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences en : Physique
Option : physique des matériaux

Présentée par:
Hamani Nadjette

**Elaboration et caractérisation des couches minces
d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome
obtenue par spray pyrolyse ultrasonique**

Soutenue publiquement le : 23/09/2021

Devant le jury composé de :

| | | | |
|--------------------------------------|------------|----------------------|------------|
| M ^f . A. Belgacem Bouzida | Professeur | Université de Batna1 | Président |
| M ^f . A. Attaf | Professeur | Université de Biskra | Rapporteur |
| M ^f . A. Geddim | Professeur | Université de Djelfa | Examineur |
| M ^{me} .H. Saidi | Professeur | Université de Biskra | Examineur |

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي هَدَانَا لِهَذَا وَمَا كُنَّا

لِنَهْتَدِيَ لَوْلَا أَنْ هَدَانَا اللَّهُ﴾

صدق الله العظيم

Dédicace

Je dédie cette thèse :

A ma mère et l'âme de mon père.

Pour mes enfants Iyad, Sajed, sami.

A mes frères et mes sœurs.

A mes amis.

*Et à tous ceux qui ont contribué de prêt
ou de loin à la réalisation de ce travail.*

REMERCIEMENTS

Premièrement, je remercie Allah le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour terminer ce travail.

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de physique des couches minces et applications LPCMA de l'université Mohamed khider de Biskra

*Je suis très reconnaissant à Monsieur **Attaf Abdellah** professeur à l'université de Biskra d'avoir accepté de diriger cette thèse. Son aide et ses conseils ont été précieux pour finaliser ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **Aissa Belgacem Bouzida** Professeur à l'université de Batna1 pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*J'adresse tous mes remerciements à Monsieur **Ahmed Geddin**, Professeur à l'Université de Djelfa, pour sa participation au jury de thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.*

*Mes remerciements très vifs s'adressent également au **Mme Hanane Saidi** professeur à l'université de Biskra qui m'a fait l'honneur de participer à acceptant de juger cette thèse.*

*Je souhaite maintenant remercier tous les collègues, ou plutôt amies, de leurs soutiens. Grand merci surtout pour **Mme Kheira Bennaceur** maitre de conférences à université de Biskra pour sa collaboration ainsi que l'aide précieuse qu'elle m'a apporté.*

*J'aimerais également remercier à **Mme Hamzaoui Majda** (M.C.A), **Melle Aareb Luiza** (M.C.A) et **Mme Nadjoua Bensalh** (M.C.B) aussi, je n'oublie pas **Mr Khaled Rezeg** professeur à l'université de Biskra, pour leurs collaborations et leur soutiens.*

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Grand merci

Table des matières

| | |
|----------------------------|----|
| Remerciements..... | i |
| Sommaire..... | ii |
| Liste des figures..... | vi |
| Liste des tableaux | xi |
| Introduction générale..... | 1 |
| <i>Références</i> | 3 |

CHAPITRE I

Etude bibliographique sur l'oxyde d'indium.

| | |
|--|----|
| I.1 Les oxydes transparents conducteurs..... | 4 |
| I.1.1 Propriétés électrique..... | 5 |
| I.1.1.a Contribution à la conduction par les lacunes | 5 |
| I.1.1.b Contribution à la conduction par le dopage..... | 6 |
| I.1.2 Propriétés optiques..... | 6 |
| I.2 Oxyde d'indium non dopé et dopé..... | 7 |
| I.2.1 Oxyde d'indium non dopé | 7 |
| I.2.1.a Propriétés structurales..... | 8 |
| I.2.1.b Propriétés électriques | 9 |
| I.2.1. c Propriétés optique..... | 9 |
| I.2.2 Oxyde d'indium dopé..... | 9 |
| I.2.2 .1 Oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) | 10 |
| I.2.2 .1.a Effet de recuit (traitement thermique) | 12 |
| I.2.2.2 Oxyde d'indium dopé au brome | 14 |
| I.3 Domaine d'application d'oxyde d'indium | 14 |
| I.3.1 Capteur de gaz | 15 |
| I.3.2 Cellules solaires | 15 |
| I.3.3 Fenêtres intelligentes | 17 |
| I.3.3 Les écrans tactiles | 17 |
| I.4 Méthodes d'élaboration des couches minces..... | 18 |
| I.4.1 Spray pyrolyse | 20 |
| Conclusion..... | 24 |
| <i>Références</i> | 25 |

CHAPITRE II
Elaboration des couches minces et techniques de caractérisation

| | |
|---|----|
| II. Processus d'élaboration des couches minces par la technique spray pyrolyse ultrasonique | 29 |
| II.1. Description du dispositif de dépôt USP | 29 |
| II.2 Procédure d'élaboration | 30 |
| II.2.1 Préparation des substrats | 30 |
| II.2.2 Préparation des solutions | 31 |
| II.2.3 Dépôt des couches | 31 |
| II.3 Techniques de caractérisation | 33 |
| II.3.1 Caractérisations structurale | 33 |
| II.3.1.1 Diffraction de rayons X | 33 |
| II.3.1.1.a Orientations préférentielles | 35 |
| II.3.1.1.b Taille des cristallites | 35 |
| II.3.1.1.c Paramètre de maille | 36 |
| II.3.1.1.d Détermination des contraintes (déformation ϵ) | 36 |
| II.3.2 Caractérisation morphologique | 37 |
| II.3.2.1 Test d'adhérence..... | 39 |
| II.3.3 Caractérisation optique | 39 |
| II.3.3 .a Coefficient d'absorption..... | 40 |
| II.3.3 .b L'énergie de gap..... | 41 |
| II.3.3 .c Le désordre (Energie d'Urback)..... | 41 |
| II.3.3 .d Epaisseur de la couche | 42 |
| II.3.4 Caractérisation électrique | 43 |
| II.3.4 Figure de mérite | 44 |
| Références..... | 45 |

CHAPITRE III :
Conditions optimales d'élaboration des couches minces In_2O_3

| | |
|---|----|
| III.1 Influence des paramètres du dépôt sur les propriétés de l'indium non dopé | 47 |
| III.1.1 Effet de la distance bec-substrat (SND Substrat-Nozzle Distance) | 47 |
| III.1.1.1 Taux de croissance (T_C) | 47 |
| III.1.1.2 Etude structurale par diffraction de rayons X | 49 |

| | |
|---|----|
| III.1.1.3 Propriétés optiques | 52 |
| III.1.1.4 Propriétés électriques | 55 |
| III.1.1.5 Propriétés morphologiques | 56 |
| III.1.2 Effet du temps de déposition (t_d) | 57 |
| III.1.2 .1 Taux de croissance T_C | 57 |
| III.1.2.2 Etude structurale par diffraction de rayons X | 58 |
| III.1.2.3 Propriétés optique | 61 |
| III.1.2.4 Propriétés électriques | 64 |
| III.1.2.5 Propriétés morphologiques | 65 |
| III.1.3 Effet de la température du substrat (T_s)..... | 67 |
| III.1.3.1 Taux de croissance (T_C) | 67 |
| III.1.3.2 Etude structurale par diffraction de rayons X | 67 |
| III.1.3.3 Propriétés optiques | 69 |
| III.1.3.3 Propriétés électriques | 71 |
| III.1.3.3 Propriétés morphologiques | 72 |
| Conclusion..... | 73 |
| <i>Référence</i> | 74 |

CHAPITRE IV :
L'oxyde d'indium dopé à l'étain $In_2O_3:Sn$

| | |
|--|----|
| IV.1 Effet de dopage (Sn wt %) | 76 |
| IV. 1.1 Taux de croissance (T_C) | 76 |
| IV. 1.2 Propriétés structurales | 77 |
| IV.1.3 Propriétés optique | 81 |
| IV. 1.4 Propriétés électriques | 84 |
| IV.2Effet de recuit | 85 |
| IV. 2.1 Propriétés structurales | 85 |
| IV.2.2 Propriétés optique | 89 |
| IV.2.3 Propriétés électrique | 91 |
| Conclusion | 92 |
| <i>Référence</i> | 94 |

CHAPITRE V :
L'oxyde d'indium dopé au brome $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$

| | |
|-------------------------------------|-----|
| V.1 Effet de dopage (Br wt %) | 96 |
| V. 1.1 Taux de croissance (T_C) | 96 |
| V. 1.2 Propriétés structurales | 97 |
| V.1.3 Propriétés optique | 100 |
| V. 1.4. Propriétés électriques | 103 |
| V.2 Effet de recuit | 105 |
| V.2.1 Propriétés structurale | 105 |
| V.2.2 Propriétés optique | 106 |
| V.2.3. Propriété électrique | 108 |
| V.2.4. Propriétés morphologique | 109 |
| Conclusion | 110 |
| <i>Références</i> | 111 |
| Conclusion générale | 112 |
| Résumé | |

Liste des figures

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figure I.1 | Variation de figure de mérite de quelques TCO | 5 |
| Figure I.2 | Représentation typique du spectre de transmission d'un OTC..... | 7 |
| Figure I.3 | Maille élémentaire de Bixbyite d' In_2O_3 | 8 |
| Figure I.4 | Motif élémentaire In_2O_3 , sites vacants et 2 types d'ion indium..... | 8 |
| Figure I.5 | Variation de la résistivité des TCO dopés à base de SnO_2 (□), In_2O_3 (Δ) et ZnO (●) entre 1970 et 2005 | 10 |
| Figure I.6 | Evolution de la résistivité des films d'ITO obtenus par voie sol-gel en fonction du taux de dopage en étain | 10 |
| Figure I.7 | Structure de bandes parabolique de In_2O_3 non dopé et effet du dopage par L'étain (d'après Gupta et al)..... | 11 |
| Figure I.8 | Diagrammes de diffraction XRD des films ITO en fonction des températures de recuit et durée de 15 min: (a) sans recuit; (b) 150 °C;(c) 250°C; (d) 450° C | 13 |
| Figure I.9 | Spectre des transmittance des films d'ITO en fonction de la température de recuit | 14 |
| Figure I.10 | Marché TCO par application | 15 |
| Figure I.11 | Schémas de principe d'une cellule solaire..... | 16 |
| Figure I.12 | Schéma d'un écran tactile..... | 18 |
| Figure I.12 | Classification des procédés de dépôt de couches minces..... | 19 |
| Figure I.13 | Schéma général d'un procédé de dépôt par spray pyrolyse..... | 21 |
| Figure I.14 | Schéma du transport des aérosols..... | 22 |
| Figure I.15 | Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat..... | 24 |
| Figure II.1 | Montage utilisé dans la technique de dépôt par Spray Ultrasonique..... | 29 |
| Figure II.2 | Schéma d'un diffractomètre de rayons X de marque BRUKER D8 ADVANCE AXE..... | 33 |
| Figure II.3 | Principe de la loi de Bragg..... | 34 |
| Figure II.4 | Fiche ASTM d' In_2O_3 | 34 |
| Figure II.5 | Définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X..... | 35 |
| Figure II.6 | Illustration du phénomène de décalage..... | 36 |
| Figure II.7 | Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons de la surface d'un échantillon | 38 |

| | | |
|----------------------|--|----|
| Figure II.8 | Schéma de principe du microscope électronique à balayage | 38 |
| Figure II.9 | Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR | 40 |
| Figure II.10 | Détermination du gap d'énergie..... | 41 |
| Figure II.11 | Détermination le désordre..... | 42 |
| Figure II.12 | Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur..... | 43 |
| Figure II.13 | Dispositif Expérimentale des quatre pointes..... | 44 |
| Figure III.1 | La variation du taux de croissance à différente SNDs | 48 |
| Figure III.2 | Diffractogrammes des couches minces d' In_2O_3 préparées à différents SNDs. | 49 |
| Figure III.3 | Variation de l'intensité du pic (400) des couches d' In_2O_3 préparées à différents SNDs..... | 50 |
| Figure III.4 | Variation la taille des grains et les déformations de la maille en fonction du SND..... | 51 |
| Figure III.5 | La transmittance des couches minces d' In_2O_3 non dopées à différents SNDs..... | 52 |
| Figure III.6 | La variation de la transmittance à 550°C à différents SND..... | 53 |
| Figure III.7 | Détermination de l'énergie de gap des couches d' In_2O_3 élaborées par spray Ultrasonique à différents SNDs..... | 53 |
| Figure III.8 | La variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction du SND..... | 54 |
| Figure III.9 | Résistivité électrique et figure de mérite des couches d' In_2O_3 en fonction de distance bec-substrat..... | 55 |
| Figure III.10 | Micrographies MEB des couches minces d' In_2O_3 préparées à différents SNDs..... | 56 |
| Figure III.11 | La variation de la vitesse de croissance en fonction du temps de dépôt..... | 57 |
| Figure III.12 | Diffractogrammes des couches minces d' In_2O_3 préparées à différents temps de dépôt..... | 59 |
| Figure III.13 | L'intensité du pic (400) à différents temps de dépôt. | 59 |
| Figure III.14 | Variation de la taille des grains et les déformations en fonction du temps de dépôts..... | 60 |
| Figure III.15 | Spectres de transmissions optiques des couches d' In_2O_3 préparées à différents temps de dépôt..... | 61 |
| Figure III.16 | La variation de la transmittance à 580°C à différents temps de déposition..... | 62 |
| Figure III.17 | Détermination de l'énergie de gap des couches d' In_2O_3 en fonction du temps de dépôt..... | 62 |

| | | |
|----------------------|--|----|
| Figure III.18 | La variation du gap optique et de l'énergie d'urbach en fonction du temps de dépôt..... | 63 |
| Figure III.19 | Variation de la résistivité et figure de mérite pour différents temps de dépôt..... | 65 |
| Figure III.20 | Micrographies MEB et spectre EDX des couches minces d' In_2O_3 préparées à différents temps de déposition..... | 66 |
| Figure III.21 | La variation du taux de croissance en fonction de la température du substrat.. | 67 |
| Figure III.22 | Diagramme de diffraction de rayons X des couches d' In_2O_3 préparées à différentes températures du substrat..... | 68 |
| Figure III.23 | Taille des grains et les déformations en fonction de la température de substrat..... | 69 |
| Figure III.24 | La variation de la transmittance en fonction de la température du substrat des couches minces d' In_2O_3 non dopées..... | 69 |
| Figure III.25 | La variation du gap optique et de l'énergie d'urbach en fonction de la Température du substrat..... | 70 |
| Figure III.26 | Résistivité électrique et figure de mérite des couches d' In_2O_3 en fonction de la température du substrat..... | 71 |
| Figure III.27 | MEB et EDX des couches minces d' In_2O_3 préparées à différentes températures du substrat : (a) 300°C et (b) 400°C | 73 |
| Figure IV.1 | Taux de croissance (T_C) des couches minces d'ITO en fonction de dopage Sn | 76 |
| Figure IV.2 | Spectres de diffraction des rayons X des films d'ITO avec différentes concentration de dopage..... | 78 |
| Figure IV.3 | Décalage des pics (222) et (400) pour tous les films ITO..... | 79 |
| Figure IV.4 | Variation de taille du grain(G), déformation(ϵ) et dislocation (δ) en fonction de la concentration Sn. | 80 |
| Figure IV.5 | Spectres des transmittance des couches minces d'ITO. | 81 |
| Figure IV.6 | Détermination de l'énergie de gap des couches d'ITO en fonction de taux de dopage Sn. | 82 |
| Figure IV.7 | La variation du gap optique et de l'énergie d'urbach des films minces d'ITO en fonction du dopage Sn..... | 83 |
| Figure IV.8 | Variation de la résistivité électrique ρ et facteur de mérite F de films minces d'ITO préparés en fonction de différentes concentrations de Sn..... | 84 |
| Figure IV.9 | Spectres de diffraction des rayons X des films ITO (4 wt % Sn) recuites à différentes température..... | 86 |

| | | |
|---------------------|--|-----|
| Figure IV.10 | Variation de la taille des grains des couches minces d'ITO en fonction de la température de recuit..... | 87 |
| Figure IV.11 | La variation de déformation ϵ et la taille de grain D des couches minces ITO en fonction de la température de recuit..... | 87 |
| Figure IV.12 | Morphologie de surface MEB de films ITO à diverses températures de recuit: (a) tel que déposé à 400 ° C;(b) Recuit à 450 ° C; (c) 500 ° C; (d) 550 ° C pendant 2h..... | 88 |
| Figure IV.13 | Spectre de transmission des couches d'ITO en fonction de la température de recuit..... | 89 |
| Figure IV.14 | Détermination de l'énergie de gap des couches d'ITO (4 wt % Sn) recuites à différentes température. | 90 |
| Figure IV.15 | La variation de gap optique et le désordre des couches minces d'ITO en fonction de la température de recuit..... | 91 |
| Figure IV.16 | Variation de la résistivité des couches minces d'ITO en fonction de la température de recuit..... | 92 |
| Figure V.1 | Epaisseur et taux de croissance (T_C) des couches minces In_2O_3 en fonction de dopage Br..... | 97 |
| Figure V.2 | Spectres de diffraction des rayons X des films Br- In_2O_3 avec différentes concentration de dopage..... | 98 |
| Figure V.3 | Décalage du pic (400) pour tous les films In_2O_3 : Br..... | 99 |
| Figure V.4 | Variation de taille du grain(G), déformation(ϵ) en fonction de la concentration Br. | 100 |
| Figure V.5 | Spectres des transmittance des couches minces In_2O_3 :Br | 101 |
| Figure V.6 | Détermination de l'énergie de gap des couches In_2O_3 :Br en fonction taux de dopage Br..... | 102 |
| Figure V.7 | Variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach des films minces In_2O_3 :Br en fonction taux de dopage. | 103 |
| Figure V.8 | Variation de la résistivité électrique ρ et facteur de mérite F de films minces In_2O_3 :Br préparés en fonction de différentes concentrations de Br..... | 104 |
| Figure V.9 | Spectres de rayons X des couches minces In_2O_3 :Br en fonction de la température de recuit..... | 106 |
| Figure V.10 | Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des couches minces d' In_2O_3 :Br préparés à différents température de recuit. | 107 |

| | | |
|---------------------|---|-----|
| Figure V.11 | Variation du gap optique des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ en fonction de la température de recuit..... | 108 |
| Figure V.12 | Variation de la résistivité et de la figure de mérite en fonction de la température du recuit. | 109 |
| Figures V.13 | Micrographies MEB de la surface des couches d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ de différentes températures de recuit..... | 110 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I.1: Regroupe quelques propriétés électriques et optiques de quelques travaux | 12 |
| Tableau I.2 : Transmittance, résistivité et la taille de grains des films d'ITO en fonction de la température de recuit..... | 13 |
| Tableau I.3 : Comparaison des différentes techniques d'élaboration des couches minces. | 20 |
| Tableau II. 1 : Tableau récapitulatif des 5 séries de dépôt..... | 32 |
| Tableau III.1: Les paramètres expérimentales des couches minces d' In_2O_3 | 47 |
| Tableau III.2: Épaisseur et vitesse de croissance en fonction SND | 48 |
| Tableau III.3 les paramètres structuraux des films d' In_2O_3 | 51 |
| Tableau III.4 Épaisseur et taux de croissance en fonction du temps de dépôt. | 58 |
| Tableau III.5 : Les paramètres structuraux des films d' In_2O_3 | 61 |
| Tableau III.6: Résistivité électrique et facteur de mérite en fonction temps de dépôt.. | 64 |
| Tableau III.7 : Energie du gap (E_g), Energie d'Urbach (E_u) et la transmittance (T) en fonction de la température du substrat (T_s). | 71 |
| Tableau III.8 : La résistivité (ρ) et le facteur de mérite (F) en fonction de la température de substrat (T_s)..... | 72 |
| Tableau IV.1 : Les paramètres expérimentaux des couches minces ITO..... | 76 |
| Tableau IV.2 : Les valeurs de l'épaisseur(e) et taux de croissance (T_c) des couches minces ITO | 77 |
| Tableau IV.3 : Les paramètres structuraux des couches minces d'ITO..... | 80 |
| Tableau IV.4 : Energie du gap (E_g) , Energie d'Urbach (E_u) et la transmittance (T) en fonction de la dopage Sn | 83 |
| Tableau IV.5 : Résistivité électrique et facteur de mérite en fonction de dopage | 85 |
| Tableau IV.6 : Rapport des intensités (222)/(400) des couches ITO en fonction de la température de recuit. | 86 |
| Tableau IV.7 : Les résultats opto-électriques des couches ITO (4wt % Sn) recuites à différentes température. | 92 |
| Tableau V.1 : Les paramètres expérimentaux des couches minces In_2O_3 :Br. | 96 |
| Tableau V.2: Valeurs de l'épaisseur (e) et taux de croissance (T_c) pour les films In_2O_3 non dopés et dopés au brome..... | 97 |

| | |
|---|-----|
| Tableau V.3 : Les paramètres structuraux des couches minces Br-In ₂ O ₃ | 100 |
| Tableau V.4 : Energie du gap (E _g), Energie d'Urbach (E _u) et la transmittance (T à 550 nm) en fonction du dopage Br. | 103 |
| Tableau V.5 : Résistivité électrique et facteur de mérite en de dopage | 104 |
| Tableau V.6: Paramètres structuraux des couches minces d'In ₂ O ₃ :Br déposées à différentes températures du recuit. | 106 |
| Tableau V.7 : Gap optique E _g (eV), Epaisseur e (nm), Intensité à 550 nm..... | 108 |
| Tableau V.8 : la variation de résistivité et figure de mérite en fonction de température de recuit..... | 109 |

Introduction générale

Les besoins actuels des industries de la micro-électronique et de l'optoélectronique nécessitent l'élaboration de nouveaux matériaux en couches minces répondant aux propriétés exigées par ces technologies.

L'oxyde d'indium (In_2O_3) est un des oxydes transparents conducteurs (TCOs), il est l'un des plus utilisés dans la technologie. Durant ces dernières décennies, l'indium fait l'objet d'intenses recherches en raison de ces propriétés remarquables. In_2O_3 est un semiconducteur de type n caractérisé par une large bande interdite [1]. Cet oxyde, en couches minces est transparent dans le domaine du visible (>80%) avec une résistivité faible ($\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) [2-4]. Pour cela In_2O_3 est un bon candidat pour plusieurs applications technologiques, aux cellules photovoltaïques [5,6], aux transistors (TFTs) [7], aux diodes électroluminescentes (LED) [1] et les recouvrements pour l'infrarouge (miroirs chauds) [8, 9,10]. Les travaux de recherche sur les films minces sont focalisés sur les conditions d'élaboration et les traitements thermiques afin de réaliser des couches minces d'une haute qualité, d'une excellente conductivité, d'une transparence élevée, et de réduire le coût de fabrication.

Les propriétés physiques des TCOs sont fortement liées aux méthodes de préparation. On peut citer l'ablation laser (PLD) [11], pulvérisation cathodique RF [12], le spray pyrolyse [13], spray ultrasonique [14], sol gel [15],etc. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la méthode spray pyrolyse ultrasonique (USP). Cette méthode présente l'avantage d'utiliser une chimie douce (relativement basse température) et de conduire à des produits de haute pureté en partant de précurseurs purs, ainsi qu'à une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges et complexes. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage et ne nécessite pas d'équipement important.

L'objectif de notre travail est l'élaboration des couches minces d'oxydes d'indium non dopées et dopées à l'étain et au brome avec une bonne transparence et une faible résistivité par la technique de spray ultrasonique. Ce travail consiste à l'optimisation des paramètres d'élaboration dans le but de réaliser des couches minces ayant des propriétés optiques et électriques satisfaisantes.

Notre travail est présenté dans un manuscrit structuré en cinq chapitres comme suit :

- **Le premier chapitre** sera consacré à une étude bibliographique sur les propriétés structurales, optiques et électrique des oxydes conducteurs transparents en général et de l'oxyde d'indium non dopé et dopé en particulier. Nous allons également exposer

dans ce chapitre les différents domaines d'applications des oxydes conducteurs transparents. Et en suite nous citerons les différentes techniques d'élaborations des couches minces.

- **Le deuxième chapitre**, nous donnerons un descriptif de la technique d'élaboration des couches minces étudiées, ainsi que les techniques utilisées pour leurs caractérisations. L'ensemble des résultats sera exposé dans les troisième, quatrième et cinquième chapitres.
- **Le troisième chapitre** comportera les détails des conditions d'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxydes d'indium non dopées.
- **Le quatrième chapitre** fera l'objet d'étude d'oxydes d'indium dopées à l'étain $In_2O_3:Sn$ (ITO) pour différentes pourcentage des dopages (1 à 8 % at de Sn) ainsi que l'effet du recuit à l'air pour les températures de 450°C, 500°C, 550°C pendant 2heures.
- **Le dernier chapitre** consistera à l'étude de l'effet du dopage et le recuit sur les propriétés des couches minces d'oxydes d'indium dopées au brome ($In_2O_3:Br$).

Nous terminons ce travail par une conclusion générale permettant de faire la synthèse des résultats obtenus et de présenter les perspectives de ce travail de recherche.

Références :

- [1] S. Goswami, A-K. Sharma, *Applied Surface Science* 495 (2019) 143609.
- [2] D. Beena, K.J. Lethy, R. Vinodkumar, A.P. Detty, V.P. Mahadevan Pillai, V. Ganesan, *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 215–223.
- [3] P.K. Manoj, K.G. Gopachandran, P. Koshy, V.K. Vaidyan, B. Joseph, *Opt. Mater.* 28 (2006) 1405–1411.
- [4] N.G. Pramod, S.N. Pandey, P.P. Sahay, *Ceramics International* 38 (2012) 4151–4158.
- [5] M. Qin, J. Ma, W. Ke, P. Qin, H. Lei, H. Tao, X. Zheng, L. Xiong, Q. Liu, Z. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 8460–8466.
- [6] R. Sharma, R.S. Mane, S.-K. Min, S.-H. Han, *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 840–843.
- [7] J. Lee, J. Moon, J.-E. Pi, S.-D. Ahn, H. Oh, S.-Y. Kang, K.-H. Kwon, *Appl. Phys. Lett.* 113 (2018) 112102.
- [8] Erie H. Morales, Ulrike Diebold, *Applied physics letters* 95 (2009) 253105.
- [9] H. H. Yu, S.-J. Hwang, M.-C. Tseng, C.-C. Tseng, *Optics Communications* 259 (2006) 187–193.
- [10] M. D. Benoy, E. M. Mohammed, Suresh Babu M., Binu P. J, B. Pradeep. *Brazilian Journal of Physics*, Vol. 39, No. 4 (2009) 629-632.
- [11] J. Stankiewicz, X. Torrelles, J.L. García-Muñoz, J. Blasco, *J. Alloys Compd.* 694 (2017) 1280–1286,
- [12] S. Cho, *Microelectron. Eng.* 89 (2012) 84–88.
- [13] S.M. Rozati, T. Ganj, *Renew. Energy.* 29 (2004) 1671–1676.
- [14] A. Attaf, A. Bouhdjer, H. Saidi, M.S. Aida, N. Attaf, H. Ezzaouia, *Thin Solid Films.* 625 (2017) 177–179
- [15] L. Dong, G.S. Zhu, H.R. Xu, X.P. Jiang, X.Y. Zhang, Y.Y. Zhao, D.L. Yan, L. Yuan, A.B. Yu, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 8047–8054.

CHAPITRE I :

Etude bibliographique sur
l'oxyde d'indium.

Dans ce chapitre nous allons présenter un travail bibliographique sur les propriétés structurales optiques et électriques de l'oxyde d'indium non dopé et dopé ainsi que d'autres oxydes utilisés fréquemment comme conducteurs transparents. Ces derniers sont fortement recommandés dans plusieurs applications optoélectroniques.

I.1 Les oxydes transparents conducteurs :

Pour la réalisation des couches de conducteurs d'oxydes transparents (TCO) caractérisées par une forte transmission (~90%) accompagnée d'une bonne conductivité électrique (environ $4 \times 10^3 (\Omega \text{ Cm})^{-1}$) [1], le seul moyen est de créer des électrons libres dans un semi-conducteur à large bande interdite ($> 3 \text{ eV}$). Ceci est réalisé par l'introduction de dopants appropriés pour la création d'une dégénérescence électronique dans les oxydes TCOs.

Ce phénomène a fait l'objet d'observations au début du vingtième siècle, quand Bädeker [2] 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 : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, 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. Des essais d'évaluation quantitative de la qualité d'un TCO ont été proposés sous la forme de "figures de mérite F", est décrit par l'équation [3]:

$$F = \frac{\sigma}{\alpha} = - \left(\frac{1}{R_{sq} \ln(T+R)} \right) \quad (\text{I.1})$$

Avec:

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

$\alpha [\text{cm}^{-1}]$: coefficient d'absorption.

$R_{sq} [\Omega]$: résistance carrée.

T [%] : transmission totale.

R [%] : réflexion totale.

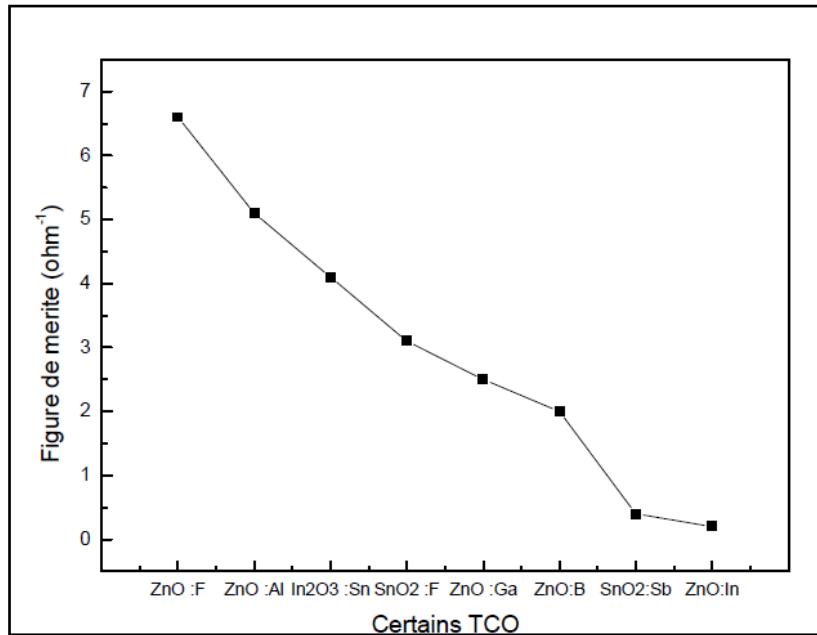


Figure I.1 : Variation de figure de mérite de quelques TCO [4].

I.1.1 Propriétés électrique

Les propriétés électriques des oxydes conducteurs transparents sont très sensibles à la sous-stœchiométrie en oxygène ainsi qu'à la nature et la concentration d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. La conséquence des deux phénomènes, dans notre cas, est une conduction électrique de type n.

I.1.1.a Contribution à la conduction par les lacunes :

En général, TCO ne sont jamais parfaitement stœchiométriques. Ceci peut être expliqué par le fait que certains atomes d'oxygène quittent leurs sites et passent à la phase gazeuse environnante en laissant derrière eux des lacunes anionique qui piègent les deux électrons de l'ion O^{-2} . Par conséquent, il y aura apparition d'un niveau d'énergie dans la bande interdite, près de la bande de conduction. Une faible énergie permettra le passage de ces électrons piégés à la bande de conduction. Dans le cas d'une faible concentration des lacunes, l'interaction entre celle-ci est négligeable et le semi-conducteur est considéré non dégénéré. Le niveau d'énergie des lacunes s'exprime par la relation suivante [5] :

$$E_d = -13.5 \left(\frac{m_e}{m_0} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{00}} \right) \quad (I-2)$$

Où :

m_e : la masse de l'électron dans la bande de conduction.

m_0 : la masse de l'électron dans le vide

ϵ_{00} : la constante diélectrique.

E_d : la différence énergétique entre le bord de la bande de conduction et le niveau d'énergie associé aux lacunes.

Dans le cas d'une forte concentration des lacunes, l'interaction entre elle est considérable et l'extension des niveaux d'énergie correspondants conduit à la formation d'une bande continue associée aux lacunes qui, en s'élargissant, va recouvrir progressivement la bande de conduction. L'énergie d'ionisation des lacunes devient nulle. On peut dire, dans ce cas, que l'oxyde est dégénéré et le niveau de fermi passe alors dans de conduction.

I.1.1.b Contribution à la conduction par le dopage :

Le dopage est également utilisé pour l'amélioration de la conductivité des oxydes conducteurs transparents. Pour ce faire, on essaye de substituer, au cours de l'élaboration, un certain nombre d'atomes du composé par des atomes étrangers. La quantité du dopant doit être contrôlée afin d'éviter une déformation importante du réseau cristallin, il faut également que le rayon ionique de l'atome introduit soit assez proche que possible de celui de l'atome substitué.

Les dopants utilisés sont en général de valence supérieure à celle des atomes substitués. Dans, ils fournissent des électrons libres et sont considérés comme des centres donneurs. Ceci a pour effet l'apparition de niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite, près de la bande de conduction. L'écart existant entre le bas de la bande de conduction et le niveau donneur introduit est appelé l'énergie d'activation de l'impureté qui est équivalent à son énergie d'ionisation.

Dans le cas d'un semi-conducteur non dégénéré ; c'est-à-dire lorsque la concentration des impuretés est très faible, on peut utiliser l'expression (I-2) pour calculer l'énergie d'activation. Lorsque la quantité d'impuretés augmente et atteint une certaine concentration critique, il y aura apparition d'une bande qui formera une coalescence avec la bande de conduction. Dans ce cas, l'énergie d'activation (ou d'ionisation) devient nulle et le semi-conducteur aura un comportement métallique et sera dégénéré.

Dans le cas d'un matériau fortement dopé, l'augmentation des interactions entre impuretés peut provoquer l'apparition de nouvelles phases. Ce phénomène affecte d'une façon très sensible les propriétés électriques et optiques du matériau.

I.1.2 Propriétés optiques

La transmission est la propriété optique la plus importante qui détermine la qualité d'un TCO. Elle est constituée d'une fenêtre optique qui couvre une grande partie du spectre

visible. Par définition, la transmission est le rapport entre l'intensité de la lumière incidente sur une surface et l'intensité de la lumière transmise à travers cette surface. Une représentation typique du spectre de transmission d'un TCO est présentée dans la Figure I.2. Comme on peut le voir sur la figure, la transmission d'un TCO est limitée par deux longueurs d'onde (λ_g et λ_p). λ_g est la longueur d'onde correspondante au gap de l'TCO. Les photons incidents portant une énergie égale ou inférieure à celle du gap ($\lambda \leq \lambda_g$) seront absorbés par des électrons de la BV qui passent dans la BC, ce qui explique l'absorption dominée à faible longueur d'onde dans le domaine du proche ultraviolet (UV). Pour les longueurs d'onde dans le domaine du proche infrarouge (IR), la lumière incidente est réfléchiée à partir d'une longueur d'onde λ_p appelée souvent « longueur d'onde plasma ». À cette longueur d'onde, une résonance se produit entre le rayonnement électromagnétique incident et l'oscillation de plasma des électrons libres dans la bande de conduction de l'TCO.

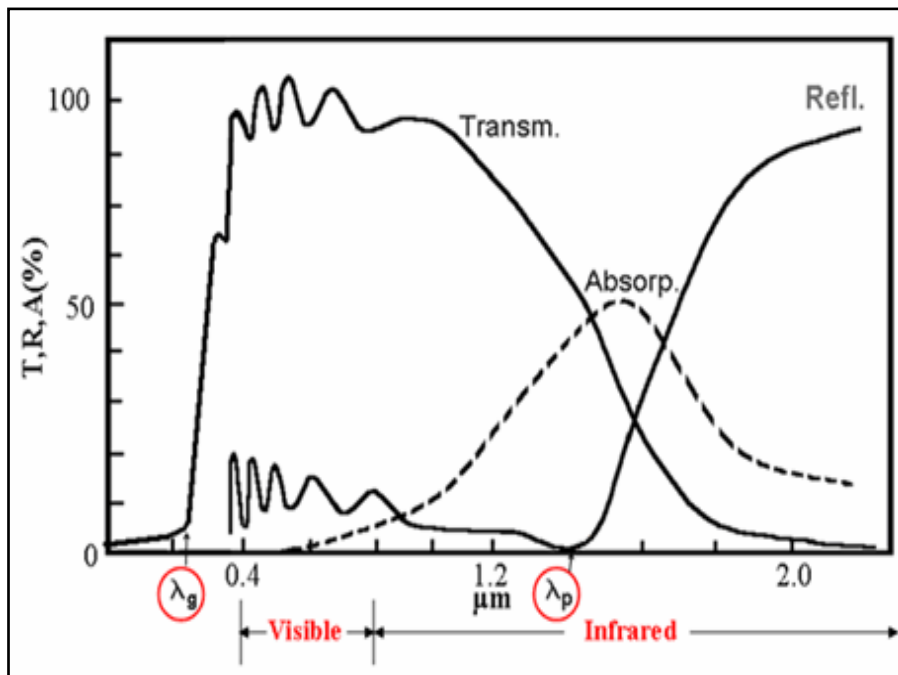


Figure. I.2: Représentation typique du spectre de transmission d'un TCO [6].

I.2 Oxyde d'indium non dopé et dopé :

I.2.1 Oxyde d'indium non dopé :

L'oxyde d'indium est un matériau qui présente des performances remarquables en tant que semi-conducteur transparent. La première recherche sur ce matériau en couches minces a été faite en 1954 par Rupprecht [7].

I.2.1.a Propriétés structurales :

En général, l'oxyde d'indium In_2O_3 se cristallise dans une structure bixbyite [6,8]. La maille élémentaire est composée de 16 mailles d'oxyde d'indium " In_2O_3 ", qui contient 80 nœuds dans la maille ($\text{In}_{32}\text{O}_{48}$) [6,9] (Fig I.3), les atomes d'oxygène se situent aux coins des cubes secondaires tandis que le sommet est occupé par les atomes d'indium, avec l'existence de 16 lacunes d'oxygène qui déforme le cube. Deux types d'environnement de l'indium sont présentés sur la figure I.4.

Pour le type 1 les atomes In sont entourés chacun de 6 oxygènes situés aux sommets d'un cube, excepté deux sommets diagonalement opposés ; pour le type 2, ils sont entourés chacun de 6 oxygènes situés aux sommets d'un cube, excepté deux sommets opposés d'une face.

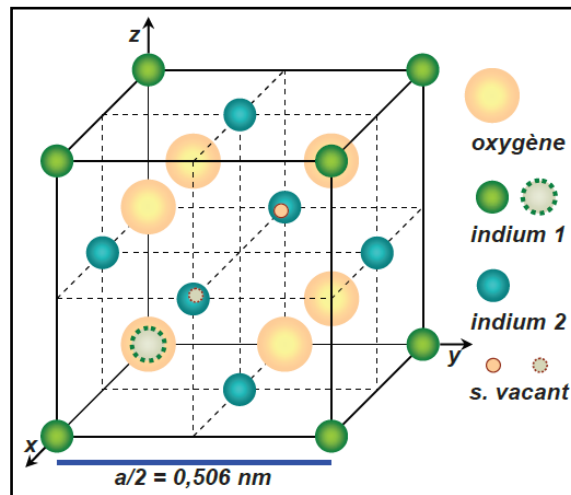


Figure I.3: Maille élémentaire de Bixbyite d' In_2O_3 (un huitième de la maille In_2O_3)

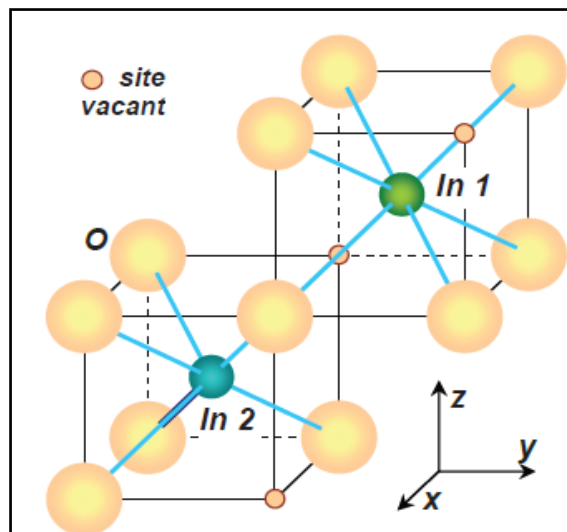


Figure I.4 : Motif élémentaire In_2O_3 , sites vacants et 2 types d'ion indium.

Parfois, par ajout de certaines impuretés métalliques ou par élaboration sous haute pression (par exemple 65 kBar et 1000°C [10]), l'oxyde d'indium adopte la structure hexagonale qui équivaut à un réseau rhomboédrique.

I.2.1.b Propriétés électriques

La conductivité d'un semi-conducteur de type n tel que l'oxyde d'indium dépend de la concentration des porteurs libres N et la mobilité μ . Elle est d'autant plus élevée que la concentration des porteurs libres l'est aussi. Les propriétés électriques des oxydes dépendent de l'état d'oxydation du composant métallique et de la nature des dopants qui sont introduit dans les couches d'une façon contrôlée. Les oxydes parfaitement stœchiométriques sont des isolants ou des conducteurs ioniques.

L'oxyde d'indium, étant pratiquement non stœchiométrique, est représenté par la formule chimique suivante : $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$. Les électrons libérés participent à la conduction, tandis que les lacunes d'oxygène permettent une mobilité des ions O^{2-} . Donc, $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ est un conducteur mixte ayant à la fois une conduction électronique et ionique [11]. Toute fois la conduction ionique est négligeable par rapport à la conduction électronique.

I.2.1. c Propriétés optique :

Les nombreux travaux effectués sur l'oxyde d'indium en couches minces ont montré qu'il présente une large gap optique 3,57 et 3,68 eV [12], et une transmission optique élevée, plus de 85% dans le domaine du visible, aussi une réflexion importante dans l'infrarouge à partir des longueurs d'onde $\lambda \geq \lambda_p$ (λ_p est la longueur d'onde plasma qui est très sensible à la densité des porteurs et qui est généralement de l'ordre de $3\mu\text{m}$).

I.2.2 Oxyde d'indium dopé :

Plusieurs éléments, dont le nombre d'électrons de valence est variable, ont été utilisé pour le dopage de l'oxyde d'indium dans le but d'améliorer ses propriétés électriques comme Zn, Cu, Te, S, Er, pb, F..... Le Sn est le plus fréquemment utilisé. Les dopants occupent les sites cationiques lors de la diffusion au sein de la structure In_2O_3 , sauf pour le fluor, le tellure et le soufre où les atomes occupent des sites anioniques.

La figure I.5 montre les résistivités des TCO dopés à base de SnO_2 , In_2O_3 et ZnO signalés entre 1970 et 2005 [13]. Comme on peut le voir sur cette figure, la résistivité minimale des films à base de SnO_2 et In_2O_3 est restée quasi-constante à partir des années 1980 : $3-5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour les films de SnO_2 dopés et $1-2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour les films de In_2O_3 dopés. En revanche, la résistivité du ZnO dopé est toujours en décroissance (autour de $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ en 2005).

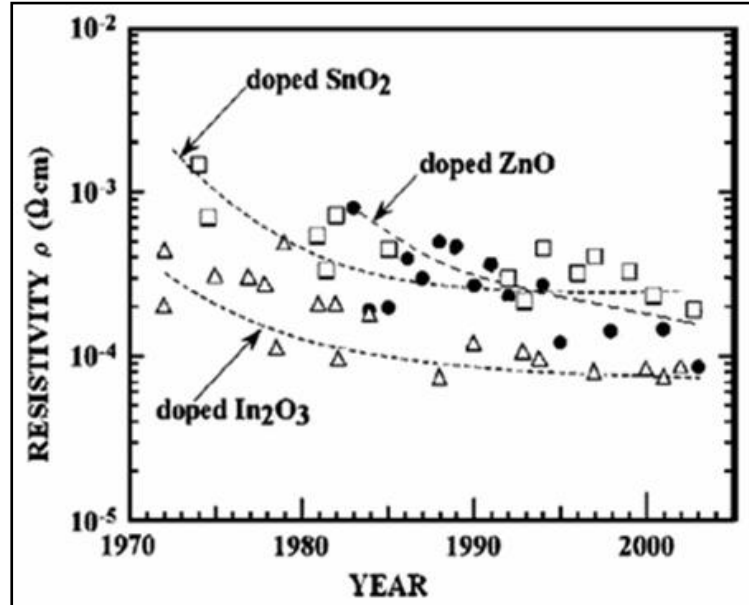


Figure I.5 : Variation de la résistivité des TCO dopés à base de SnO_2 (\square), In_2O_3 (Δ) et ZnO (\bullet) entre 1970 et 2005 [13].

I.2.2.1 Oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) :

L'ITO se forme à partir d'oxyde d'indium (In_2O_3) et de quelques pourcentages atomiques en étain (Sn), généralement 10%, qui vont se substituer aux positions des atomes d'indium dans le cristal et si la concentration d'étain augmente, la conductivité électrique s'améliore mais la transparence sera altérée. Des travaux antérieurs sur l'ITO [11] ont montré que la dose d'étain soluble dans la matrice In_2O_3 est limitée, au-delà de laquelle on constate que la résistivité augmente après être passée par un minimum pour un état de dopage saturé (Fig I.6).

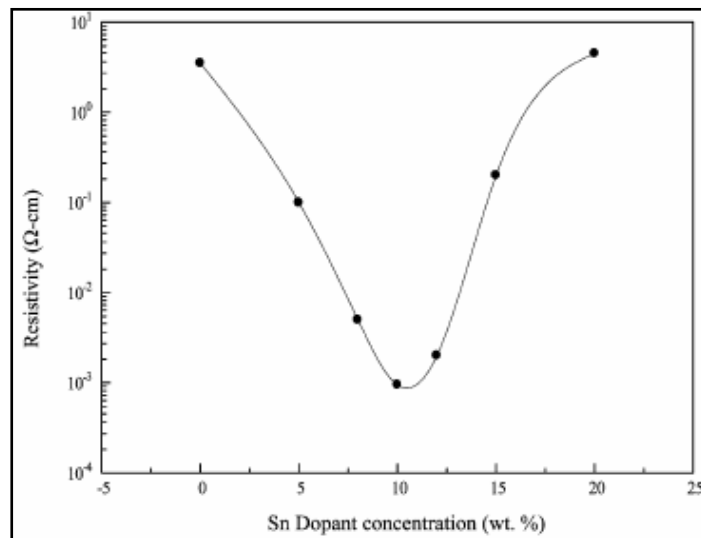


Figure I.6 : Evolution de la résistivité des films d'ITO obtenus par voie sol-gel en fonction du taux de dopage en étain [14].

L'ITO est un semi-conducteur de type n fortement dégénère : son niveau de Fermi se situe au dessus du minimum de la bande de conduction. Cette dégénérescence provient de la présence de lacunes d'oxygène et du dopage à l'oxyde d'étain : un atome d'étain (Sn^{4+}) remplace un atome d'indium (In^{3+}) et se comporte comme un donneur de type n. La concentration de porteurs oscille, en général, entre 10^{20} et 10^{21} cm^{-3} . La figure I.7 montre la structure parabolique des bandes d'énergie de l'oxyde d'indium non dopé et dopé à l'étain.

L'ITO est un semi-conducteur à large gap (3,5 - 4,3 eV) [15-18], et présente une forte transmission (> 85%) dans le spectre visible. Après dopage, la densité des porteurs de charge augmente et on note l'apparition de nouveaux niveaux dans la bande interdite, élevant le niveau de Fermi à l'intérieur de la bande de conduction. La largeur de la bande interdite E_g diminue (Figure I.7). L'ITO présente généralement une résistivité électrique $\rho \approx 10^{-4} \Omega.cm$. Cette faible résistivité électrique est due à une importante concentration de porteurs.

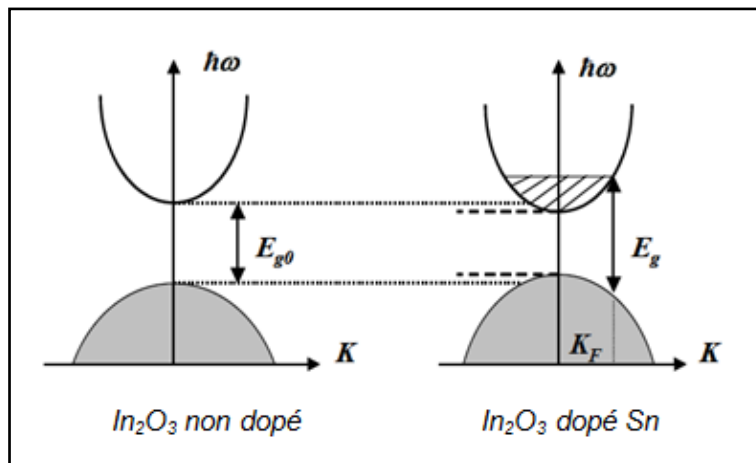


Figure I.7 : Structure de bandes parabolique de In_2O_3 non dopé et effet du dopage par l'étain (d'après Gupta et al [15]).

Nous avons résumé sous forme de tableau des travaux antérieurs faits sur l'oxyde d'indium dopé et non dopé préparé par différentes techniques.

Tableau I.1, Regroupe quelques propriétés électriques et optiques de quelques travaux antérieurs faits sur l'oxyde d'indium dopé et non dopé préparés par différentes techniques

| Matériaux | Technique de dépôts | Transmittance (T %) | Résistivité ρ (Ωcm) | références |
|-------------------------|--------------------------------------|---------------------|--|------------|
| In_2O_3 | Spray | 82-90 | 10^{-2} - 1.6×10^{-4} | [19-24] |
| | Evaporation Réactive | 87 | 8.2×10^{-4} | [25] |
| | Sol gel | - | 2×10^{-4} - 4×10^{-4} | [26-27] |
| | Evaporation thermique | >90 | 2×10^{-4} | [28] |
| | Pulvérisation | 80-85 | 3.3×10^{-4} | [29-31] |
| ITO | spray | 82-95 | $(1-4) \times 10^{-4}$ | [32--35] |
| | Sol gel | 92.7 | 2.3×10^{-3} | [36-38] |
| | CVD | 90-95 | $(1.66-6.9) \times 10^{-4}$ | [39-41] |
| | Pulvérisation magnétron | 85-86 | $(3.5-4.66) \times 10^{-4}$ | [42-43] |
| | Evaporation par faisceau d'électrons | 83-84 | $(2.25-7.2) \times 10^{-4}$ | [44-46] |

I.2.2 .1.a Effet de recuit (traitement thermique)

Le recuit post-dépôt est une pratique courante dans de nombreux processus de fabrication de dispositifs, il est important pour la stabilité et la reproductibilité de l'ensemble du processus (Karasawa et Miyata 1993) [47]. Il y a trois effets possibles de post-recuit:

- 1) amélioration de la cristallinité,
- 2) formation de lacunes d'oxygène,
- 3) la libération d'un excès d'oxygène (Kikuchi et al 2000) [48].

Le traitement thermique peut donc optimiser les propriétés du film s'il est déposé dans des conditions presque optimales. Le recuit peut également améliorer cristallisation (Fig I.8), la croissance des grains et la récupération de la structure désordonnée.

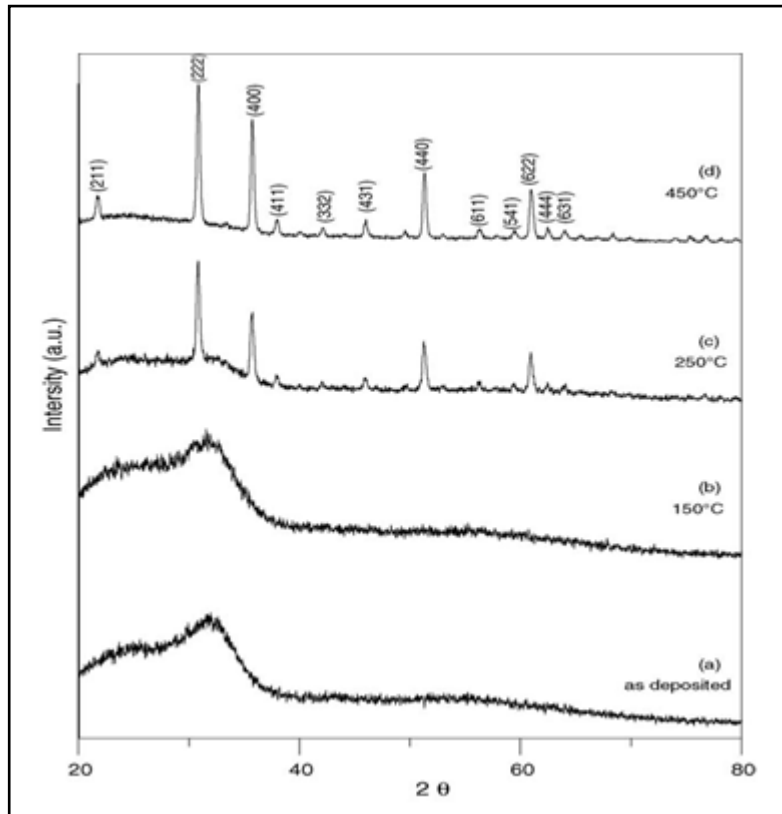


Figure I.8 : Diagrammes de diffraction DRX des films ITO en fonction des températures de recuit: (a) sans recuit; (b) 150°C; (c) 250°C; (d) 450°C [43].

Artorn et al [45] remarquent que la température du recuit augmente la diminution de la résistivité électrique, la taille des grains. Ils remarquent aussi une augmentation de la transmittance (tableau I.2).

Tableau I.2 : La transmittance, la résistivité et la taille de grains des films d'ITO en fonction de la température de recuit [45] :

| Température de recuit (°C) | Transmittance (%) | Résistivité ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) | Taille de grain (nm) |
|----------------------------|-------------------|---|----------------------|
| RT | 60 | 2.85 | 36.69 |
| 200 | 62 | 2.77 | 39.94 |
| 250 | 72 | 2.49 | 44.63 |
| 300 | 83 | 2.25 | 44.69 |
| 350 | 77 | 5.14 | 46.73 |

De plus, la transmission des films ITO a également été améliorée avec la température de recuit. La figure I.9 montre les spectres de transmission de l'ITO films pour différentes

températures de recuit. Il est clair que la transmittance augmente avec l'augmentation de la température de recuit de 200 à 300 ° C

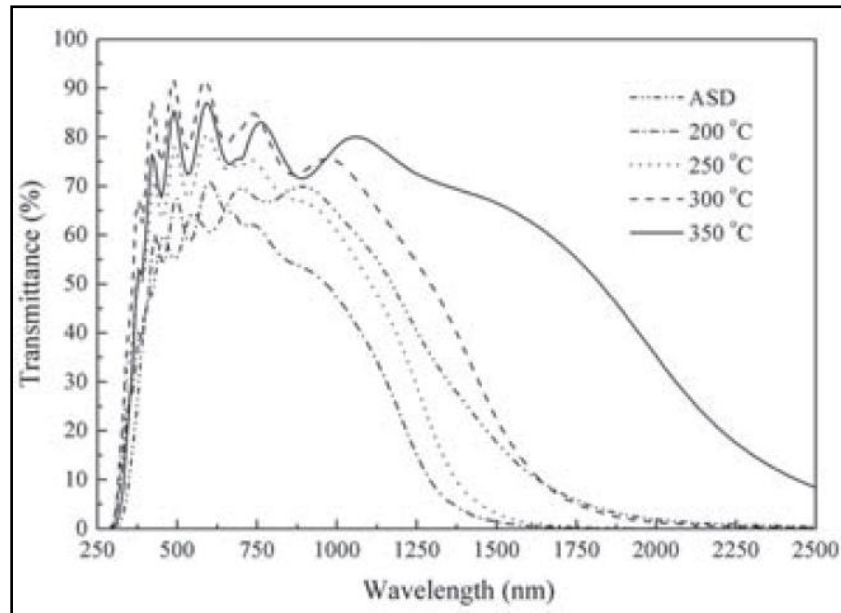


Figure I.9 : Spectre des transmittance des films d'ITO en fonction de la température de recuit [45].

I.2.2.2 Oxyde d'indium dopé au brome :

Le brome a été utilisé pour le dopage des couches minces d'oxyde d'indium préparées par la méthode spray pyrolyse ultrasonique. Ce type de dopage améliore les propriétés électriques et optique, le brome en occupant des positions substitutionnelles à l'oxygène dans la matrice In_2O_3 qui aura comme notation $In_2^{3+}O_{3-x}Br_x^- + xe^-$, va générer un électron libre, d'où l'augmentation des porteurs de charges libres et diminution de la résistivité.

I.3 Domaine d'application d'oxyde d'indium :

Les propriétés de transparence dans la région visible et de conductivité électrique élevée font d' In_2O_3 un matériau approprié pour la réalisation de cellules solaires [49,50], de dispositifs optoélectroniques [51], d'affichages à cristaux liquides [52], etc.

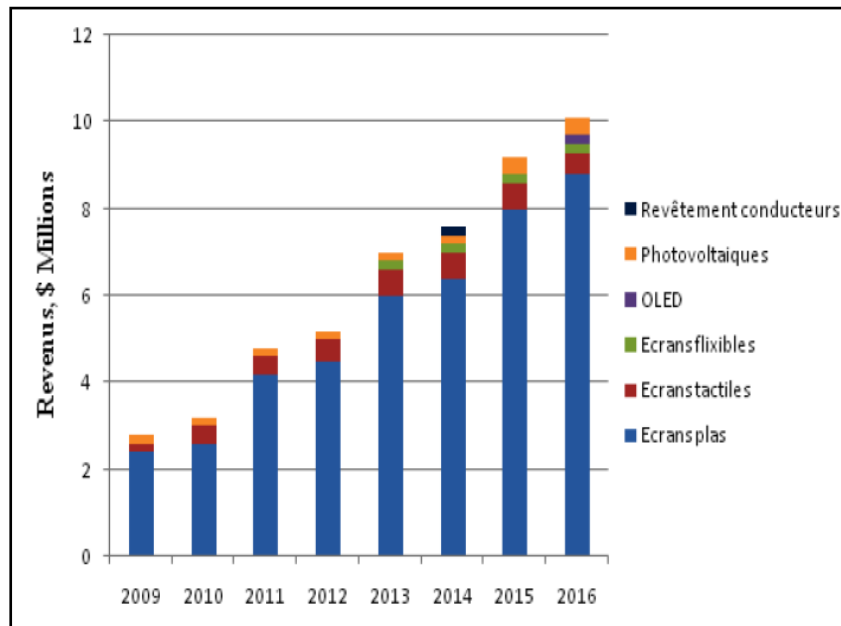


Figure I .10: Marché TCO par application [53].

I.3.1 Capteur de gaz :

In_2O_3 a été largement utilisé pour les applications de capteur de gaz, en raison de sa grande sensibilité à l'environnement chimique. Le processus de détection est régi par les lacunes d'oxygène à la surface qui influencent les propriétés électroniques d' In_2O_3 . Lors de l'oxydation, Des molécules telles que le NO_2 absorbent dans des sites vacants, les électrons sont perdus et effectivement épuisés de la bande de conduction, conduisant à une réduction de la conductivité. D'autre part, des molécules réductrices telles que H_2 peuvent réagir avec l'oxygène absorbé en surface, laissant derrière elles un électron et donc une conductivité plus élevée [54].

Ces dernières années In_2O_3 est devenu un matériau très intéressant pour des applications de capteurs de gaz, notamment pour la détection de l'ozone [55] ou, encore, pour la détection de CO en présence de H_2 avec une haute sélectivité [56]. Plusieurs publications ont présenté In_2O_3 comme détecteur pour NO_2 [57] et seulement quelques-unes ont montré les propriétés d' In_2O_3 pour la détection de H_2S [58]. Plusieurs auteurs [59,60] ont montré que la réponse d' In_2O_3 à NO_2 est améliorée si les couches sont dopées avec SnO_2 . Les quantités de dopant présentées dans ces publications varient entre 50 et 65%. Si l'on considère ces quantités élevées de SnO_2 , le résultat sera sous forme de mélange au lieu de solution solide.

I.3.2 Cellules solaires

Ces cellules sont utilisées pour la conversion d'énergie photovoltaïque et photothermique. Les TCOs se prêtent favorablement à ce genre d'application grâce à leur

forte conductivité et leur transparence élevée dans le visible et le proche infrarouge L'ITO a été souvent utilisé comme couche frontale dans les tandems métal-semiconducteur, ce qui conduit à une faible émittance dans l'infrarouge évitant ainsi les pertes par réflexion.

Dans une cellule photovoltaïque typique, la couche supérieure est constituée d'un matériau transparent soit en verre ou en plastique souple. Ensuite, il y a une électrode, constituée d'une couche de TCO recouverte d'interfaces très minces de type n (ou de type p). De l'autre côté, il y a une autre électrode recouverte de très mince matériaux interfaciaux de type p (ou de type n) et à la suite de cette jonction p-n il y aura dans le centre une couche absorbante active (un mélange de donateurs et d'accepteurs) (Fig I .10).

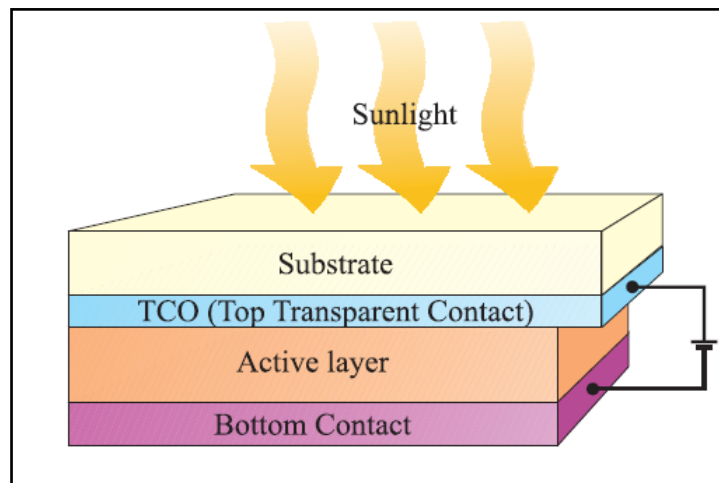


Figure I.11 : Schémas de principe d'une cellule solaire.

L'utilisation de l'oxyde d'indium non dopé et dopé comme électrodes transparentes dans les cellules solaire à base de silicium et autres matériaux alternatif a conduit à un rendement relativement élevé. Nous citons ci-dessous quelques exemples de ces cellules [11].

- ITO/SiO₂/n-Si
- ITO/p-InSe/Au
- ITO/CdS
- ITO/CdTe
- ITO/CdS/CuInSe₂

I.3.3 Fenêtres intelligentes :

Les fenêtres intelligentes sont faites de verres contenant un vitrage à contrôler la quantité de transmission lumineuse à travers le verre. Le vitrage sur le verre est essentiellement un matériau TCO tel qu'ITO ou AZO.

Comme discuté précédemment, la transparence optique d'un matériau TCO dépend de sa fréquence plasma qui elle-même peut être réglée en changeant les concentrations de porteurs et des masses efficaces. Les TCOs sont utilisés comme matériau de vitrage dans les fenêtres intelligentes. Depuis pour les fréquences inférieures à la fréquence du plasma, un matériau TCO réfléchit la partie infrarouge de lumière, il est utilisé pour contrôler la température à l'intérieur dans les climats froids et chauds. Par exemple, le nitrure de titane est un choix pour sa durabilité combinée à une courte longueur d'onde plasma qui peut refléter la lumière du soleil hors du bâtiment [61].

I.3.3 Les écrans tactiles

Les panneaux tactiles sont des affichages visuels électroniques par lesquels l'utilisateur peut contrôler l'appareil en touchant l'écran. Ils sont utilisés dans plusieurs appareils tels que smartphones et tablettes. La durabilité et le faible coût de l'oxyde d'étain en font un bon choix pour cette application [61].

Il existe généralement deux types d'écrans tactiles:

Écrans tactiles résistifs: Ces écrans tactiles sont basés sur la pression appliquée à l'écran avec un doigt ou tout autre objet. Ils consistent de deux couches (film ou verre) recouvertes chacune d'un matériau conducteur transparent (généralement ITO en raison de sa bonne durabilité) qui sont séparés par un écart entre eux. Il y a des points d'espacement (isolants) entre deux couches qui empêchent les contacts involontaires des couches. Lorsque le panneau est touché, la couche supérieure est enfoncée et les deux couches entrent en contact et provoquent une cascade de signaux et, par conséquent, une commande est enregistrée.

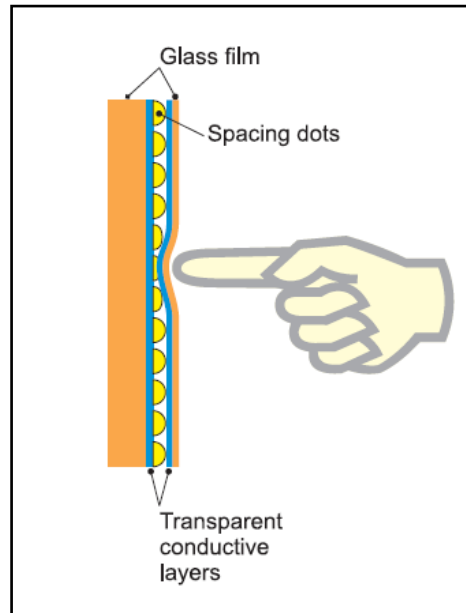


Figure I.12 : Schéma d'un écran tactile

Panneaux tactiles capacitifs: ces panneaux sont basés sur les propriétés électriques de l'objet en contact (par exemple la conductivité du corps humain). Ils se composent généralement d'une couche isolante (film ou verre) qui est recouverte d'un matériau conducteur transparent d'un côté. Lorsque le panneau est touché avec le doigt, un changement dans le champ électrique de l'écran se produit. Ce changement est enregistré et les coordonnées du toucher sont déterminées. Ces panneaux sont très réactifs au moindre toucher et permettent également un fonctionnement multi- touche. Ils sont plus chers à fabriquer que les résistifs, mais ils offrent une expérience utilisateur plus agréable.

I.4 Méthodes d'élaboration des couches minces :

Les principales techniques de dépôt employées pour préparer les couches minces peuvent être classées en deux familles. Nous avons les méthodes de dépôt par voie chimique et par voie physique. La classification de ces méthodes est présentée dans la figure I.13.

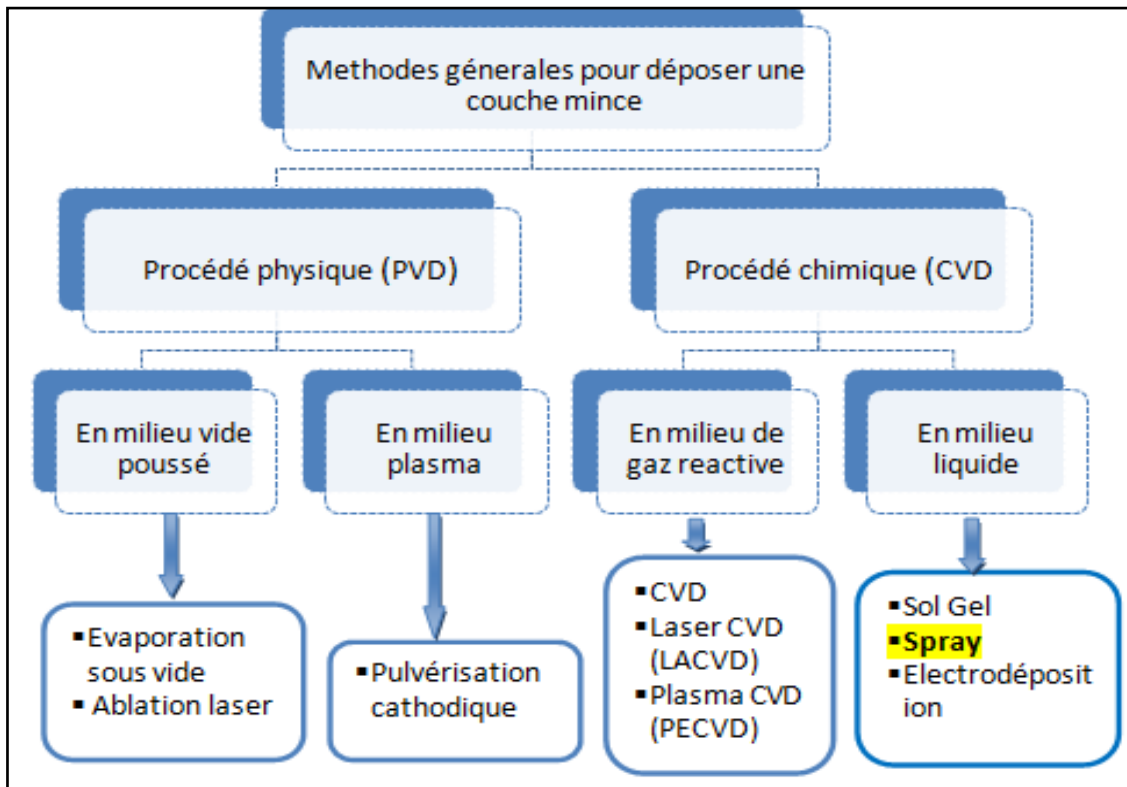


Figure I.13 : Classification des procédés de dépôt de couches minces.

Les couches minces d'oxyde d'indium non dopées (IO) ou dopées telle que (ITO) sont préparées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues par évaporation sous vide [62-63], la pulvérisation chimique réactive (spray pyrolyse) [64], différentes variétés de dépôt chimique en phase vapeur CVD [65 -68] et sol-gel [69].

La comparaison générale des différentes techniques d'élaboration basée sur les divers paramètres de dépôt et les caractéristiques des films d'oxyde conducteurs transparents, est présentée dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Comparaison des différentes techniques d'élaboration des couches minces.

| Technique de dépôt | CVD | Spray | pulvérisation | Electrodéposition | Evaporation |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|---------------|-------------------|--------------------|
| Température du substrat | Haute | Haute | Basse | Ambiante | Haute |
| Taux de croissance | Haute | Haute | Bas | Bas | Haute |
| Uniformité du substrat | Haute | Faible | Excellent | Excellent | Modérée |
| Reproductibilité | Haute | Modérée | excellent | excellent | Modérée |
| Coût | Modéré | faible | élevée | élevée | Modéré |
| Conductivité électrique | Modérée - excellente | Modérée - excellente | excellente | excellente | Modéré - excellent |
| transmission | Modérée - excellent | Modérée - excellent | excellente | excellente | Modérée |

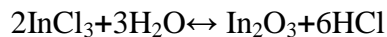
Le procédé spray pyrolyse peut être utilisé pour la croissance des films peu coûteux destinés pour des applications à grande échelle ou l'uniformité n'est pas exigence fondamentale.

I.4.1 Spray pyrolyse :

Le principe général de cette technique est basé sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr.

Cette technique consiste à projeter une solution contenant les éléments que l'on veut déposer sur un substrat chauffé, le tout sous une atmosphère contrôlée (Fig I.14). Pour la

fabrication de films d'oxyde d'indium, une solution aqueuse de chlorure d'indium est pulvérisée sur un substrat à chauffé. La réaction est la suivante :



L'intérêt d'une telle méthode est sa simplicité et son faible coût matériel ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de départ...). Toutefois la teneur en chlore résiduel n'est pas étrangère à l'évolution des propriétés du film.

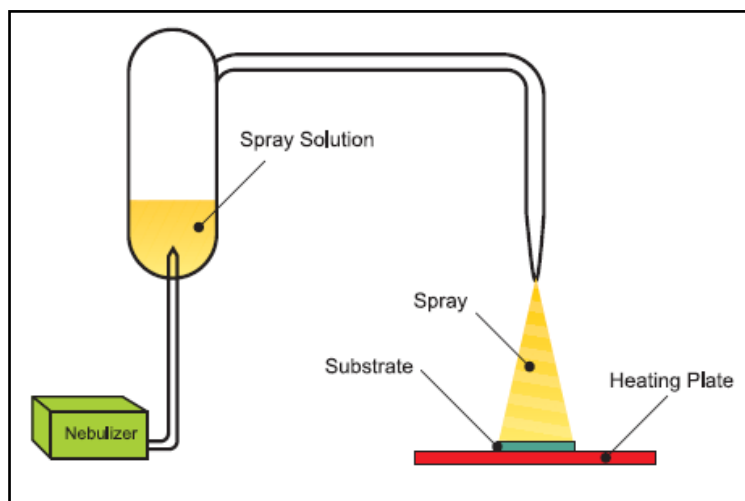


Figure I.14: Schéma général d'un procédé de dépôt par spray pyrolyse.

Le procédé de dépôt par spray peut être divisé en trois étapes principales: atomisation de la solution de précurseur, transport de l'aérosol résultant et décomposition du précurseur sur le substrat.

I.4.1 .a Atomisation de la solution de précurseur :

La qualité du film et la taille des gouttelettes de l'aérosol sont généralement définies par la technique d'atomisation. Les techniques les plus couramment utilisées pour générer des gouttelettes sont :

1) Méthode spray pneumatique (**SP**): Un flux d'air relativement sous pression transporte la solution qui contient des précurseurs, l'atomisation en gouttelettes se compose au niveau de la sortie du bec.

2) Méthode de spray pyrolyse ultrasonique (**SPU**): Donc la pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques (un générateur ultrason) de

haute fréquence, pour fractionner des liquides en une multitude de très fines gouttelettes de 40 μm de diamètre. La vitesse des gouttelettes en SP, est faible que celle en SPU; par conséquent, cela peut affecter la croissance des films dans les deux méthodes [70].

▪ Transport de l'aérosol

Pendant le transport de l'aérosol, les gouttelettes de la solution contenant les précurseurs se dirigent vers le substrat chauffé. 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 qui sont vaporisées se transforment en poudre formant une couche mince déposée sur le substrat.

Sears et al [71] ont discuté de l'effet des forces qui déterminent le trajet des gouttelettes et l'évaporation. Ils ont également suggéré un modèle de croissance de film prenant en considération les forces gravitationnelles, thermo phorétiques, électriques et de Stokes (Fig. I.15).

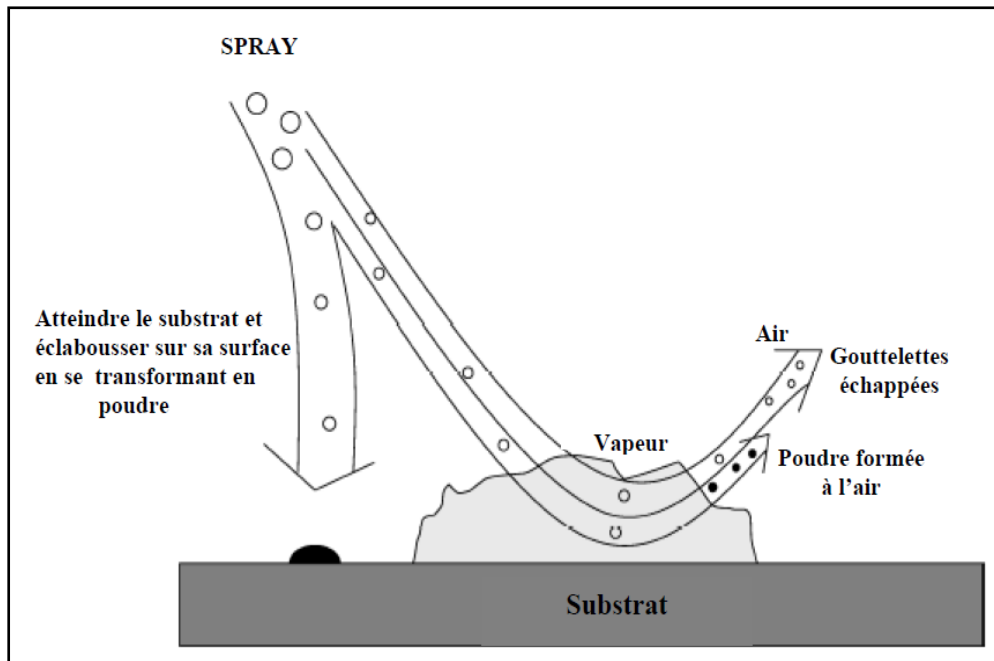


Figure I.15: Schéma du transport des aérosols.

▪ Décomposition du précurseur

Viguie et Spitz ont avancé que les processus de décomposition évoluent avec l'augmentation de la température du substrat [72] (Fig I.16):

- A. Dans le régime de basse température (*processus A*), les gouttelettes de l'aérosol éclaboussent le substrat et se décomposent.
- B. A des températures plus élevées (*processus B*), le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la gouttelette et les précipités secs arrivent sur le substrat, où ils se décomposent et subissent les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré.
- C. A des températures encore plus élevées (*processus C*), le solvant s'évapore également avant que la gouttelette n'atteigne le substrat. Alors les précipités fondent et se vaporisent sans décomposition. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former la couche .
- D. A des hautes températures (*processus D*), le précurseur se vaporise avant d'atteindre le substrat, et par conséquent, les particules solides sont formées après la transformation chimique en phase vapeur.

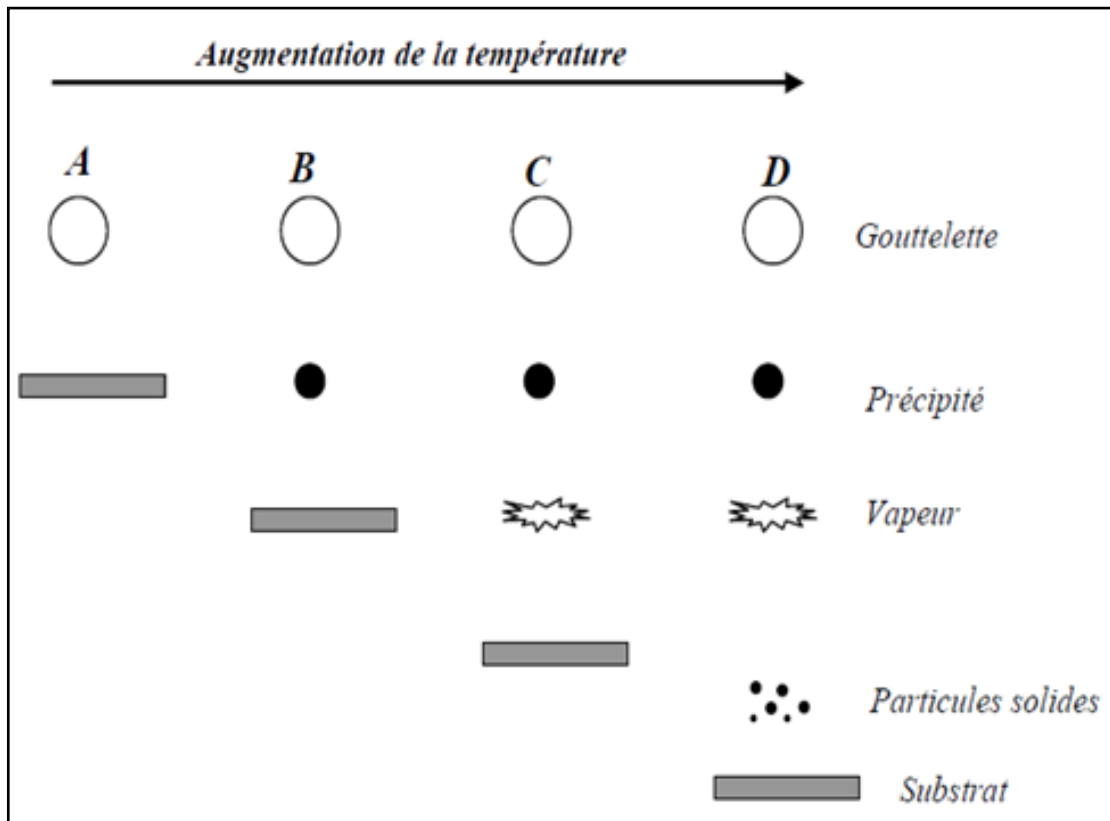


Figure I.16 : Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté, une étude sur les oxydes transparents et conducteurs (TCOs) en présentant leurs propriétés physiques les plus intéressantes, nous avons également exposé une description qualitative sur les couches minces d'oxyde d'indium dopées et non dopées ainsi que leurs domaine d'application et les différentes techniques d'élaboration.

Références :

- [1] H.J. Kim, J.W. Bae, J.S. Kim, K.S. Kim, Y.C. Jang, G.Y. Yeom, N.E. Lee, *Surf. Coat. Technol.* 131 (2000) 201.
- [2] K. Badeker, *Ann. Phys. (Leipzig)* 22 (1907) 749.
- [3] R. G. Gordon, *Proceedings of the Materials Research Society Symposium* 426 (1996).
- [4] N. Bouhssira, *Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés*, Thèse de doctorat, université de Constantine 1 (2013).
- [5] S. Rahman, *Elaboration et caractérisation des couches minces par spray pyrolyse et par pulvérisation magnétron*, Thèse de Doctorat, université de Biskra (2008).
- [6] I. Saadeddin, *Preparation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂O₃ ceramics and thin films*, Thèse de Doctorat, université de Bordeaux France (2007).
- [7] G. Rupprecht, *Z. Phys* 139 (1954) 504.
- [8] T. Konry, Robert S. Marks, *Thin Solid Films* 492 (2005) 313 – 321.
- [9] G. Giusti, L. Tian, I.P. Jones, J.S. Abell, J. Bowen, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1140–1144.
- [10] Wit (de) J. H. W., *J. Cryst. Growth*, 12 (1972) 183-184.
- [11] A. Kachouane, *Préparation et étude des couches minces d'oxyde d'indium non dopées et dopées à l'étain et au fluor pour des applications électro-optiques*, These doctorat, université Ibn tofail Maroc (2002).
- [12] M. Girtan, G. Folcher, *Surface and Coatings Technology* 172 (2003) 242–250.
- [13] T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) S35.
- [14] M.J. Alam, D.C. Cameron, *Surface and Coatings Technology*, 142-144 (2001) 776.
- [15] L. Gupta, A. Mansingh and P. K. Srivastava, *Thin Solid Films*, 176 (1989) 33.
- [16] X. Zhang, W. Wu, T. Tian, Y. Man, J. Wang, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 1016–1022.
- [17] A. Khodorov, M. Piechowiak, M.J.M. Gomes, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7829-7833.
- [18] V. Malathy, S. Sivaranjani, V.S. Vidhya, J. Joseph Prince, T. Balasubramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 1508–1516.
- [19] M. Girtan, H. Cachet, G.I. Rusu, *Thin Solid Films* 427 (2003) 406–410.

- [20] A. Bouhdjer., A. Attaf, H. Saidi, H. Bendjedidi, Y. Benkhetta, and I. Bouhaf, *Journal of Semiconductors*, Vol. 36, No. 8 (august 2015) 082002(1-6)
- [21] W. Siefert, *Thin Solid Films* 121 (1984) 275.
- [22] P.K. Manoj, K.G. Gopchandran, P. Koshy, V.K. Vaidyan, B. Joseph, *Optical Materials* 28 (2006) 1405–1411.
- [23] M. Girtan, G. Folcher, *Surface and Coatings Technology* 172 (2003) 242–250.
- [24] J. Joseph Prince, S. Ramamurthy, B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Journal of Crystal Growth* 240 (2002) 142–151.
- [25] S. Kaleemulla, A. Sivasankar Reddy, S. Uthanna, P. Sreedhara Reddy, *Journal of Alloys and Compounds* 479 (2009) 589–593.
- [26] M. Mizuhashi, *Thin Solid Films* 70 (1980) 91.
- [27] C. A. Pan and T. P. Ma, *Appl. Phys. Lett.* 37 (1980) 163.
- [28] C. A. Pan, T. P. Ma, *J. Electron. Mater.* 10 (1981) 43.
- [29] J. R. Bellingham, W. A. Phillips, C. J. Adkins, *Thin Solid Films* 195 (1991) 23.
- [30] J. Szczyrbowski, A. Dietrich, H. Hoffmann, *Phys. Status Solidi a* 69 (1982) 217.
- [31] S. Cho, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 60, No. 12, June 2012, pp. 2058-2062.
- [32] J.C.Manifacier, L.Szepessy, J.F.Bresse, M.Perotin et R.Stuck, *Mat. Res . Bull* 14 (1977) 163.
- [33] S. Kulaszewicz, W. Jarmoc, I. Lasocka, Z. Lasocki, K. Turowska, *Thin Solid Films* 117 (1984) 157.
- [34] M. Thirumoorthi, J. Thomas Joseph Prakash, *Journal of Asian Ceramic Societies* 4 (2016) 124–132.
- [35] A. El Hichoua, A. Kachouane , J.L.Bubendorff , M.Addou , J.Ebothe , M.T royon, A. Bougrine . *Thin Solid Films* 458 (2004) 263–268.
- [36] H.Y. Valencia, L.C.Moreno, A.M.Ardila, *Microelectronics Journal* 39 (2008) 1356–1357.
- [37] M. Mizuhashi, *Thin Solid Films* 70 (1980) 91.
- [38] T. Maruyama et A.Kojima, *J.Appl.Phys. Part 2.27* (1988) L.1829.
- [39] L. A. Ryabova, V. S. Salun, I. A. Serbinov, *Thin Solid Films* 92 (1982) 327.
- [40] T. Maruyama, K. Fukui, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 3848.
- [41] T. Furusaki et K. Kodaira, Elsevier Science, Amsterdam, B.V (1991) 241
- [42] K. Zhang, F. Zhub, C.H.A. Huan, A.T.S. Wee. *Thin Solid Films* 376 (2000) 255-263.

- [43] Chih-Hao Yang, Shih-Chin Lee, Suz-Cheng Chen, Tien-Chai Lin, *Materials Science and Engineering B* 129 (2006) 154–160.
- [44] D.Raoufi, L. Eftekhari, *Surface & Coatings Technology* 274 (2015) 44–50.A.
- [45] Pokaipisit, M. Horprathum and P. Limsuwan, *Kasetsart J. (Nat. Sci.)* 42 : 362 - 366 (2008).
- [46] A. Pokaipisit, M. Horprathum and P. Limsuwan , *Songklanakarin J. Sci. Technol.*31 (5) Sep. - Oct. 2009.
- [47] T. Krasawa, Y. Miyata, *Thin Solid Films*, 223(1993) 135-139.
- [48] N. Kikuchi, E. Kusano, H. Nanto, A. Kinbara, H. Hosono, *Vacuum* 59 (2000) 492-499
- [49] K. Hara, K. Sayama, H. Arakawa, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, vol. 62, p. 441-447.
- [50] D. E. Schafer, *Solar Cells*, 1987, vol. 21, p. 454.
- [51] Y. Meng, X. L. Yang., H. X. Chen. et al., *Thin Solid Films*, 2001, vol. 394, p. 218-222.
- [52] J. F. Smith., A. J. Aronson, D. CHEN et al, *Thin Solid Films*, 1980, vol. 72, p. 469-474.
- [53] F. Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », magister thesis, Mentouri University, Constantine, (2010)
- [54] A. Yahia , Optimization of indium oxide thin films properties prepared by sol gel spin coating process for optoelectronic applications, these doctorat, université de biskra (2020).
- [55] T. Takada, K. Suzuki, M. Nakane, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1993, vol. 13, p. 404-407.
- [56] H. Yamaura, T. Jinkawa, J. Tamaki et al, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1996, vol. 36, p. 325-332.
- [57] T. K. H. Starke, G. S. V. Coles, H. Ferkel , *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2002, vol. 85, p. 238-245.
- [58] M.G. Camelia, Elaboration et caractérisations de couches minces d'oxydes métalliques semiconducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques, thèse doctorat, université Paul Verlaine de Metz France (2007).
- [59] M. Ivanoskaya, P. Bogdanov, G. Faglia et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, vol. 68, p. 344-350.
- [60] N. V. Avaseeko, T. Y. Morozova., F. I. Ataullakhnov et al, *Analytical Chemistry*, 2001, vol. 73, p. 6047-6052.

- [61] A. Mozghan, First-principles study of defects in transparent conducting oxide materials, thèse doctorat, Université Antwerpen (Belgique) 2014.
- [62] R.W. Hewitt, N. Winograd, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 2620.
- [63] K.R. Murali, V. Sambasivam, M. Jayachandran, M.J. Chockalingam, N. Rangarajan, V.K. Venkatesan, *Surf. Coat. Technol.* 35 (1988) 297.
- [64] T.L. Barr, Y.L. Liu, *J. Phys. Chem. Solids* 50 (1989) 657.
- [65] J.C. Manificier, J.P. Fillard, J.M. Bind, *Thin Solid Films* 77(1981) 67.
- [66] G. Frank s,i, H. Ko"stlin, *Phys. Status Solidi (a)* 29 (1975) 87.
- [67] R. Pommier, C. Gril, J. Marucchi, *Thin Solid Films* 77 (1981)91
- [68] J. Kane, H.P. Schweizer, *Thin Solid Films* 29 (1975) 155.
- [69] A. Gurlo, M. Ivanovskaya, A. Pfau, U. Weimar, W. Gopel, *Thin Solid Films* 307 (1997) 288.
- [70] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 7267–7270.
- [71] W.M. Sears and M.A. Gee, *Thin Solid Films*, 165(1) (1988) 265.
- [72] J. C. Vigié, J. Spitz, *Journal of the Electrochemical Society: Solid State Science and Technology*, 122 (1975) 585.

CHAPITRE II :

Elaboration des couches minces et techniques de caractérisation

Le procédé de spray ultrasonique pyrolyse (SPU) présente des avantages comme la simplicité, la sécurité et le faible coût de l'appareil et les matières premières. Le processus implique l'optimisation de nombreux paramètres de processus. Les précurseurs utilisés, la molarité de la solution, la température de la nature du substrat, le débit de la solution pulvérisée, la pression du flux du gaz porteur, le temps de dépôt et la distance entre l'atomiseur et le substrat. Les films In_2O_3 non dopés et dopés préparés par le processus (SPU) ont été signalé [1-2]. Nous présentons dans ce chapitre, le procédé USP d'élaboration des films minces d'oxyde d'indium et les techniques mises en œuvre pour leur caractérisation.

II. Processus d'élaboration des couches minces par la technique spray pyrolyse ultrasonique :

II.1. Description du dispositif de dépôt SPU :

Le matériel que nous avons utilisé pour déposer nos couches minces de l'oxyde d'indium au niveau du laboratoire physique des couches minces et applications de l'université de Med Khider Biskra (LPCMA), est un bâti du technique spray ultrasonique, ce dernier est illustré sur la figure suivante :

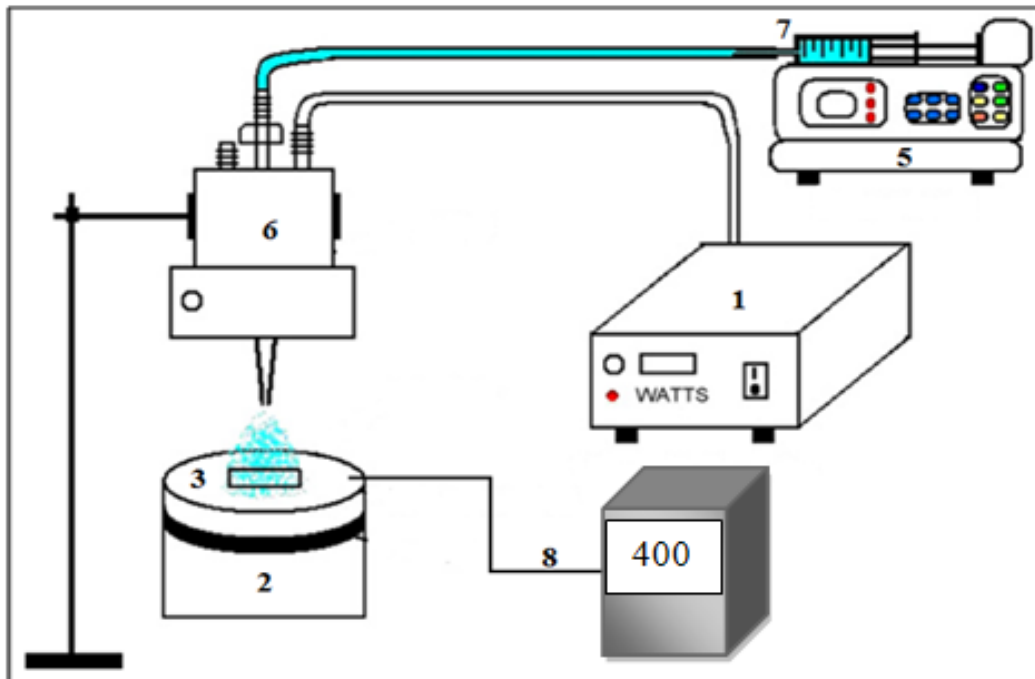


Figure II.1: Montage utilisé dans la technique de dépôt par Spray Ultrasonique.

- 1: Générateur ultrason de 40 KHz.
- 2: Résistance.
- 3: Substrat.
- 4: Régulateur de température.
- 5: Contrôleur de débit de type PHOENIX D-CP (GF-FOURES).
- 6: Atomiseur.
- 7: Seringue porte solution.
- 8: Thermocouple.

II.2 Procédure d'élaboration :

La technique de préparation d'une couche mince d'oxyde d'indium non dopée et dopée par le procédé USP comprend trois étapes:

- Nettoyage du substrat,
- Préparation chimique de la solution de précurseur.
- Tirage sur le substrat, puis recuits pour aboutir au matériau densifié

II.2.1 Préparation des substrats :

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec l'indium ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{In}_2\text{O}_3} = 24,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, pour des raisons économiques, et pour leur transparence qui s'adapte bien à la caractérisation optique des films dans le visible.

Dans ce travail, nous avons choisi des substrats de verre ($25 \times 25 \text{ mm}^2$). Ils ont subi, avant dépôt, l'opération de nettoyage suivante :

- 1- Nettoyage avec une eau savonneuse ou un détergent. En suite, ils sont rincés à l'eau distillée pendant 10 min.
- 2- Dégraissage à l'acétone pendant 10 min.
- 3- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 mn.
- 4- Nettoyage dans l'éthanol pendant 10 min à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- 5- Nouveau rinçage à l'eau distillée pendant 5mn. Séchage à l'air chaud.

II.2.2 Préparation des solutions :

L'expérience acquise dans notre laboratoire concernant la préparation trois solutions :

- ✓ l'oxyde d'indium non dopé (In_2O_3).
- ✓ l'oxyde d'indium dopée à l'étain ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$).
- ✓ l'oxyde d'indium dopée au brome ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$).

Les couches minces d' In_2O_3 ont été préparées à partir de chlorure d'indium III (InCl_3) dissout dans le méthanol (CH_3OH) selon une concentration molaire de la solution égale à 0,1M. Un ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCL) est nécessaire pour assurer le maximum de dissolution d' InCl_3 , l'ensemble est agité pendant 1h.

Pour le dopage Sn en fait dissoudre des quantités de SnCl_2 hydrate, suivant la condition voulue de dopage en Sn, dans le précurseur de départ. Le pourcentage de rapport massique du Sn par rapport à l'Indium Sn / In est varié dans la gamme 0-8 m.%, en respectant les mêmes conditions de préparations. Enfin, pour préparer une solution d'oxyde d'indium dopée au brome nous avons utilisé NaBr comme source de Brome. Les mêmes étapes et conditions mentionnées ci-dessus ont été utilisées pour obtenir des échantillons $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ qui sera étudiés plus tard.

II.2.3 Dépôt des couches :

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et se présente en plusieurs étapes :

On place le porte substrat au dessus d'une résistance chauffants, le porte substrat est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température désignée (notre cas 400°C) pour éviter le choc thermique des substrats. Lorsque le chauffage est réalisé. Nous fixons l'amplitude de l'onde ultrasonique à 40%, donc la pulvérisation USP de la solution est pulvérisée et tombée sur les substrats chauds sous la forme de fines gouttelettes, ces gouttelettes subissent une décomposition pyrolytique pour former un film sur la surface du substrat, qui fournit l'énergie thermique à la décomposition et à la recombinaison ultérieure. On laisse les substrats refroidir au dessus du porte substrat jusqu'à température ambiante pour éviter sa trempe, enfin on récupère les échantillons.

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces sont représentées sur le tableau II.1 :

Tableau. II. 1 : Tableau récapitulatif des 5 séries de dépôt.

| | Température du substrat (°C) | Molarité de la solution mol/l | Débit de la solution ml/h | Distance bec-substrat (cm) | Temps de Dépôt (sec) | Concentration du dopant (wt %) | Recuit (°C) | |
|---|---|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------|--------------------------------|-------------|-----|
| In₂O₃ non dopée | Série 1 (L'effet de la distance) | 400 | 0.1 | 50 | 3 | 5 | 0 | / |
| | | | | | 4 | | | |
| | | | | | 5 | | | |
| | | | | | 6 | | | |
| | Série 2 (L'effet le temps de dépôt) | 400 | 0.1 | 50 | 5 | 3 | 0 | / |
| | | | | | | 4 | | |
| | | | | | | 5 | | |
| | | | | | | 6 | | |
| | Série 3 (L'effet de la température de substrat) | 300 | 0.1 | 50 | 5 | 5 | 0 | / |
| | | 350 | | | | | | |
| | | 400 | | | | | | |
| | | 450 | | | | | | |
| In₂O₃ : Sn Série 4 (L'effet de dopage par Sn) | 400 | 0.1 | 50 | 5 | 5 | 1 | / | |
| | | | | | | 2 | | |
| | | | | | | 4 | | |
| | | | | | | 6 | | |
| | | | | | | 8 | | |
| | | | | | | ④ | | 450 |
| | | | | | | | 500 | |
| | 550 | | | | | | | |
| In₂O₃ : Br Série 5 (L'effet de dopage par Br.) | 400 | 0.1 | 50 | 5 | 5 | 2 | / | |
| | | | | | | 4 | | |
| | | | | | | 6 | | |
| | | | | | | 8 | | |
| | | | | | | ④ | | 450 |
| | | | | | | | | 500 |
| | | | | | | | 550 | |

II.3 Techniques de caractérisation :

II.3.1 Caractérisations structurale :

II.3.1.1 Diffraction de rayons X :

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une méthode fondée sur la diffraction des rayons X dont l'objectif est de déterminer la structure cristalline et les orientations cristallographiques des matériaux analysés. Les données collectées forment ce qu'on appelle le spectre de diffraction des rayons X.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée au laboratoire LPCMA de l'université de Biskra. Ce dispositif est composé d'une source de rayons X utilisant une anticathode de cuivre émettant un faisceau de rayons X produit à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha_1$ ayant une longueur d'onde ($\lambda = 0,154056 \text{ nm}$) dans le domaine angulaire 20° à 80° .

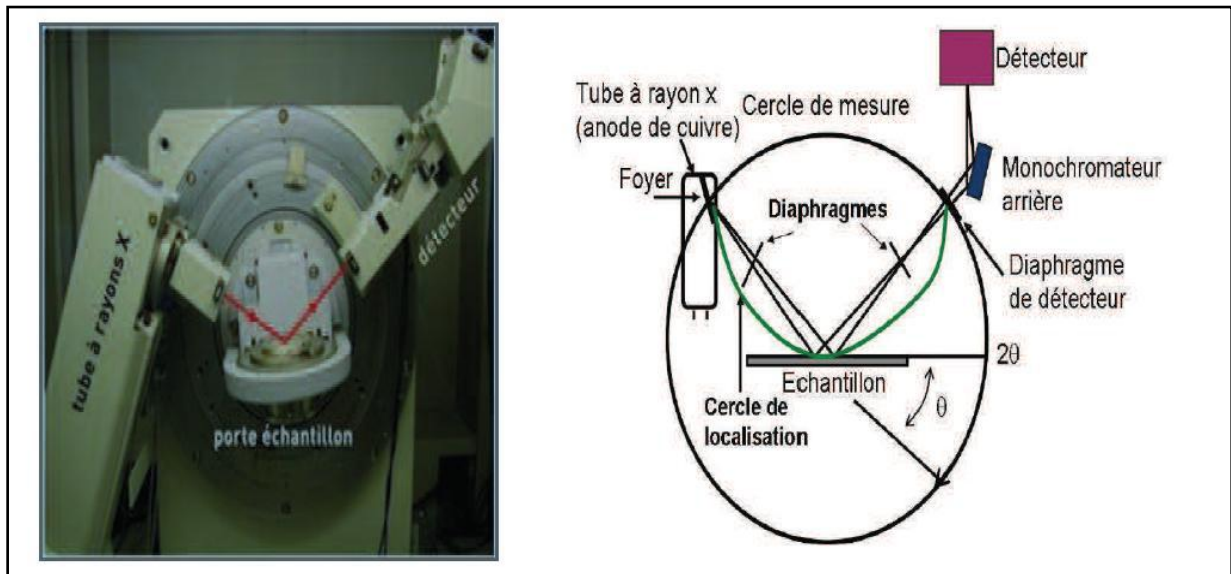


Figure II.2: Schéma d'un diffractomètre de rayons X de marque BRUKER D8 ADVANCE AXE.

Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Bragg qui est définie par la relation suivante :

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

Avec :

d_{hkl} : Représente la distance entre les plans interréticulaires (figure II. 3) ;

θ : Angle d'incidence des rayons x par rapport à la surface de l'échantillon ;

λ = Longueur d'onde du faisceau des rayons X incidents;

n: Un entier qui représente l'ordre du réflexion;

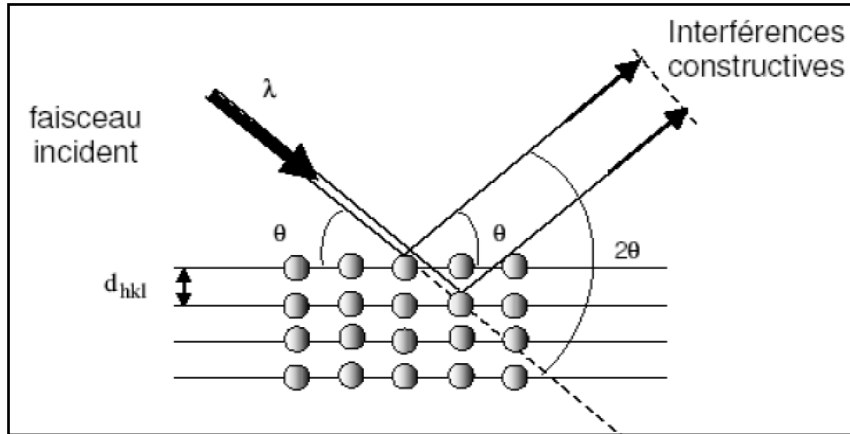


Figure II. 3: Principe de la loi de Bragg.

Le spectre de diffraction, représente l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ et forme une véritable signature de la phase cristalline. La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aux distances inter réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines.

Les diagrammes de diffraction obtenus expérimentalement sont comparés aux fichiers JCPDS N° 06-0416 (Joint Committee on Powder Diffraction Standa) [3]. La fiche JCPDS représente les résultats du spectre DRX de l' In_2O_3 en poudre. Cette fiche nous sert comme référence de base pour l'identification de nos pics de diffraction, les quels nous permettent d'acquérir les paramètres du réseau cristallin.

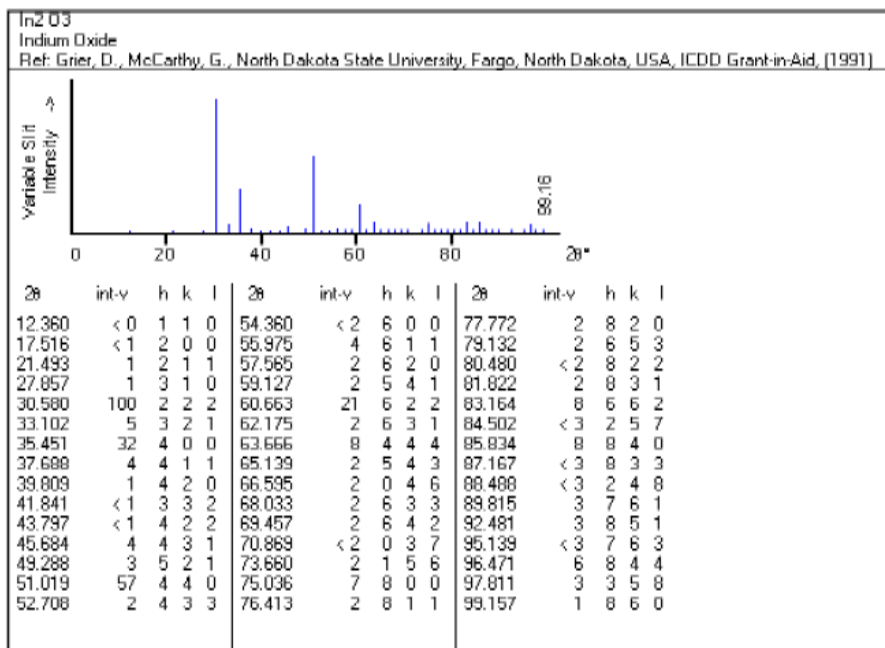


Figure II.4 : Fiche JCPDS d' In_2O_3 [4].

II.3.1.1.a Orientations préférentielles :

Le spectre de diffraction permet de déterminer l'orientation préférentielle, s'il existe une ou plusieurs orientation(s) de croissance privilégiée(s) mais ne fournit pas d'informations sur l'orientation des grains dans la couche. L'étude est faite par comparaison des coefficients de texture TC (hkl) des différents pics du spectre. Le TC [5] est calculé par la relation suivante :

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (\text{II.2})$$

Où (hkl) sont les indices de Miller des plans de diffraction, I_0 correspond à l'intensité standard du plan (hkl), I est l'intensité des pics mesurée à partir du diffractogramme de rayons X et N est le nombre de plans ayant diffractés.

II.3.1.1.b Taille des cristallites :

La taille des grains «G» a été déterminé par la formule de Scherrer à partir de la largeur à mi hauteur du pic (FWHM: full width at half maximum) des pics les plus intenses [6]:

$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.3})$$

Où :

G : Taille des grains en Å° ou en nm ;

λ : Longueur d'onde de la radiation ;

β : Largeur du pic à mi-hauteur (en radian) ;

θ : Demi-angle de la position du pic ;

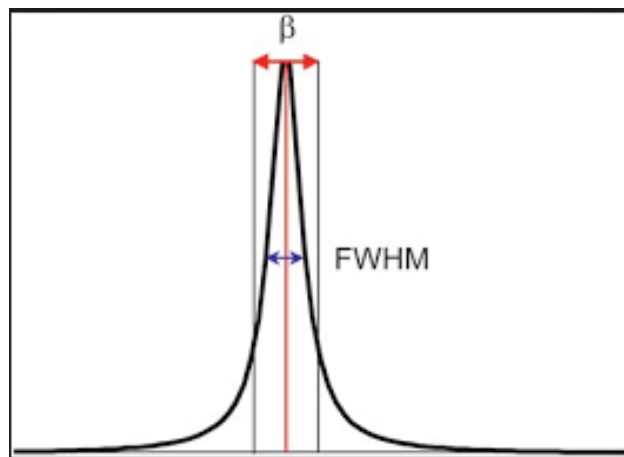


Figure II.5: La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

II.3.1.1.c Paramètre de maille :

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. On peut les déterminer à partir des indices de Miller (hkl). Le calcul paramètres de maille (a) du In_2O_3 (structure cubique) se fait en utilisant la relation suivante:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II.4})$$

Où :

d : Distance inter réticulaire;

a : Paramètre cristallin;

(hkl) : Indices de Miller.

II.3.1.1.d Détermination des contraintes (déformation ϵ) :

Les contraintes, sont les forces internes à la matière. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires (d) et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut en déduire l'état de contrainte de l'échantillon (Fig II.6).

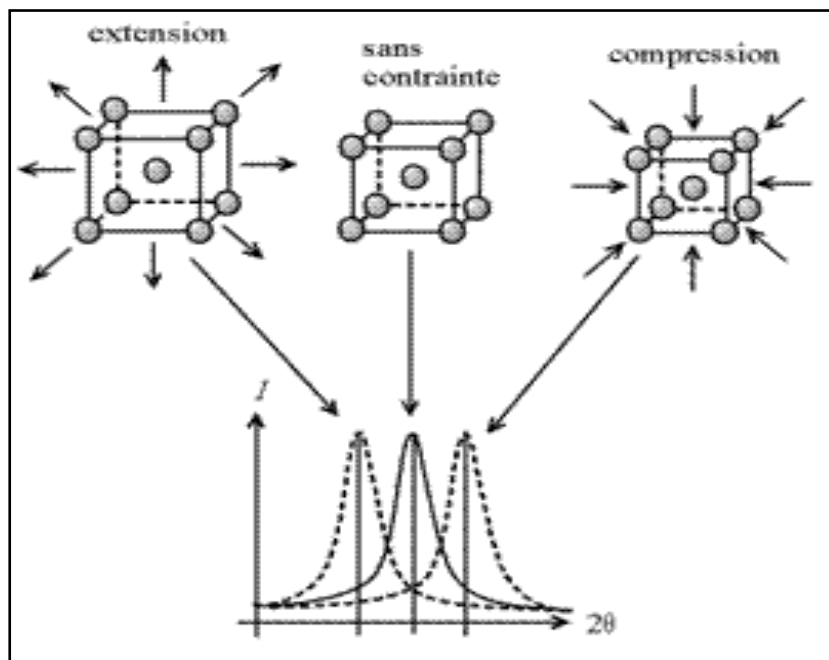


Figure II.6: Illustration du phénomène de décalage.

Ainsi, la déformation du réseau cristallin est définie à l'aide de la formule de la déformation suivante [7]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{II.5})$$

Où:

β : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intense ;

θ : Angle de Bragg.

On peut aussi évaluer le nombre de cristallites par unité de surface (n_G) en utilisant la formule suivante [8].

$$n_G = \frac{e}{G^3} \quad (\text{II.6})$$

e : Epaisseur de la couche.

La densité de dislocation (δ) calculée à l'aide de la relation suivante [9]:

$$\delta = \frac{1}{G^2} \quad (\text{II.7})$$

II.3.2 Caractérisation morphologique :

La microscopie électronique à balayage MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais, est une technique couramment utilisée dans de nombreuses disciplines (notamment en physique, médecine, biologie, etc) et elle est capable de produire des images à l'échelle micrométrique de la morphologie des matériaux.

Le principe du MEB consiste à balayer la surface point par point par un faisceau d'électrons très fin. En effet, l'interaction électrons-matière est capable de produire des images en haute résolution de la surface. L'interaction électrons-matière donne naissance à divers rayonnements qui transportent des informations sur l'objet dont ils sont issus: électrons secondaires et rétrodiffusés, électrons transmis, rayons X et électrons Auger [10] (Fig II.7). Un détecteur fournit un signal électronique qui correspond à l'intensité du rayonnement considéré, en tout point de la surface, successivement. La variation d'intensité d'un point à l'autre de l'image sera l'origine du contraste. Les électrons secondaires résultent de l'ionisation des atomes de l'échantillon par le faisceau d'électrons. Ces électrons sont de faible énergie, quelques eV, et donc un libre parcours moyen dans la matière très faible. L'image formée par ce signal donnera donc des informations de la nature topographique avec une grande résolution spatiale, il est utilisé pour identifier la structure des films (taille de grain, organisation, etc...).

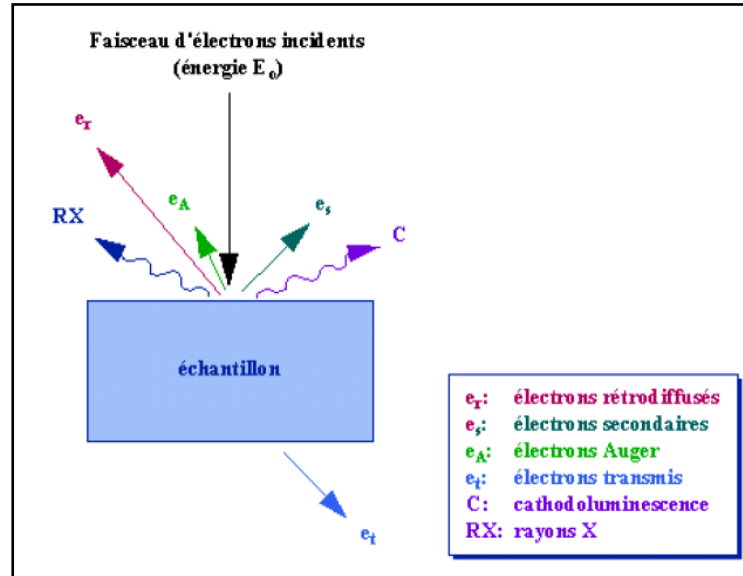


Figure II.7 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons de la surface d'un échantillon [11].

Le schéma suivant illustre le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage.

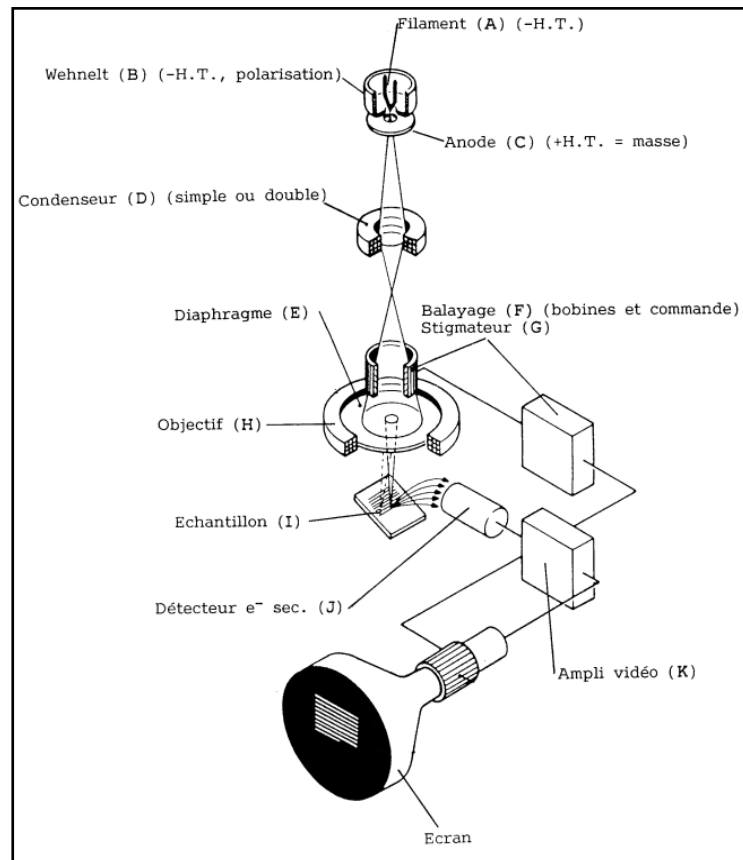


Figure II.8: Schéma de principe du microscope électronique à balayage [12].

II.3.2.1 Test d'adhérence :

Les recherches bibliographiques sur les essais d'adhérence pour les couches minces montrent qu'il existe de très nombreux travaux sur la mesure de l'adhérence, ce qui est justifié par l'intérêt croissant que suscite ce domaine d'activité. L'adhérence bien que ne faisant pas partie directement des propriétés désirées, est un paramètre essentiel dans la fiabilité de la couche déposée. L'adhérence caractérise la tenue d'un ensemble de deux matériaux solidaire par adhésion qui représente la liaison de surface d'un matériau à un autre.

On peut distinguer deux grandes familles d'essais; l'essai qui endommage l'échantillon « méthodes destructives », et celle qui maintiennent l'échantillon intact « méthodes non destructives » [12].

Mais tant que nous n'avons pas ce type de matérielles couteux à notre disposition nous avons fait de simples tests d'adhérence, comme le scotch par exemple que nous l'avons utilisé pour voir si notre couche est bien adhérent au substrat, et nous avons pu remarquer que celle-ci été très bien collée au substrat et cela nous a permis de continuer notre étude.

II.3.3 Caractérisation optique :

Nous avons réalisé les mesures de transmission à température ambiante par une lumière non polarisée en incidence quasi normale à l'aide de spectromètre UV-Vis-NIR de type SHIMADZU UV-3101 PC. Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-VIS-NIR est dessiné sur la figure II.9:

II.3.3.a Principe du spectrophotomètre UV visible :

Le spectrophotomètre UV-Vis est relié à un microordinateur pour enregistrer les spectres qui permet de traiter les données par un logiciel. Le principe de mesure dans le spectrophotomètre UV-visible double faisceaux consiste en deux étapes principales:

- placer un substrat de référence sur une fente de l'appareil et l'autre fente reste vide qui est traversée par la lumière et donc on obtient un spectre de substrat. Le spectre obtenu est enregistré comme un spectre de base. Cette étape vise à éliminer des effets du substrat.
- placer l'échantillon sur la deuxième fente et le substrat de référence reste à la première fente. Les spectres enregistrés représentent seulement la transmission ou l'absorption des couches minces.

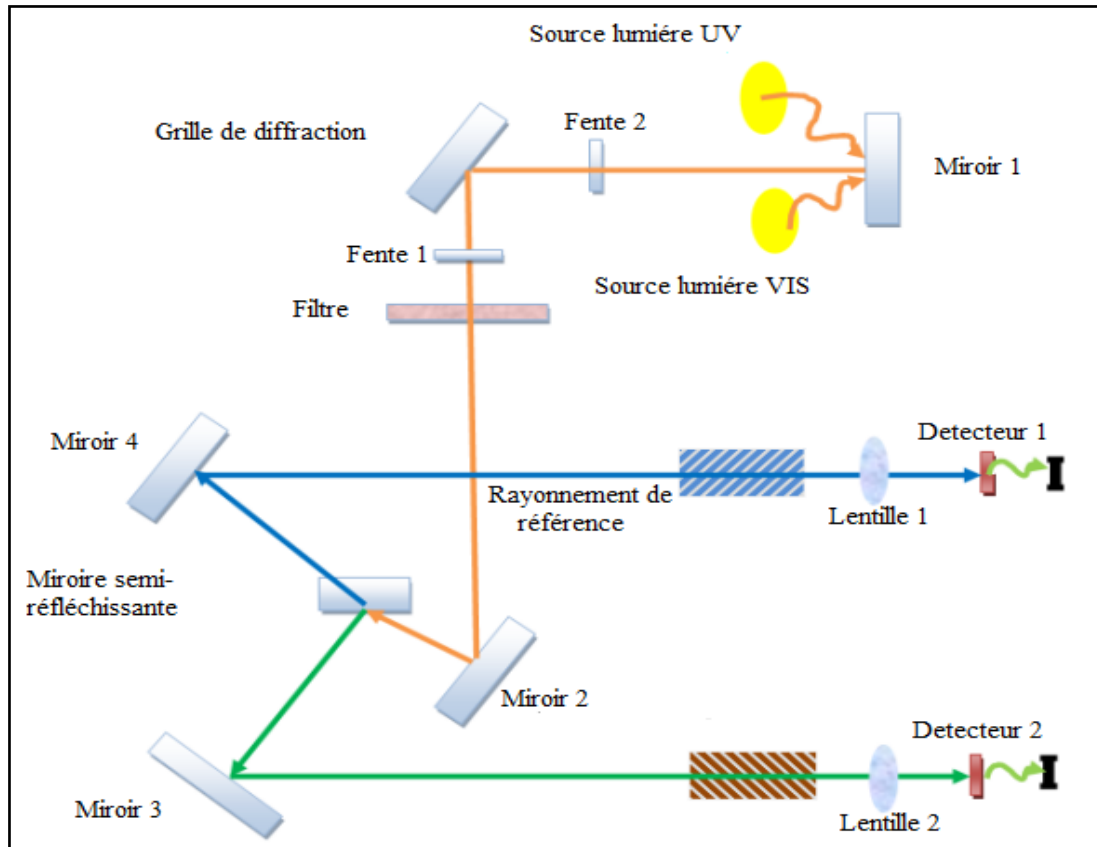


Figure II.9: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR [12].

II.3.3 .b Coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau, en utilisant la relation de Lambert-Beer [13]. Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot e} \quad (\text{II.8})$$

La quantité de lumière transmise, ou transmittance T% est définie par:

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \cdot (100) \quad (\text{II.9})$$

La relation de Beer peut s'écrire

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \frac{100}{T\%} \quad (\text{II.10})$$

I_0 : L'intensité de la lumière incidente ;

I : L'intensité lumineuse transmise ;

α : Coefficient d'absorption ;

e : L'épaisseur de la couche.

II.3.3.c L'énergie de gap :

Pour un gap direct tel que celui d'oxyde d'indium (In_2O_3), α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon la relation de Tauc [7,14] :

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

A : constante ;

E_g : gap optique en eV ;

$h\nu$: l'énergie d'un photon en eV ;

On trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $h\nu$ et l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient alors la valeur de E_g comme il est illustré dans la figure II-10.

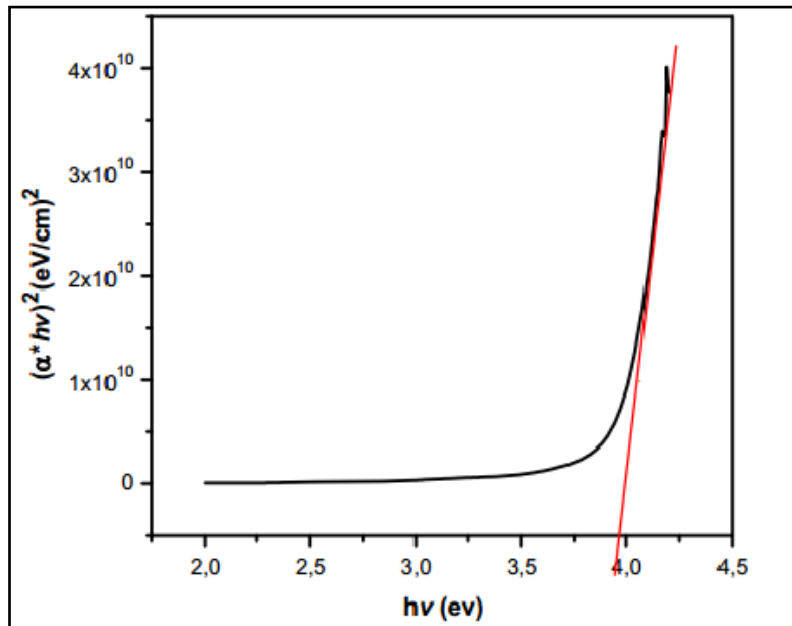


Figure II.10 : Détermination du gap d'énergie.

II.3.3.d Le désordre (Energie d'Urbach)

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach (E_{00}).

D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [15] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.13})$$

En traçant $(\ln\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$, on peut déterminer la valeur de (E_{00}) comme il est indiqué sur la figure suivante :

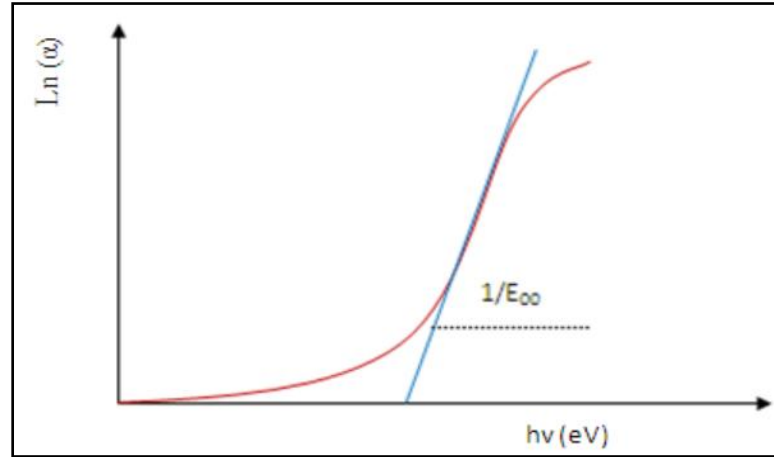


Figure II.11 : Détermination du désordre.

II.3.3 .e Epaisseur de la couche :

❖ Méthode des franges : Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure III-15). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [16 -17] :

$$e = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II.14})$$

Les indices de réfractons n_1 et n_2 de la couche correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont déterminés à partir de la relation :

$$n_{12} = \left[N_{12}^2 - (N_{12}^2 - S^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.15})$$

S : Indice de réfraction du substrat et N_{12} peut être calculé par la relation :

$$N_{12} = \frac{2S(T_M - T_m)x}{T_M T_m} + \frac{(S^2 + 1)}{2} \quad (\text{II.16})$$

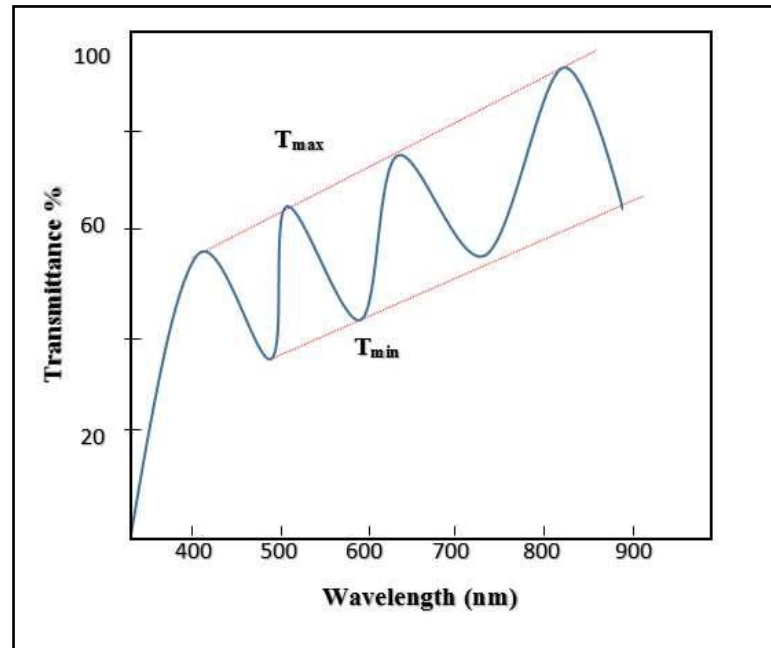


Figure II.12: Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.

- ❖ l'absence des franges d'interférences dans les spectres de transmission, nous pousse à utiliser la technique de la différence de masse qui est une technique simple et utile. L'épaisseur « e » peut être mesurée à partir la relation [18]:

$$e = m/S\rho \quad (\text{II.17})$$

m : La masse de la couche;

S : La surface du substrat .

ρ : La densité du matériau .

II.3.4 Caractérisation électrique :

Le montage de mesure 4 pointe est un système facile à utiliser pour évaluer la résistivité de surface de films minces ou de volume dans des substrats de silicium ou autres matériaux conducteurs minces. La technique de mesure fait appel à deux paires d'électrodes, une paire injectant le courant et la seconde paire mesurant le voltage. Le montage utilisé au laboratoire LMSM d'université de Biskra est illustré dans la figure (II.13).

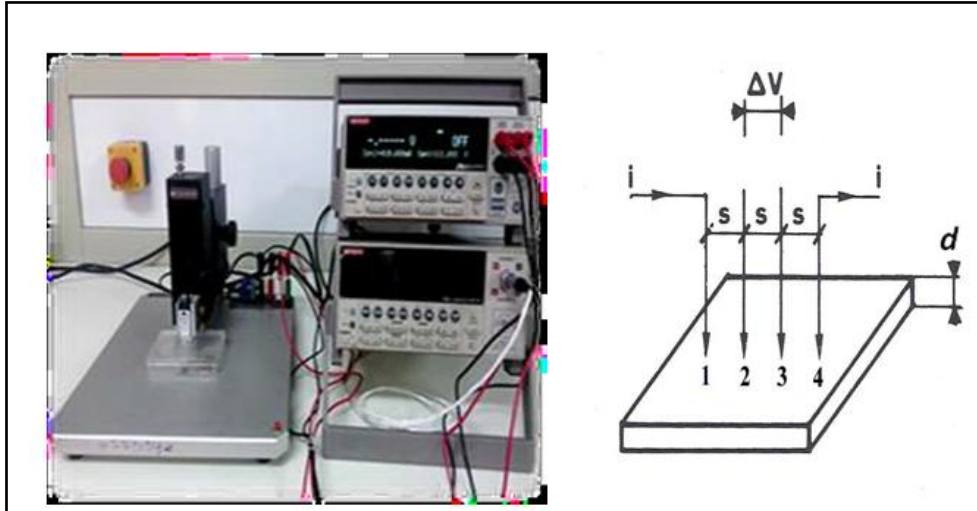


Figure II.13 : Dispositif Expérimental des quatre points.

La relation (II. 18) permet de déterminer la résistivité en connaissant l'épaisseur des couches :

$$\rho = R_s \cdot e \quad (\text{II.18})$$

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (\text{II.19})$$

$$R_s = 4.53 \text{ V/I} \quad (\text{II.20})$$

R_s : La résistance carrée.

II.3.4 Figure de mérite :

La transmittance optique et la conductivité électrique sont deux paramètres importants par lesquels nous évaluons la qualité des oxydes conducteurs transparents. Ces deux paramètres sont inversement proportionnels l'un à l'autre. La relation qui relie les propriétés des films TCO par la figure de mérite (F) est présentée par l'équation suivante [19]:

$$F = - \frac{1}{(\rho \ln T)} \quad (\text{II.21})$$

Avec:

ρ : la résistivité.

T: la transmittance.

Références

- [1] M. Girtan, H. Cachet, G.I. Rusu, *Thin Solid Films* 427 (2003) 406–410.
- [2] Z.B. Zhou, R.Q. Cui, Q.J. Pang, Y.D. Wang, F.Y. Meng, T.T.Sun, et al, *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 245–252.
- [3] A. Aldrin, “Preparation and characterization of certain II-VI, I-III-VI₂ semiconductor thin films and transparent conducting oxides”, PhD thesis, Cochin University of Science and Technology, Kerala, India, 2004.
- [4] D. Grier, G. Carthy, North Dakota State university, Fargo North Dakota, USA. ICDD Grant-in-aid 1991.
- [5] S. S. Shinde, P. S. Shinde, S. M. Pawar, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, K. Y. Rajpure, *Solid State Sci.*, 10 (2008) 585.
- [6] M. Devika, K.T.R. Reddy, *Appl. Phys.* 100 (2006) 023518.
- [7] M. Thirumoorthi and J. Thomas Joseph Prakash, *Superlattices Microstruct.*, 85, 237–247 (2015).
- [8] A. Akkari, «Synthèse et caractérisation physico-chimiques de couches minces de sulfure d’étain en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques», Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2011.
- [9] M.N. Borah, S. Chaliha, P.C. Sarmah, A. Rahman, *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* 2 (2008) 342–348.
- [10] J. P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, édition DUNOD paris (1997).
- [11] S. Rahman, *Elaboration et caractérisation des couches minces par spray pyrolyse et par pulvérisation magnétron*, Thèse de Doctorat, université de Biskra (2008).
- [12] K. Kamli, *Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d’étain par spray ultrasonique: Effet des sources d’étain*, Thèse magister, université de Biskra (2013).
- [13] M. Thirumoorthi, J. Thomas Joseph Prakash, *Journal of Asian Ceramic Societies* 4 (2016) 124–132
- [14] M. Girtan, A. Bouteville, G. Rusua, M. Rusu, *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials* Vol. 8, No. 1, 2006, p. 27 – 30.
- [15] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1082–1084.
- [16] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachuane, M. Troyon, *Material*

Chemistry and Physics. 80 (2003) 438-445.

[17] T. Gungor and H. Tolunay, Turk. J. Phys (2002) 269-275.

[18] A. Bergauer, C. Eisenmenger-Sittner, Physics of Thin Films, LVA 130 032; (2006).

[19] V. Senthilkumar, P. Vickraman, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 880.

CHAPITRE III :

Conditions optimales d'élaboration des couches minces In_2O_3

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium (In₂O₃) déposées par la technique de spray ultrasonique (SPU). De multiples paramètres tels que la température du substrat (T_S), la distance bec-substrat (SND) et le temps de dépôt (t_d), sont optimisés. L'influence de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques a été réalisée au niveau du laboratoire LPCMA à l'université de Biskra. Les différentes méthodes de caractérisation employées ont été identifiées dans le chapitre II.

III.1 Influence des paramètres du dépôt sur les propriétés de l'indium non dopé :

III.1.1 Effet de la distance bec-substrat (SND Substrat-Nozzle Distance) :

Les paramètres du dépôt des films d'oxyde d'indium non dopés sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 Les paramètres expérimentales des couches minces d'In₂O₃.

| Paramètres du dépôt | Valeurs |
|---|------------|
| Concentration de la solution | 0,1 M |
| Température du substrat (T _s) | 400°C |
| Temps de dépôt (t _d) | 5 min |
| SND (cm) | 3, 4, 5, 6 |

III.1.1.1 Taux de croissance (T_C) :

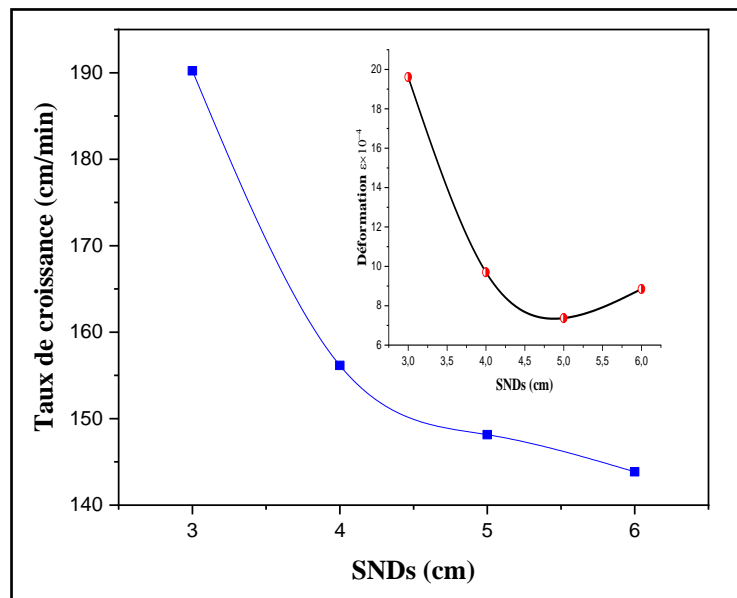
La figure III.1 montre la variation du taux de croissance en fonction de la distance bec-substrat (SND). Le taux de croissance (T_C) est estimé à partir du rapport de l'épaisseur (*e*) du film avec le temps du dépôt fixé à 5 min. Les valeurs sont reportées dans le tableau III.2. L'épaisseur (*e*) des couches minces d'In₂O₃ est calculée selon la méthode de différence de la masse utilisée par Yahmadi et al [1] :

$$e = \frac{m}{\rho \cdot S} \dots\dots\dots(III.1)$$

m est la masse du film (exprimée en gramme), ρ est la densité de l'In₂O₃ ($\rho = 7,18 \text{ g / cm}^3$) et *S* (cm²) est la surface du substrat en verre.

Tableau III.2 L'épaisseur et la vitesse de croissance T_C en fonction de SND :

| SND (cm) | t_d (min) | e (nm) | T_C (nm/min) |
|----------|-------------|----------|----------------|
| 3 | 5 | 942,99 | 188,59 |
| 4 | | 898,95 | 179,79 |
| 5 | | 867,93 | 173,58 |
| 6 | | 795,92 | 145,46 |

**Figure III.1:** La variation du taux de croissance à différente SNDs.

La Figure (III.1) présente l'évolution du taux de croissance et les contraintes en fonction de SND. On observe sur cette figure que les contraintes et la vitesse de croissance varient au même rythme et de la même manière avec SND. À des vitesses de croissance élevée, les films ont des contraintes importantes. Ceci est logique, car lorsque le film croît rapidement les atomes n'ont pas suffisamment de temps pour occuper les sites favorables, d'où l'apparition d'une contrainte élevée dans le réseau d'In₂O₃. De plus, il est clair que SND change le mécanisme de croissance, nous avons trouvé que la vitesse de croissance diminue avec l'augmentation SND. Cela peut s'expliquer par l'évaporation de la solution plus loin de la surface du substrat [2]. Le même résultat a été observé par Prince et al [3], lors du dépôt d'In₂O₃ par spray pyrolyse.

III.1.1.2 Etude structurale par diffraction de rayons X :

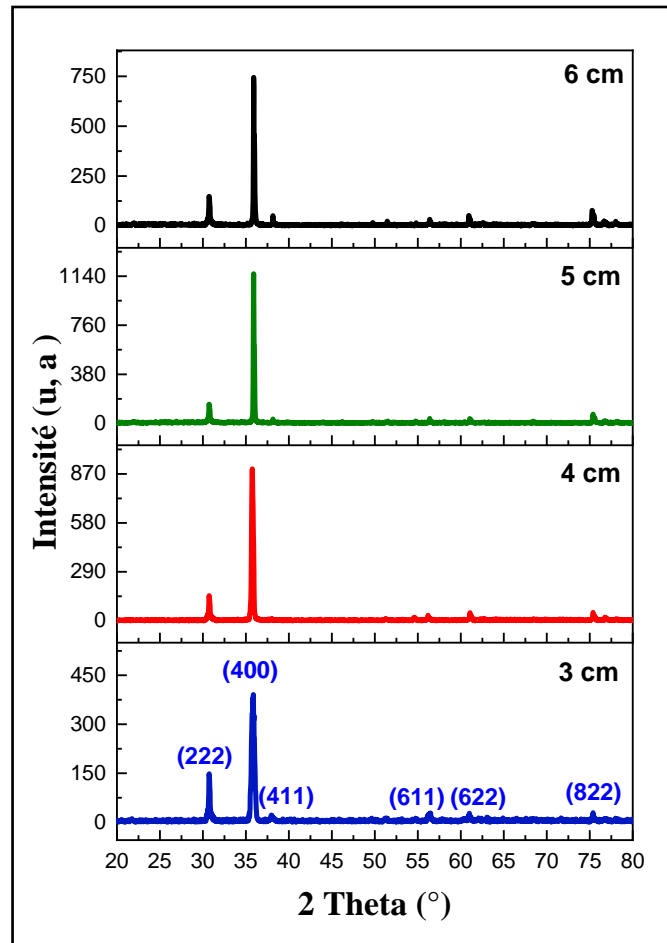


Figure III .2: Diffractogrammes des couches minces d' In_2O_3 préparées à différents SNDs.

La figure III.2 montre le diagramme de diffraction des rayons X des films d' In_2O_3 préparées à différents SNDs. Tous les pics de diffraction observés confirment la structure cubique d' In_2O_3 (JCPDS N° 06-0416). Le diagramme montre une croissance des cristallites suivant la direction préférentielle (400) à $2\theta = 35.9^\circ$ due à une faible énergie de formation. Bagheri Khatibani et al [4] ont trouvé le même pic (400) pour le film déposé par spray pyrolyse. D'autres pics qui correspondent aux plans (222) à $31,13^\circ$, (411) à $38,16^\circ$, (611) à $56,37^\circ$, (622) à $61,10^\circ$ et (822) à $76,82^\circ$ sont également présents dans les spectres indiquant la nature poly-cristalline des films obtenus. De plus, aucun autre pic d'impureté n'a été détecté dans le motif, ce qui a révélé la pureté des échantillons. C'est intéressant de noter que l'intensité du pic (400) est maximale pour les films préparés à 5cm de SND (Fig III.3), Ceci peut être expliqué comme suit : l'énergie thermique acquise par la gouttelette est suffisante pour effectuer une vaporisation du solvant, c'est-à-dire, la réaction hétérogène se produit juste à la surface du substrat [3]. Les propriétés détériorées observées des films préparés à des

distances supérieures et inférieures de $\text{SND} = 5$ cm peuvent être expliquées par la nature de la réaction et du processus d'oxydation au niveau du substrat [5]. À une distance plus courte, la chaleur absorbée par les molécules du solvant dans la gouttelette n'est pas assez pour les vaporiser complètement.

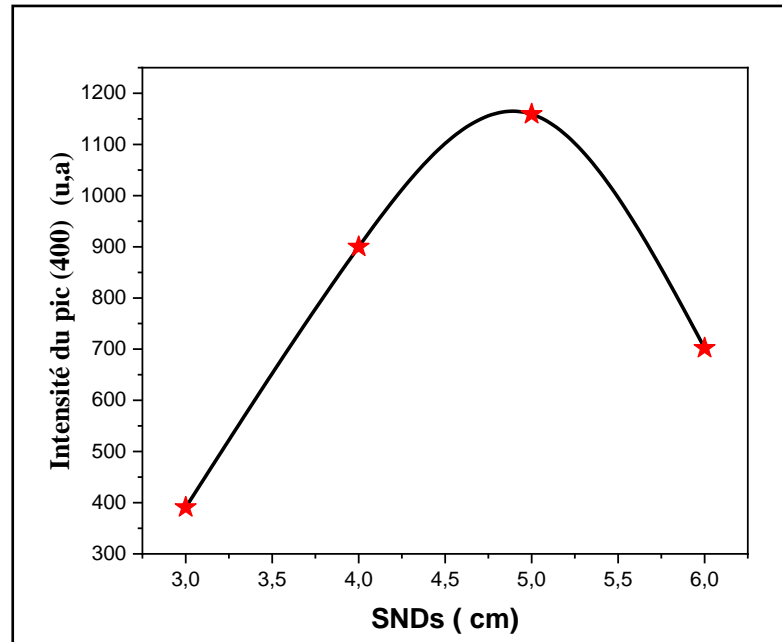


Figure III.3 : Variation de l'intensité du pic (400) des couches d' In_2O_3 préparées à différents SNDs.

La taille des cristallites (G) des films a été calculée à partir du pic d'orientation préférentielle (400) en utilisant la formule de Scherrer (voir chap II). La figure III.4 montre les variations de la taille des grains (G) et la déformation (ϵ) en fonction de la distance SNDs. L'augmentation de la taille des cristallites avec SND peut être expliquée comme suit : Il y avait un apport suffisant d'énergie thermique aux atomes en collision sur toute la surface, ce qui conduit à une augmentation de la taille des grains [6]. A partir du tableau III.3, on peut voir que la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (400) des films In_2O_3 diminue avec l'augmentation de la taille des grains. En outre, la déformation diminue avec l'augmentation du SND comme le montre la figure III.4. Cette réduction est attribuée à l'amélioration de la qualité cristalline des films.

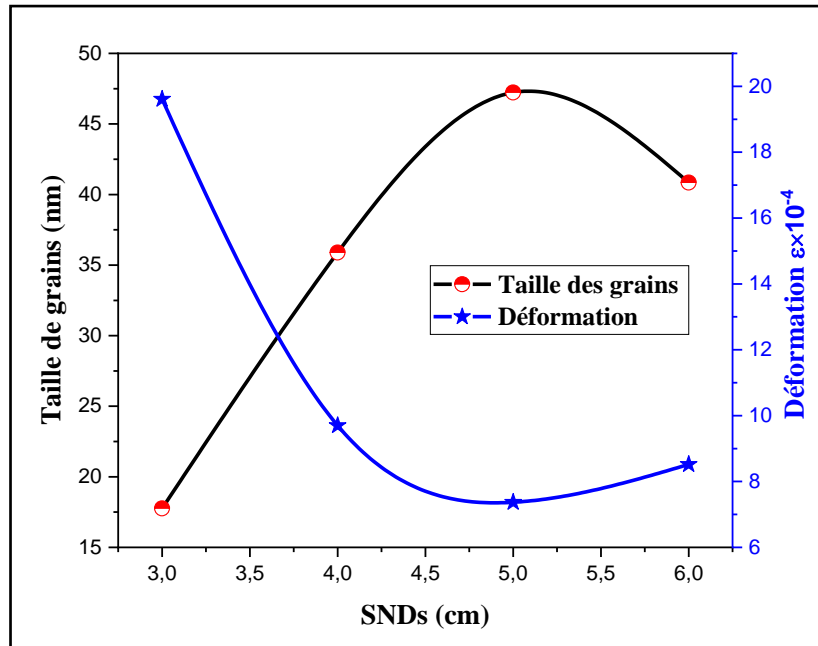


Figure. III. 4: Variation de la taille des grains et les déformations des couches d' In_2O_3 en fonction du SNDs.

La taille des grains (G), paramètre de maille (a), déformation (ϵ) et largeur du pic (400) (FWHM) sont présentés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 les paramètres structuraux des films d' In_2O_3 .

| SND (cm) | 2θ ($^\circ$) | FWHM ($^\circ$) | G (nm) | a (A°) | $\epsilon \times 10^{-4}$ |
|----------|------------------------|-------------------|--------|------------------------|---------------------------|
| 3 | 35,78 | 0.4723 | 17,76 | 10,03 | 19.61 |
| 4 | 35,77 | 0.2362 | 35,89 | 10,04 | 9.70 |
| 5 | 35,90 | 0.1771 | 47,22 | 10,01 | 7.37 |
| 6 | 35,82 | 0.2066 | 40,85 | 10,00 | 8.85 |

III.1.1.3 Propriétés optiques :

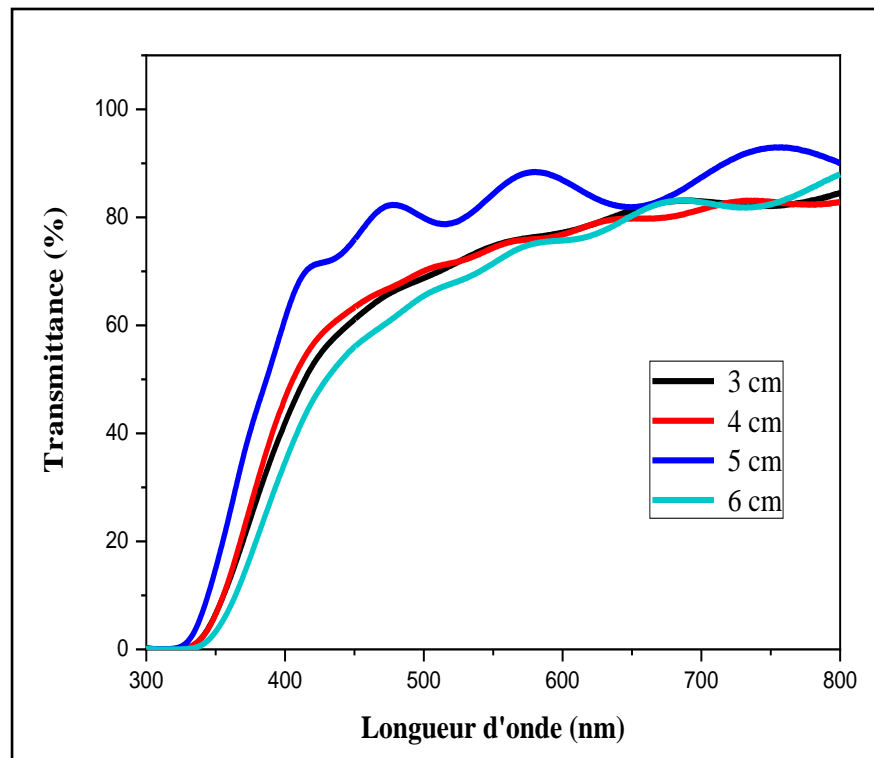


Figure III.5 : La transmittance des couches minces d' In_2O_3 à différents SNDs.

La Figure III.5 montre la transmission optique des couches minces d' In_2O_3 avec différents SNDs dans la gamme de longueurs d'onde 300-800 nm. Tous les films sont totalement transparents dans le domaine visible. Les variations de l'épaisseur influencent de manière significative la transmittance optique des échantillons selon la loi de Beer-Lambert (chap II). Par conséquent, la diminution de l'épaisseur du film conduit à une augmentation de la transmittance optique. Une observation similaire a été trouvée par Belhamri et al [7]. D'autre part, la variation de la transmittance peut s'expliquer par la structure de surface de nos échantillons (voir fig III-10). Il est bien connu que la transmittance est liée à la qualité de la surface, par exemple une surface rugueuse provoque la diffusion de la lumière entraînant une réduction de la transmittance. Ce qui signifie que la transmittance moyenne du film augmente avec l'augmentation du SND (3-5 cm), en particulier les films préparés à 5 cm, qui présentent une transmittance optique élevée 85,32% à 550 nm (Fig. III.6). La possible explication est que la réaction chimique formant l' In_2O_3 était complète, avec l'élimination de plusieurs éléments volatiles, c'est-à-dire l'hétérogénéité de la réaction se produit juste à la surface du substrat. Cette augmentation peut être attribuée aussi à l'amélioration de la cristallinité, à la diminution de la densité des défauts et à la diminution de la diffusion de la lumière sur la surface. Au

contraire aux films préparés à 6 cm, la transmittance était faible (71%), cette diminution peut être due à la détérioration de la cristallinité. Nous avons également observé des franges d'interférences pour $SND = 5\text{cm}$. Ces franges sont dues aux multiples réflexions sur les deux interfaces du film. Cela indique que les films préparés dans ces conditions sont lisses et uniformes [8].

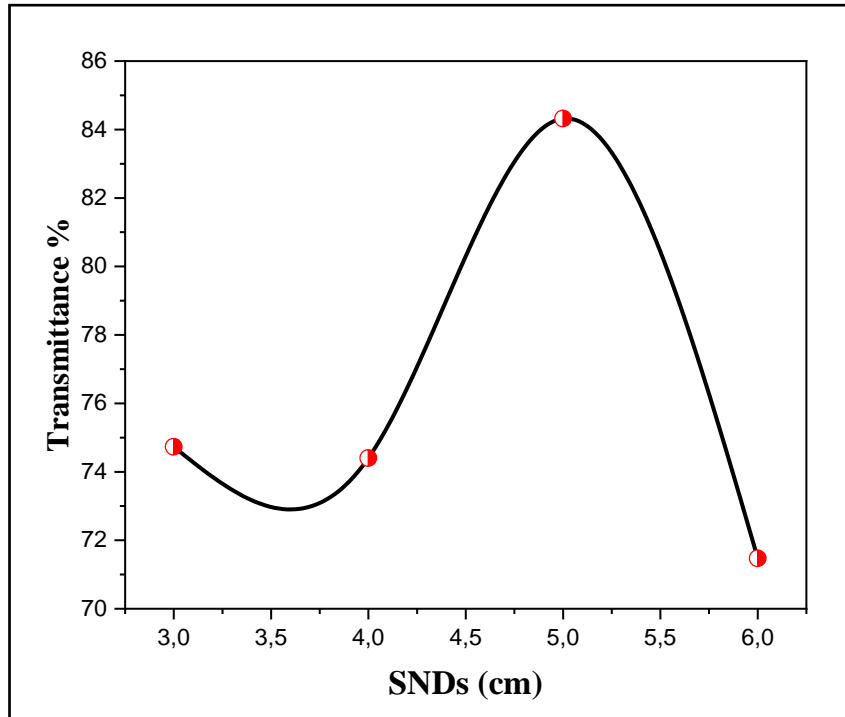


Figure III.6: La variation de la transmittance à 550 nm à différents SNDs.

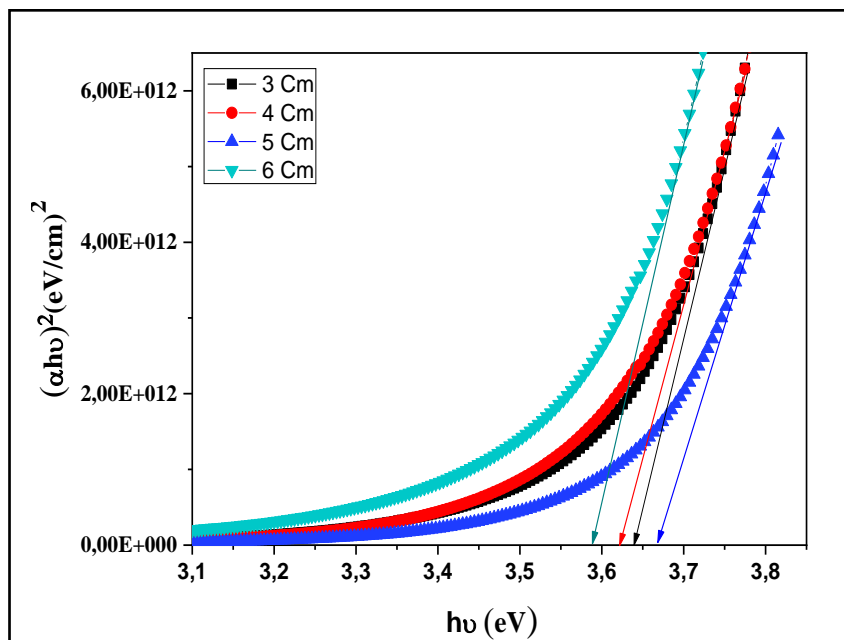


Figure III.7 : Détermination de l'énergie de gap des couches d' In_2O_3 à différents SNDs.

La largeur de bande interdite des couches minces d' In_2O_3 a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique par la relation de Tauc (voir chap II), La détermination du gap optique des films est déduite par extrapolation de la partie linéaire à l'axe des $(h\nu)$. La Figure. III. 7 présentes les valeurs E_g des couches minces d' In_2O_3 en fonction de SNDs.

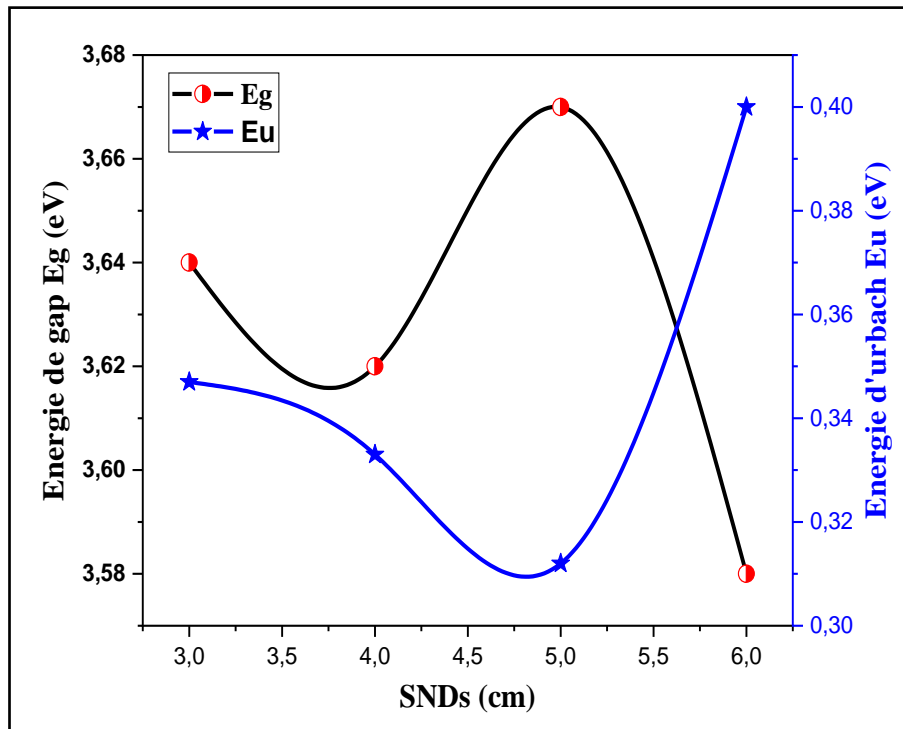


Figure III.8 : La variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction du SNDs.

On constate que le gap optique et le désordre varient de manière inverse (Fig III.8). Ceci indique clairement que le gap optique est contrôlé par le désordre dans le matériau. Le désordre est distingué par la largeur des queues de bande, tant que le gap est la différence d'énergie entre les deux queues de bandes donc une réduction du désordre est accompagnée par un élargissement du gap optique. Les valeurs de la bande interdite d'énergie sont comprises entre 3.58 eV et 3.67eV, des mêmes valeurs ont été trouvées suivant [3 ,9]. La variation de la bande interdite peut être attribuée à la variation de la taille des grains, à la concentration des porteurs ou au désordre [10]. Pour $3 \leq \text{SND} \leq 5\text{cm}$, on observe que l'énergie du gap augmente et la largeur des queues de bandes (énergie d'Urbach E_u) diminue. Cela est dû à l'amélioration de la cristallinité des films. Par ailleurs, l'élargissement de la bande interdite peut être interprété par l'effet «Burstein-Moss» ; ce phénomène est lié à l'augmentation du nombre de porteurs majoritaires (électrons libres) qui caractérisent le type n du semi-conducteur (In_2O_3).

Cette augmentation conduit à un déplacement du niveau de Fermi juste au-dessus du minimum de la bande de conduction provoquant l'augmentation d'E_g. D'autre part on peut interpréter la diminution du désordre à la distance SND= 5cm, puisque cette distance permet aux atomes de trouver un bon site, c'est-à-dire une meilleure organisation d'In₂O₃, et cela indique l'homogénéité de cette couche. Pour (SND> 5cm) l'énergie d'Urbach augmente parce que cette distance ne permet pas les atomes arrivant sur la surface du substrat pour trouver un site favorable (les atomes déposés au hasard sur la surface).

III.1.1.4 Propriétés électriques :

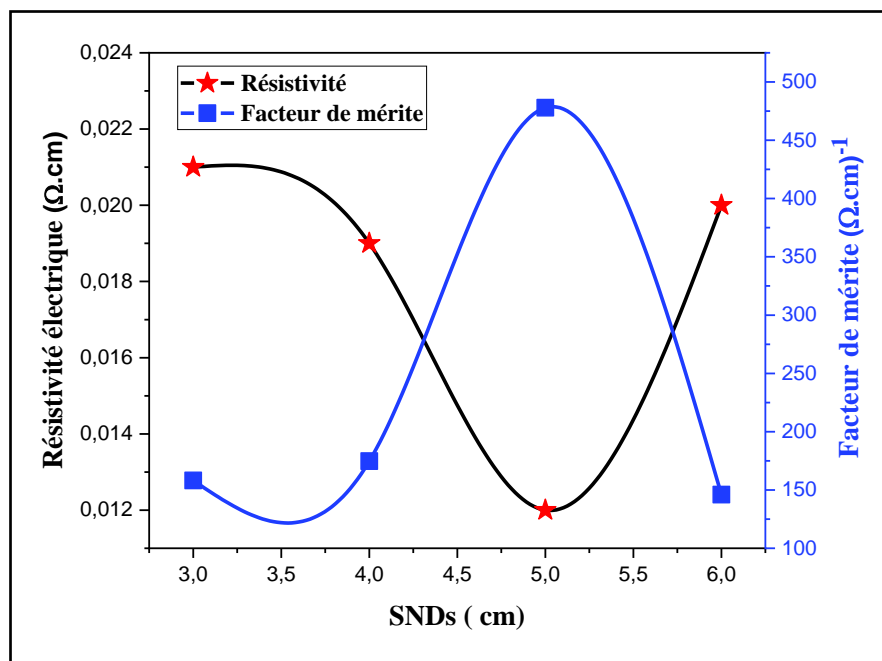


Figure III. 9 : Résistivité électrique et Facteur de mérite des couches d'In₂O₃ en fonction du SNDs.

La variation de la résistivité et le facteur de mérite en fonction du SNDs pour les couches d'In₂O₃ sont représentées sur la figure III.9. Nous avons trouvé que la résistivité électrique diminue avec des SNDs à une valeur minimale obtenue à 5cm ($\rho = 0,012 \Omega \cdot \text{cm}$). Le facteur de mérite le plus élevé atteint est d'environ $4,77 \times 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ à SND=5 cm avec une cristallinité améliorée.

Lorsque le SND augmente, la qualité structurale des films augmente et la croissance du grain augmente. Par conséquent, une réduction de la diffusion aux joints des grains, la résistivité diminue. Il est intéressant de souligner que les valeurs de transmittance sont maximales pour les films préparés au SND de 5 cm, ce qui coïncide avec les propriétés électriques optimales vues sur la figure III.9 pour le même SND. Comme nous l'avons

mentionné précédemment, l'explication possible est que la réaction hétérogène se produit juste à la surface du substrat à $SND=5\text{cm}$. Lorsque le $SND > 5\text{ cm}$, l'accumulation d'énergie thermique de chaque gouttelette est élevée qu'elle évapore la plupart des molécules du solvant au-dessus de la surface du substrat. La gouttelette se désintègre en particules plus petits à proximité du substrat, conduisant à une réaction homogène et à la formation de poudre. Ce type de réaction conduit à un film très mince de haute résistivité [11 ,12].

III.1.1.5 Propriétés morphologiques :

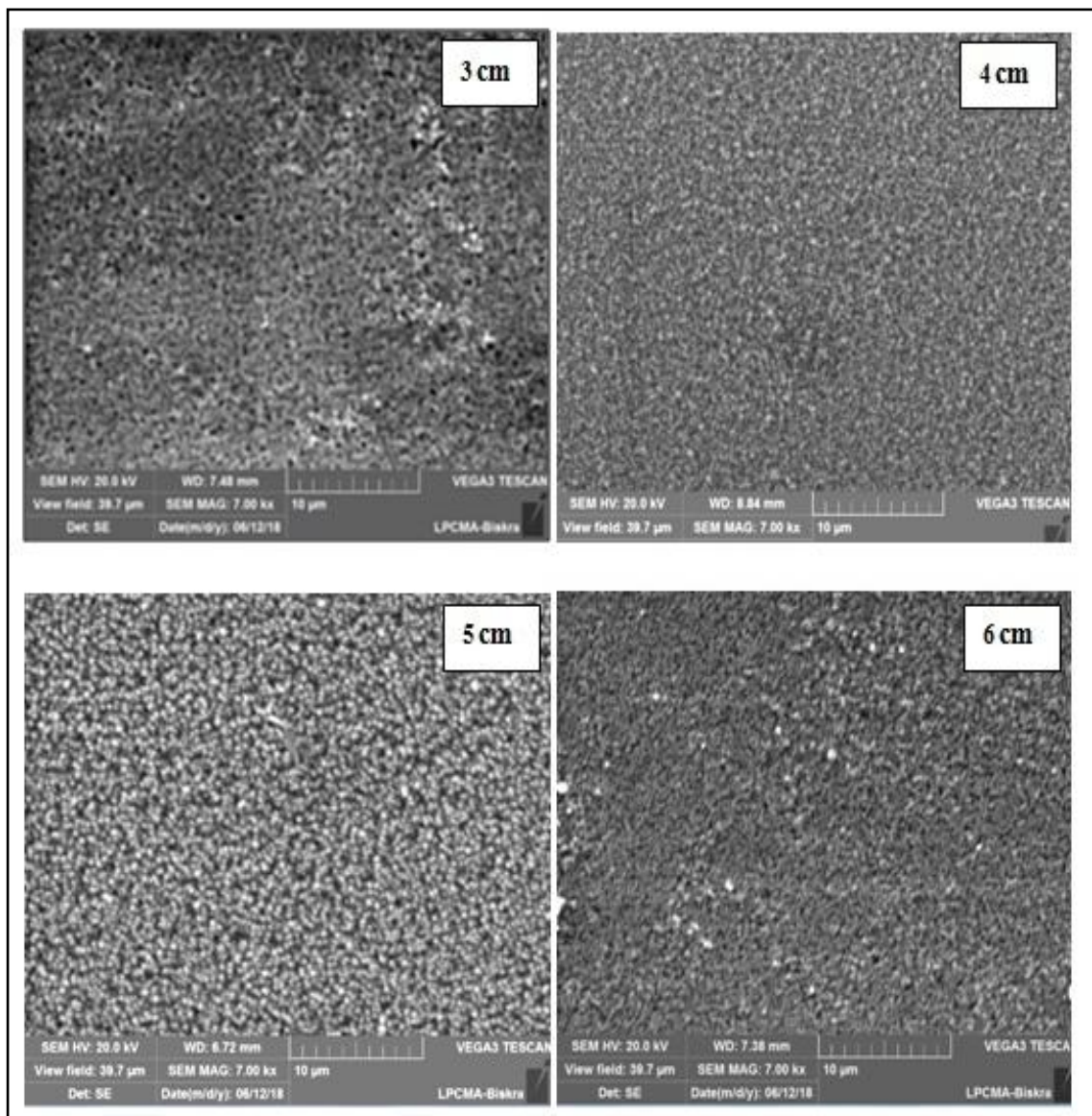


Figure III .10 : Micrographies MEB des couches minces d' In_2O_3 préparées à différents SNDs.

La figure III.10 montre les morphologies MEB des échantillons d' In_2O_3 déposés pour divers SNDs. Le film déposé à 3 cm présente une morphologie de surface relativement poreuse avec des agglomérats non uniformes et non compacts à cause la taille plus petite et l'épaisseur plus grande, tandis que le film déposé à 5 cm montre des grains uniformément répartis et une surface lisse. Nous remarquons également quand la $SND = 5cm$ la cristallinité des couches minces d'oxyde d'indium s'améliore. Après 5 cm, les films ont été non organisés, et faiblement liée et légèrement poreuse à cause de la réaction homogène.

III.1.2 Effet du temps de déposition (t_d) :

III.1.2.1 Taux de croissance T_C :

L'évolution du taux de croissance des couches d' In_2O_3 en fonction du temps de dépôt, est représentée sur la figure III.11. Comme on peut le voir, le taux de croissance diminue avec l'augmentation du temps de dépôt bien que la quantité de la solution pulvérisée sur le substrat de surface augmente. Cela peut être expliqué par l'augmentation de l'épaisseur des films (voir tableau III.4). S. Rahman et A. Bouhdjer ont rapporté une observation similaire pour la variation du taux de croissance en fonction du temps de dépôt [13,14].

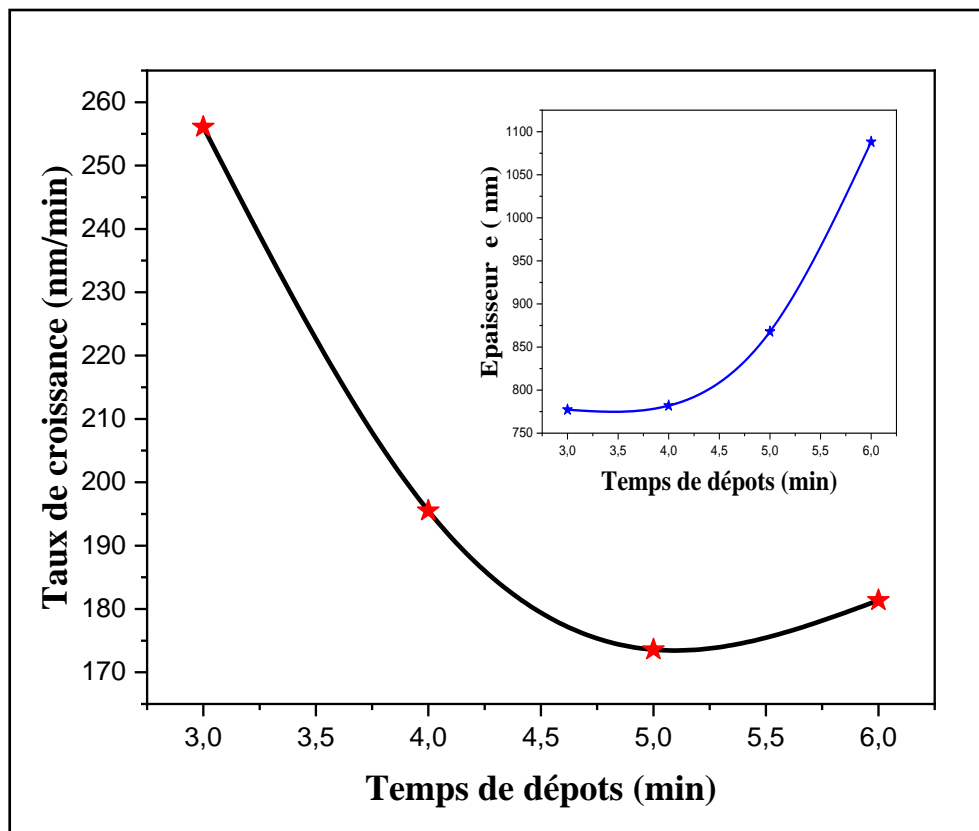


Figure III.11: La variation de la vitesse de croissance en fonction du temps de dépôt.

Tableau III.4 : L'épaisseur et le taux de croissance en fonction du temps de dépôt.

| t_d (min) | SND (cm) | e (nm) | T_C (nm/min) |
|-------------|----------|---------|----------------|
| 3 | | 777,3 | 259,10 |
| 4 | | 781,99 | 195,49 |
| 5 | 5 | 867,93 | 173,58 |
| 6 | | 1088,20 | 181,36 |

III.1.2.2 Etude structurale par diffraction de rayons X :

La figure III.12 montre les diffractogrammes des couches d' In_2O_3 déposées pour différents t_d (3- 6 min). Quel que soit le temps, aucune phase parasite n'est détectée. Tous les pics de diffraction appartiennent à la phase cubique d' In_2O_3 . Un seul pic élevé de diffraction (400) a été enregistré pour l'angle de diffraction $2\theta = 35.9^\circ$ quelle que soit t_d . L'intensité du pic (400) augmente avec une augmentation du temps de dépôt (figure III.13), indiquant une augmentation de la quantité de soluté pour former des couches, ceci est conforme à la littérature [15].

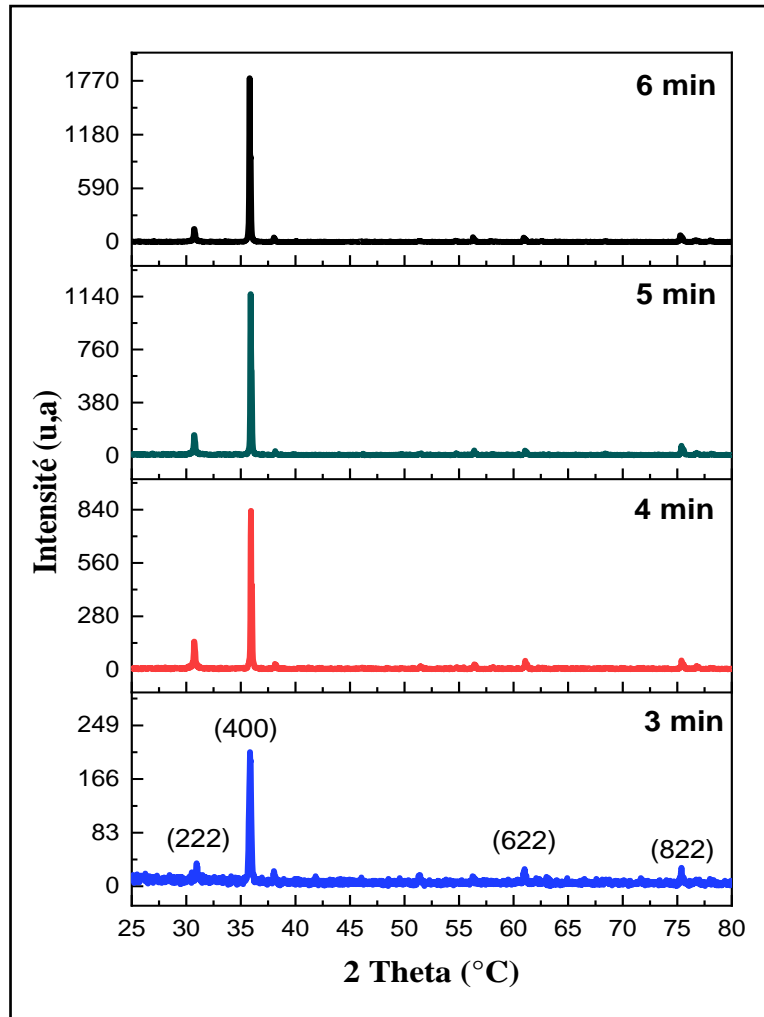


Figure III.12 : Diffractogrammes des couches minces d' In_2O_3 préparées à différents temps de dépôt.

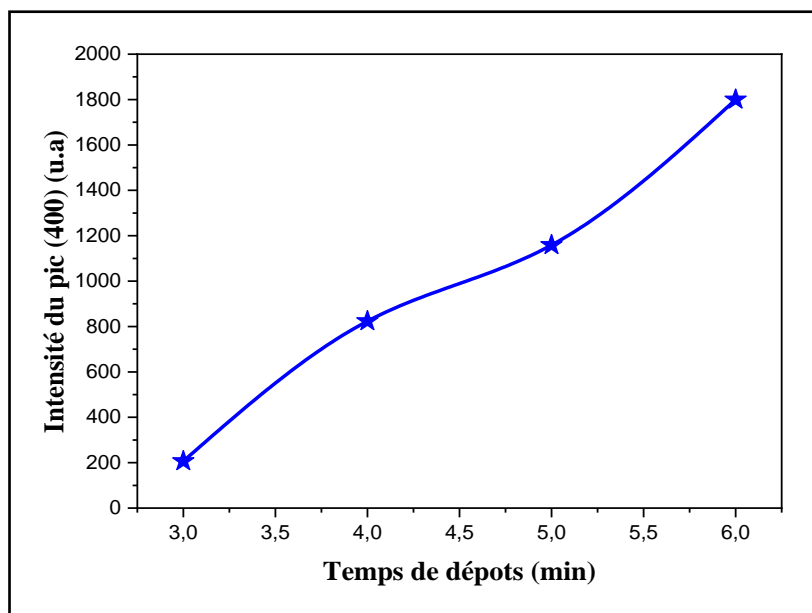


Figure III.13 : L'intensité du pic (400) à différents temps de dépôt.

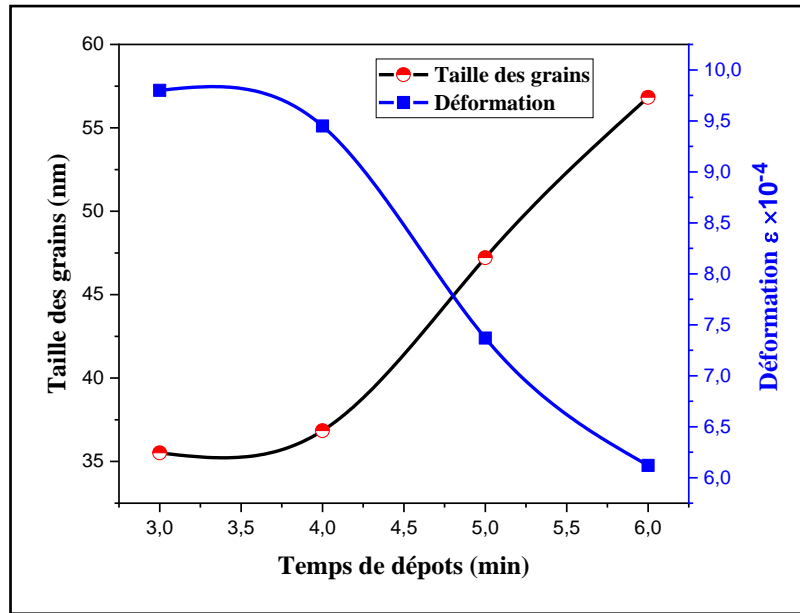


Figure. III. 14 : la variation de la taille des grains et les déformations en fonction du temps de dépôts.

La variation de la taille des grains et la déformation en fonction du temps de dépôt sont représentées dans la figure III.14. Les résultats montrent que la taille des grains passe de 35,52 à 56,83 nm avec l'augmentation du temps du dépôt. Cette augmentation peut être expliquée comme suite : à mesure que le temps de dépôt augmente, la quantité de soluté atteint la surface du substrat augmente pour former un film et par conséquent, l'interaction électrostatique entre les atomes de soluté devient plus grande, augmentant ainsi la probabilité de plus de soluté à rassembler pour former une cristallite [9]. Même comportement a été observé dans plusieurs études [16,17]. La déformation est diminuée avec l'augmentation du temps de dépôt, ceci est dû à l'amélioration de la qualité cristalline de nos films préparés. M. Jothibas et al ont constaté la relation inverse entre la déformation et l'amélioration cristalline des couches minces d'oxyde d'indium [18].

Les paramètres de réseau sont légèrement inférieurs à la valeur rapportée de $10,11 \text{ \AA}^0$ pour l'oxyde d'indium pur (voir tableau III. 5). Cette modification de la valeur du paramètre de réseau peut être attribuée à la contrainte qui existe dans le film [15]. La taille des grains (G), paramètre de la maille (a) et la déformation (ϵ) sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.5 : Les paramètres structuraux des films d' In_2O_3 .

| t_d (min) | 2θ (°) | FWHM (°) | G (nm) | a (Å°) | ϵ ($\times 10^{-4}$) |
|-------------|---------------|----------|--------|--------|---------------------------------|
| 3 | 35,87 | 0.2362 | 35,52 | 10,01 | 9,80 |
| 4 | 35,93 | 0.1476 | 36,85 | 10,00 | 9,45 |
| 5 | 35,9 | 0.1771 | 47,22 | 10,01 | 7,37 |
| 6 | 35,81 | 0.1476 | 56,83 | 10,02 | 6,12 |

III.1.2.3 Propriétés optiques :

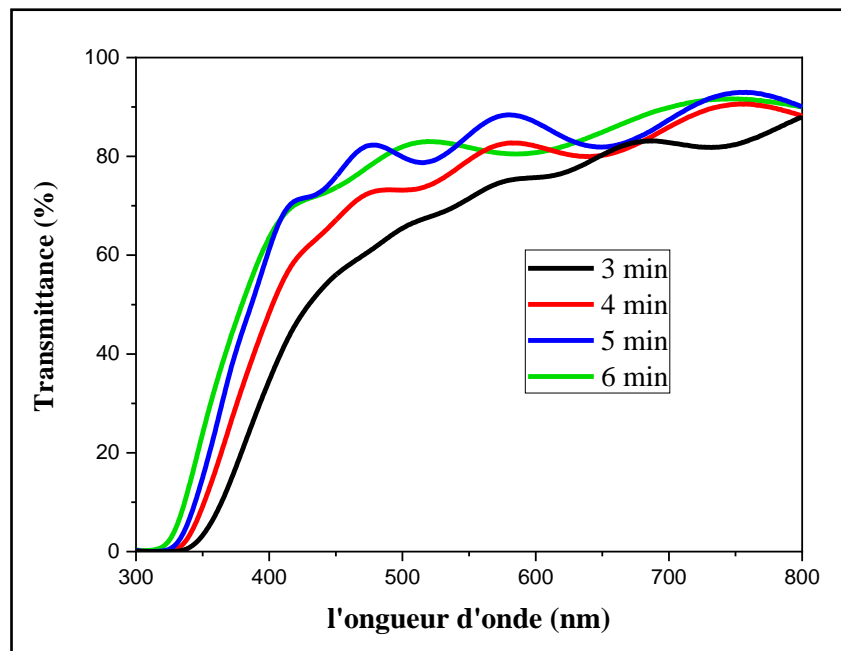


Figure III.15: Spectres de transmissions optiques des couches d' In_2O_3 préparées à différents temps de dépôt.

La figure. III.15 présente les spectres de transmittance dans le domaine UV-Visible des couches In_2O_3 à différents temps de spray (3 à 6 min). La figure montre que tous les films sont totalement transparents dans la région visible, en particulier les films préparés à 5 min qui présentent une transmittance optique élevée dépassant 88%, observés à 580 nm (voir la figure III .16) ; les franges d'interférences sont dues à la réflexion multiple du rayonnement

entre les deux interfaces des couches minces d' In_2O_3 . Ceci explique clairement l'homogénéité de nos couches [19]. Cette augmentation de la transmittance peut être attribuée à l'amélioration de la cristallinité, à la diminution de la densité des défauts et à la diminution de la diffusion de la lumière sur la surface. Par contre une faible transmittance 75% trouvée pour les films préparé à $t_d = 6$ min, cette diminution est due à l'influence de l'épaisseur qui augmente aussi avec le temps de dépôt [13].

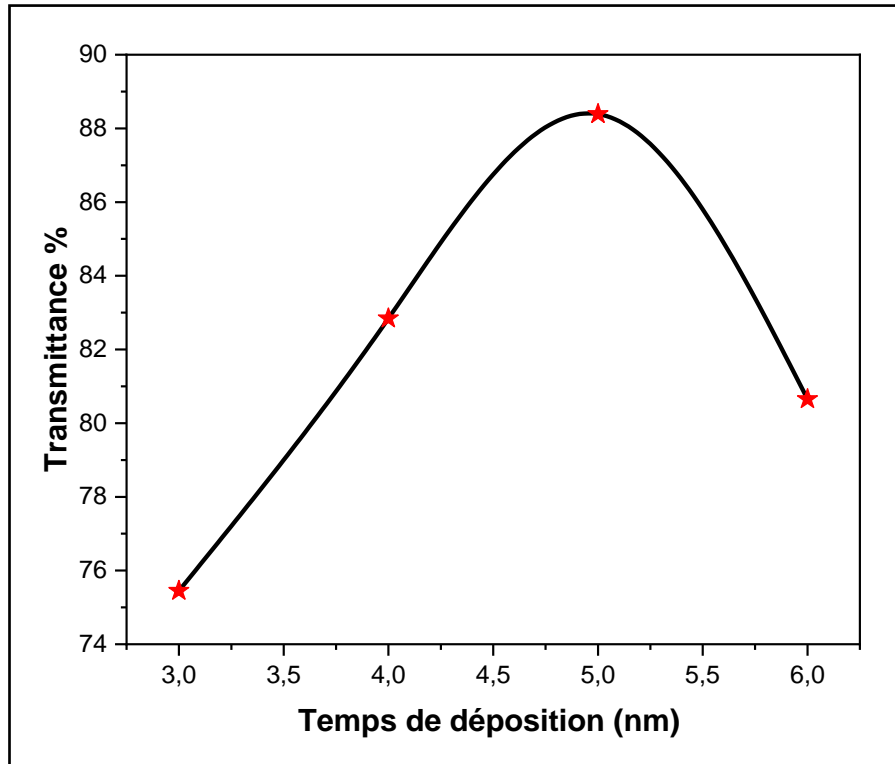


Figure III.16: La variation de la transmittance à 580 nm à différents temps de dépôt.

La Figure. III. 17 donne une illustration de la détermination d'Eg des couches minces In_2O_3 en fonction t_d (temps de dépôt).

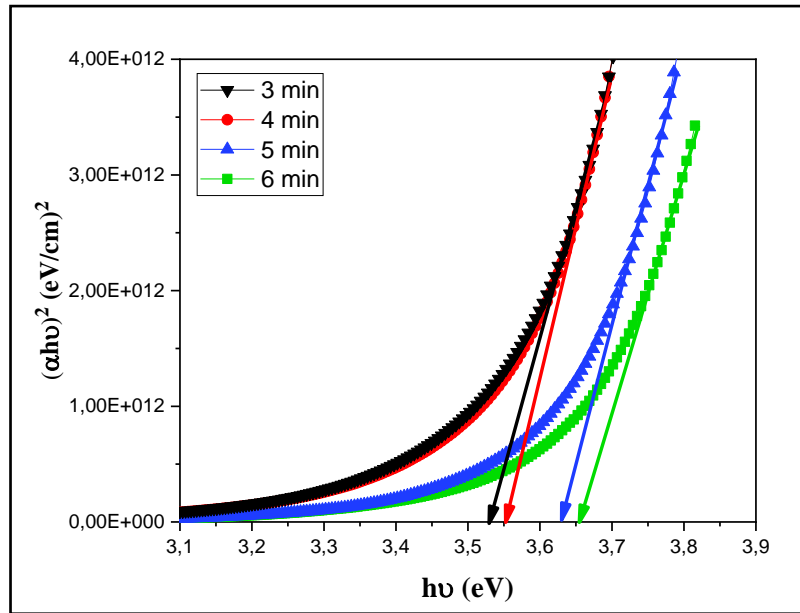


Figure III.17: Détermination de l'énergie de gap des couches d' In_2O_3 en fonction du temps de dépôt.

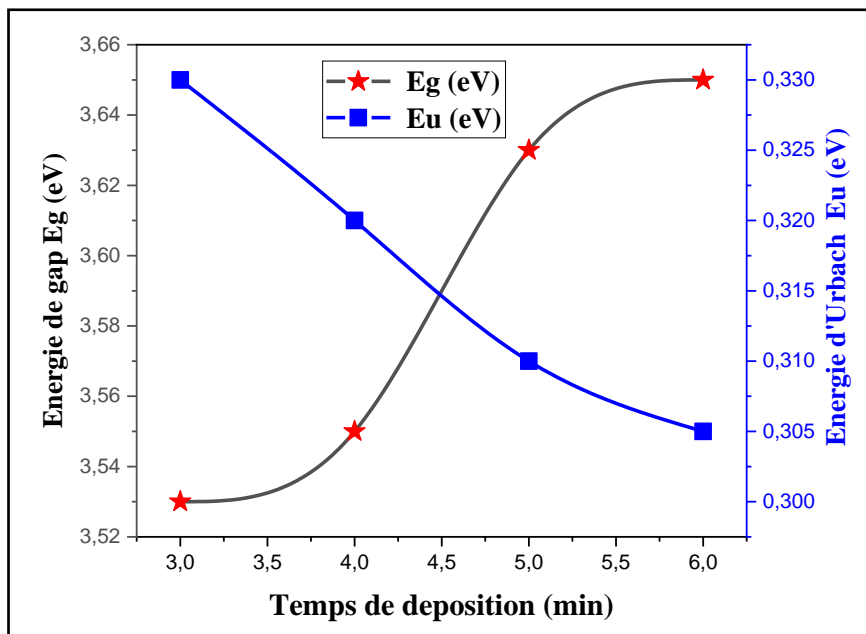


Figure III.18: La variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction du temps de dépôt.

La figure III.18 montre les variations de la bande interdite et l'énergie d'Urbach en fonction du temps de dépôt. Les valeurs E_g sont comprises entre 3,53 et 3,69 eV. Les résultats obtenus sont comparables par d'autres chercheurs [14, 20]. Le gap optique E_g augmente avec le temps de dépôt, cette augmentation est attribuée à l'amélioration de la qualité cristalline et à

la réduction du désordre (Eu). Le désordre est caractérisé par la largeur de la queue de bande de conduction et de valence. Donc, la diminution du désordre est accompagnée par un élargissement du gap optique. Par conséquent, il ya un accord avec l'analyse DRX et les résultats obtenus. En revanche, l'élargissement de la bande interdite pourrait être dû à l'effet Burstein – Moss. Il est bien connu que dans un semi-conducteur, le bord d'absorption se déplace vers une longueur d'onde plus courte avec l'augmentation de la concentration des porteurs.

III.1.2.4 Propriétés électriques :

La résistivité électrique et le facteur de mérite des films préparés à différents temps de dépôt sont présentés dans la figure III.19. On observe que la résistivité diminue avec l'augmentation du temps de dépôt, les plus faibles valeurs de résistivité sont obtenues pour le temps de dépôt 5 min qui à la meilleure cristallinité. On sait que la résistivité est fortement dépendante de la taille des grains, comme indiqué dans plusieurs recherches [21, 22, 23]. Une augmentation de la taille des grains conduit à une réduction de la diffusion aux limites des grains, puis à une diminution de la résistivité électrique. De l'autre côté, avec l'augmentation de l'épaisseur des films, il y a une possibilité de créer plus d'impureté qui génère plus d'électrons libres, les valeurs de résistivité des films d'In₂O₃ sont également diminuées.

Selon la même figure, on constate aussi que le facteur de mérite est inversement proportionnel à la résistivité électrique. On a trouvé une valeur maximale de mérite pour le film déposé à 5 min (voir le tableau III.6), ceci est dû à la formation d'une bonne qualité du film d'oxyde d'indium.

Tableau III.6 : Résistivité électrique (ρ), facteur de mérite (F) et la transmittance (T) en fonction temps de dépôt ;

| t_d (min) | ρ ($\Omega.cm$) | F ($\Omega.cm$) ⁻¹ | T à 580 nm |
|-------------|------------------------|---------------------------------|------------|
| 3 | 0,11 | 40,74 | 80,53 |
| 4 | 0,014 | 359,93 | 82,69 |
| 5 | 0,012 | 651,89 | 88,39 |
| 6 | 0,0125 | 278,08 | 75,18 |

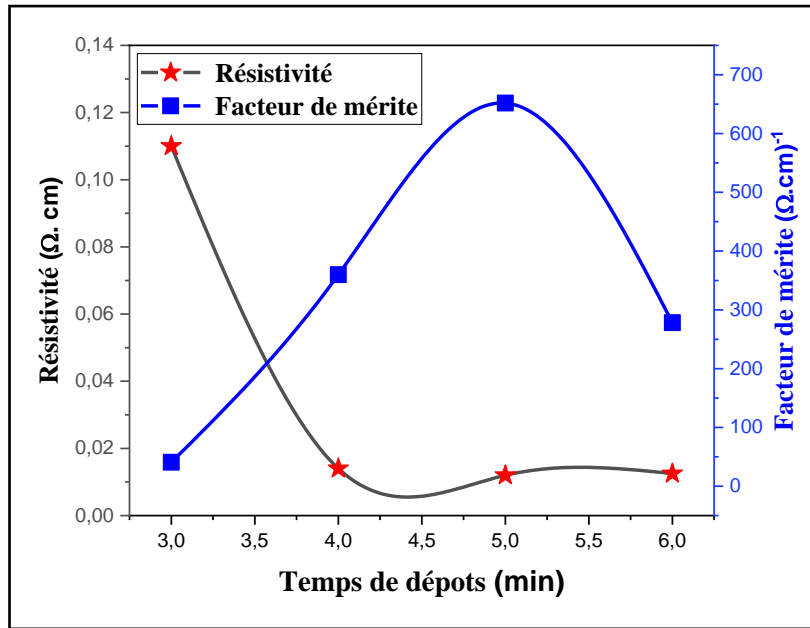


Figure III.19. Variation de la résistivité et le facteur de mérite pour différents temps de dépôt.

III.1.2.5 Propriétés morphologiques :

Ces micrographes, montrent que les films sont de la même morphologie. La surface est granulaire, compacte, dense et uniforme. Toutes les surfaces denses sans trous et sans fissures indiquent que les films s'adhèrent bien aux substrats. Dans les spectres EDS, on aperçoit la présence des deux éléments constitutifs de notre matériau l'indium et l'oxygène avec une proportion variante autour de 40% et 60%, respectivement (pourcentage atomique) pour $t = 3, 5$ et 6 min. À côté de ces éléments, on trouve aussi d'autres éléments avec une faible quantité telle que le (C) qui vient de la solution de départ. Nous remarquons que le temps de dépôt 5 min améliore la cristallinité des couches minces d'oxyde d'indium.

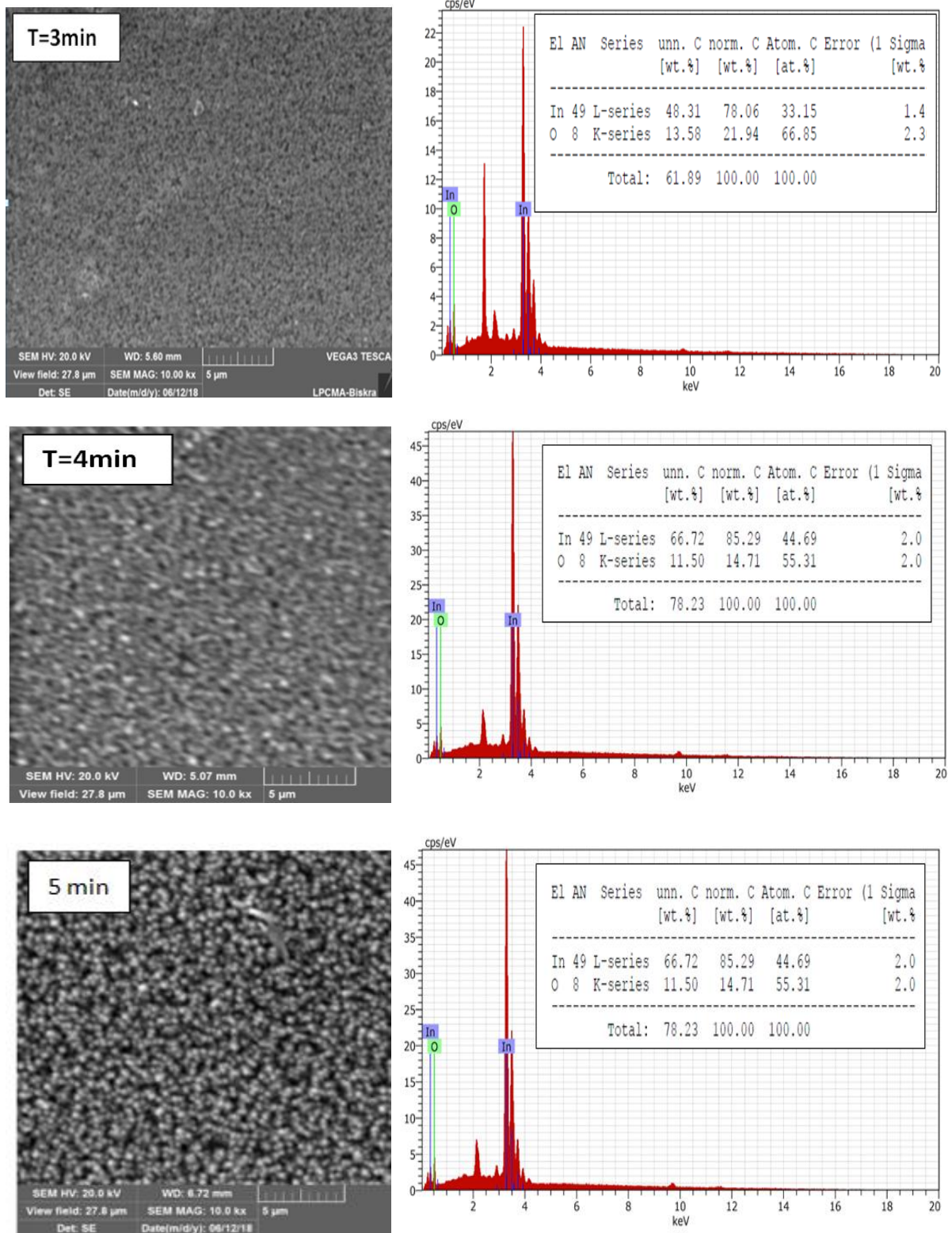


Figure III .20: Micrographies MEB et spectre EDS des couches minces d' In_2O_3 préparées à différents temps de dépôt.

III.1.3 Effet de la température du substrat (T_s):

III.1.3.1 Taux de croissance (T_C) :

La figure III.21 représente la variation du taux de croissance avec la température du substrat. Il y a une diminution du taux de croissance lorsque la température du substrat augmente, bien que la cinétique de réaction formant In_2O_3 augmente. On peut expliquer cette diminution du T_C par une diminution dans la masse transportée jusqu'au substrat. À température élevée, le flux convectif ascendant de l'air chaud qui dévient les fines gouttelettes de leurs trajectoires vers le substrat, augmente aussi leur taux de ré-évaporation d'où cette diminution [13]. M. Jothibas et al [24] ont montré la diminution de l'épaisseur ($2110\text{Å} - 1050\text{Å}$) avec l'augmentation de la température du substrat ($350^\circ\text{C} - 475^\circ\text{C}$) pour les films élaborés In_2O_3 par la méthode de spray ultrasonique.

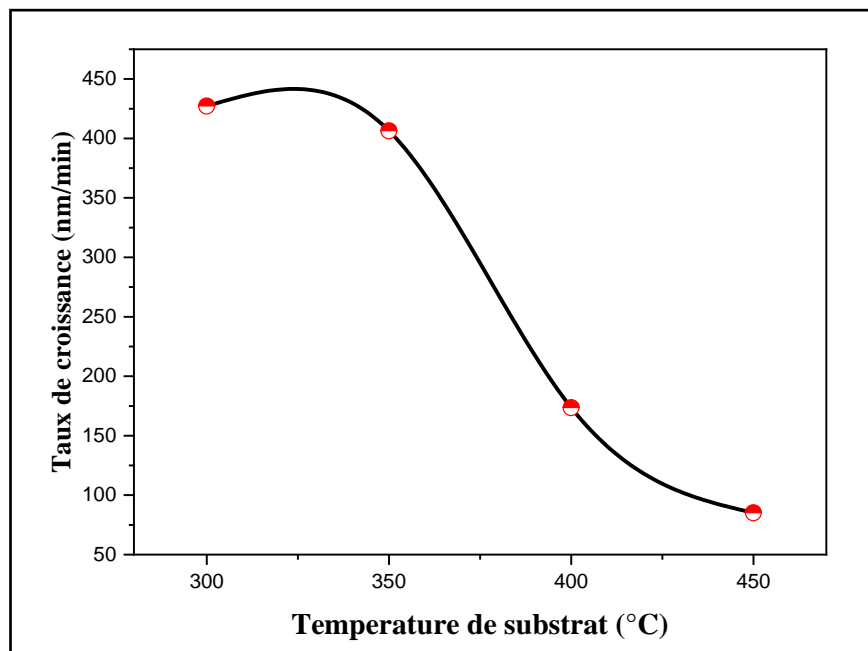


Figure III.21: La variation du taux de croissance en fonction de la température du substrat des couches minces d' In_2O_3 .

III.1.3.2 Etude structurale par diffraction de rayons X :

La figure III.22 montre les diagrammes DRX des films minces d' In_2O_3 préparés à différentes températures de substrat 300°C , 350°C , 400°C , 450°C . La nature amorphe est observée pour les films déposés à 300°C , parce que cette température n'est pas suffisante pour compléter la réaction chimique du précurseur et cela conduira à des composants initiaux restés et à des impuretés dans les films [25]. Au delà de 300°C , tous les pics du diagramme correspondent à la structure cubique de nature poly-cristalline. Tous les films préparés

présentent une seule orientation préférée suivant la direction (400), ce plan est caractérisé par une faible énergie de formation ce qui explique la facilité de cristallisation suivant cette direction.

M. E. Raj et al [26], ont montré que les films d' In_2O_3 déposés à 300°C par la méthode de spray pyrolyse sont amorphes et que leur cristallisation suivent l'axe (222) commence à seulement 350°C et s'améliore à 400°C .

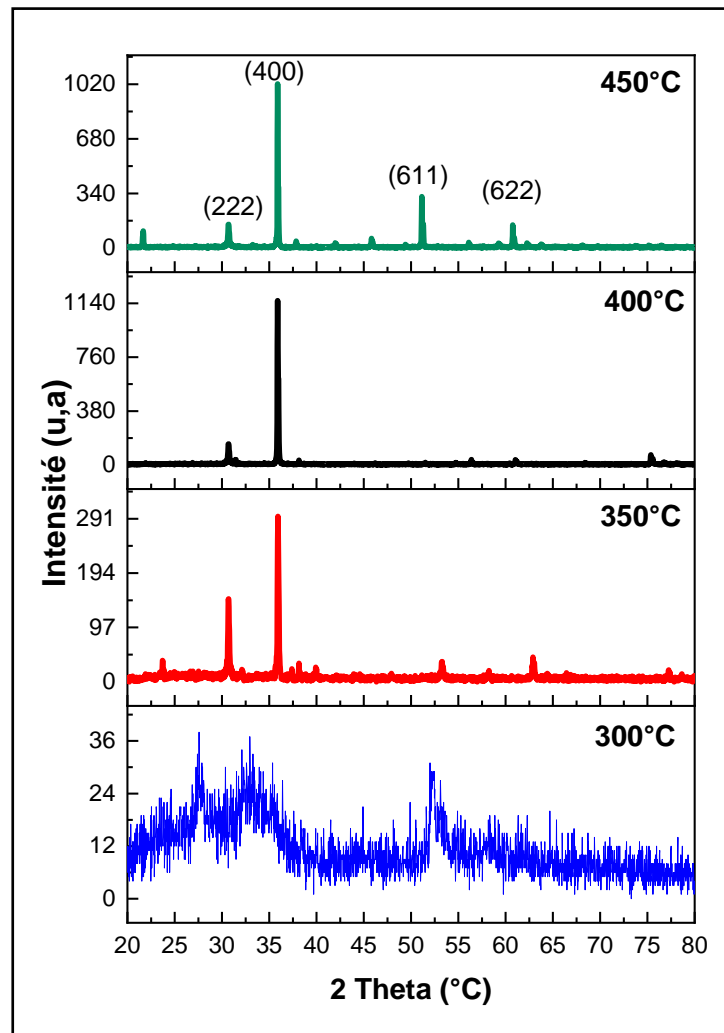


Figure III.22 : Diagramme de diffraction de rayons X des couches d' In_2O_3 préparées à différentes températures du substrat.

La figure III.23 représente la variation de la taille des grains et la déformation en fonction des températures du substrat. Les tailles des cristallites variaient de 54,26 à 58.51 nm, cette augmentation peut être due au processus de cristallisation dans les films déposés. D'autre part, on peut voir qu'avec une augmentation de la température du substrat la

déformation diminue tandis que la taille des grains reste croissante, ce qui montre la réduction de la concentration des imperfections du réseau [27].

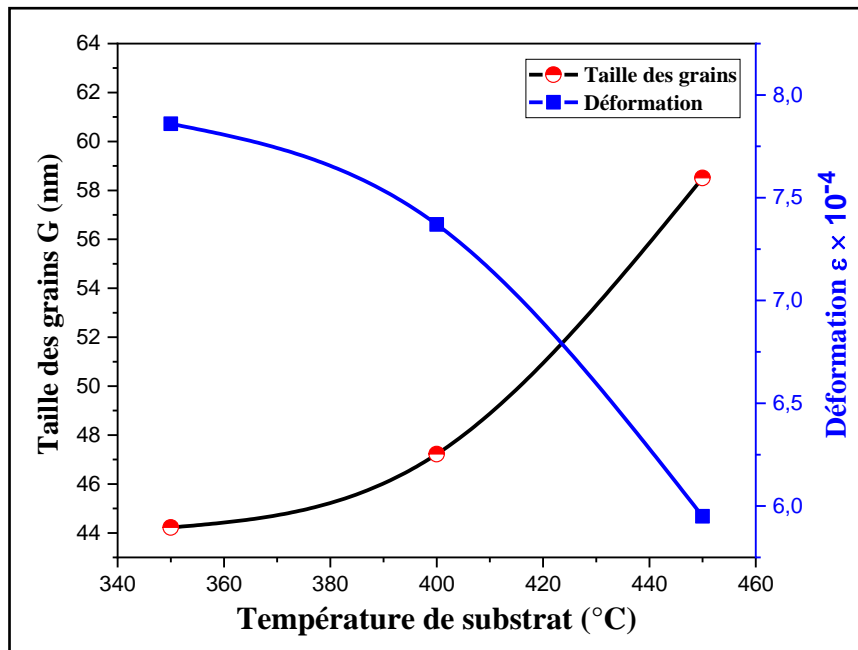


Figure III.23: la taille des grains et les déformations en fonction de la température de substrat des couches minces d' In_2O_3 .

III.1.3.3 Propriétés optiques :

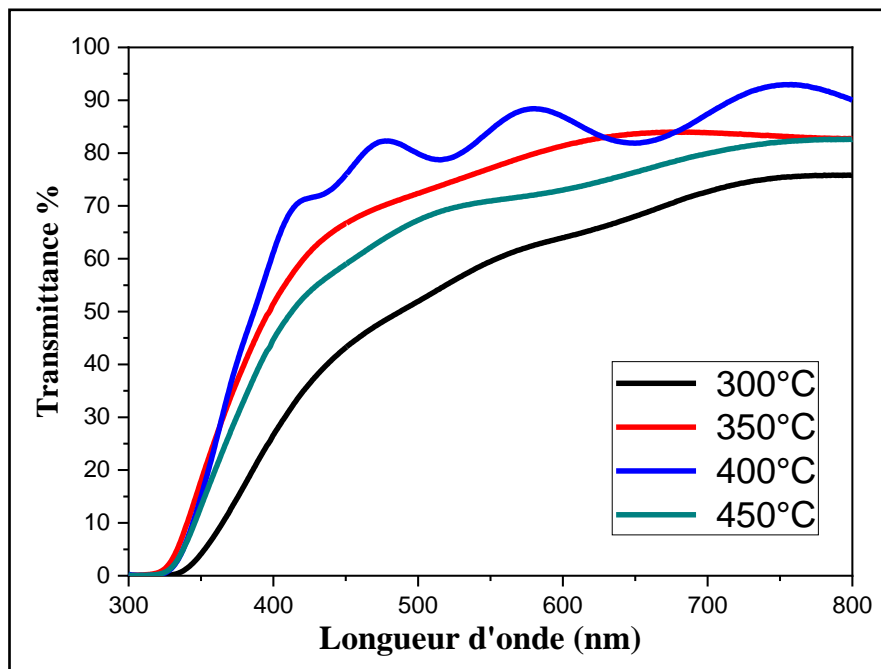


Figure III.24 : La variation de la transmittance en fonction de la température du substrat des couches minces d' In_2O_3 .

La figure III.24 montre la variation de la transmittance mesurée en fonction de la longueur d'onde des couches minces d' In_2O_3 déposées à diverses températures du substrat. La transmittance optique moyenne de ces films dans le visible s'améliore avec la température du substrat. Elle est de l'ordre de 75% à 300°C et elle dépasse 85% à 400°C. Cette augmentation de la transmittance est attribuée à l'uniformité, la bonne adhérence, la bonne cristallinité et de l'amélioration des arrangements de réseau [28]. Dans le cas des températures du substrat supérieures à 400 °C, il y a une baisse de la transmittance en raison de l'évaporation du soluté à haute température de dépôt qui donne des films avec moins de stoechiométrie. De plus, à 400°C on observe des franges d'interférence. Ce phénomène est la conséquence d'une croissance homogène et d'une surface d'épaisseur uniforme [29].

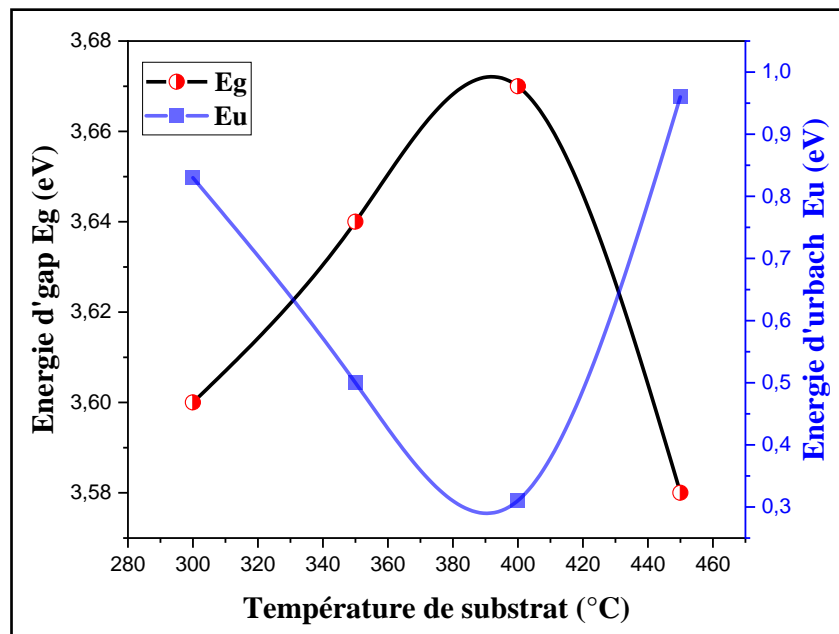


Figure III.25: La variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction de la température du substrat.

La figure III.25 montre que la variation de la bande interdite et l'énergie d'Urbach en fonction de la température du substrat. Il est évident que lorsque la température est élevée jusqu'à 400° C, l'énergie de la bande interdite augmente. Cette augmentation est due à l'amélioration de la cristallinité de ces films. Car dans cette condition nous avons obtenu le meilleur dépôt. D'autre part, l'élargissement de la bande interdite pourrait être dû à l'augmentation du nombre de porteurs. Ainsi, on observe que l'énergie d'Urbach (E_u) diminue avec l'augmentation de la température du substrat de 300°C à 400°C, puis augmente à une température plus élevée. Il est connu que l'énergie de la queue d'Urbach dépend des défauts

cristallins, qui produisent des états localisés étendus dans la bande interdite, ce qui conduit à une réduction de l'énergie de la bande interdite optique [30].

Tableau III.7 : Energie du gap (E_g), Energie d'Urbach (E_u) et la transmittance (T) en fonction de la température du substrat (T_s).

| T_s (°C) | E_g (eV) | E_u (eV) | $T(\%)$ à 580nm |
|------------|------------|------------|-----------------|
| 300 | 3,6 | 0,83 | 59,48 |
| 350 | 3,64 | 0,5 | 77,12 |
| 400 | 3,67 | 0,31 | 84,39 |
| 450 | 3,58 | 0,96 | 70,93 |

III.1.3.4 Propriétés électriques :

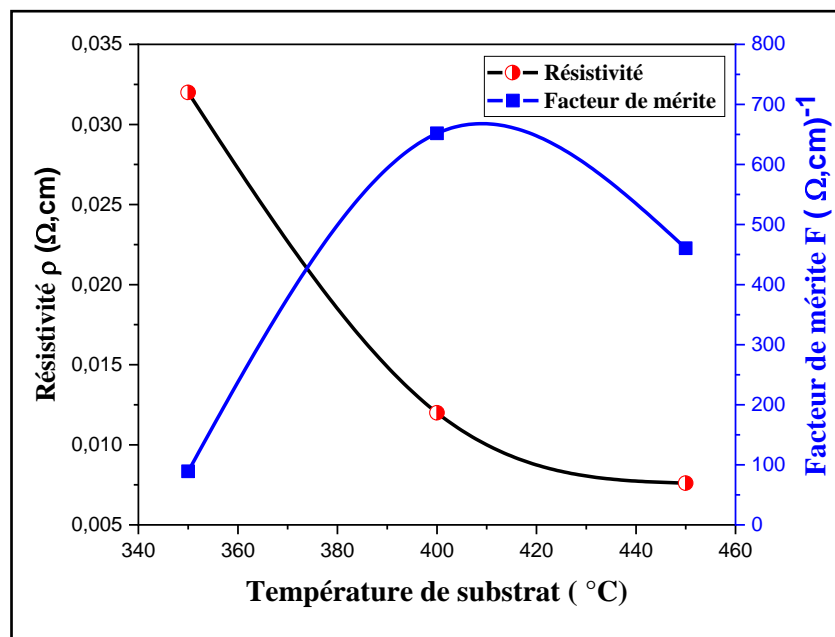


Figure III.26 : Résistivité électrique et figure de mérite des couches d' In_2O_3 en fonction de la température du substrat.

La Figure III.26 représente la variation de la résistivité électrique et le facteur de mérite en fonction de la température du substrat. On peut observer la diminution de la résistivité jusqu'à la valeur minimale $0,0076 \Omega \cdot \text{cm}$ à 450°C . Cette valeur obtenue est due à la formation de lacunes d'oxygène. Parce que l'augmentation de la densité des lacunes d'oxygène conduit à une plus grande concentration de porteurs dans le film. De plus, on peut expliquer la diminution de la résistivité par l'augmentation de la taille des grains en fonction de la

température et par la suite les joints de cristallites diminuent. D'ailleurs, la variation de résistivité est attribuée à la concentration des porteurs et / ou au changement de mobilité. Ces paramètres sont peu liés à la structure du film. Le facteur de mérite le plus élevé se trouve à l'échantillon déposé à 400 ° C. Les valeurs de la résistivité et le facteur de mérite sont présentés dans le tableau III.7

Tableau III.8 La résistivité (ρ) et le facteur de mérite (F) en fonction de la température de substrat (T_s).

| T_s (°C) | ρ ($\Omega.cm$) | $F(\Omega.cm)^{-1}$ |
|------------|------------------------|---------------------|
| 350 | 0.032 | 89.14 |
| 400 | 0.012 | 651.89 |
| 450 | 0.0076 | 460.52 |

III.2.3.5 Propriétés morphologiques :

La figure III.27 représente les morphologies par MEB relatives aux films d'oxyde d'indium déposés à 300°C et 400°C. La température du substrat affecte la morphologie de la surface et en particulier les dimensions des grains dans les films. La morphologie de la surface des films déposés à basse température est de mauvaise qualité, tandis qu'une augmentation de la température du substrat à 400°C, se traduit par une meilleure qualité de surface et une meilleure uniformité sans fissures. L'analyse EDS indique que la composition des éléments In et O est proche du composé stœchiométrique In₂O₃ ; c'est-à-dire 44,69 et 55,36 at %, respectivement.

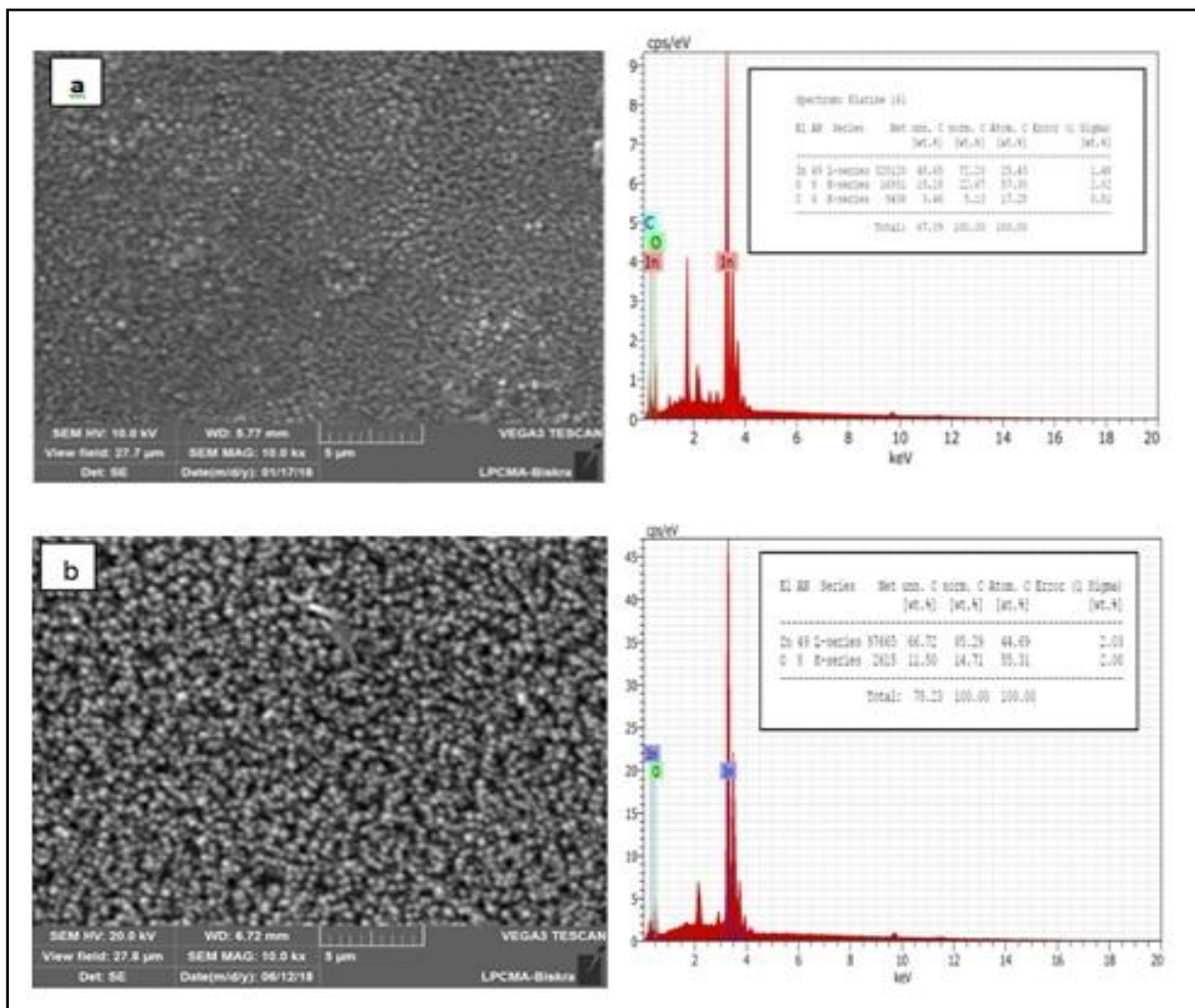


Figure III.27 : MEB et EDS des couches minces d'In₂O₃ préparées à différentes températures du substrat : (a) 300°C et (b) 400°C.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons essayé de donner une explication aux résultats obtenus, et de déterminer les meilleurs paramètres pour avoir la meilleure couche d'oxyde d'indium non dopée pour des applications électro-optiques. Aussi, à partir de cette étude et des différentes données accumulées, nous avons sélectionné les conditions optimales suivantes :

- ✓ Le temps de dépôt est de 5 minute ;
- ✓ La distance bec-substrat est de 5cm ;
- ✓ Température de substrat est à 400°C ;

Car ces échantillons ont des valeurs maximales de facteur de mérite. Donc, ces conditions sont fixées pour le reste du travail.

Références:

- [1] B. Yahmadi, N. Kamoun, C. Guasch, R. Bennaceur, *Mater. Chem. Phys.* 127 (2011) 239-247.
- [2] G.Korotcenkov, B.K.Cho, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 000(2017) 1-47.
- [3] J. Joseph Prince, S. Ramamurthy, B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Journal of Crystal Growth* 240 (2002) 142–151.
- [4] A. Bagheri Khatibani, A. Abdolazadeh Ziabari, S.M. Rozati, Z. Bargbidi, G.Kiriakidis, *Trans. Elect. Electron. Mater.* 13 (2012) 111.
- [5] W. Siefert, *Thin Solid Films* 120 (1984) 267.
- [6] S. Goswami, A- K. Sharma, *Applied Surface Science* 495 (2019) 143609.
- [7] S. Belhamri, N. E Hamdadou, *Journal of Physics: Conference Series*, 758(2016) 012007.
- [8] X.Y. Li, H.J. Li, Z.J. Wang, H. Xia, Z.Y. Xiong, J.X. Wang, B.C. Yang, *Opt. Commun.* 282 (2009) 247–252.
- [9] A. Bouhdjer., A. Attaf, H. Saidi, H. Bendjedidi, Y. Benkhetta, and I. Bouhaf, *J. Semicond.* 2015, 36(8).
- [10] F. Moharrami, M. M. Bagheri-Mohagheghi, and H. Azimi-Juybari, *Thin Solid Films*, 520 (21) (2012) 6503–6509.
- [11] S .Shanthi, C .Subramanian, P. Ramasamy. *Mater Sci Eng B*, 1999, 57: 127.
- [12] A. R. Babar, S. S. Shinde, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure. *J. Semicond.* 2011, 32(10).
- [13] S. Rahman 'Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et Pulvérisation Magnétron', thèse de Doctorat, Université Med Khider Biskra, 2008.
- [14] A. Bouhdjer 'Study of Thin Layers of Indium Oxide (In₂O₃) Elaborated by Chemical Means', these doctorat, université Med Khider Biskra, 2016.
- [15] P.K. Manoj, K.G. Gopchandran, Peter Koshy, V.K. Vaidyan, Benny Joseph , *Optical Materials* 28 (2006) 1405–1411.
- [16] Amaral A, Brogueira P, de Carvalho C N. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 125:154.
- [17] G .Korotcenkov, V .Brinzari, A. Cerneavski, et al. *Sens Actuators B*, 2002, 84(1): 37.
- [18] M Jothibas, C Manoharan, S Johnson Jeyakumar, P Praveen , *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 9600-9606.

- [19] A.Hafdallah, F. Ynineb, W.Daranfed, N.Attaf et M. S .Aida.;Revue « Nature & Technologie » 6 25-27(2012)
- [20] M. Girtan, G. Folcher, Surface and Coatings Technology 172 (2003) 242–250.
- [21] A. Kulkarni, K.H. Schulz, T. Lim, M. Khan, Thin Solid Films 345 (2) (1999) 273–277.
- [22] A. Eshaghi, A. Graeli, Optik 125 (3) (2014) 1478–1481.
- [23] C.A. Vilca-Huayhua, K.J. Paz-Corrales, F.F.H. Aragón, M.C. Mathpal, L. Villegas-Lelovsky, J.A.H. Coaquira, D.G. Pacheco-Salazar, Thin Solid Films 709 (2020) 138207.
- [24] M. Jothibas, C. Manoharan, S. Ramalingam, S. Dhanapandian, S. Johnson Jeyakumar, M. Bououdina, Journal of Molecular Structure 1049 (2013) 239–249.
- [25] A.A. Yadav, E.U. Masumdar, A.V. Moholkar, M. Neumann-Spallart, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale, Journal of Alloys and Compounds, 488 (2009) 350–355.
- [26] A. Moses Ezhil Raa, K.C. Lalithambika, V.S. Vidhya, G. Rajagopal, A. Thayumanavan, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, Physica B 403 (2008) 544–554.
- [27] A. Ashor, N. El-Kadry, M.R. Ebid, M. Farghal, A.A. Ramadan, Thin Solid Films 279 (1996) 242.
- [28] K.L. Chopra, S.R. Das, Thin Film Solar Cells, Plenum Press, New York, 1983.
- [29] P.K. Manoj, K.G. Gopchandran, Peter Koshy, V.K. Vaidyan, Benny Joseph, Optical Materials 28 (2006) 1405–1411.
- [30] J.I. Shadia, N.A. Riyad, Phys. Scr, 84 (2011) 055801–055807.

CHAPITRE IV :

L'oxyde d'indium dopé à
l'étain $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats de notre travail concernant l'élaboration et les caractérisations des couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). En se basant sur l'influence de deux paramètres: le dopage et la température de recuit sur les caractéristiques structurales, optiques et électriques.

IV.1 Effet de dopage (Sn wt %) :

Les paramètres du dépôt des films d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Les paramètres expérimentaux des couches minces ITO

| Paramètres du dépôt | Valeur |
|--|--------------|
| Concentration du précurseur (InCl ₃) | 0,1 M |
| Température du substrat (Ts) | 400°C |
| Temps de dépôt (t _d) | 5 min |
| Distance bec-substrat (SND) | 5 cm |
| Dopage Sn (wt%) | 1, 2, 4,6, 8 |

IV. 1.1 Taux de croissance (T_C) :

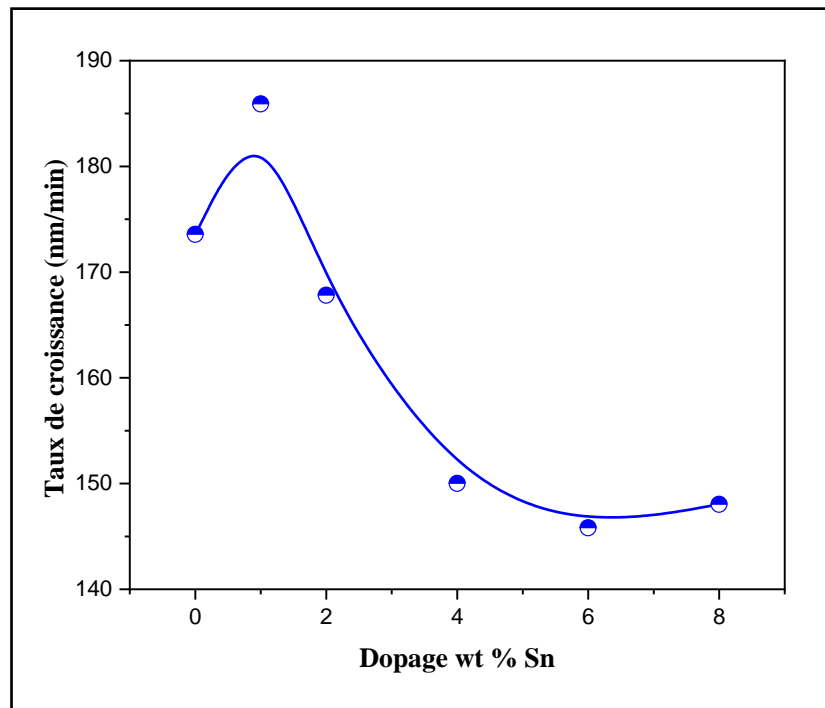


Figure IV.1 : Taux de croissance (T_C) des couches minces d'ITO en fonction du taux de dopage Sn.

À partir de la figure IV.1 on observe que le taux de croissance du film augmente légèrement puis diminue avec l'augmentation de la concentration de dopage. Il est clair que le dopage d'étain (Sn) change le mécanisme de croissance. L'augmentation de taux de croissance avec la concentration du dopant peut provenir du fait que de nouvelles orientations de cristallites se forment. Et pour la diminution du taux de croissance (T_C) du film d'ITO ceci peut être dû au rétrécissement du réseau cristallin d'oxyde d'indium avec le dopage, puisque le rayon atomique de l'étain ($0,71\text{Å}$) est inférieur à l'indium ($0,81\text{Å}$) [1].

Tableau IV.2 : Les valeurs de l'épaisseur (e) et le taux de croissance (T_C) des couches minces ITO

| Dopage (Sn wt%) | e (nm) | T_C (nm/min) |
|-----------------|----------|----------------|
| 0 | 867.93 | 173.58 |
| 1 | 929.56 | 185.91 |
| 2 | 839.09 | 167.81 |
| 4 | 750.11 | 150.02 |
| 6 | 729.08 | 145.81 |
| 8 | 740.21 | 148.04 |

IV. 1.2 Propriétés structurales :

Sur la figure IV.2 nous avons illustré les spectres de diffraction X obtenus à partir des couches minces d'ITO pour différentes concentrations de dopage sur des substrats en verre. On constate que tous les films sont de nature polycristalline et cristallisent en une structure cubique (JCPDS N ° 06-0416) avec deux pics prédominants (222) et (400). Une augmentation de l'orientation préférentielle (222) par rapport (400) a été observée lors du dopage. D'autres pics relatifs aux plans (211), (440) et (622) sont aussi présents dans les diagrammes de diffraction avec faibles intensités. Il est évident, d'après les spectres DRX, aucun pic de diffraction de Sn ou d'autres phases d'impureté n'est détecté dans les échantillons préparés, ce qui assure l'incorporation des ions Sn dans le réseau cristallin d'oxyde d'indium [2].

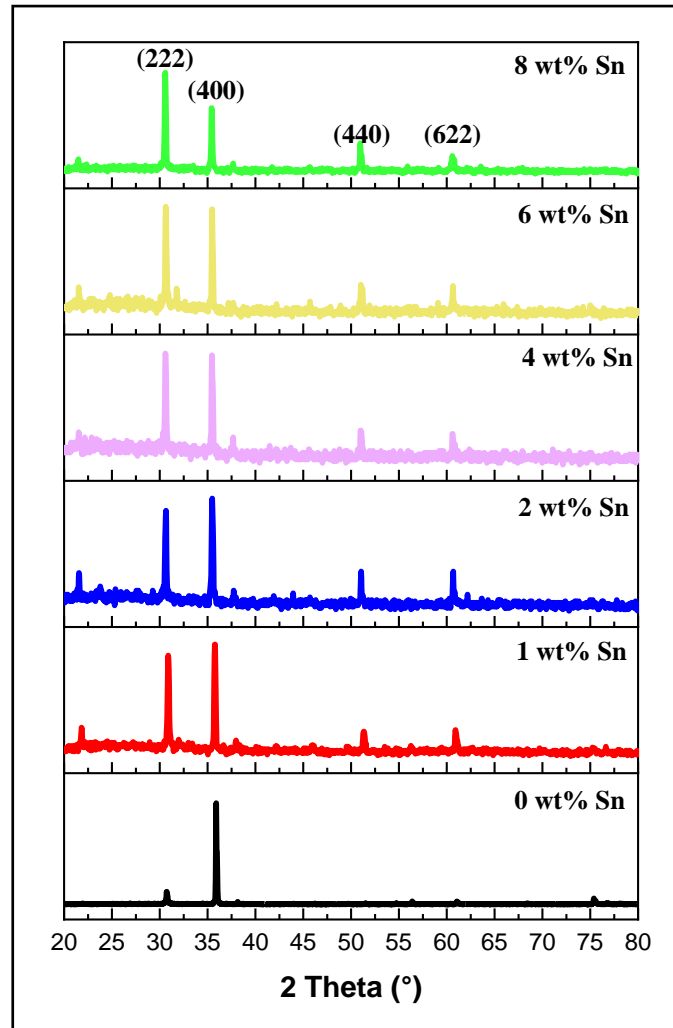


Figure IV.2 : Spectres de diffraction des rayons X des films d'ITO avec différentes concentrations de dopage.

La figure IV.3 montre un léger décalage des pics (222) et (400) vers des angles de diffraction inférieurs, c'est à dire, il y'a un changement de la constante de réseau avec le dopant Sn (voir le tableau IV.2). Donc, l'expansion de réseau pour les films In_2O_3 dopés est une indication du dopage interstitiel. Cela signifie que les ions (Sn^{4+}) de petit rayon ($0,71\text{ \AA}$) occupent des sites interstitiels. Le décalage est également lié aux changements de déformation dans le réseau cristallin [3,4], qui est bien discuté précédemment par Shigesato et al [5]. Aussi, D. J.Seo et al, ont observé un décalage de pic vers un angle de diffraction plus petit après dopage Mo dans la matrice In_2O_3 [6].

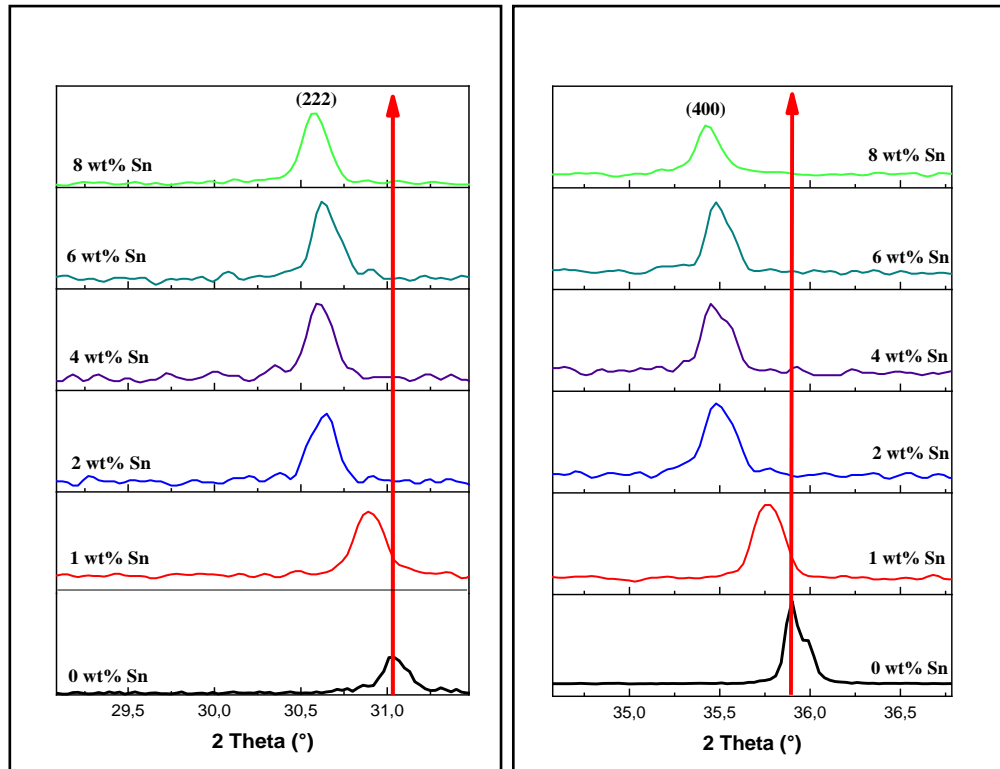


Figure IV.3 : Décalage des pics (222) et (400) pour tous les films ITO.

Les variations de taille des grains (G), paramètre de la maille (a), dislocation (δ) et la déformation (ε) en fonction de concentration de dopage sont récapitulés dans le tableau IV.2. A partir de la figure IV.4, nous remarquons que les valeurs de la taille des grains décroît légèrement à partir de 47.22 nm dans le cas non dopé pour atteindre 46.99 nm à une concentration de 1% du dopant ; puis augmente avec l'augmentation du taux de dopage pour devenir constante entre 50.96 et 51.68 nm à une concentration 6 et 8 wt % Sn respectivement. Nous avons observé que la taille des cristallites est inversement proportionnelle à celle des contraintes. Les valeurs de (δ, ε) sont diminuées que la taille des cristallites augmente, ces résultats sont en bon accord avec S. Marikkannu et al [7]. Les valeurs calculées de la constante de réseau «a» sont en bon accord avec les valeurs standards (JCPDS N ° 06-0416). Quand en augmentant la concentration de dopage, les valeurs de constante de réseau des plans (222) et (400) augmentent comme le montre le tableau IV.3. Le changement de la position du pic, de la valeur d_{hkl} , les constantes du réseau et la déformation confirment l'incorporation de Sn dans le réseau d' In_2O_3 .

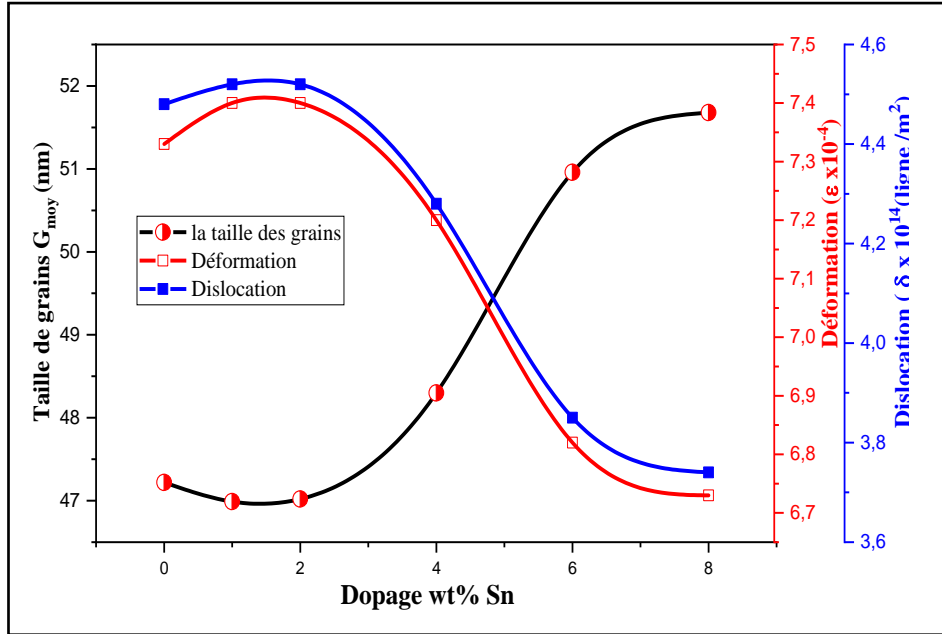


Figure IV.4 : Variation de taille du grain(G), déformation(ϵ) et dislocation (δ) en fonction de la concentration Sn.

Tableau IV.3 : Les paramètres structuraux des couches minces d'ITO.

| Dopage (Sn wt%) | hkl | 2θ (°) | d_{hkl} | a (Å) | G (nm) | G_{moy} | $\epsilon \times 10^{-4}$ | $\delta \times 10^{14}$ (ligne/m ²) |
|-----------------|-------|---------------|-----------|---------|----------|-----------|---------------------------|---|
| 0% | (400) | 35.90 | 2.5015 | 10.00 | 47.22 | 47.22 | 7.33 | 4.48 |
| 1% | (400) | 35.76 | 2.5119 | 10.04 | 47.36 | 46.99 | 7.40 | 4.52 |
| | (222) | 30.88 | 2.8928 | 10.02 | 46.62 | | | |
| 2% | (400) | 35.47 | 2.5295 | 10.12 | 47.32 | 47.02 | 7.40 | 4.52 |
| | (222) | 30.65 | 2.9205 | 10.11 | 46.73 | | | |
| 4% | (400) | 35.44 | 2.5296 | 10.12 | 40.56 | 48.3 | 7.20 | 4.28 |
| | (222) | 30.60 | 2.9204 | 10.11 | 56.04 | | | |
| 6% | (400) | 35.47 | 2.5316 | 10.12 | 54.6 | 50.96 | 6.82 | 3.85 |
| | (222) | 30.62 | 2.9197 | 10.11 | | | | |
| 8% | (400) | 35.42 | 2.5339 | 10.13 | 56.77 | 51.68 | 6.73 | 3.74 |
| | (222) | 30.75 | 2.9227 | 10.14 | 46.59 | | | |

IV.1.3 Propriétés optiques :

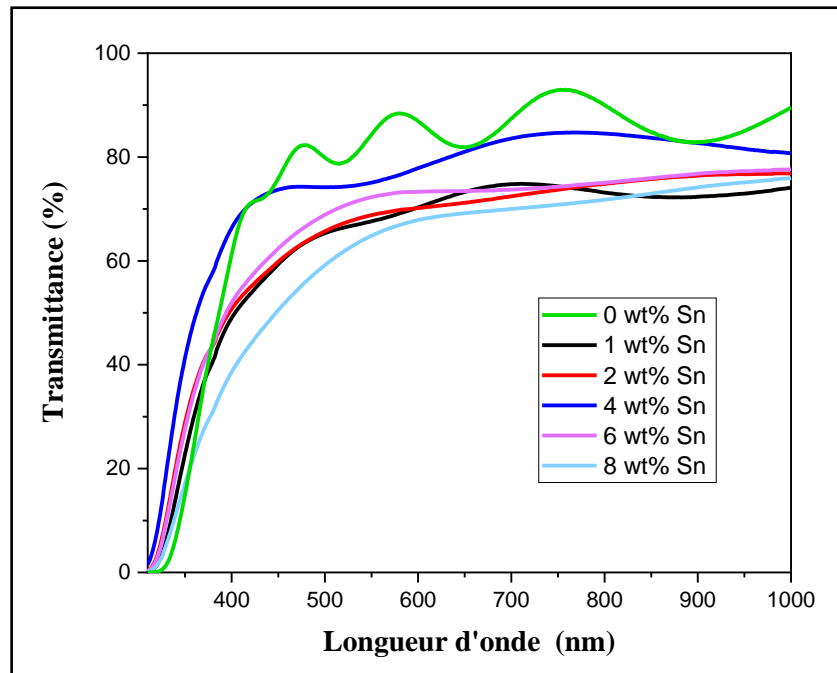


Figure IV.5 : Spectres de transmittance des couches minces d'ITO.

La figure IV.5 montre la transmission optique des films minces d'ITO préparés pour différentes concentrations de dopage. Les propriétés optiques des films minces dépendent fortement de l'épaisseur du film, des microstructures, des niveaux d'impuretés et des paramètres de dépôt. La transmittance maximum du film d' In_2O_3 est de 84% et celle des films dopés au Sn peut être comprise entre 64 et 75%. La diminution de la transmittance peut être attribuée à la rugosité de la surface et aux défauts produits par le dopage qui provoque la diffusion des photons [8].

La détermination du gap optique des films est déduite par extrapolation de la partie linéaire à l'axe des ($h\nu$). La Figure. IV. 6, présente les valeurs E_g des couches minces d'ITO en fonction de dopage Sn.

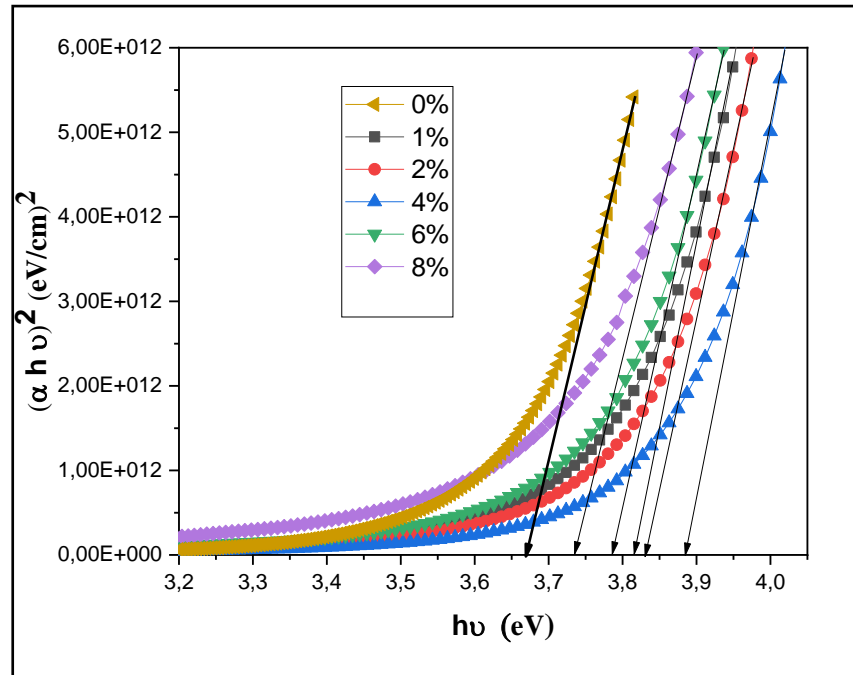


Figure IV.6 : Détermination de l'énergie de gap des couches d'ITO en fonction de dopages Sn.

Les bandes interdites obtenues sont tracées en fonction des concentrations de Sn, sont représentées sur la figure IV.7. On observe que la bande interdite augmente rapidement de 3,67 eV (0% en poids) à 3,88 eV (4% en poids) puis diminue légèrement à la valeur 3,74 eV (8% en poids). Un comportement similaire d'élargissement et de rétrécissement de la bande interdite pour un dopage plus élevé de l'étain est discuté par Benamar et al [9]. En outre, Hamid Reza Fallah et al [10] ont rapporté les valeurs de (E_g) 3,85–3,97 eV des films d'ITO préparés par la technique d'évaporation par faisceau d'électrons qui sont en accord avec les travaux actuels. Même résultat est observé par A. Khan et al [11].

L'élargissement de la bande interdite optique est lié à l'augmentation de la concentration des porteurs et qui s'explique par l'effet Moss-Burstein [3]. Le rétrécissement de la bande interdite pour un dopage plus élevé au Sn peut être dû à un effet d'interaction entre les porteurs libres et les impuretés ionisées. Ces interactions d'échange conduisent à un déplacement vers le bas de la bande de conduction et vers le haut de la bande de valence [12]. Ainsi, on observe que l'énergie d'Urbach (E_u) diminue avec l'augmentation de dopage puis augmente à 0,30 eV à des concentrations plus élevées de dopage (8 wt %Sn). L'énergie de la queue d'Urbach dépend des défauts cristallins. Il est bien connu que les films In_2O_3 ont plusieurs niveaux de défauts tels que les lacunes d'oxygène et l'indium interstitiel [13]. Par ailleurs, les niveaux des impuretés produisent des états localisés étendus dans la bande

interdite, ce qui conduit à une réduction E_g . Les valeurs E_g , E_u sont reportées dans le tableau IV.4.

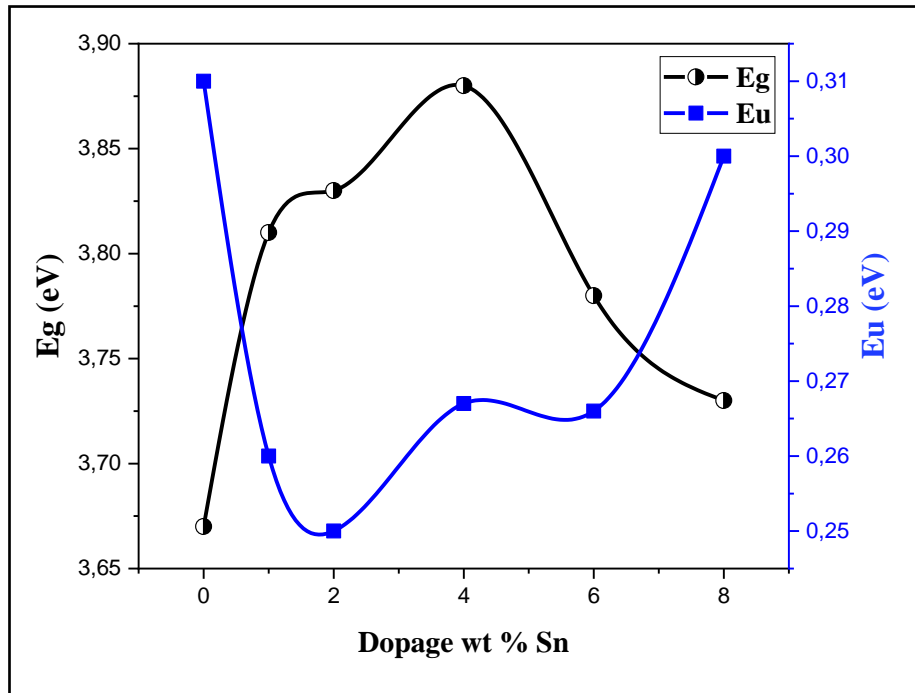


Figure IV.7 : La variation du gap optique et de l'énergie d'urbach des films minces d'ITO en fonction du dopage Sn.

Tableau IV.4 : Energie du gap (E_g), Energie d'Urbach (E_u) et la transmittance (T) en fonction du dopage Sn.

| Dopage (wt % Sn) | E_g (eV) | E_u (eV) | T (%) à 550 nm |
|------------------|------------|------------|------------------|
| 0 | 3.67 | 0.31 | 84.32 |
| 1 | 3.81 | 0.26 | 67.63 |
| 2 | 3.83 | 0.25 | 68.81 |
| 4 | 3.88 | 0.26 | 75.08 |
| 6 | 3.78 | 0.26 | 72.30 |
| 8 | 3.73 | 0.30 | 64.84 |

IV. 1.4 Propriétés électriques :

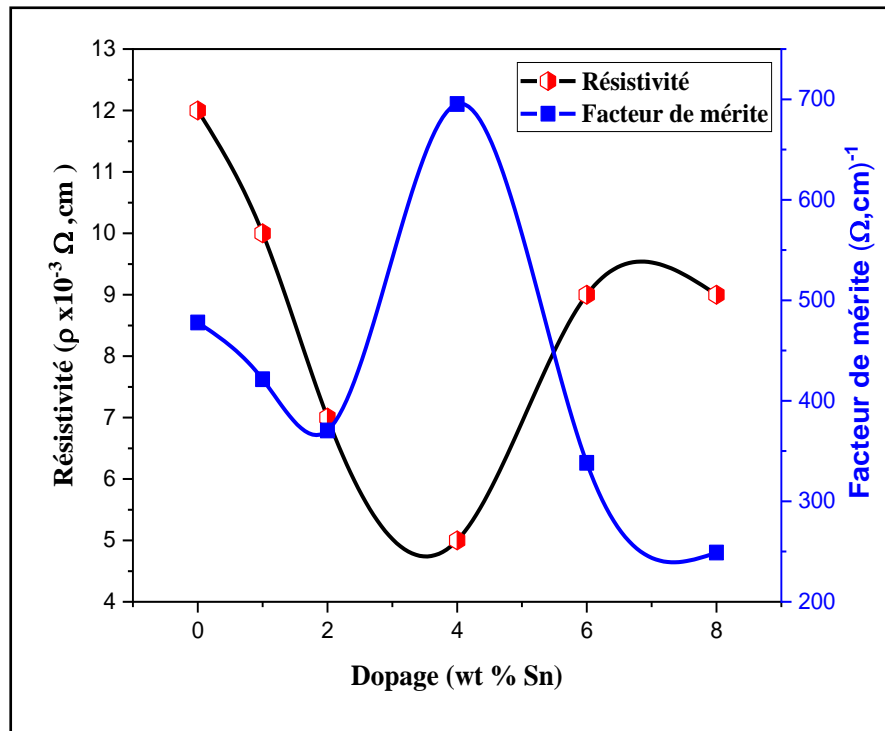


Figure IV.8 : Variation de la résistivité électrique et le facteur de mérite des films minces d'ITO en fonction de différentes concentrations de Sn.

La figure IV.8 montre la variation de la résistivité électrique (ρ) et le facteur de mérite (F) des films minces d'ITO préparés en fonction de différentes concentrations de Sn. La résistivité a diminué initialement jusqu'à une valeur minimale ($5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) pour (4 wt % Sn), puis commence à augmenter jusqu'à une valeur maximale de ($9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) pour (8 wt % Sn). Les résultats indiquent que les films minces d'ITO préparés ont une conductivité de type n fortement dégénérant. L'augmentation de la valeur de concentration de porteurs du film ITO est due à la différence de valence entre les ions Sn^{4+} et In^{3+} , qui génère un porteur libre supplémentaire par substitution atomique et conduit à une diminution de la résistivité. Un comportement similaire est observé pour les films ITO déposés par spray pyrolyse [11, 14,15]. L'augmentation de (ρ) pour une concentration d'étain plus élevée peut être due à des atomes de Sn interstitiels dans le réseau qui agissent comme des centres de piégeage chargés pour les électrons [14].

D'après la même figure, il est clair que le facteur de mérite est inversement à la résistivité électrique. On a trouvé une valeur maximale de mérite pour le film déposé à

concentration de dopage (4wt % Sn) (voir le tableau IV.5) Ceci est dû à la formation d'une bonne qualité du film d'oxyde d'indium dopé à l'étain.

Tableau IV.5 : Résistivité électrique et facteur de mérite en fonction de dopage ;

| Dopage (wt % Sn) | ρ (Ω .cm) | T % à 550 nm | F (Ω .cm) ⁻¹ |
|------------------|------------------------|--------------|---------------------------------|
| 0 | 0.012 | 84.32 | 477.95 |
| 1 | 0.010 | 67.63 | 421.40 |
| 2 | 0.007 | 68.81 | 370.42 |
| 4 | 0.005 | 75.08 | 695.21 |
| 6 | 0.009 | 72.30 | 338.23 |
| 8 | 0.009 | 64.84 | 248.96 |

IV.2 Effet de recuit :

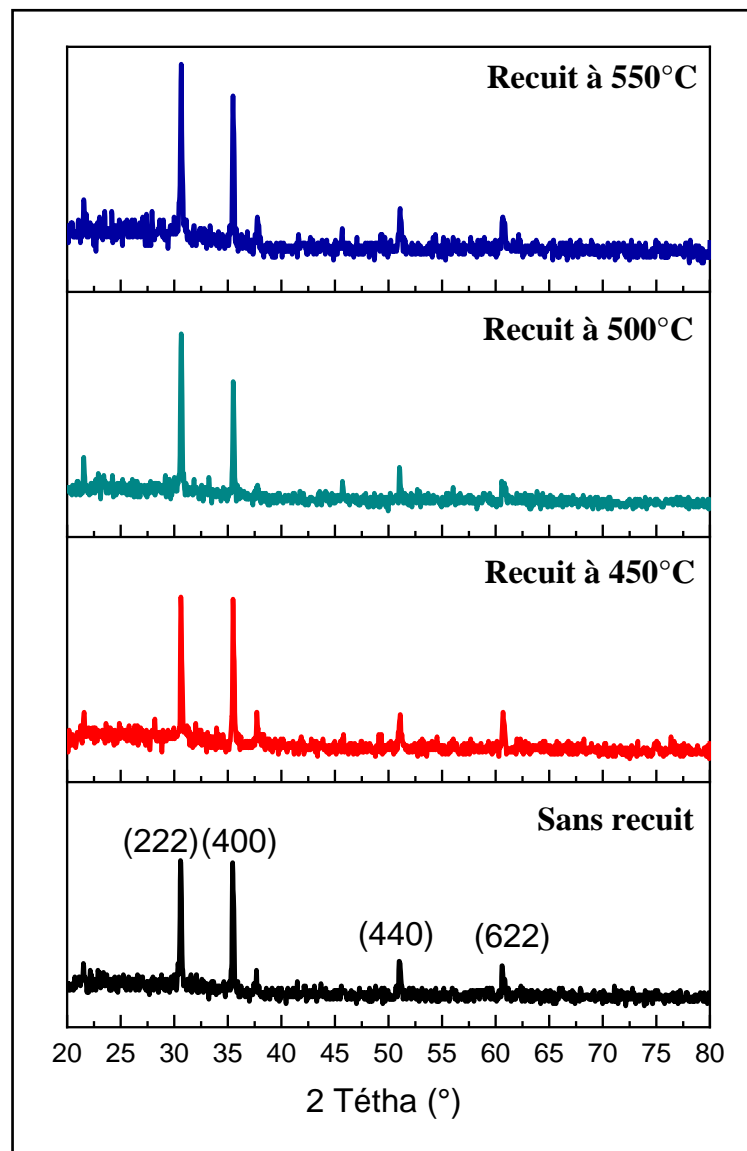
Les traitements thermiques sont utilisés pour améliorer les propriétés physicochimiques des couches minces selon les besoins technologiques. Pour notre cas, les films ITO (4 wt% Sn) ont été traités thermiquement dans un four programmable à température de recuit 450, 500 et 550°C pendant 2 heures. Ensuite, les échantillons se refroidissent plus lentement à une descente en température de 1°C/min. L'influence du recuit sur la structure de nos échantillons et les autres paramètres cristallins sont discutés dans cette partie.

IV. 2.1 Propriétés structurales :

La figure IV.9 illustre une analyse DRX des couches minces ITO (4 wt % Sn) recuites à différentes températures. L'apparition des pics de diffraction (222), (400), (440) et (622) confirme la structure polycristalline. Les résultats indiquent la tendance à croître dans les directions (222) et (400). Nous n'observons aucun changement de l'orientation préférentielle après recuit. Ces résultats sont en accord avec Lin et al [16], Kalhor et al [17]. De plus, tous les spectres ne montrent aucun pic de diffraction pour les phases d'impuretés, et indiquent que les atomes de Sn⁴⁺ étaient effectivement intégrés dans les sites du réseau In₂O₃ [18]. Les couches recuites à une température de 500 °C manifestent le meilleur état cristallin et une orientation selon la direction (222). Ceci est justifié par les valeurs des rapports (222)/(400) ; ces valeurs sont résumées dans le tableau (IV.6). Cela signifie que la température de recuit à 500 °C pendant 2h est suffisante pour réguler la structure cristalline et renforcer l'amélioration de la qualité cristalline des films [19].

Tableau IV.6 : Rapport des intensités (222)/(400) des couches ITO en fonction de la température de recuit

| La température (°C) | Avant le recuit | Après le recuit | | |
|---------------------|-----------------|-----------------|------|------|
| | | 450 | 500 | 550 |
| (222) | 1180 | 1300 | 1320 | 1416 |
| (400) | 1155 | 1250 | 950 | 1200 |
| (222)/(400) | 1,02 | 1.04 | 1.39 | 1.18 |

**Figure IV .9** : Spectres de diffraction des rayons X des films ITO (4 wt % Sn) recuites à différentes températures.

La figure IV.10 montre la variation de la taille des cristallites G_{moy} en fonction des températures des recuits. On observe que les tailles des cristallites pour tous les plans ont la même variation.

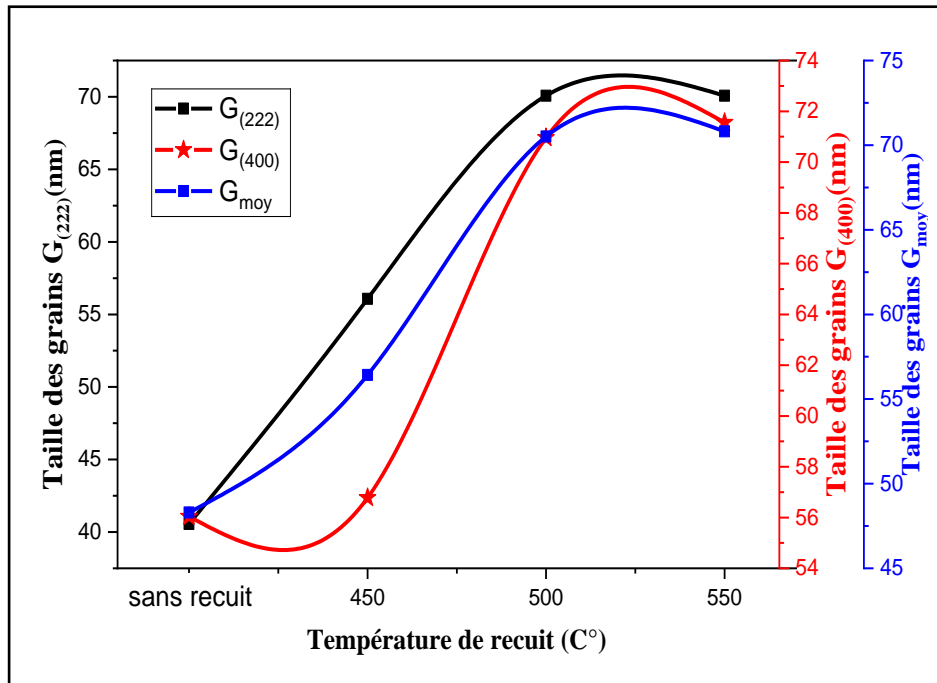


Figure IV. 10 : Variation de la taille des grains des couches minces d'ITO en fonction de la température de recuit.

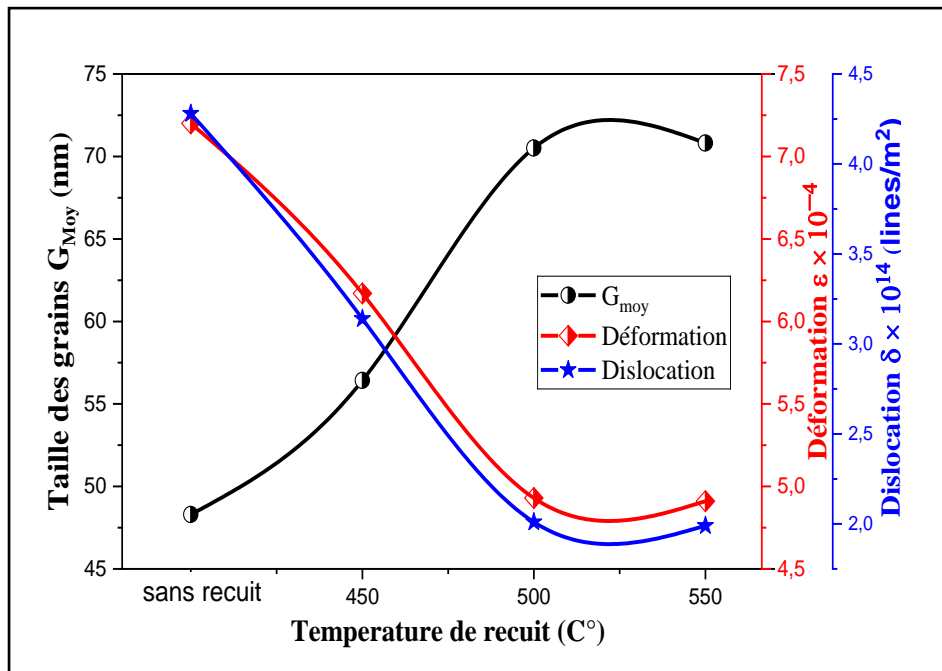


Figure IV. 11 : La variation de la taille de grain G , déformation ϵ et la densité de la dislocation δ en fonction de la température de recuit.

La figure IV.11 représente les courbes de la taille des grains, la déformation et la densité de dislocation en fonction de la température du recuit. Nous avons trouvés que la taille des grains «G» croît avec la température de recuit. Elles variaient dans la gamme de 48.3 à 70.81 nm. Cette augmentation est attribuée au taux optimal d'énergie thermique pour la recristallisation (en accord avec l'analyse DRX).Ce comportement est observé par N.M. Ahmed, et al.[18] et G.D. Yüzüak et al [20]. D'autre part, on peut voir que la densité de dislocation et de déformation diminue tandis que la taille des grains augmente (Fig. IV.11). Quand la déformation et la dislocation sont faibles ; le grain peut se développer et par conséquent s'élargir.

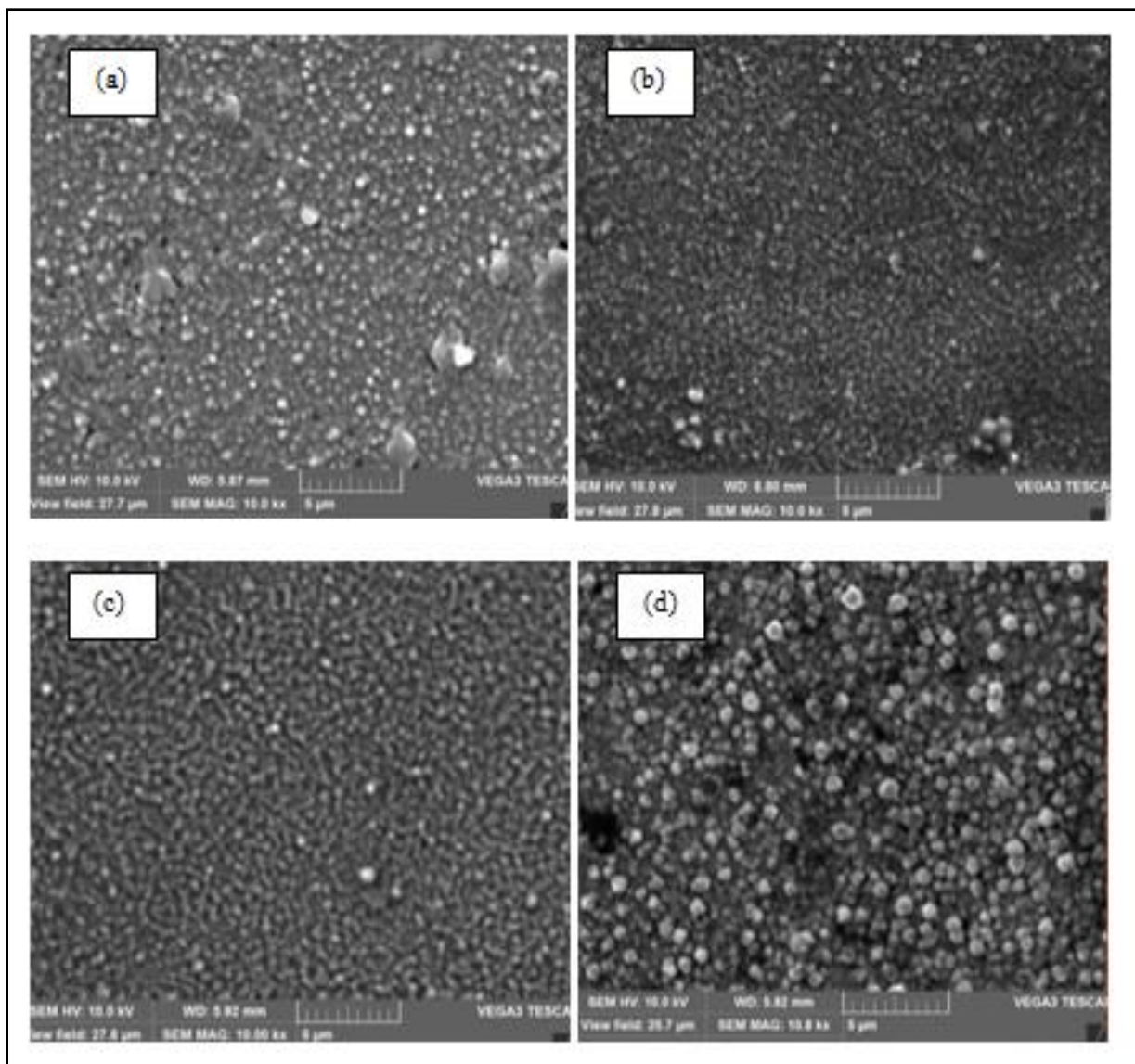


Figure IV.12 : Morphologie de surface MEB de films ITO à diverses températures de recuit: (a) sans recuit ;(b) Recuit à 450 ° C; (c) 500 ° C; (d) 550 ° C pendant 2h.

Les images au microscope électronique à balayage (MEB) de la figure IV.12 (a-d) représente le début du développement et la formation des structures granulaires. Lorsque la température de recuit augmente de 450 à 500°C, les films minces ITO présentent une croissance cristalline via une légère augmentation de la taille des grains plus dense, mais à 550 ° C, la taille des grains a augmenté rapidement et des vides ont été créés entre les grains.

Ainsi, les distributions granulométriques des films minces étaient comparativement homogènes pour toutes les températures de recuit. La morphologie de surface du film ITO montre une grande quantité de granules observée, à 450°C et à 550 ° C le nombre de granules sont diminués. Les images de MEB montrent que le film recuit à 500° est moins rugueux que les autres films et confirmé par les propriétés optiques.

IV.2.2 Propriétés optiques :

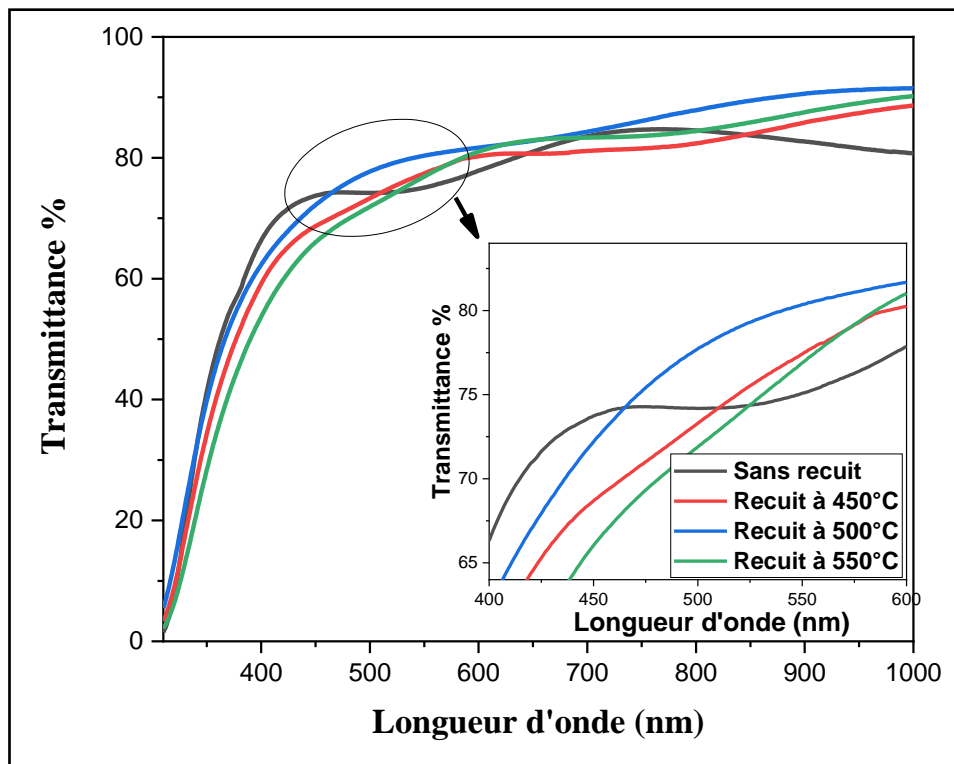


Figure IV.13 : Spectre de transmission des couches d'ITO en fonction de la température de recuit.

La figure IV.13 montre les spectres de transmittance des films ITO dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 1000 nm. La transmission dans la région visible a varié entre 74 à 80 % en fonction de la température de recuit, ce qui pourrait être dû à une amélioration du comportement cristallin [21]. La transmittance optique atteint une valeur maximale pour le

film recuit à 500 ° C, ce qui pourrait être attribué à la structure ordonnée et à la variation de la taille moyenne des grains correspondants [22]. D'autre part, la transmittance élevée est due à la moindre rugosité de ce film. Il est bien connu que la surface rugueuse provoque la diffusion de la lumière résultant en une réduction de la transmittance. (Voir fig. IV.12.). Tous les films montrent un bord de forte absorption en dessous de 400 nm qui est due au début de l'absorption fondamentale d' In_2O_3 . La figure. IV. 14 donne une illustration de la détermination d' E_g des couches minces ITO recuites à différentes températures.

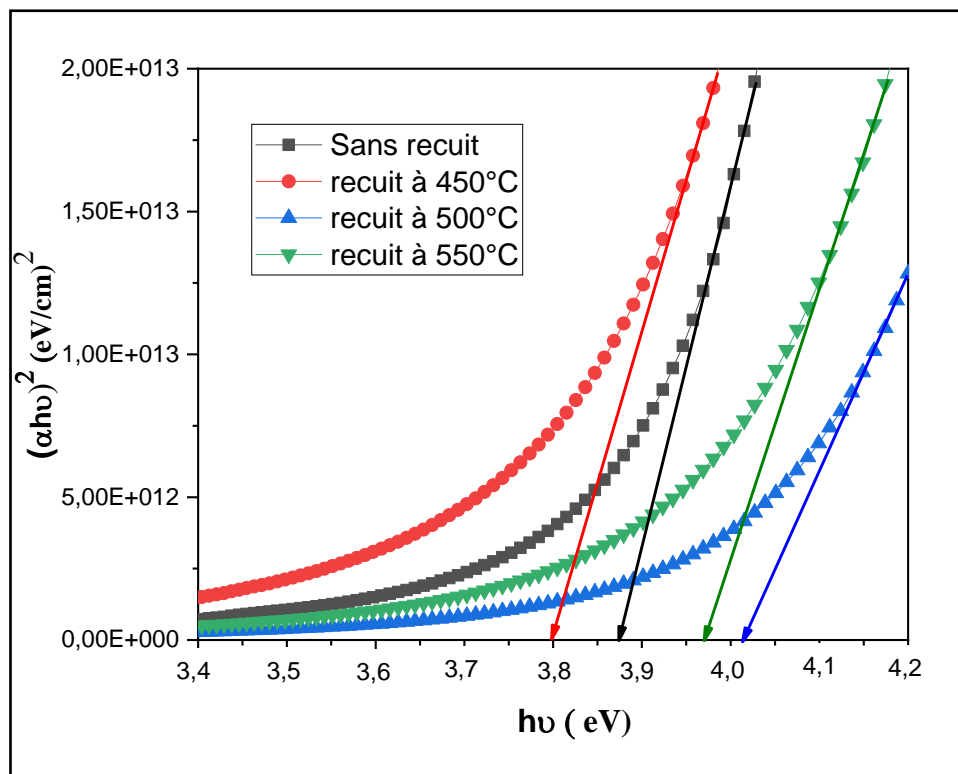


Figure IV.14 : Détermination de l'énergie de gap des couches d'ITO (4 wt % Sn) recuites à différentes températures.

La figure IV.15 montre la variation E_g avec la température de recuit. La bande interdite optique du film ITO a diminué à des températures inférieures de 450° C puis a augmenté avec l'augmentation de la température de recuit, E_g maximale est 4,01 eV à 500 °C. Ce qui indique l'effet thermique du film induit la capacité de fourniture d'électrons à cette température et augmente la concentration totale des porteurs [23, 24]. Ce comportement est observé par C.H. Yang et al. [25].

On constate que le désordre dans le gap optique augmente avec la température de recuit, malgré que la qualité cristalline de ces films augmente aussi. Cela est causé par l'augmentation du nombre d'atomes d'indium en position interstitiel (figure IV.15).

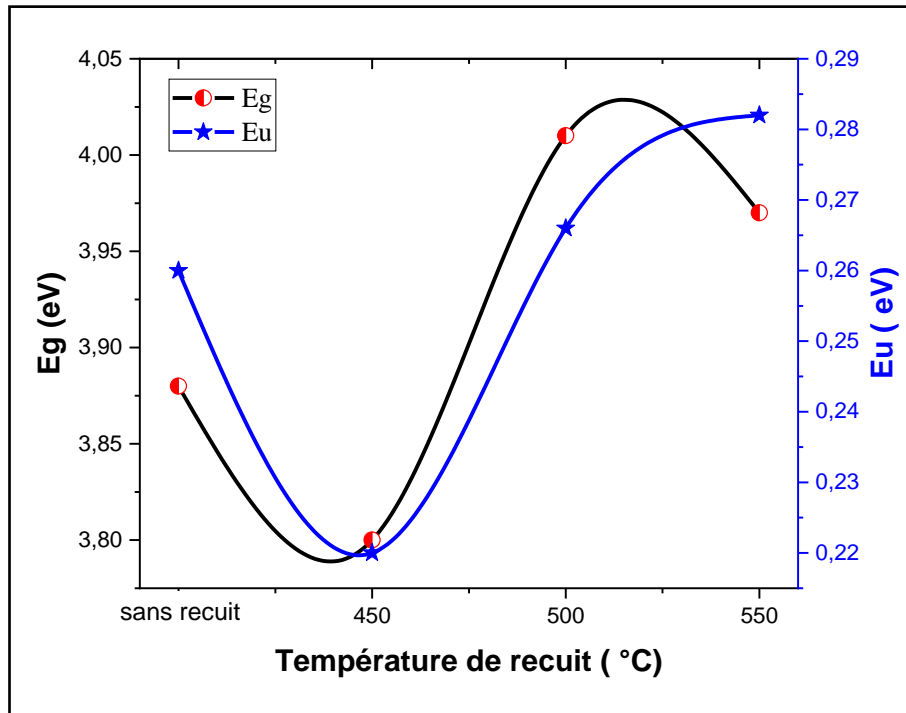


Figure IV.15 : La variation de gap optique et le désordre des couches minces d'ITO en fonction de la température de recuit.

IV.2.3 Propriétés électriques :

La figure IV.16 montre la variation de résistivité en fonction de la température de recuit pour les films ITO (4 wt % Sn). La résistivité des films ITO diminuait lorsque la température de recuit était augmentée de 450 à 550 ° C. La résistivité minimale est de 0,0025 $\Omega \cdot cm$ à 550 ° C.

L'amélioration des cristallines et la croissance des grains avec la température de recuit (voir la fig IV.10) et les joints de cristallites diminuent, la concentration et la mobilité des porteurs ont également augmenté, ce qui conduit à la réduction de la résistivité des films minces. Ce résultat est observé par Sathiaraj [26], Manavizadeh et al [27]. Les valeurs du facteur de mérite (F) pour les échantillons d'ITO sont présentées dans la figure IV.16. On note également que la couche recuite à 500°C présente un facteur de mérite plus important.

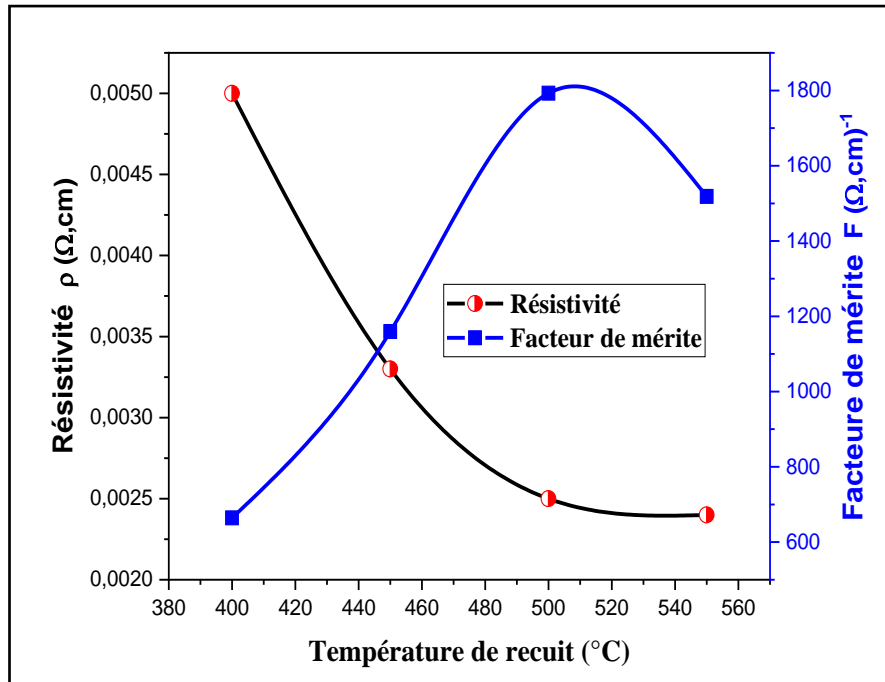


Figure IV .16 : Variation de la résistivité des couches minces d'ITO en fonction de la température de recuit.

Le tableau IV.7 suivant récapitule les principales propriétés opto-électriques des couches ITO (4wt % Sn).

Tableau IV.7 : Les résultats opto-électriques des couches ITO (4wt % Sn) recuites à différentes températures.

| Température (°C) | $\rho \times 10^{-3} (\Omega.cm)$ | $F \times 10^{+3} (\Omega.cm)^{-1}$ | Eg (eV) | Eu (eV) | T % à 550 nm | |
|------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------|---------|--------------|-------|
| Avant recuit | 5 | 0.695 | 3.88 | 0.26 | 74.08 | |
| Recuit à | 450 | 3.3 | 1.159 | 3.80 | 0.22 | 77.41 |
| | 500 | 2.5 | 1.792 | 4.01 | 0.26 | 80.36 |
| | 550 | 2.4 | 1.518 | 3.97 | 0.28 | 76.89 |

Conclusion

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des concentrations de dopage à l'étain (1 à 8wt% Sn) des couches minces d'oxyde d'indium sur les propriétés structurales, optiques et électriques. La DRX montre que les films ont une structure cubique et les plans préférentiels sont (222) et (400). La taille des cristallites variait entre 47.22 et 51.68 nm. Le spectrophotomètre UV-Vis montre que tous les échantillons présentent une bonne

transparence. La transmission optique des échantillons est élevée (64 à 84%). La valeur de la bande interdite directe (E_g) est comprise entre 3,67 et 3,88 eV. La résistivité électrique a été remarquablement influencée par le dopage qui atteint la valeur minimale de 0.005 $\Omega.cm$ à 4% Sn.

Dans la deuxième partie, nous avons traité l'étude de l'effet de recuit sur les propriétés du film mince ITO à 4 % Sn. Une analyse par diffraction des rayons X ne montre aucun changement dans les plans préférentiels, la taille des cristallites des films augmente avec le recuit (71.81 nm à 550°C). Les mesures optiques ont indiqué que la transmittance des films était légèrement améliorée avec le recuit. De plus, la bande interdite optique augmente avec la température de recuit, atteint une valeur maximale de 4.01 eV à 500°C. On a trouvé que la résistivité des films diminuait avec la température de recuit.

Références

- [1] S. Mohamed, F. El-Hossary, G. Gamal, M. Kahlid, *Acta physica polonica A* 115(3) (2009) 704-708.
- [2] R. Murugan, G. Vijayaprasath, T. Mahalingam, G. Ravi, *Ceramics International* 42(10) (2016) 11724-11731.
- [3] M. Thirumoorthi, J. Thomas Joseph Prakash, *Journal of Asian Ceramic Societies* 4 (2016) 124–132.
- [4] G.B. González, J.B. Cohen, J.-H. Hwang, T.O. Mason, J.P. Hodges, J.D. Jorgensen, *Journal of Applied Physics* 89 (5) (2001) 2550-2555.
- [5] Y. Shigesato, Y. Hayashi, T. Haranoh, *Applied Physics Letters* 61(1) (1992) 73-75.
- [6] D.J. Seo, S.H. Park, *Physica B: Condensed Matter* 357(3) (2005) 420-427.
- [7] S. Marikkannu, C. Sanjeeviraja, S. Piraman, A. Ayeshamariam, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 26(4) (2015) 2531-2537
- [8] S.S. Lekshmy and K. Joy, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 67(2013) 29–38.
- [9] E. Benamar, M. Rami, C. Messaoudi, D. Sayah and A. Ennaoui, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 56, 125–139 (1999).
- [10] H.R. Fallah, M. Ghasemi, A. Hassanzadeh, H. Steki, *Materials Research Bulletin* 42(3) (2007) 487-496.
- [11] A.Khan, F. Rahman, R. Nongjai, K. Asokan, *Solid State Sciences* 109 (2020) 106436.
- [12] A. Walsh, J.L.F. Da Silva and S.-H. Wei, *Phys. Rev. B*, 78, 075211 (2008).
- [13] Y.-R. Lyu and T.-E. Hsieh, *Surf. Coat. Technol.*, 231, 219–223 (2013).
- [14] S.M. Rozati, T. Ganj, *Renewable Energy* 29 (2004) 1671–1676.
- [15] A.El Hichou, A.Kachouane, J.L.Bubendorff, M.Addou, J.Ebothe, M.Troyon, A.Bourine, *Thin Solid Films* 458 (2004) 263–268.
- [16] T.C. Lin, S.C. Chang, C.F. Chiu. *Materials Science and Engineering B* 129 (2006) 39-42.
- [17] D. Kalhor, S.A. Ketabi, A. Ebrahimzad, M. MoosaRezaei. *World Applied Sciences Journal* 6 (1): (2009) 83-87.
- [18] N. M. Ahmed, Fayroz A. Sabah, H.I. Abdulgafour, A. Alsadig, A. Sulieman, M. Alkhoaryef, *Results in Physics* 13 (2019) 102159.
- [19] J. Henry, K. Mohanraj, G. Sivakumar, S. Umamaheswari, *Spectrochim. Acta A* 143 (2015) 172-178.

- [20] G-D Yüziak, Ö-D Coskun, *Optik* 142 (2017) 320–326.
- [21] Kaushalya, SL. Patel A, Purohit S. Chander, M.S.Dhaka. *Physica E* 2018;101:174–177.
- [22] SL. Patel, S. Chander, A. Purohit, MD. Kannan, MS.Dhaka. *J Phys Chem of Solids* 2018 ; 123:216–222.
- [23] C.H. Yang, S.-C. Lee, S-C.Chen, T.-C. Lin, *Materials Science and Engineering B* 129 (2006) 154–160.
- [24] N. Mori, S. Ooki, N. Masubuchi, *Thin Solid Films* 411 (2002) 6.
- [25] T. S. Sathiaraj, *Microelectronics Journal* 39 (2008) 1444 – 1451.
- [26] M.T. Bhatti, A.M. Rana, A.F. Khan, *Mater. Chem. Phys.* 84 (2004)126.
- [27] N. Manavizadeh, A. Boroumand, E. Asl-Soleimani, F. Raissi, S. Bagherzadeh, A.Khodayari, M. A. Rasouli, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2324–2327.

CHAPITRE V :
L'oxyde d'indium dopé au
brome ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$).

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées au brome $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ déposées par la technique de spray ultrasonique, nous avons varié la concentration de dopant utilisé. L'influence de ces concentrations sur les propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée. Les films obtenus ont été caractérisés par les différentes techniques citées dans le chapitre précédemment, pour améliorer les propriétés physicochimiques des couches minces selon les besoins technologique nous avons utilisés le traitement thermique des films à température de recuit 450, 500 et 550°C pendant 2 heure.

V.1 Effet de dopage (Br wt %)

Les paramètres du dépôt des films d'oxyde d'indium dopés au brome sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau V.1 : Les paramètres expérimentaux des couches minces $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$.

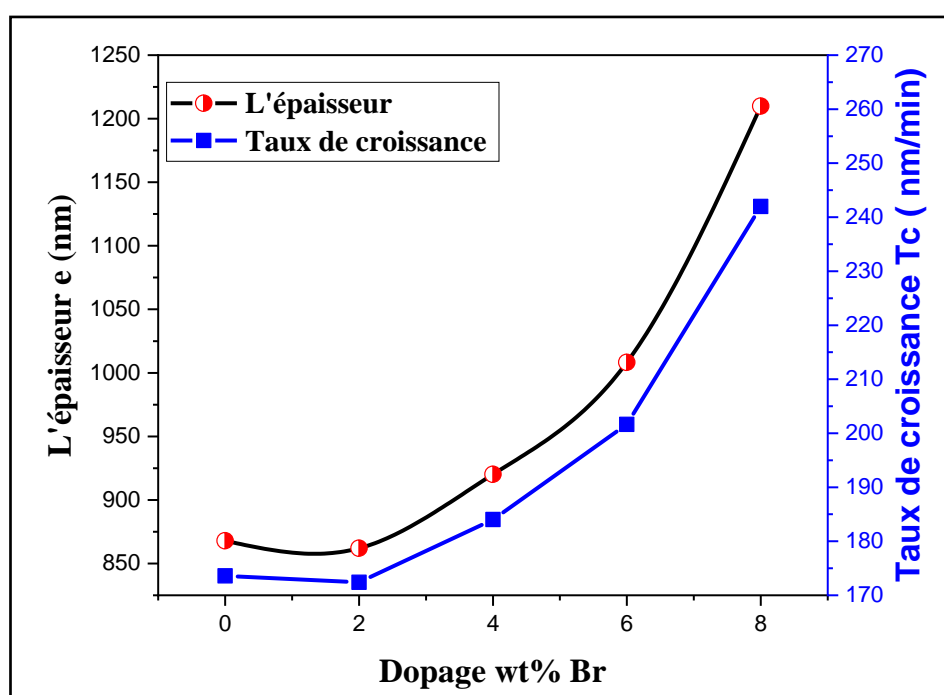
| Paramètres du dépôt | Valeurs |
|---|-----------|
| Concentration du précurseur (InCl_3) | 0,1 M |
| Température du substrat (T_s) | 400°C |
| Temps des dépôts (t_d) | 5 min |
| SND | 5 cm |
| Dopage Br (wt%) | 2, 4, 6,8 |

V. 1.1 Taux de croissance (T_c) :

La Figure V.1 présente l'évolution de taux de la croissance (T_c) et l'épaisseur (e) en fonction de dopage Br (0 à 8 wt %). Il est clair que le dopage de Br change le mécanisme de croissance, nous avons remarqué que l'épaisseur augmente avec la concentration de Br. Cette augmentation est expliquée par l'incorporation d'atomes de brome (Br) dans le réseau cristallin In_2O_3 , parce que le rayon ionique de Br (1.85 Å) est plus grand que rayon ionique d' O^{2-} (1.40 Å) [1].Ce comportement a été observé par C. AGASHE et al [2] pour FTO préparées par la technique spray pyrolyse. De plus la variation de la vitesse de croissance est lente puis elle est devenue plus rapide à concentration élevée, car au début, la croissance du film est sur la surface (2D) puis elle est devenue perpendiculaire au substrat (3D) [3]. Les épaisseurs et les taux de croissance des films sont donnés dans le tableau V.2.

Tableau V.2: Valeurs de l'épaisseur (e) et taux de croissance (T_c) pour les films In_2O_3 non dopés et dopés au brome.

| Dopage % Br | e (nm) | T_c (nm/min) |
|-------------|----------|----------------|
| 0 | 867.93 | 173.58 |
| 2 | 862.03 | 172.41 |
| 4 | 920.17 | 184.03 |
| 6 | 1008.24 | 201.65 |
| 8 | 1209.91 | 241,98 |

**Figure V.1 :** Epaisseur et taux de croissance (T_c) des couches minces In_2O_3 en fonction de dopage Br.

V. 1.2 Propriétés structurales :

Il est intéressant de noter que d'une vue générale, tous les diagrammes de diffraction des rayons X (figure V.2) ont les mêmes allures que celui de l'échantillon In_2O_3 non dopé. Ces pics trouvés, sont en accord avec les données du fichier JCPDS références (N° 06-0416) qui confirmera la structure cubique de nos dépôts. Les films minces d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ sont polycristallins avec une orientation préférentielle le long de (400). Le dopage au brome est peu affecté à la cristallisation de l'oxyde d'indium. Notons également aucun pic caractéristique des phases impureté et dopant n'a été observé. Des résultats similaires ont aussi

été trouvés pour $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ déposé par Spray [4]. D'autres pics ([200], [622] et [822]) sont également observés, mais leur intensité est très faible comparée à celle du pic [400].

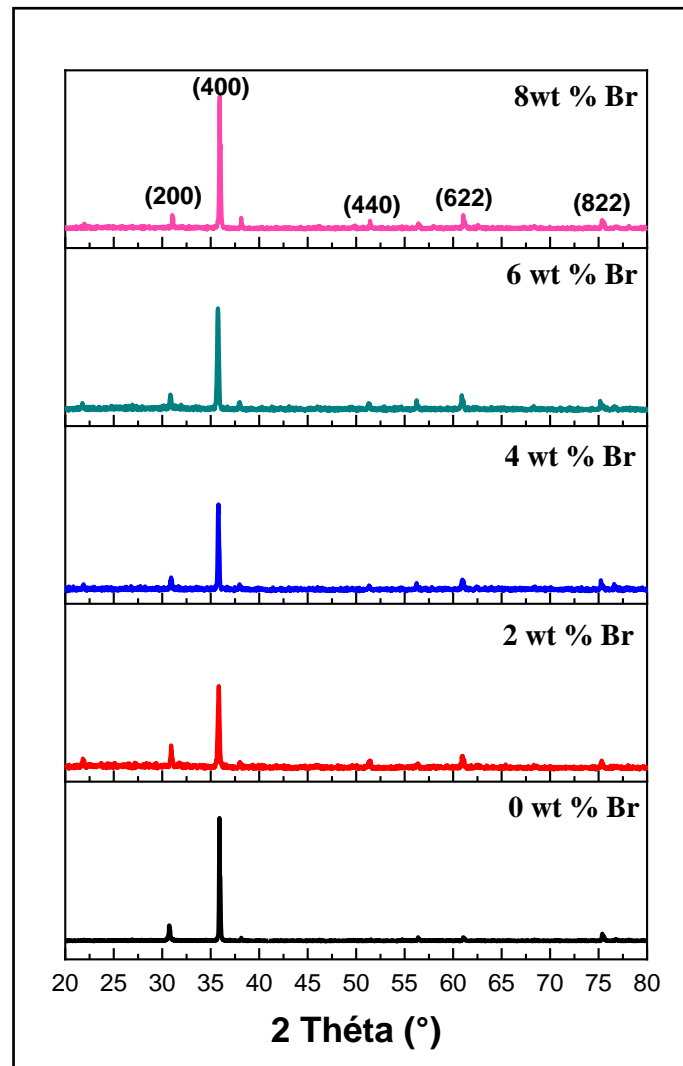


Figure V.2 : Spectres de diffraction des rayons X des films $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$.

La figure V.3, montre un léger décalage de la position du pic (400) vers un angle de diffraction plus petit après le dopage, cela est dû à l'incorporation de l'atome de Br dans les matrices d' In_2O_3 . Puisque le rayon ionique de Br^- (1,85 Å) est supérieure à celui de O^{2-} (1.4 Å). De plus, ce shift indique une augmentation de la distance réticulaire d_{hkl} ce qui entraîne une variation de paramètre de maille a (voir tableau V.3). Nous avons remarqué que pour le dopage 8 wt % Br un décalage du même pic et revenir au même angle de diffraction, cela est dû à l'interstitiel de Br dans le réseau In_2O_3 . Le décalage du pic vers l'angle le plus petit a également été observé à partir des films $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ déposé par spray [5].

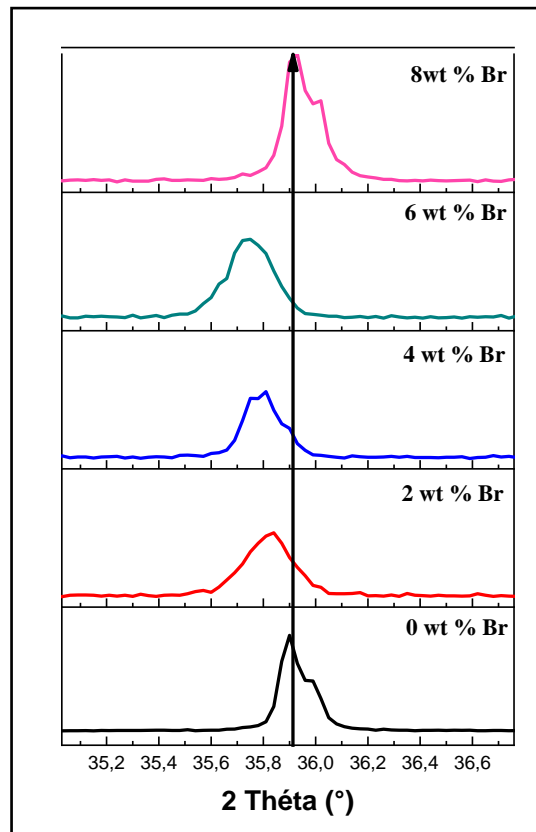


Figure V.3 : Décalage du pic (400) pour tous les films $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$.

La taille des cristallites (G) des films a été calculée à partir du pic d'orientation préférentielle (400) en utilisant la formule de Scherrer. La figure V.4 montre les variations de la taille du grain (G) et la déformation (ϵ) en fonction de la concentration de dopage Br. On observe que la taille moyenne des cristallites diminuait avec l'augmentation de la teneur en brome, puis augmentait pour un dopage plus élevé, comme indiqué dans le tableau V.3. La diminution de la taille de grain peut être attribuée au processus de nucléation, dû à l'augmentation de la densité des centres de nucléation dans les films et par conséquent une plus petite taille de grain se produit. Le maximum de G qui est égal à 56,85 nm était obtenu pour 8 wt % correspondant à la meilleure cristallinité. Les valeurs (δ , ϵ) sont minimisées à mesure que la taille des cristallites augmente (voir tableau V.3). Ce même comportement a été observé par G. Lia et al [6]. Le paramètre de réseau «a» est en bon accord avec la valeur standard (JCPDS N° 06-0416). Cette valeur est légèrement augmentée avec le dopage jusqu'à 6%, puis est diminuée pour atteindre sa valeur initiale.

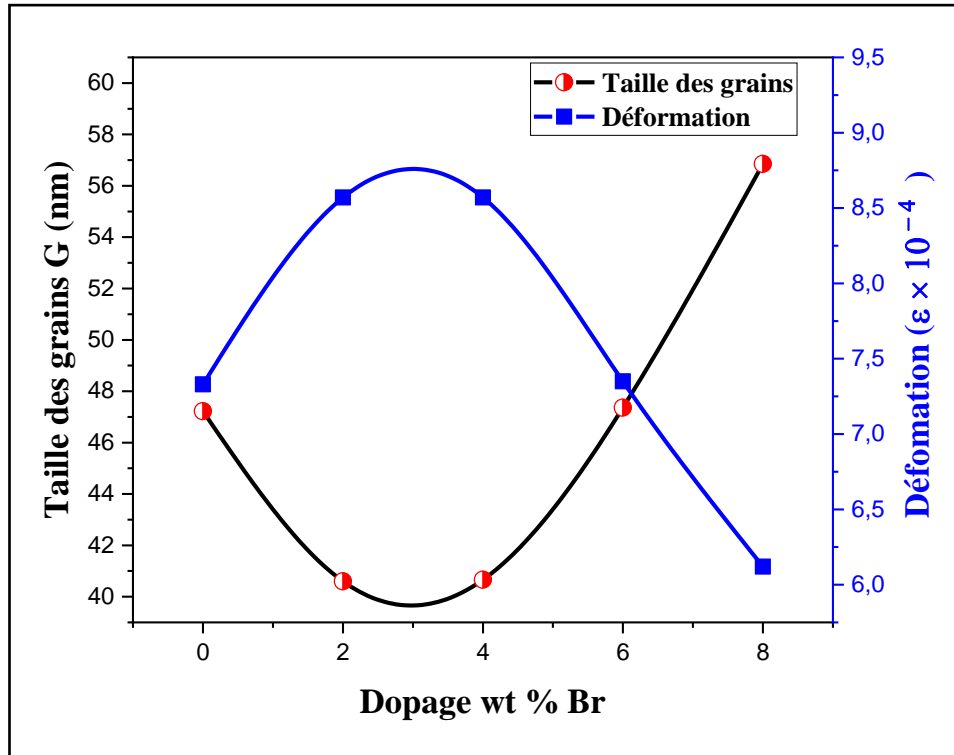


Figure V.4 : Variation de taille du grain(G), déformation(ϵ) en fonction de la concentration Br.

Tableau V.3 : Les paramètres structuraux des couches minces $In_2O_3:Br$.

| Dopage (Sn wt%) | hkl | 2 θ ($^\circ$) | FWHM | d_{hkl} | a ($^\circ$) | G (nm) | $\epsilon \times 10^{-4}$ | $\delta \times 10^{14}$ (ligne/m ²) |
|-----------------|-------|-------------------------|--------|-----------|----------------|--------|---------------------------|---|
| 0% | (400) | 35.90 | 0.1771 | 2.5015 | 10.00 | 47.22 | 7.33 | 4.48 |
| 2% | (400) | 35.82 | 0.2066 | 2.5067 | 10.02 | 40.60 | 8.57 | 6.06 |
| 4% | (400) | 35.77 | 0.2066 | 2.5099 | 10.03 | 40.60 | 8.57 | 6.06 |
| 6% | (400) | 35.74 | 0.1771 | 2.5117 | 10.04 | 47.36 | 7.35 | 4.46 |
| 8% | (400) | 35.93 | 0.1476 | 2.5006 | 10.00 | 56.85 | 6.12 | 3.09 |

V.1.3 Propriétés optique :

Les spectres de transmission optique à température ambiante des films $In_2O_3:Br$ ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 800 nm pour différentes concentrations de Br sont illustrées à la figure V.5. Les films présentent une transmittance moyenne élevée dans la zone visible entre 60 et 84%. Ces résultats suggèrent que les films ont une bonne qualité optique, ce qui peut être dû à de faibles pertes de diffusion ou d'absorption. La transmittance moyenne est diminuée avec la concentration de Br. On expliquée cette

diminution par l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'une part et l'augmentation de la contribution des électrons libres dans l'absorption due au dopage d'autre part [7]. Cette diminution peut aussi être interprétée par l'augmentation de la diffusion et l'absorption de la lumière dans le matériau en raison de l'augmentation la rugosité de surface libre des films [8]. Ceci est en bon accord avec l'ensemble des auteurs [9 – 10].

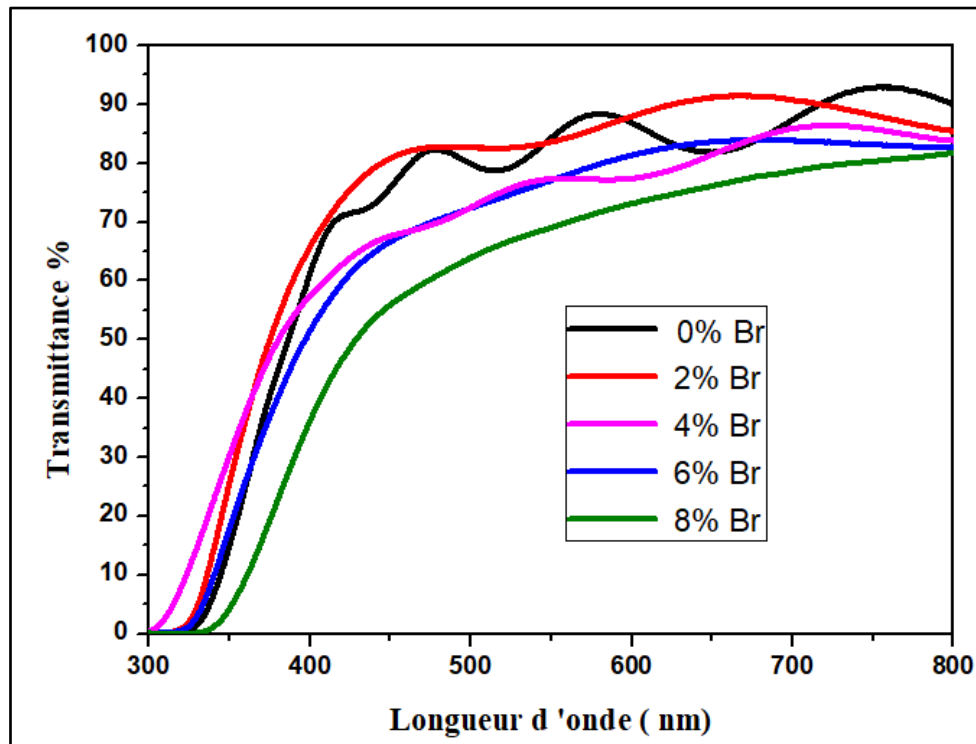


Figure V.5 : Spectres des transmittance des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$.

Les valeurs de la bande interdite optique (E_g) calculées à partir de l'extrapolation de la partie de ligne linéaire du tracé de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $(h\nu)$ comme indiqué sur la figure V.6.

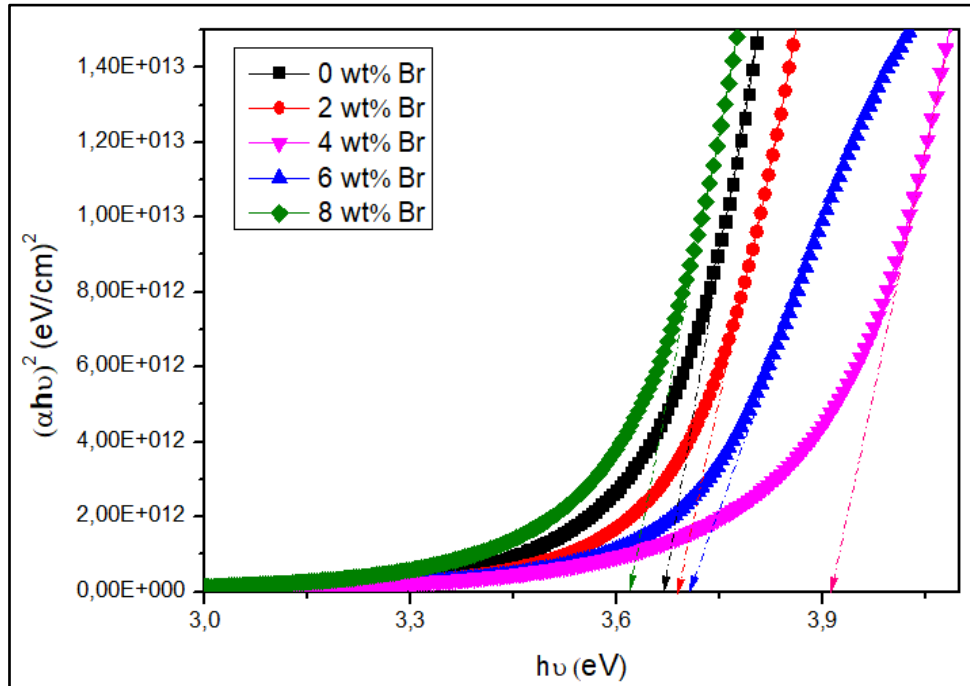


Figure V.6 : Détermination de l'énergie de gap des couches $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$.

La figure V.7 représente les variations E_g et E_u en fonction de dopage Br, on peut voir que la bande interdite est augmentée jusqu'à 4% de la concentration de brome puis légèrement diminuée pour un dopage plus élevée. Un comportement similaire d'élargissement de la bande interdite puis de rétrécissement pour un dopage plus élevé est rapporté par Quang et.al [11]. La variation observée de la bande interdite optique du cas présent est principalement affectée par l'effet Burstein – Moss (BM) bien connu, qui est causé par l'élévation du niveau Fermi juste au-dessus du minimum de la bande de conduction due aux changements de la concentration de porteurs. Le rétrécissement de la bande interdite pour un dopage Br plus élevé peut être dû à des effets d'interaction entre porteurs libres et impuretés ionisées [12].

D'après le même courbe, nous observons (E_u) changer inversement avec E_g . L'énergie d'Urbach (E_u) diminue avec l'augmentation de dopage puis augmente à 0.30 eV à des concentrations plus élevée de dopage (8 wt % Br). Il est connu que l'énergie de la queue d'Urbach dépend des défauts cristallins. Les valeurs E_g , E_u et T sont reportées dans le tableau V.4.

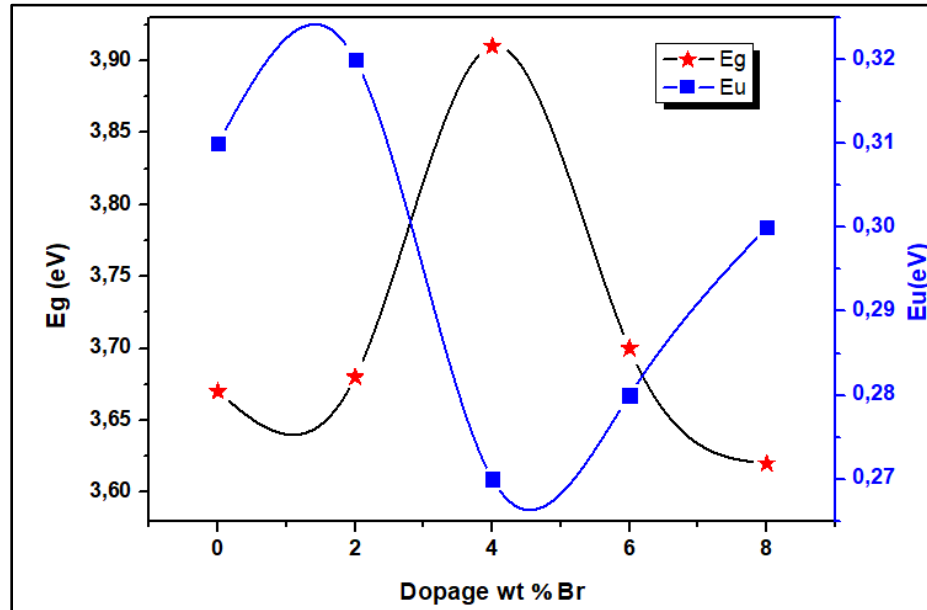


Figure V.7: La variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach des films minces $In_2O_3:Br$ en fonction du taux de dopage Br.

Tableau V.4 : Energie du gap (E_g), Energie d'Urbach (E_u) et la transmittance (T à 550 nm) en fonction du dopage Br.

| Dopage (wt % Br) | T % (à 550 nm) | E_g (eV) | E_u (eV) |
|------------------|----------------|------------|------------|
| 0 | 84.32 | 3.67 | 0.31 |
| 2 | 83.61 | 3.68 | 0.32 |
| 4 | 77.90 | 3.91 | 0.27 |
| 6 | 77.59 | 3.7 | 0.28 |
| 8 | 69.42 | 3.62 | 0.30 |

V.1.4. Propriétés électriques :

La Figure V.7 montre que la résistivité diminue rapidement avec l'augmentation de la concentration en Br atteignant un minimum de $\rho = 6 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ pour une concentration massique de Br de 4%. Ensuite, la résistivité a augmenté avec la concentration en Br, atteignant une valeur de $\rho = 39 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ à 8 % de Br. Le comportement de brome dans la matrice In_2O_3 est comme suit : pour les faibles concentrations, le brome occupe les positions substitutionnelles de l'oxygène et provoque une génération d'un électron libre, entraîne ainsi une augmentation de la densité des porteurs libres et par conséquent une diminution de la résistivité jusqu'à une concentration optimal qui est de l'ordre de 4 wt %. Au-déla de cette valeur, le brome va occuper des sites interstitiels et se comportera comme un centre piègeur

d'électrons, provoquant par la suite une augmentation de la résistivité. N. FELLAHI et al [13] ont également observé le même comportement de la résistivité dans les films de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ déposés par spray pyrolyse.

D'après la même figure le facteur de mérite des films passe de $667.35 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ avec l'augmentation de la concentration de brome jusqu'au 4 % Br. L'augmentation du facteur de mérite avec la concentration de dopage est due à la diminution de la résistivité électrique et l'augmentation de la transmittance (77.9 % à 4% Br.). (Voir le tableau V. 5) Ceci est dû à la formation d'une bonne qualité du film $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$.

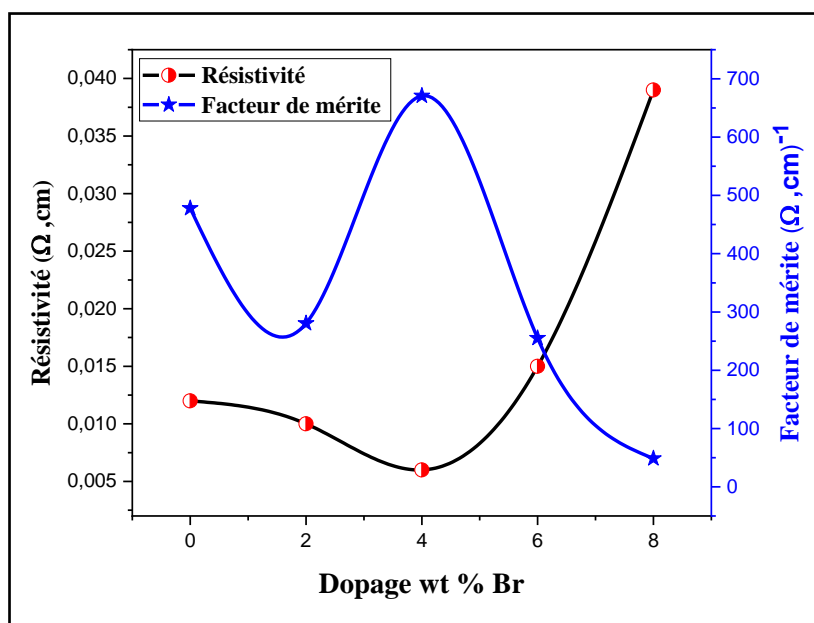


Figure V.8 : Variation de la résistivité électrique ρ et facteur de mérite F des films minces $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$.

Tableau V.5 : Résistivité électrique et facteur de mérite en fonction de dopage.

| Dopage (wt % Sn) | ρ ($\Omega.\text{cm}$) | T % à 550 | F ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹ |
|------------------|-------------------------------|-----------|--|
| 0 | 0.012 | 84.32 | 488.61 |
| 2 | 0.010 | 83.61 | 558.64 |
| 4 | 0.006 | 77.90 | 667.35 |
| 6 | 0.015 | 77.59 | 262.74 |
| 8 | 0.039 | 69.42 | 70.25 |

V.2 Effet de recuit :

La même étude du recuit effectué sur les couches d'oxyde d'indium dopées à l'étain a été faite sur les couches d'oxyde d'indium dopées au brome. Pour notre travail, les films $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ (4wt % Br) ont été traités thermiquement. L'influence du recuit sur la structure de nos échantillons et les autres paramètres sont discutés dans cette partie.

V.2.1 Propriétés structurale :

La figure V.8 montre les diagrammes de diffraction des rayons X d' In_2O_3 dopée au brome à différentes températures de recuit (450°C, 500°C et 550°C) pendant 2h. Nous remarquons l'orientation préférentielle est suivant la direction (400) qui s'améliore avec l'augmentation de la température de recuit. Nous n'observons aucun changement de l'orientation préférentielle après le recuit, cette étude est montrée que la cristallinité s'améliore avec l'augmentation de la température du recuit voir tableau V.5. Les couches préparées à une température de 500°C manifestent le meilleur état cristallin et une bonne orientation selon la direction (400). Les résultats ont montré que les films recuits avaient moins de signaux de bruit en raison de l'augmentation de la taille des grains [14].

D'autres pics correspondant aux plans (222) à 30,71°, (411) à 37,82°, (611) à 56,14°, (622) à 60,81° et (822) à 75,18° sont également présentes dans les spectres indiquant la nature polycristalline des films obtenus. Notez également une diminution des pics secondaire dans toutes les couches. La taille des cristallites ainsi que les contraintes (ϵ , δ) des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ (taux de dopage 4 wt %) ont été calculées. Les résultats de ce calcul sont représentés sur le tableau V.5. La taille des cristallites de ces couches a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic dominant (400); le pic le plus intense des couches minces de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$. Nous avons trouvés une augmentation de la taille des cristallites de 40,60 à 53,83 nm lorsque la température de recuit atteindre 500°C puis une diminution jusqu'à 33,64 nm à une température de recuit 550°C, on peut déduire que la présence des contraintes influe sur la croissance des grains, quand les contraintes sont élevées; le grain ne peut pas se développer.

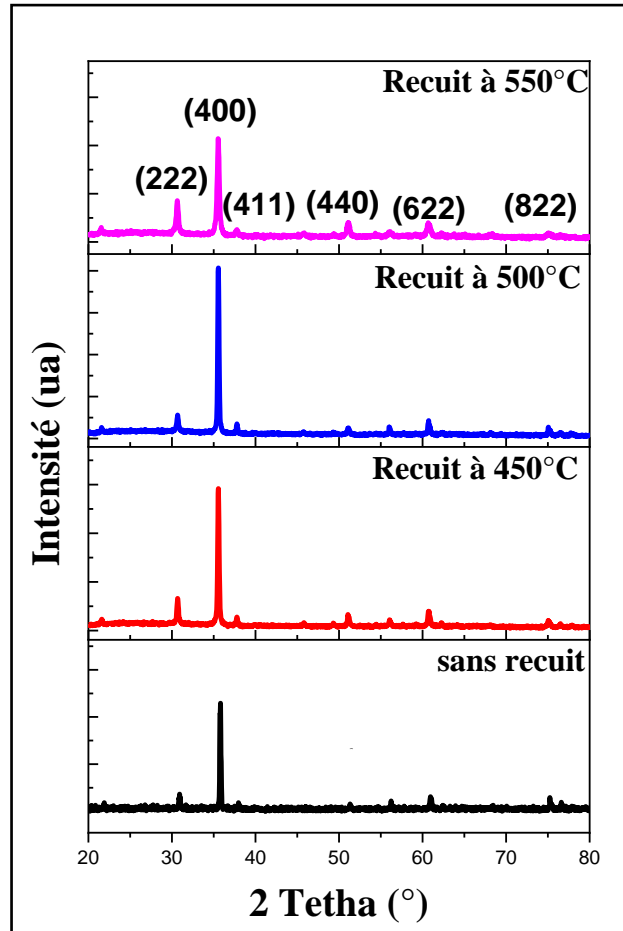


Figure V. 9 : Spectres de rayons X des couches minces $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ en fonction de la température de recuit.

Tableau V.6 : Paramètres structuraux des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ déposées à différentes températures du recuit.

| Température (C°) | 2 θ (°) | G (nm) | $\varepsilon \times 10^{-4}$ | a (Å) | $\delta \times 10^{14}$ (lines/m ²) | |
|------------------|----------------|--------|------------------------------|-------|---|------|
| Sans recuit | 35.77 | 40.60 | 8.57 | 10.03 | 6.06 | |
| Recuit à | 450 | 35.53 | 44.86 | 7.75 | 10.09 | 4.96 |
| | 500 | 35.53 | 53.83 | 6.46 | 10.10 | 3.45 |
| | 550 | 35.53 | 33.64 | 10.34 | 10.10 | 8.83 |

V.2.2 Propriétés optiques:

Les spectres de transmission (figure V.9) montrent l'influence de la température avant et après le recuit des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$. L'allure générale des spectres de transmittance est presque identique, tous les films sont d'une bonne transparence dans le visible (80% à 90%). Le traitement de recuit peut augmenter l'homogénéité et la cristallinité des films et diminuer la densité des défauts de la bande interdite d'énergie comme indiqué

dans les recherches précédentes [15]. Donc, la transmission optique de l'échantillon augmente avec la diminution du nombre de défauts tels que les lacunes et les impuretés interstitielles dans la structure. À $500^\circ C$, la transmission optique à une longueur d'onde de 550 nm peut atteindre jusqu'à 89,39%. Cela signifie que ce film a une structure bien adhérente et bien cristalline. Pour un recuit de $550^\circ C$, on observe une réduction de la transmission optique. Cette diminution peut être attribuée à la forte concentration des porteurs libres. On peut expliquer ce dernier comme suit : le recuit à haute température crée d'oxygène vacants qui sont connus comme des défauts mais aussi peuvent jouer un rôle des donneurs. Des résultats similaires ont été rapportés par G.D. Yüzüak [15] pour les films minces d'ITO.

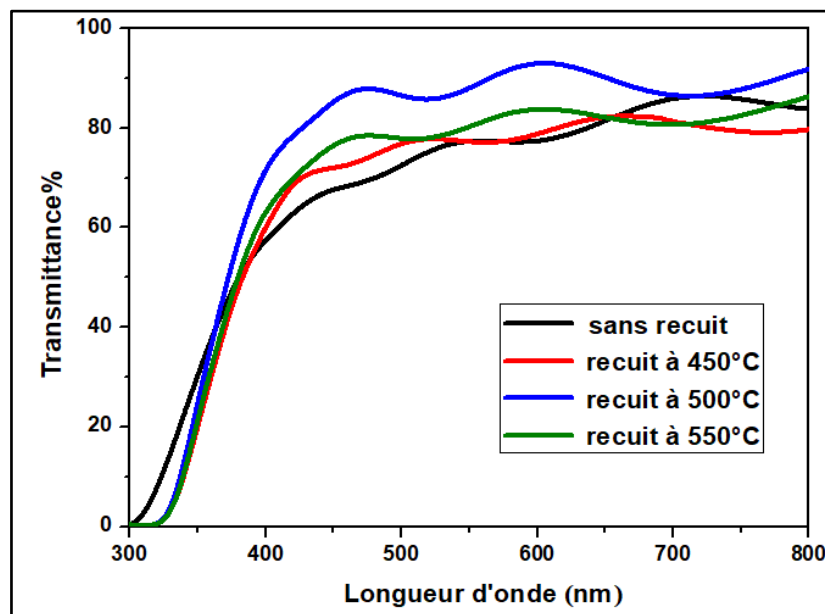


Figure V.10 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des couches minces d' $In_2O_3:Br$ préparés à différentes températures de recuit.

La largeur de bande interdite des couches minces d' In_2O_3 dopées au brome a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique par la relation de Tauc. On constate que toutes les valeurs de l'énergie de gap obtenue pour les films minces de $In_2O_3:Br$ avant et après le recuit sont comprises entre 3.65- 3.91 eV comme le montre le tableau V. 6 ci-dessous et la courbe de la figure V. 11. La diminution de l'énergie de la bande interdite est due à l'augmentation de la distance réticulaire d_{hkl} ($d_{hkl} = 4a$), (voir le tableau V.5) et cela montre qu'il y a un bon accord avec les analyses de DRX. De plus,

L'augmentation de la dislocation entraîne des défauts cristallins dans le réseau In_2O_3 et peut entraîner une baisse valeurs d' E_g [16.17].

Tableau V.7 : Gap optique E_g (eV), l'épaisseur e (nm), la transmittance T à 550 nm.

| Température (C°) | | e (nm) | E_g (eV) | T % (à 550 nm) |
|------------------|-----|--------|------------|----------------|
| Sans recuit | | 867.93 | 3,91 | 77.90 |
| Recuit à | 450 | 855.91 | 3,68 | 77,13 |
| | 500 | 762,55 | 3,69 | 89,39 |
| | 550 | 753.50 | 3,65 | 81,28 |

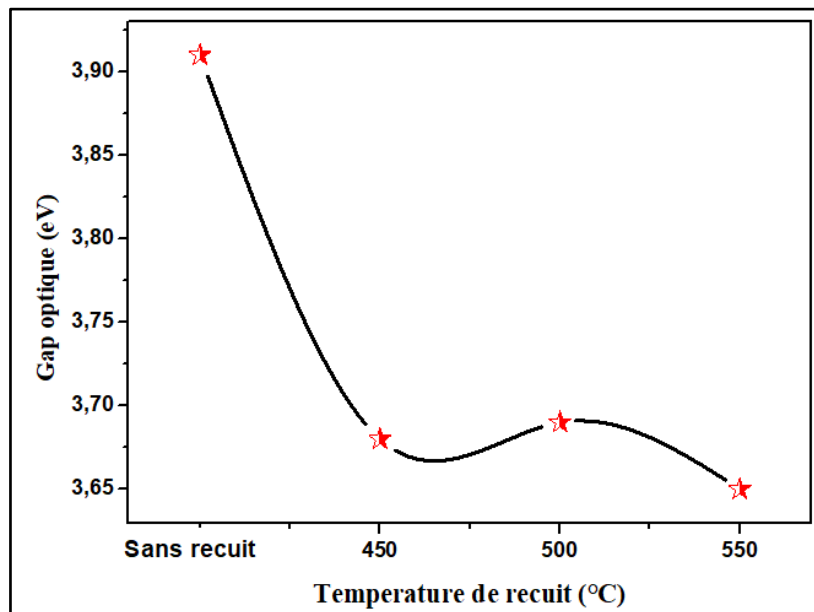


Figure V.11 : Variation du gap optique des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ en fonction de la température de recuit.

V.2.3. Propriétés électriques :

La figure V.12 représente la variation de la résistivité électrique et figure de mérite en fonction de la température de recuit des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$. On peut observer que la diminution de la résistivité jusqu'à la valeur minimale $0.0015 \Omega\cdot\text{cm}$ à 550°C . On peut l'expliquer cette diminution par l'augmentation de la taille des grains et par suit les joints de cristallites diminuent. D'autre part on peut expliquer la diminution de la résistivité par l'émergence de lacunes d'oxygène, qui augmentent avec l'augmentation de la température de recuit. La valeur optimal de la figure de mérite ($F = 3900.54 (\Omega\text{cm})^{-1}$) obtenus à température de recuit 500°C (tableau V.7). On note que 500°C c'est la meilleure température de recuit.

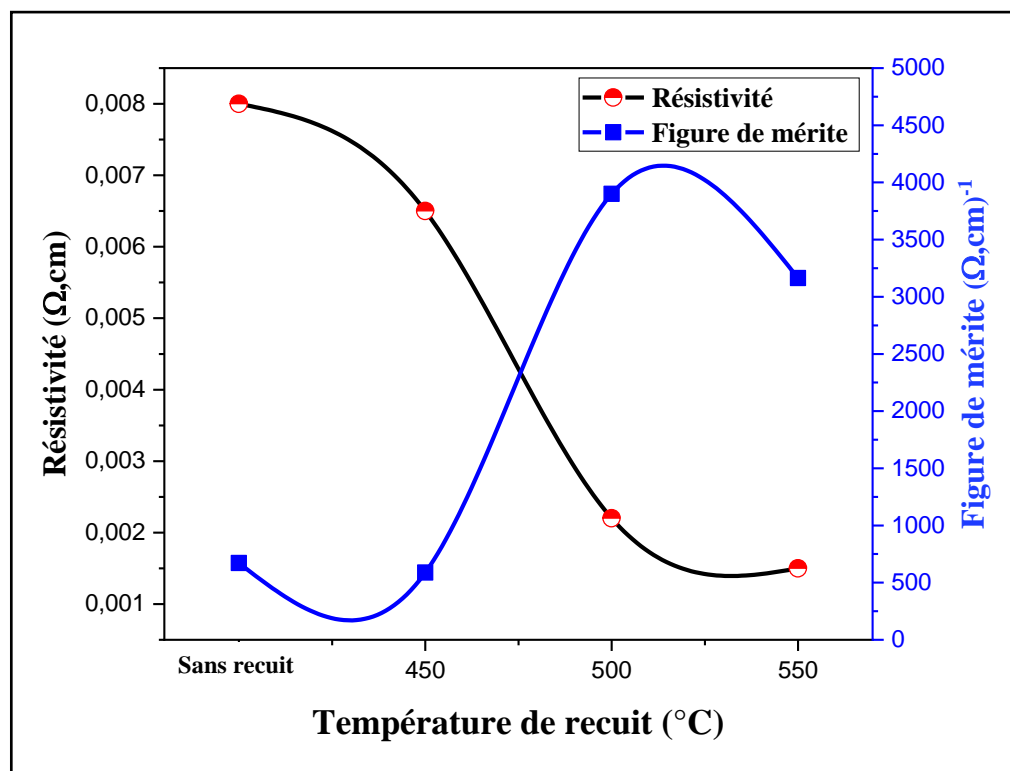


Figure V.12 : Variation de la résistivité et de la figure de mérite en fonction de la température du recuit.

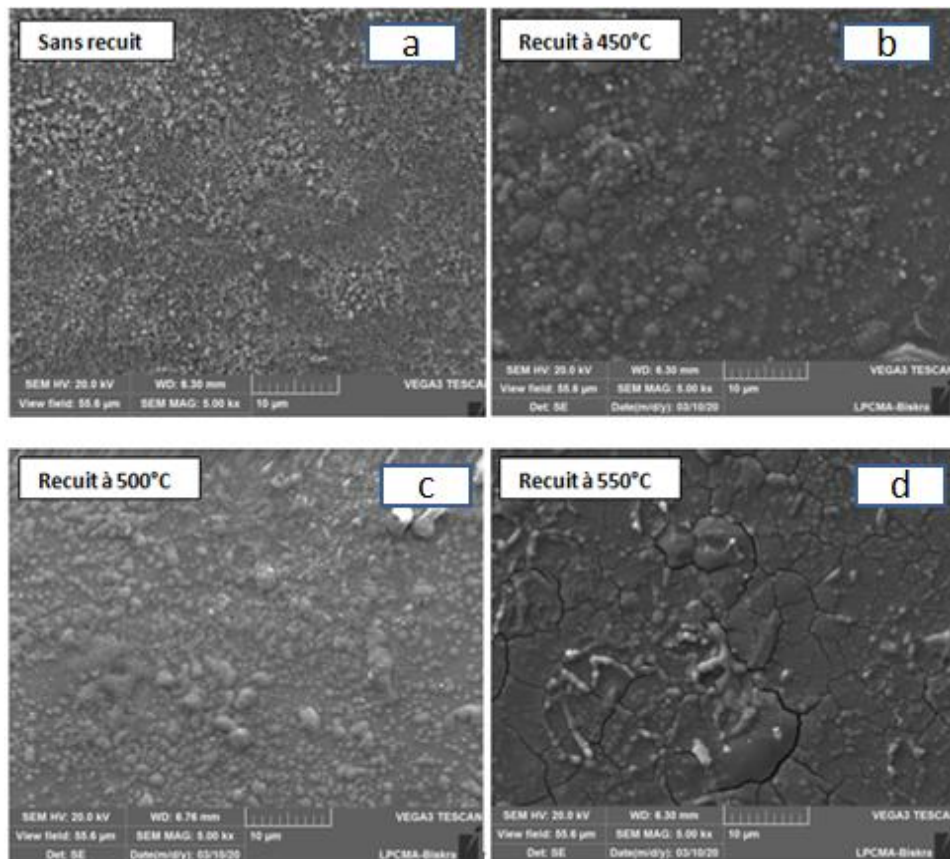
Tableau V.8 : La variation de résistivité (ρ) et figure de mérite (F) en fonction de température de recuit.

| Température de recuit (°C) | ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$) | F ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹ |
|----------------------------|-----------------------------------|--|
| Sans recuit | 0,0080 | 670.85 |
| 450 | 0,0065 | 588.62 |
| 500 | 0,0022 | 3900.54 |
| 550 | 0,0015 | 3163.74 |

V.2.4. Propriétés morphologique:

La figure V.13 représente les morphologies par MEB relatives aux films d'oxyde d'indium dopé au brome préparés à température de recuit 450°C- 500°C- 550°C. La figure V.12 (a) indique une distribution uniforme du matériau déposé présentant des microparticules dont les grains sont serrés (étroitement liés) et de forme régulière, tandis que la figure V.12 (b-c) représente le début du développement et la formation de structures granulaires. Lorsque la température de recuit est augmentée, les tailles de grain des films minces $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ augmentent simultanément (tableau V.5). A une température de recuit de 550 ° C (Fig V.12

(d)), l'excès de chaleur affecte la structure du film mince en créant des vides entre les grains. Et cela conduit à la détérioration des propriétés de l'échantillon.



Figures V.13 : Micrographies MEB de la surface des couches d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ à différentes températures de recuit.

Conclusion

Le dopage au Brome a également amélioré les propriétés des couches minces In_2O_3 . Les DRX ont présenté une structure cubique avec une orientation préférentielle des cristallites suivant la direction (400). Le spectrophotomètre UV-Vis montre que tous les échantillons présentent une bonne transparence. La transmission optique est élevée (60 à 84%). La valeur de la bande interdite directe (E_g) est comprise entre 3,48 et 3,67 eV. La résistivité électrique a été remarquablement influencée par le dopage à atteindre la valeur minimal 0.006 $\Omega \cdot \text{cm}$ à 4% Br. Le recuit a remarquablement amélioré les propriétés électriques de film mince $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$. A température 500°C et avec un taux de dopage de 4%, nous ont permis des couches bien cristallisées. Ce résultat se manifeste par une forte diminution de la résistivité (0.0015 $\Omega \cdot \text{cm}$). Cependant, les propriétés optiques sont améliorées après le recuits.

Références

- [1] A. Derbali, *Élaboration et Caractérisations Physico-chimiques des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) En Vue d'applications Photovoltaïques*, thèse doctorat, université de Biskra (2018).
- [2] C. Agashe, S. S. Major, *Journal of materials science* 31 (1996) 2965-2969.
- [3] F. A. Garcés, N. Budini, R. D. Arce, J. A. Schmidt, *Procedia Materials Science*, 9 (2015) 221 – 229.
- [4] N. Beji, M. Ajili, and N. K. Turki, *Journal of electronic materials*, Vol. 45, No. 7, 2016.
- [5] M.Thirumoorthi, J.Thomas Joseph Prakash, *Superlattices and Microstructures* ,volume 89, January 2016, Pages 378-389.
- [6] G. Lia, X.Zhu, X.Tang, W.Song, Z.Yang, J.Dai, Y.Sun, X.Pan, S.Dai, *J.Alloys Compd.* 509 (2011) 4816–4823.
- [7] Z.C. Chen, L.J. Zhuge, X.M. Wu, Y.D. Meng, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5462.
- [8] S. Abed, H. Bougharraf, K. Bouchouit, Z. Sofiani, B. Derkowska-Zielinska, M.S. Aida, B. Sahraoui, *Superlattices and Microstructures*, 85 (2015) 370–378.
- [9] X.Y. Li, H.J. Li, Z.J. Wang, H. Xia, Z.Y. Xiong, J.X.Wang, B-C. Yang ; *Optics Communications* 282 (2009) 247.
- [10] S. Raghunath Reddy, A. K. Mallik, S. R. Jawalekar. *Thin Solid Films*, 143 (1986) 113–118.
- [11] Q.P. Tran, J.S. Fang, T.S. Chin, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 40 (2015) 664–669.
- [12] Cao, W. S .Yang, W. F. Zhang, G .Z .Liu, P. Yue, *New J. Chem.* 28 (2004) 218 – 222.
- [13] N. Fellahi, M. Addou, Z. Sofiani, M. EL Jouad, K. Bahedi, S. Bayoud, M. Haouti, B. Sahraoui, J.C. Bernede, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, Vol. 12, No. 5, May 2010, p. 1087 – 1091.
- [14] C. Luangchaisri, S. Dumrongrattana, P. Rakkwamsuk, *Procedia Engineering* 32 (2012) 663 –669.
- [15] G.D .Yüzüak, Ö.D. Coskun, *Optik* 142 (2017) 320–326.
- [16] S.H. Sabeeh, R.H. Jassam, *Results Phys.* 10 (2018) 212–216.
- [17] G.J. Fang, D. Li, B. L. Yao, *Thin Solid Films.* 418 (2002) 156–162.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est la réalisation de couches minces performantes d'un conducteur transparent à base d'oxyde d'indium non dopé et dopé à l'étain et au brome.

Pour ce faire, nous avons utilisé la technique spray pyrolyse ultrasonique (SPU) qui est une technique très simple permettant l'obtention des couches de grandes surfaces.

L'ensemble des analyses effectuées (DRX, UV, MEB, et mesures électriques par méthode quatre points) a permis de caractériser de façon assez précise les couches minces en fonction des paramètres de fabrication.

Nous avons commencé par l'optimisation des conditions de préparation des couches minces d'oxyde d'indium non dopées. Nous avons étudié trois paramètres : l'effet de la distance bec-substrat SND (3,4,5 et 6 cm), l'effet de temps de dépôts t_d (3,4,5 et 6 min) et l'effet de la température de substrat T_s (350°C, 400°C et 450°C), nous avons sélectionné les conditions expérimentales optimales (SND=5 cm, t_d =5 min, T_s =400°C). Car ces échantillons ont des valeurs maximales de figure de mérite, une bonne cristallinité et une transmission optique élevée, dans le domaine du visible et la résistivité faible.

En suite, nous avons opté pour deux types de dopage ; l'étain (Sn) et le brome (Br), afin d'améliorer les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium non dopées (In_2O_3).

Des couches minces d'oxydes d'indium dopées à l'étain (ITO) préparées à une température 400°C et un taux de dopage (1-8 wt%), ont manifesté que l'échantillon d'ITO à 4 wt % Sn possède une bonne structure polycristalline, une transmittance moyenne du film dépassant 75%, une gap optique de 3.88eV et une très faible résistivité de l'ordre de $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Pour améliorer les propriétés de cet échantillon nous avons étudié également l'effet de recuit à (450, 500 et 550°C) pendant 2h, les résultats obtenus ont montré une amélioration très remarquable et la transmission dépassant 80%. Le gap optique 4.01eV et la résistivité a chuté à $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à 500°C.

Nous avons également optimisé par les mêmes étapes les paramètres d'élaboration des couches minces d'oxyde d'indium dopées au brome. Les films bien cristallisés ayant une orientation préférentielle des cristallites suivant la direction (400), une transmission de l'ordre de 83%, le gap optique 3.70 eV et la résistivité de l'ordre $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à 4 wt % Br. Après

le recuit thermique de cette échantillon (450,500 et 550°C), nous avons obtenus les résultats suivants : Nous n'observons aucun changement de l'orientation préférentielle après le recuit, la transmittance optique dépassant 89 %, le gap optique 3.68 eV et la résistivité a diminué à $2.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à température 500°C.

Les résultats obtenus représentent une amélioration très remarquable des couches minces $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Br}$ (Propriétés optiques et électriques). Cependant, les propriétés optiques des films ITO n'ont pas été trop affectées par ce recuit.

En conclusion, on peut dire que le dopage améliore les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium, ce qui les rend très adaptées aux applications optoélectroniques.

Comme continuité de notre travail de recherche, il serait intéressant de poursuivre les investigations sur l'oxyde In_2O_3 notamment par son utilisation dans le domaine photovoltaïque. En particulier, on pourrait regarder si l'augmentation de la teneur de l'étain et le brome peut améliorer leur conductivité et leur transmission. On peut aussi étudier l'effet du co-dopage (Sn et Br) sur les propriétés photoélectriques des couches minces In_2O_3 .

Elaboration et Caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome obtenues par spray pyrolyse ultrasonique.

Résumé :

Dans ce travail nous avons élaboré et étudié des couches minces d'oxyde conducteur transparent à base d'oxyde d'indium non dopé et dopé à l'étain et au brome. La technique de spray ultrasonique a été utilisée pour l'élaboration de ces couches. La caractérisation des couches a été étudiée par la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV visible, la microscopie électronique à balayage et la méthode de quatre pointes. L'optimisation des conditions de dépôt et le traitement thermique ont permis d'élaborer des couches minces avec des propriétés optiques et électriques très prometteuses. Nous avons montré que les films d' In_2O_3 non dopés et dopés sont transparentes dans le domaine visible et leur structure est de type cubique. Nous avons trouvé que le film de In_2O_3 non dopé déposé à 400°C pendant 5 minutes de déposition et $\text{SND} = 5\text{ cm}$ a des bonnes propriétés. Aussi, des films minces de In_2O_3 dopés à l'étain (ITO) et au brome $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ avec de meilleures propriétés peuvent être préparés au taux de dopage 4wt %. Cet échantillon possède une structure polycristalline, la transmittance moyenne dépassant 75%, le gap optique 3.88eV, et une très faible résistivité de l'ordre de $5 \times 10^{-3}\Omega.\text{cm}$. Quant aux films $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$, les meilleures propriétés ont été obtenues à 4 wt % Br, (la transmission de l'ordre de 83%, et la résistivité de l'ordre $8 \times 10^{-3}\Omega.\text{cm}$). Le traitement thermique des couches minces dopées à l'étain et au brome a remarquablement amélioré les propriétés électriques de ces couches, la faible résistivité obtenue à 500°C $\rho_{\text{ITO}} = 2.5 \times 10^{-3}\Omega.\text{cm}$ et $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}} = 2.2 \times 10^{-3}\Omega.\text{cm}$.

Mots clés: oxyde d'indium, ITO, Couches minces, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$, spray ultrasonique, propriétés structurales, propriétés optiques et électriques

Elaboration and characterization of Indium oxide thin films doped with Tin and Bromine obtained by ultrasonic pyrolysis spray.

Abstract:

In this work we have developed and studied thin layers of transparent conductive oxide based of undoped indium oxide and doped with tin and bromine. Ultrasonic spray was used as a technique of layers deposition. The characterization of layers was studied by X-ray diffraction, UV-visible spectroscopy, scanning electron microscopy and the four-point technique. Optimization of deposition conditions and heat treatment has made it possible to develop thin films with very promising optical and electrical properties. We have shown that undoped and doped In_2O_3 films are transparent in the visible range, their structure was cubic. In this work, we found that the undoped In_2O_3 film deposited at 400°C for 5 minutes of deposition and $\text{SND} = 5\text{cm}$ has good properties. Also, thin films of In_2O_3 doped with tin (ITO) and bromine $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ with better properties can be prepared with 4wt% doping rate, this sample has a polycrystalline structure, the average transmittance exceeding 75%, the optical gap 3.88eV. and a very low resistivity of the order of $5 \times 10^{-3}\Omega.\text{cm}$. As for the films $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$, the best properties were obtained at 4 wt% Br, (the transmission of the order of 83%, and the resistivity of the order of $8 \times 10^{-3}\Omega.\text{cm}$). The heat treatment of thin films doped with tin and bromine remarkably improved the electrical properties of these layers, the low resistivity obtained at 500°C , $\rho_{\text{ITO}} = 2.5 \times 10^{-3}\Omega.\text{cm}$ and $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}} = 2.2 \times 10^{-3}\Omega.\text{cm}$.

Key words: indium oxide, ITO, Thin films, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$, ultrasonic spray, structural properties, optical and electrical properties

تحضير وتوصيف الأغشية الرقيقة من أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير والبروم بواسطة تقنية الرش فوق الصوتي.

ملخص:

في هذا العمل، قمنا بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد الأنديوم غير المطعم و المطعم بالقصدير والبروم، تم استخدام تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية لتحضير هذه الطبقات. لتشخيصها استعملنا انعراج الأشعة السينية، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، المجهر الإلكتروني الماسح وتقنية أربعة مسابير. لقد أتاحت دراسة الترسيب والمعالجة الحرارية تطوير هذه أغشية بخصائص بصرية وكهربائية جيدة. لقد أظهرنا أن أفلام In_2O_3 غير المطعم و المطعم شفافة في النطاق المرئي وبنيتها مكعبة. في هذا العمل، وجدنا أن غشاء In_2O_3 غير مطعم و المحضر عند 400°C درجة مئوية لمدة 5 دقائق و بمسافة: حامل العينة. مرذاذ = 5 سم له خصائص جيدة. أيضا الأغشية الرقيقة من In_2O_3 المطعم بالقصدير (ITO) تحصلنا على أفضل خصائص عند العينة 4٪ بالوزن. هذه العينة لها بنية بلورية. النفاذية تتجاوز 75 ٪، المقاومة منخفضة جدا من رتبة $5 \times 10^{-3}\Omega.\text{cm}$ أوم. سم، أما بالنسبة لأغشية $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ أحسن الخواص تحصلنا عليها عند العينة المشوبة بـ 4 وزن مئوي من البروم (النفاذية 83 ٪ والمقاومية تصل إلى $8 \times 10^{-3}\Omega.\text{cm}$ أوم. سم). أدت المعالجة الحرارية للأغشية الرقيقة المطعم بالقصدير والبروم إلى تحسين الخواص الكهربائية لهذه الأغشية بشكل ملحوظ عند 500°C درجة مئوية $\rho_{\text{ITO}} = 2.5 \times 10^{-3}\Omega.\text{cm}$ أوم. سم و $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}} = 2.2 \times 10^{-3}\Omega.\text{cm}$ أوم. سم.

الكلمات الأساسية: أكسيد الأنديوم، ITO، الأغشية الرقيقة، $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ ، الرش بالموجات فوق الصوتية، الخواص البنيوية، الخواص البصرية والكهربائية.