



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Kheider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie

Département Des Sciences de la Matière

N° d'ordre :

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister

SPECIALITE : Physique

Option :

Physique des Matériaux Métallique et non Métallique

Présenté Par

Aicha CHENNOUFI

Thème :

*L'effet de la molarité et de la température du substrat
sur les propriétés des couches minces d'Oxyde
d'Indium déposées par spray Ultrasonique*

Soutenue le : 29 / 02 / 2012

Devant le Jury :

A. ZERARKA	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra	Président
A. ATTAF	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra	Rapporteur
A. CHALA	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra	Examineur
N. ATTAF	Professeur	Univ. Mentouri Constantine	Examineur
S. RAHMANE	Maître de conférence	Univ. Mohamed Khider- Biskra	Examineur

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Ce fut pour moi une grande chance que de pouvoir préparer cette thèse au laboratoire des couches minces à l'Université de Mohamed Khider – Biskra

Je voudrais remercier particulièrement messieurs :

Le professeur **Attaf Abdallah**, directeur de thèse qui m'a soutenu dans cette épreuve; il m'a surtout encouragé à travers ses orientations, ses conseils et son assistance dans l'élaboration du travail et l'appréciation des résultats.

J'exprime ma gratitude profonde à Monsieur **Zerarka Abdelouahab** professeur au département des sciences de la matière de la faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie de l'Université de Mohamed Khider - Biskra pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Mes vifs remerciements, à Messieurs **Chala Abdelouahad** professeur au département des sciences de la matière de l'Université de Mohamed Khider-Biskra, **Attaf Nadir**, professeur au département de Physique de l'Université Mentouri-Constantine et **Saad Rahmane** maître de conférences au département des sciences de la matière de l'Université de Mohamed Khider-Biskra, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail et pour le soutien qu'il a su nous apporter pendant nos études.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs du département des sciences de la matière particulièrement aux professeurs de la physique, chacune par son nom, de tous de leurs conseils conseillés et de leur encouragement continu.

Je remercie également mes amis dans le laboratoire en particulier : **L.Nadia B.Hamza, S.Souhir, B.Rahma, M.Sabrina, B.dalal, K.kanza et K.Amina** qu'avec eux j'ai réalisé ce travail. À tous mes amis avec qui j'ai divisé tant de moments de la vie, contentes et difficiles, et qui m'ont aidé à croiser certains essais au cours de cette période.

Je tiens enfin à remercier toutes les personnes qui ont collaboré pour caractériser nos échantillons : **G.Ibrahim et Pr N.Ouhbab** de l'Université Biskra, **Ramzi, Fayssal** et Monsieur **A Mosbah** de l'Université Mentouri-Constantine .



Dédicace

Je dédie ce travail :

A ma chère mère pour l'encouragement et le

soutien morale et matériel.

A mes chers frères.

A mes chères sœurs.

A mes neveux et nièces.

A toute ma famille : CHENNOUFI.

A toutes mes amies.

AICHA

Sommaire

Remerciement.....	i
Dédicaces	iii
Sommaire	iv
Introduction général	01

Chapitre I: Couches minces d'In₂O₃ et techniques de dépôt

I.1. Couches minces d'oxyde d'indium	04
I.1.1. Définition d'une couche mince	04
I.1.2. Mécanismes de croissance des couches minces	05
I.1.3. Les oxydes transparents conducteurs (OTC).....	05
I.1.4. Le choix d'oxyde d'indium	06
I.1.5. Le choix de procédé	06
I.1.6. Propriétés générales d'oxyde d'indium	06
I.1.6.1. Propriétés cristallographiques (Structure cristalline)	06
I.1.6.2. Propriétés optiques	08
I.1.6.3. Propriétés électrique	09
I.1.7. Applications d'oxyde d'indium	09
I.2. Quelques méthodes de dépôt des couches minces	11
I.2.1. Dépôt en phase vapeur Chimique (CVD).....	11
I.2.1.1. Technique de Spray CVD	12
I.2.1.2. Procédé par voie chimique assistée par plasma (PECVD).....	14

I.2.1.3. Sol-gel	15
I.2.2. Dépôts physiques en phase vapeur	16
I.2.2.1. Evaporation thermique	17
I.2.2.2. Pulvérisation Radio Fréquence (Sputtering)	18
I.2.2.3. Ablation laser	19
I.2.3. Spray Pyrolyse Ultrasonique	21
I.2.3.1. Solution de dépôt (source).....	22
I.2.3.2. Génération des gouttelettes (transport).....	22
I.2.3.3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt).....	23

Chapitre II: Elaboration et Techniques de caractérisations

II.1. Elaboration par spray ultrasonique	25
II.1.1. Montages expérimental utilisé.....	25
II.1.2. Procédé expérimentale	26
II.1.2.1. Choix du substrat de dépôt	26
II.1.2.2. Nettoyage des substrats:	26
II.1.2.3. Préparation des solutions	27
II.1.3. Déposition des couches	28
II.1.4. Conditions expérimentales	29
II.2. Les méthodes de caractérisations	31
II.2.1. Caractérisations structurales	31
II.2.1.1. Diffraction des rayons X	31
II.2.1.1.1. Taille des grains	33

II.2.1.1.2. Détermination des contraintes	34
II.2.1.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)	35
II.2.1.2.1. l'épaisseur	37
II.2.1.2.2. l'analyse EDS	37
II.2.2. Caractérisations optiques	38
II.2.2.1. La spectroscopie UV-VIS-NIR	38
II.2.2.1.1. Détermination de l'épaisseur et l'indice de réfraction	40
II.2.2.1.2. Gap optique	42
II.2.2.1.3. Le désordre	43
II.2.3. Caractérisations électrique	44
II.2.3.1. La technique de deux pointes	44
II.2.3.1.1. Conductivité électrique	45
II.2.3.2. Mesure par l'effet de HALL	46

***Chapitre III: l'effet de la molarité et de la température du substrat
sur les propriétés des couches minces d'In₂O₃***

III.1. Variation de la molarité	51
III.1.1. Propriétés structurales	51
III.1.1.1. Taille des grains	53
III.1.1.2. Etude des déformations (contraintes).....	54
III.1.1.3. L'épaisseur	55
III.1.1.4. Caractérisation EDS	58
III.1.2. Les propriétés optiques	59
III.1.2.1. Gap optique	60

III.1.2.2. Désordre (énergie d'Urbach)	61
III.1.2.3. Indice de réfraction	61
III.1.3. Les propriétés électriques	62
III.1.3.1. La mesure par l'effet de HALL	62
III.1.3.2. Conductivité électrique	64
III.2. Variation de la température	65
III.2.1. Propriétés structurales	66
III.2.1.1. Taille des grains	67
III.2.1.2. Etude des déformations (contraintes).....	68
III.2.1.3. l'épaisseur	68
III.2.1.4. Caractérisation EDS	71
III.2.2. Les propriétés optiques	72
III.2.2.1. Gap optique	72
III.2.2.2. Désordre (énergie d'Urbach)	73
III.2.2.3. Indice de réfraction	74
III.2.3. Les propriétés électriques	75
III.2.3.1. La mesure par l'effet de HALL	75
III.1.3.2. Conductivité électrique	76
Conclusion général	78

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, les oxydes transparents conducteurs (OTC), et en particulier l'oxyde d'indium, ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. Le développement de ces matériaux est lié à leurs intéressantes propriétés physiques et chimiques qui conjuguent conduction électrique et transparence optique dans le domaine spectral du visible.

Le développement croissant des technologies de l'information et des télécommunications a entraîné l'intégration de ces matériaux (OTC) dans le domaine de l'optoélectronique, aussi bien pour les composants discrets que pour les électrodes transparentes de grande surface comme dans les écrans plats. Dans le commerce, on trouve couramment des (OTC) ayant une résistivité électrique de l'ordre de quelques ($10^{-4} \Omega.cm$) combinée à une transmission optique de l'ordre de (90%). En dépit de l'important niveau de développement qu'ont atteint les (OTC), les travaux de recherche sur ce type de matériaux sont de plus en plus nombreux.

En effet, outre l'amélioration de leurs propriétés physiques et chimiques, on cherche aujourd'hui à réduire leur coût de préparation, à déposer sur différents substrats de formes éventuellement complexes et à réduire la température de dépôt. Les propriétés physiques des (OTC) sont fortement liées aux méthodes de préparation.

Les couches minces d'oxyde d'indium peuvent être réalisées par différentes techniques (l'Epitaxie par jets moléculaires, l'ablation laser, dépôt chimique en phase vapeur, pulvérisation cathodique...). Le procédé **spray ultrasonique** est reconnu comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces la plus simple et la plus performante en termes de qualité de couches et de son coût de revient.

Cette méthode a été sélectionnée pour déposer nos couches minces à cause de ses avantages tels que: appareillage simple et de faible coût, grande efficacité pour le choix des paramètres de dépôt, grand choix de précurseurs et opération à atmosphère ambiante. Ainsi qu'à une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges et complexes

L'objectif de ce mémoire est de développer les outils nécessaires pour réaliser des couches minces de (TCO) à partir d'une technique de Spray Ultrasonique. Les couches minces sont de plus en plus utilisées dans des applications innovantes, d'une part dans l'industrie du verre et des céramiques et d'autre part dans l'industrie des polymères.

Le travail envisagé dans ce mémoire de magister repose sur l'effet de la molarité de solution et de la température du substrat sur les propriétés physico-chimiques des couches minces d'Oxyde d'Indium déposées par Spray Ultrasonique.

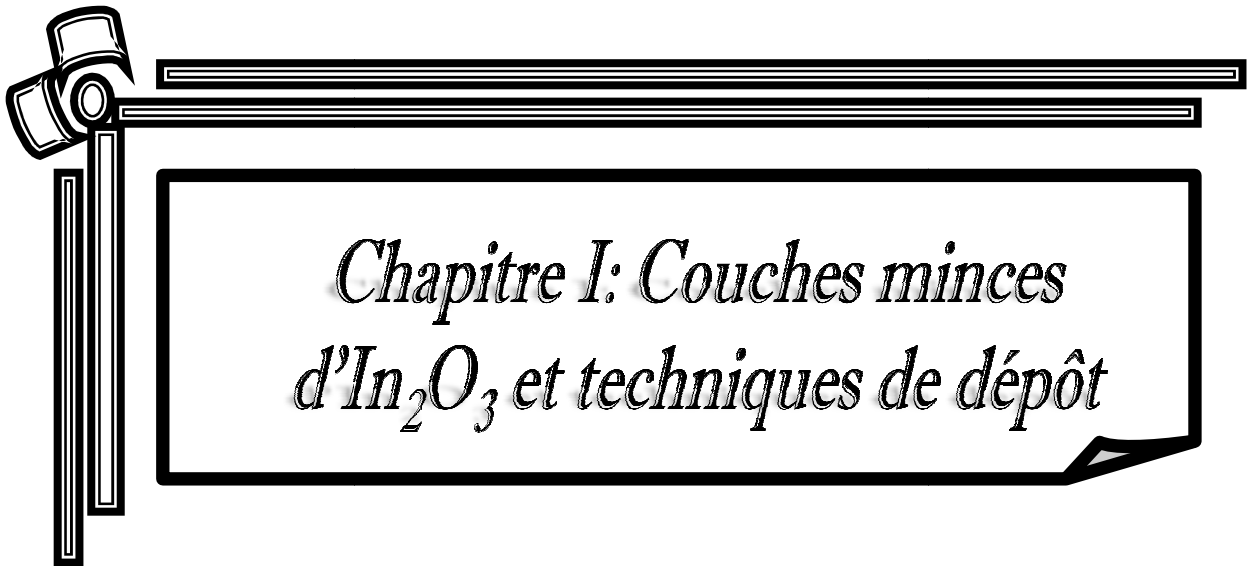
Ce travail comporte ainsi trois chapitres :

Le premier chapitre commence par une définition des (OTC) (les Oxydes Conducteurs Transparents), puis les propriétés et les applications de l'oxyde d'indium et termine par quelques procédés de dépôt des couches minces (d' In_2O_3).

Dans le deuxième chapitre, comportant deux parties essentielles, la première partie décrite le montage expérimentale que nous avons réalisé pour déposer nos films. Dans la deuxième partie, nous avons présenté les techniques de caractérisations, qui sont : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse (EDS), la spectroscopie (UV-VIS-NIR), Technique de deux pointes et effet de HALL.

Le dernière chapitre nous avons étudié l'effet de la molarité de solution et de la température du substrat sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques sur nos films, qu'ils ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons (X) pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes. La micrographie (MEB) pour mettre en évidence la surface du nos couches et mesurer leurs épaisseurs. La microanalyse (EDS) pour déterminer la composition chimique. La transmission optique dans l'UV-VIS-NIR pour la détermination des propriétés optiques fondamentales : le gap optique, désordres et l'indice de réfraction. La technique des deux pointes et l'effet HALL pour déterminer la conductivité électrique, la concentration des porteurs de charge et le type de semi conducteur.

Nous terminons par une conclusion qui résume les différentes étapes de ce travail.



*Chapitre I: Couches minces
d' In_2O_3 et techniques de dépôt*

Nous rappelons dans ce chapitre les principales propriétés des oxydes transparents conducteurs et en particulier celles de l'oxyde d'indium. Nous décrivons également les principales propriétés d'OTC obtenues par différentes techniques, et nous présentons les critères de choix de la méthode de spray ultrasonique pour l'élaboration des films.

I.1. Couches minces d'oxyde d'indium

I.1.1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif, et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil, son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [1,2].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [3].

Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat.

I.1.2. Mécanismes de croissance des couches minces

La croissance d'une couche mince s'effectue en plusieurs étapes :

- L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat.
- La diffusion en surface des atomes.
- L'interaction entre les atomes déposés et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stables.
- La nucléation de la couche.
- La croissance en volume.
- La diffusion des atomes en volume dans la couche et/ou dans le substrat.

Divers processus physico-chimiques et plusieurs modes de croissance peuvent intervenir lors de ces étapes de croissance. Ils dépendent en particulier des paramètres concernant le procédé d'élaboration de la couche (énergie des espèces, température de dépôt, ...) et des matériaux mis en jeu (atomes déposés et substrat). Il existe différentes approches pour décrire ces mécanismes, selon l'échelle considérée, depuis le macroscopique jusqu'au microscopique, et selon le stade de croissance envisagé. Trois approches sont présentées, de l'échelle la plus fine à la plus large, c'est-à-dire des premiers stades de la croissance à l'obtention d'une couche continue:

1. Mécanismes élémentaires hors équilibre
2. Mécanismes à l'échelle microscopique : modes de croissance
3. Mécanismes à l'échelle macroscopique : diagramme de Thornton [4].

I.1.3. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

Un excellent OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les OTC les plus connus sont les oxydes d'Indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium.

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

perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [5, 6].

I.1.4. Le choix d'oxyde d'indium

L'Oxyde d'Indium (In₂O₃) est un important semi-conducteur de type « n » avec une large bande interdite directe de 3.55-3.75 eV [7]. Il a des propriétés intéressantes telles que la haute transparence à la lumière visible[8], l'excellente adhérence de substrat[9], bonne stabilité chimique[10], la conductivité électrique élevée[11], la dureté et l'inertie de produit chimique et la forte interaction entre certaines molécules toxiques des gaz et ses surfaces. Ces propriétés font de lui un matériel intéressant pour une variété d'applications, y compris les cellules solaires, affichages de panneau, diodes lumineuses organiques, photo catalyseurs, verres architecturaux. D'ailleurs, In₂O₃ est un matériel important pour des capteurs de gaz à semi-conducteur [12].

I.1.5. Le choix de procédé

La technique de Spray ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en une multitude de petites gouttelettes (nuage) de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations [12].

I.1.6. Propriétés générales d'oxyde d'indium

I.1.6.1. Propriétés cristallographiques (Structure cristalline)

L'Oxyde d'Indium (In₂O₃) massif (solide cristallin) est de couleur jaune et son point de fusion est de 1913°C. La densité de l'In₂O₃ est de 7.12 g/cm³. Il peut cristalliser dans deux structures différentes [13] :

a) Structure cubique centrée : Il s'agit d'une structure identique à celle de la bixbyite Mn₂O₃ dont la maille contient 80 atomes [14]. Le groupe d'espace est Ia³ et le paramètre de maille est a = 1,012 nm.

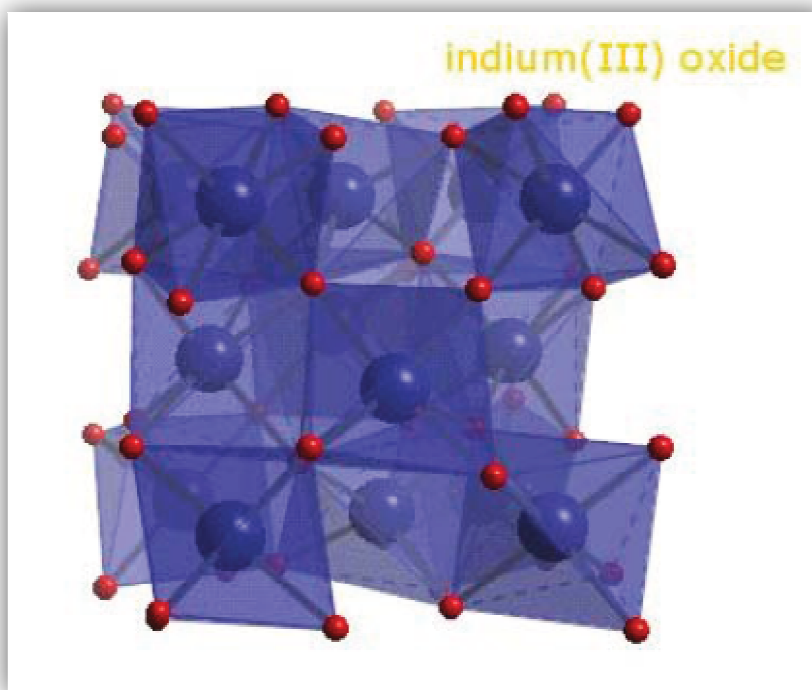


Figure I.1: Structure cristallographique.

Les atomes d'indium sont entourés chacun de quatre atomes d'oxygène (Figure (I.1)). La présence des sites lacunaires induit un léger déplacement ($\approx 4\%$) des cations qui les entourent.

Il existe deux types d'arrangement de ces lacunes représentées sur la figure (I.2) ($1/16$ de la maille).

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

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

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

Tableau I.1: Multiplicité et position des atomes formant la maille élémentaire de l'oxyde.

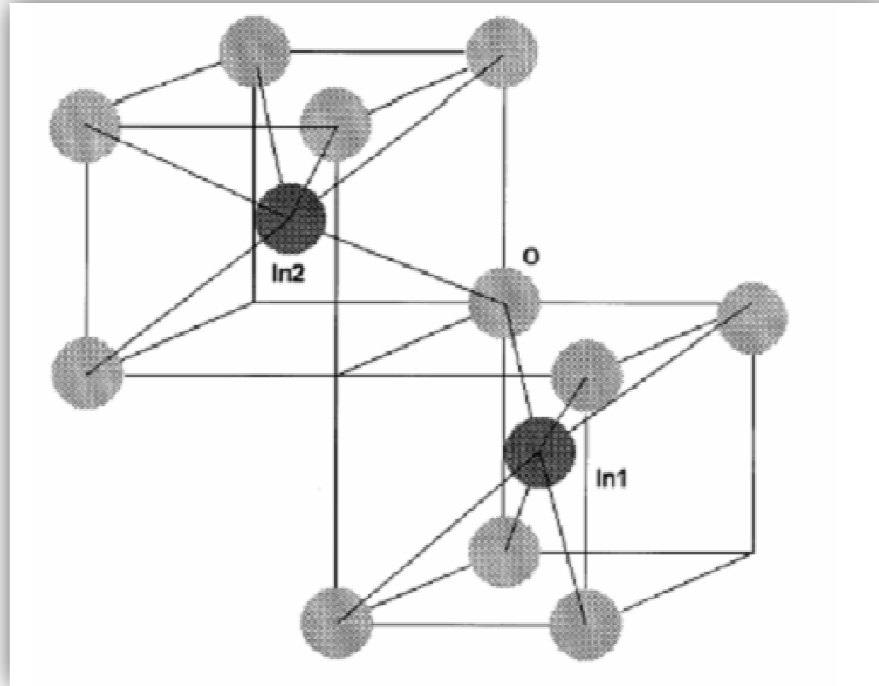


Figure I.2: In_2O_3 structure cubique (1 /16 de la maille).

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

b) Structure hexagonale : elle est identique à celle de l'alumine α (corindon). On l'obtient soit par ajout de dopants métalliques, soit par élaboration sous haute pression (par exemple 65 kBar et 1000°C). Les paramètres de réseau sont : $a = 5.484\text{\AA}$ et $c = 14.508\text{\AA}$ [13, 15].

L'Oxyde d'Indium est un semi-conducteur à bande de conduction simple dont la surface d'énergie constante est de type sphérique. Les orbitales moléculaires sont celles de Mn_2O_3 : la structure électronique de l'indium est $4d^{10}5s^25p^1$ tandis que celle de l'étain est $4d^{10}5s^25p^2$ [13].

I.1.6.2. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec les couches In_2O_3 (électrons de la bande de valence) peut expliquer clairement ces propriétés optiques. Une onde électromagnétique interagissant avec ces couches sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à 3,55 eV (la largeur de la bande interdite d' In_2O_3).

La transmittance optique (T) dans la région visible et I-Rouge de l'ordre de 90% pour des films purs d'In₂O₃ déposés par l'évaporation thermique d'un mélange de SnO₂ -10% In dans un oxygène ambiant à 340°C (T> 90% [16]). C'est la meilleure valeur obtenue pour n'importe quel conducteur transparent non dopé et rivalise ceux pour le système d'ITO très étroitement. L'indice de réfraction dans la région visible s'étend entre 1.9 et 2.08. La masse efficace $m^*=0,3m_e$ pour les électrons de conduction [12].

I.1.6.3. Propriétés électrique

L'Oxyde d'Indium est un semi-conducteur de type n avec un gap direct [17]. La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteur libre (électrons) [18]. Ce dernier est attribué à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts intrinsèques dans la structure).

Il y a une grande différence dans la littérature concernant l'énergie du gap rapportée par les références, à la température ambiante, elle varie entre 3,55 et 3,75eV [7, 12].

L'Oxyde d'Indium en tant que conducteur transparent a une mobilité plus élevée qui varie dans la gamme $10-75 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, avec une concentration d'électron $N \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, et une résistivité $\rho \geq 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. Ces derniers chercheurs ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus après un traitement thermique réducteur qui améliore la conductivité. D'autre part, il s'est avéré qu'un traitement thermique d'oxydation a pour conséquence une diminution de la conductivité [12].

I.1.7. Applications d'oxyde d'indium

Parmi les oxydes transparents et conducteurs (OTC), In₂O₃ est physiquement écurie et chimiquement inerte. Comme conducteur transparent, il montre des caractéristiques semblables à SnO₂ et est important pour des applications dans beaucoup aspects. L'oxyde d'indium peut être employé comme matériel d'OTC dans:

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

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

➤ *capteurs de gaz:*

Les capteurs de gaz jouent un rôle essentiel dans la détection, la surveillance et en commandant la présence des gaz dangereux et toxiques comme l'ammoniaque [19], l'ozone [20] dans l'atmosphère aux concentrations très basses. Les capteurs de gaz à semi-conducteur sous forme de couches minces sont fortement sensibles et fiables, ayant un rapport d'exécution/prix comparable à celui des composants microélectroniques [19].

➤ *Les détecteurs d'humidité:*

L'humidité est un facteur environnemental constant, donc sa mesure et commande précises sont très importantes. Des détecteurs d'humidité sont généralement exigés dans les secteurs comprenant les appareils électroménagers, l'industrie médicale, l'industrie agricole et l'industrie d'automobile [21].

Il ya d'autre applications comme les dispositifs électroluminescents, les revêtements d'anti réflexion, les affichages de cristal liquides à cristaux liquides électroluminescents, les dispositifs électrochromiques, les dispositifs photothermiques et les diodes électroluminescentes. Puisque In_2O_3 est la plupart du temps employé sous forme des films, il est généralement caractérisé en termes de propriétés des couche minces [22].

I.2. Quelques méthodes de dépôt des couches minces

Les propriétés physiques d'In₂O₃ ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais de la méthode utilisée pour sa préparation. Les couches minces d'oxyde d'indium sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau [23].

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition).

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure (I.3) [24].

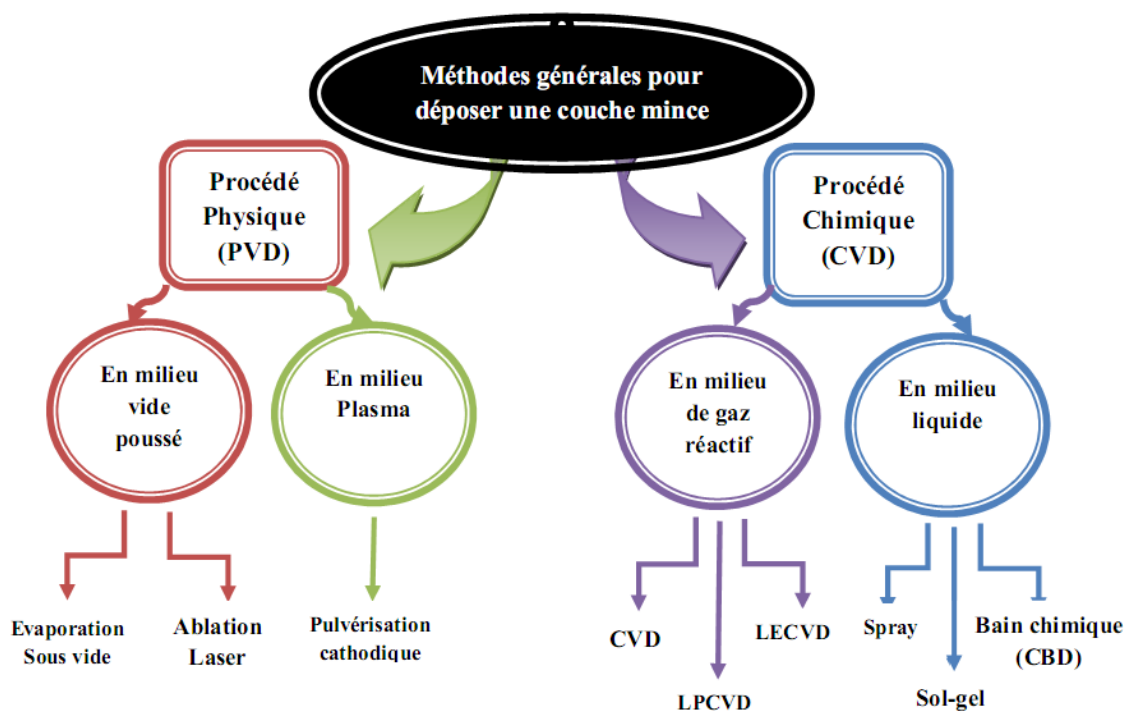


Figure I.3: Méthodes générales pour déposer une couche mince.

I.2.1. Dépôt en phase vapeur Chimique (CVD)

La déposition par les techniques de dépôt chimiques en phase vapeur est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La réaction est activée par la température du substrat qui fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique (figure (I.4)).

Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Parmi les méthodes de synthèse on distingue :

- Le CVD à pression atmosphérique (AP-CVD)
- Le CVD à basse pression (LP-CVD) [23].
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [25].

Ces procédés permettent d'obtenir des films cristallisés sans avoir recours à un recuit avec des épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs possédant en plus une excellente adhérence.

Les principales faiblesses associées à ces techniques sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé [23].

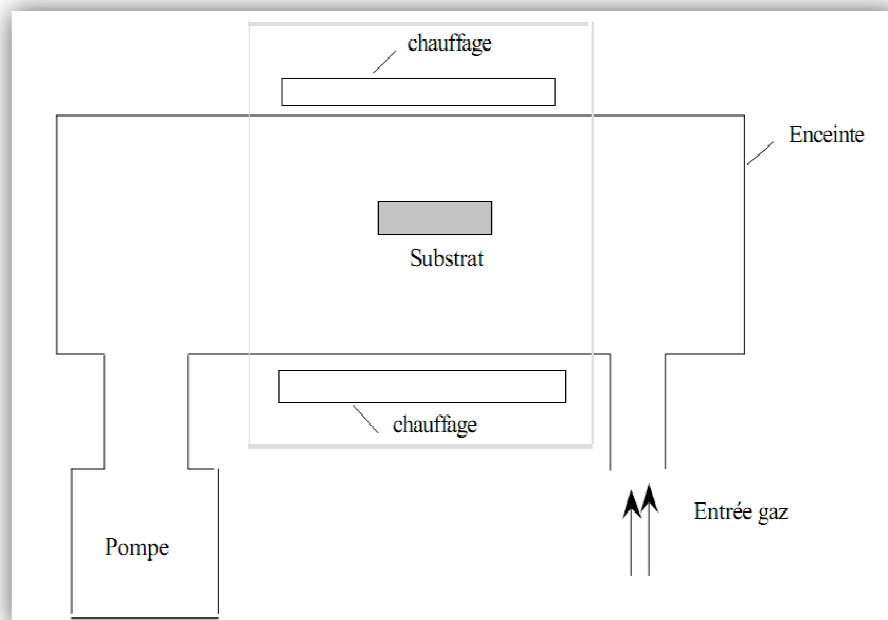


Figure I.4: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes.

I.2.1.1. Technique de Spray CVD

Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un Solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.

- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés de dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray CVD attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la figure (I.5) illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

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

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

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

Processus IV : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines [26].

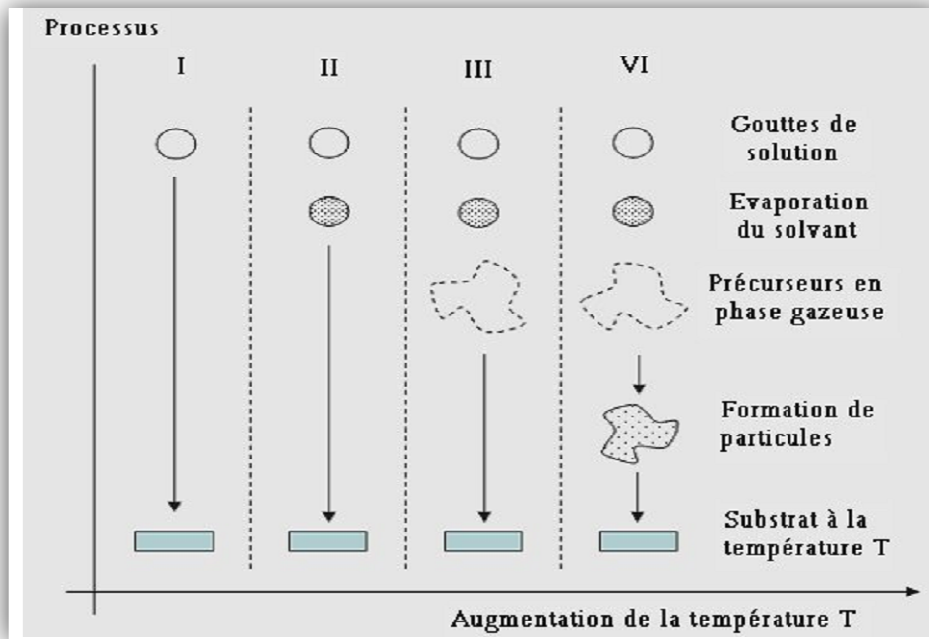


Figure I.5: Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la Température de dépôt [26].

I.2.1.2. Procédé par voie chimique assistée par plasma (PECVD)

Le procédé par voie chimique assistée par plasma, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), est une technique qui permet de réaliser des dépôts solides à partir de précurseurs gazeux et des réactions chimiques assistées par une décharge électrique. Ces décharges électriques peuvent être de différents types :

- soit des plasmas thermiques, tels que des arcs électriques à la pression atmosphérique,
- soit des plasmas « froids », tels que les décharges entretenues (alternatives) à basses pressions : décharges basse fréquence, radio-fréquence ou micro-onde. Le principal avantage du procédé PECVD par rapport au procédé non assisté est la possibilité de déposer des couches sur des substrats qui sont maintenus à des températures relativement basses (< à 300°C). En effet, l'énergie thermique nécessaire aux réactions dans le cas du dépôt CVD non assisté est remplacée par l'action des électrons et des ions énergétiques du plasma qui permettent d'activer les réactions sur le dépôt en croissance. On peut donc déposer des matériaux sur des substrats qui ne supporteraient pas les températures imposées par le dépôt non assisté.

La limitation principale du procédé PECVD est :

- la difficulté de déposer des matériaux purs.
- La température des substrats étant relativement basse.

- les gaz produits par la réaction ne sont pas absorbés et se trouvent donc incorporés dans la couche.

Par ailleurs, l'interaction du plasma avec les substrats peut éventuellement conduire à des inhomogénéités sur des pièces de géométrie complexe ou à des phénomènes de décharges électriques sur des pointes [27].

I.2.1.3. Sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes [28]:

- le " spin-coating " ou centrifugation (figure (I.6)) : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [14].
- le " dip-coating " ou trempé : procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [28].

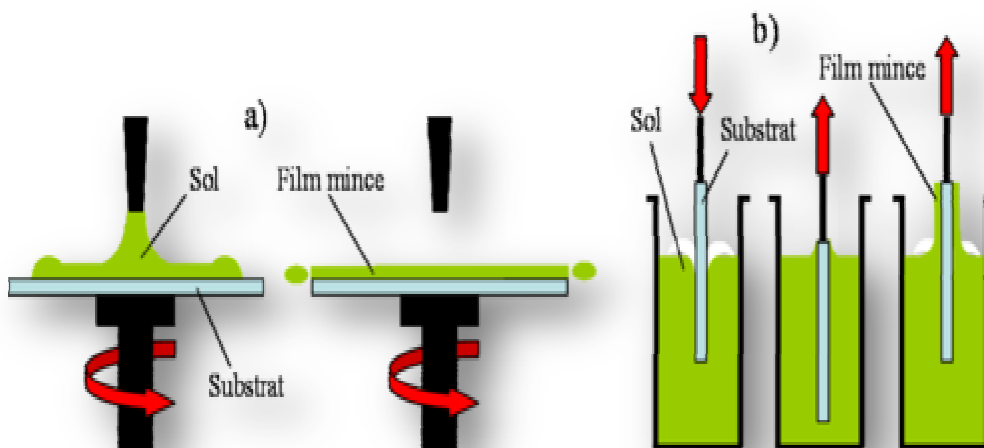


Figure 1.6: Schéma présentant le principe a) de la centrifugation (spin-coating) et b) du trempage (dip-coating) pour la préparation de films minces[29].

- **Les avantages du procédé sol-gel**

- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

- **Les limites du procédé sol-gel**

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

I.2.2. Dépôts physiques en phase vapeur

Les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Les dépôts sont réalisés dans une enceinte sous vide plus ou moins poussée ($<10^{-2}$ mbar). Le matériau à déposer, constituant la source, est vaporisé puis il migre sous cette forme vers les pièces à traiter placées à quelques centimètres de la source. Lorsque la vapeur atteint la pièce, elle se condense en formant un film continu. On distingue différentes techniques PVD en fonction :

- du mode de production de la vapeur.
- de l'état électrique du substrat.
- de la nature du gaz résiduel constituant le milieu.

Les techniques principales basées sur l'évaporation (vaporisation thermique sous vide) ou la pulvérisation (arrachement et transfert d'ions sous champ électrique) du matériau à déposer sont présentées dans la figure (1.7)[29,30].

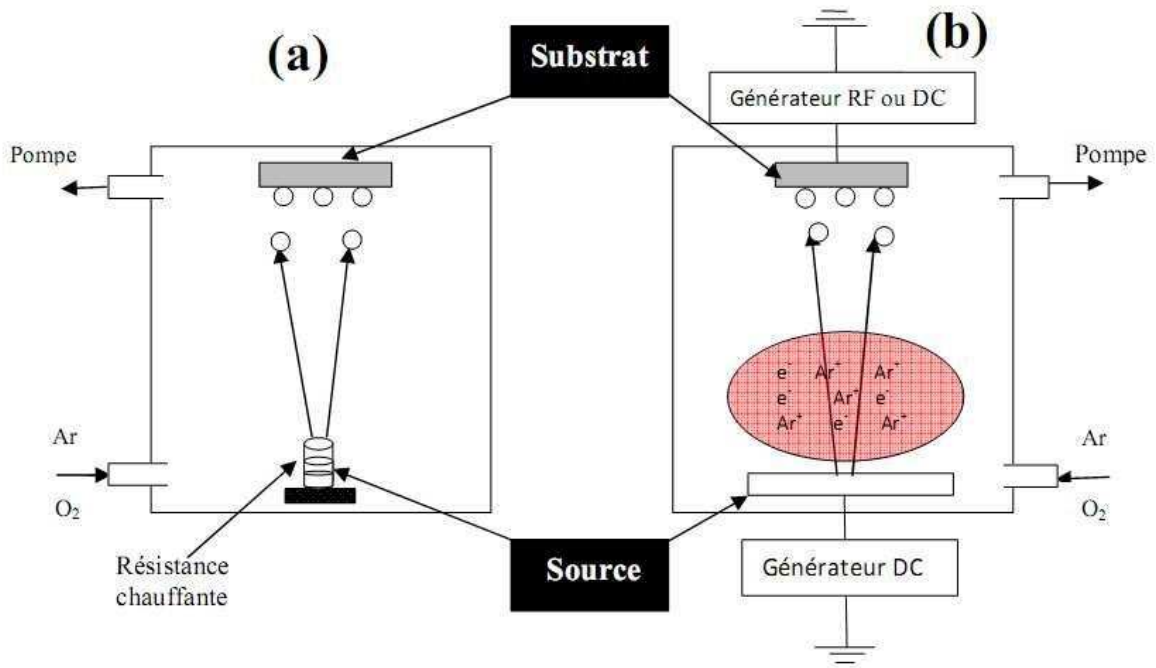


Figure 1.7: principe de (a) l'évaporation thermique et (b) la pulvérisation cathodique [29].

I.2.2.1. Evaporation thermique

La technique de l'évaporation thermique est très simple, elle consiste à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat.

Cette méthode est la plus courante pour l'obtention d'une couche mince sous vide, elle consiste à chauffer le matériau jusqu'à obtenir sa fusion puis son évaporation, ou parfois son évaporation directe sans passage par la phase liquide. Cette dernière méthode est alors appelée sublimation sous vide. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat...etc. La qualité du dépôt est d'autant meilleure que le chemin à parcourir est plus direct et plus court.

Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées, le porte substrat est tournant ou bien on déplace en permanence les substrats (figure (I.8)) [31].

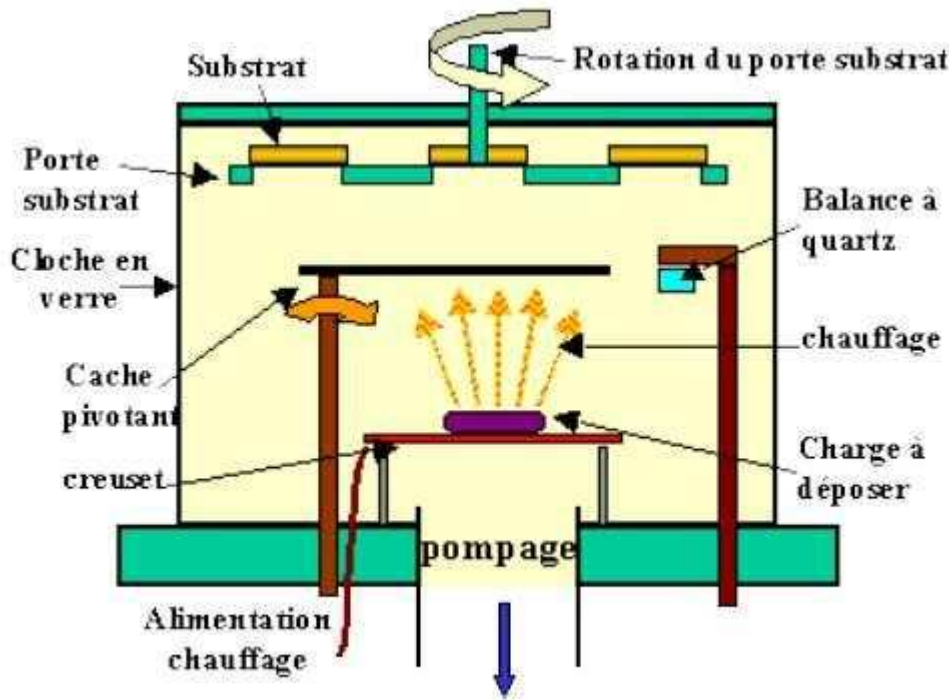


Figure I.8: Dépôt par évaporation thermique [32].

L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes (PVD) ont besoin du plasma comme intermédiaire. En effet le procédé est très ancien, Cependant, on lui reproche :

- une limitation en épaisseur des couches,
- des taux d'impureté qui restent importants,
- la maîtrise difficile des dépôts de matériau combiné (alliages par exemple)[31].

I.2.2.2. Pulvérisation Radio Fréquence (Sputtering)

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible par des atomes ionisés d'un gaz neutre et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont créés à partir d'argon, qui est introduit dans la chambre à vide pour abaisser la pression. L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur la cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon et d'éclanche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir. Dans le cas particulier de la formation d' In_2O_3 , nous utilisons une cible d'indium, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au Indium pour former des molécules d' In_2O_3 . L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité

entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant. De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible (ce qui provoquerait l'arrêt de la formation de plasma). (Voir Figure (I.9)).

Mais pour qu'un tel procédé fonctionne, il faut que [33]:

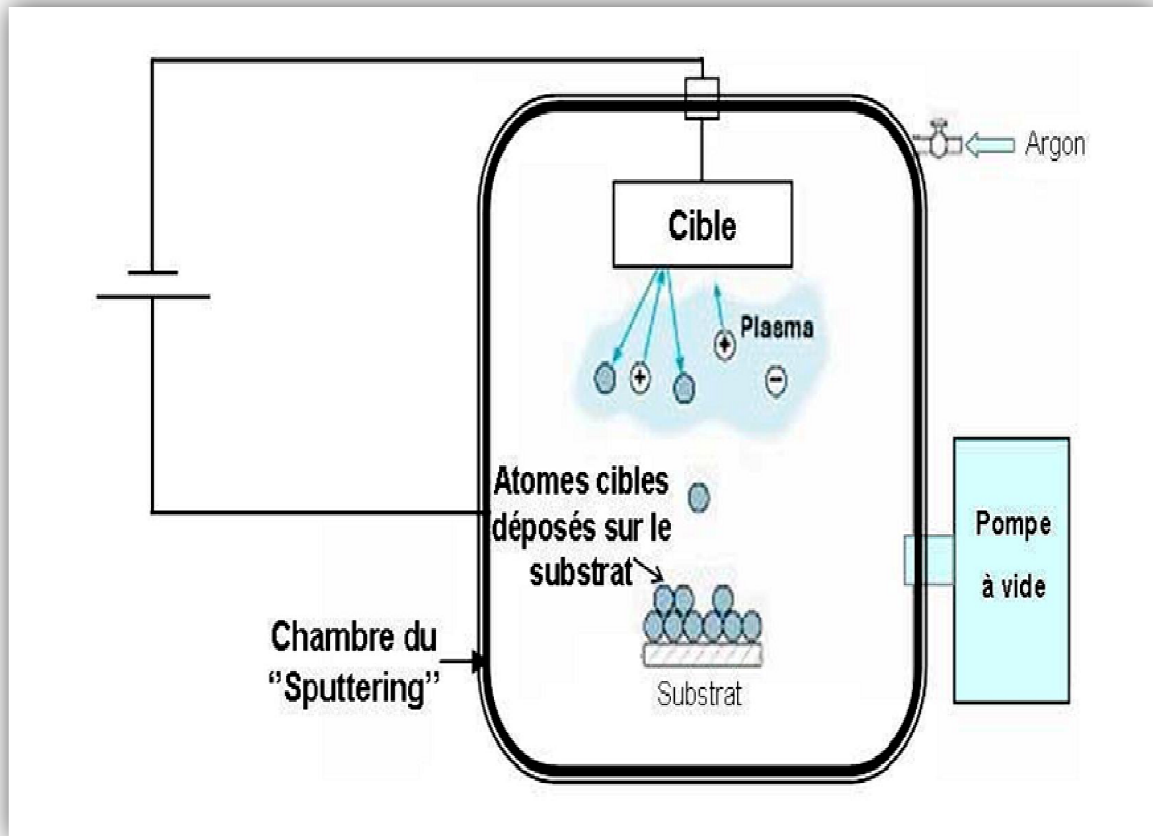


Figure I.9: Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering"[33].

I.2.2.3. Ablation laser

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Deposition) est relativement simple. Un faisceau laser impulsionnel (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultra-vide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat.

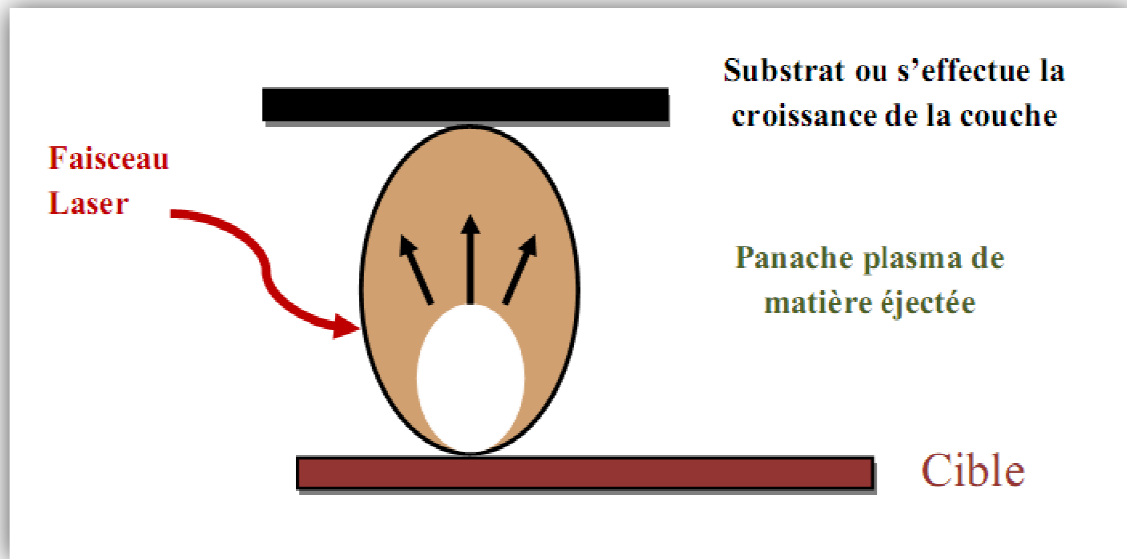


Figure I.10: Schéma de principe de l'ablation laser.

La possibilité de réaliser par ablation laser des couches minces possédant des propriétés particulières (supraconducteurs à haute température critique, ferroélectriques, lubrifiants solides...) a déjà été largement démontrée. Quelques particularités rendent en effet le procédé de dépôt par ablation laser particulièrement attractif :

- le transfert stoechiométrique de la matière de la cible vers le substrat. Cela facilite le dépôt de matériaux multi-éléments
- la pureté des cibles est le seul paramètre influençant la pureté des dépôts (dépôt sous ultra-vide ou en atmosphère résiduelle).
- le choix du type de matériau que l'on peut déposer est vaste : il n'est limité que par l'absorption du matériau à la longueur d'onde du laser.

Dans le cas de l'ablation par un laser de durée d'impulsion femtoseconde (10-15 s), des densités de puissance très supérieures peuvent être obtenues. L'interaction laser-matière est alors très différente de celle rencontrée dans le cas d'un laser de durée d'impulsion nanoseconde. Le panache plasma est constitué en partie d'espèces de forte énergie cinétique (de l'ordre du keV), et principalement d'espèces d'énergie cinétique de l'ordre de 100 eV. Les couches ainsi obtenues présentent des niveaux de contrainte inférieurs favorisant ainsi l'adhérence. Cela ouvre donc des perspectives prometteuses dans la recherche de fonctionnalités nouvelles de couches minces [34].

I.2.3. Spray Pyrolyse Ultrasonique

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

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

Pyrolyse : vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50torr [23, 32, 35].

Ultrasonique : est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en une multitude de petites gouttelettes (nuage) de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations [12].

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

Elle présente de nombreux avantages :

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

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

changera les mesures des propriétés des échantillons par la suite c'est l'inconvénient du Spray ultrasonique [35].

I.2.3.1. Solution de dépôt (source) :

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

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

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

I.2.3.2. Génération des gouttelettes (transport) :

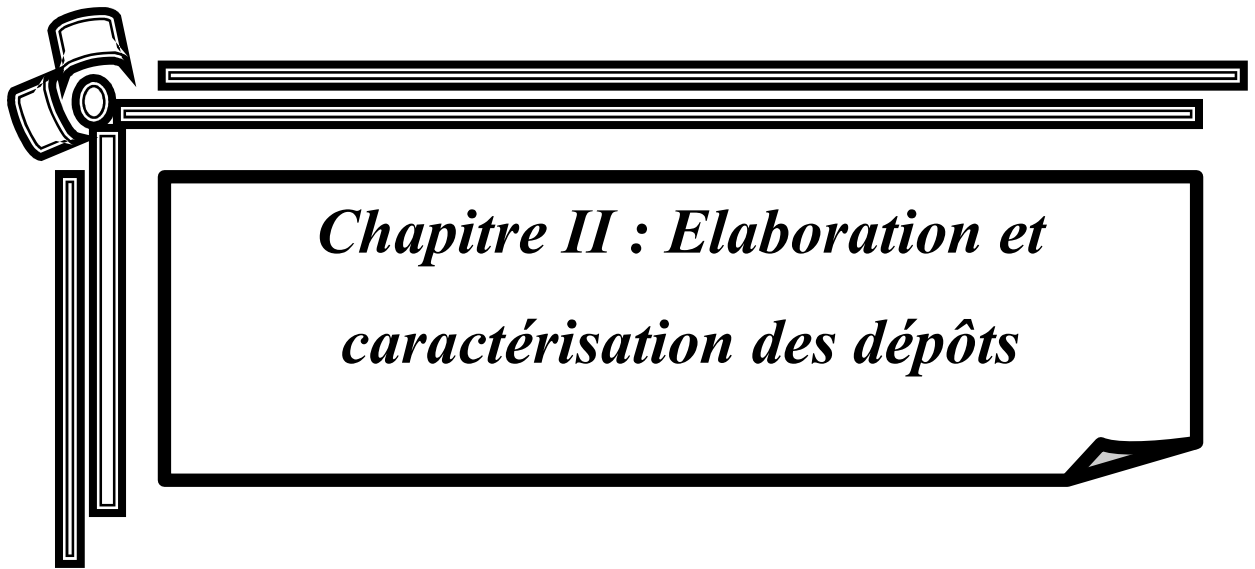
La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution, tandis que sa morphologie peut être déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs. Concernant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

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu' O_2 pour In_2O_3 . Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'argon ou un gaz inerte est employé pour éviter les

réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés.

I.2.3.3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [23,32,35].



*Chapitre II : Elaboration et
caractérisation des dépôts*

Le domaine des techniques d'élaboration est très vaste et chaque technique a ses conditions pour réaliser un dépôt selon l'objectif voulu. Notre objectif est de déposer des couches minces sous une pression atmosphérique, et pour cette raison nous avons réalisé au niveau de notre laboratoire une technique appelé Spray Ultrasonique, qui est basée sur des réactions chimiques.

Dans ce chapitre nous avons exposé les étapes principales de notre travail qui sont l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'Oxyde d'Indium a différentes molarités et températures, et la caractérisation a été faite par différentes méthodes tel que la diffraction des Rayons X(DRX), la Microscopie Electronique à Balayage(MEB) avec la technique EDS, la spectroscopie UV-VIS-NIR, la technique de deux pointes, et l'effet Hall, ces dernières pour connaitre les propriétés générales d'oxyde d'indium tel que les propriétés structurales et morphologique et quantitative, optiques, et électriques.

II.1. la technique de spray ultrasonique

II.1.1. Montages expérimental utilisé:

Dans **laboratoire des matériaux semi-conducteurs et métalliques (LMSM)** à **l'université de Biskra**, nous avons utilisé le montage du technique « spray pyrolyse ultrasonique » pour déposer nos couches, Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure (II.1) :

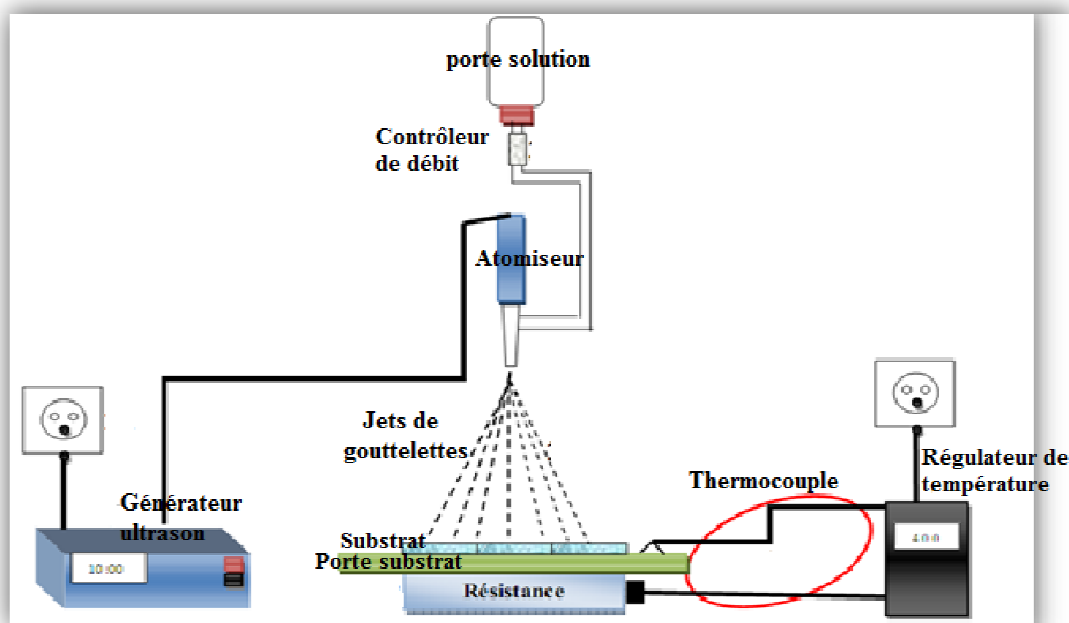


Figure II.1: Dessin schématique de la technique Spray ultrasonique utilisé.

Les principaux éléments du montage sont:

- **un porte substrat:** c'est un plateau métallique de diamètre 20 cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple.
- **Un flacon porte solution:** alimente un atomiseur à faible débit par la solution.
- **Un générateur ultrason à fréquence de 40 KHz:** qui permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur à des gouttelettes très fine à l'aide des ondes ultrasonique produite.
- **Un atomiseur:** l'emplacement où se déroule la transformation de la solution en gouttelettes.
- **Résistance:** pour chauffer le substrat.
- **Régulateur de température:** il sert contrôler la température et la faire constante.

II.1.2. Procédure expérimentale

II.1.2.1. Choix du substrat de dépôt:

Les couches d'oxyde d'indium (In_2O_3) étudiées sont déposées sur des substrats en verre (solide glass), le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison de la bonne dilatation thermique de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, pour des raisons économiques et pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

II.1.2.2. Nettoyage des substrats:

Les substrats sont des lames de verre de surface carrée ($1.3 \times 1,3 \text{cm}^2$) et d'épaisseur égale à 1mm, découpés par un stylo à pointe en diamant comme représente la figure suivante.



Figure II.2: Des substrats en verre coupés à l'aide d'un stylo coupant

Le nettoyage de substrat est une étape très importante, donc il faut éliminer toute trace de graisse, de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'oeil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constant).

Pour effectuer une étude optoélectronique des couches minces de In_2O_3 , nous avons utilisés des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de In_2O_3 propres (les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface).

Nos substrats sont nettoyés selon les étapes suivantes:

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

II.1.2.3. Préparation des solutions:

Pour réaliser une couche mince d'Oxyde d'Indium (In_2O_3) il faut préparer une solution de départ qui contient l'Indium et l'Oxygène, et pour cela nous avons utilisé le Chlorure d'Indium (InCl_3) comme matériaux de source (In) qui est mélangé avec l'Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) comme dissolvant selon le rapport molaire désiré.

➤ Chlorure d'Indium (InCl_3):

Le Chlorure d'Indium est un composant chimique dont la formule est InCl_3 . Ce sel blanc trouve quelque usage dans la synthèse organique. C'est aussi les dérivés solubles les plus disponibles d'indium.

Propriétés physiques :

Apparence : Cristaux Jaunâtres, Hygroscopiques
ou poudre blanche.

Formule moléculaire : InCl_3 .

Masse molaire moléculaire : 221.18 g/mol.

Densité et phase: 3.46 g/cm³, solide.

Solubilité dans l'eau : Très soluble, exothermique.

Point de fusion : 586 °C.

Point de sublimation : 500 °C [12].

➤ **Ethanol:**

Apparence : liquide, incolore.

Formule moléculaire : C₂H₅OH.

Masse molaire moléculaire : 46,0684 g/mol.

Densité : 0,79 g/cm³.

PH (20°C): neutre.

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

Point de fusion : - 117 °C.

Solubilité dans l'eau (20°C): soluble [36].

II.1.3. Dépôt des couches

La procédure de dépôt se réalise après la préparation des substrats et des solutions. On peut présenter les étapes suivantes :

On met le substrat sur le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats; le porte substrat est chauffé progressivement de la température jusqu'à la température choisie pour les dépôts (400°C par exemple). Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution et l'amplitude de l'onde sonore. Des gouttelettes très fines sont pulvérisées verticalement sur le substrat chauffé qui provoque par pyrolyse et conduit à la formation d'une couche mince, de telle sorte que le solvant s'évapore en raison de la réaction endothermique.

A fin de déposer la couche, on laisse les substrats se refroidissent au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser le verre, enfin on récupère nos échantillons.

En peut résumer les étapes d'obtenir un couche mince d'In₂O₃ dans la figure suivante :

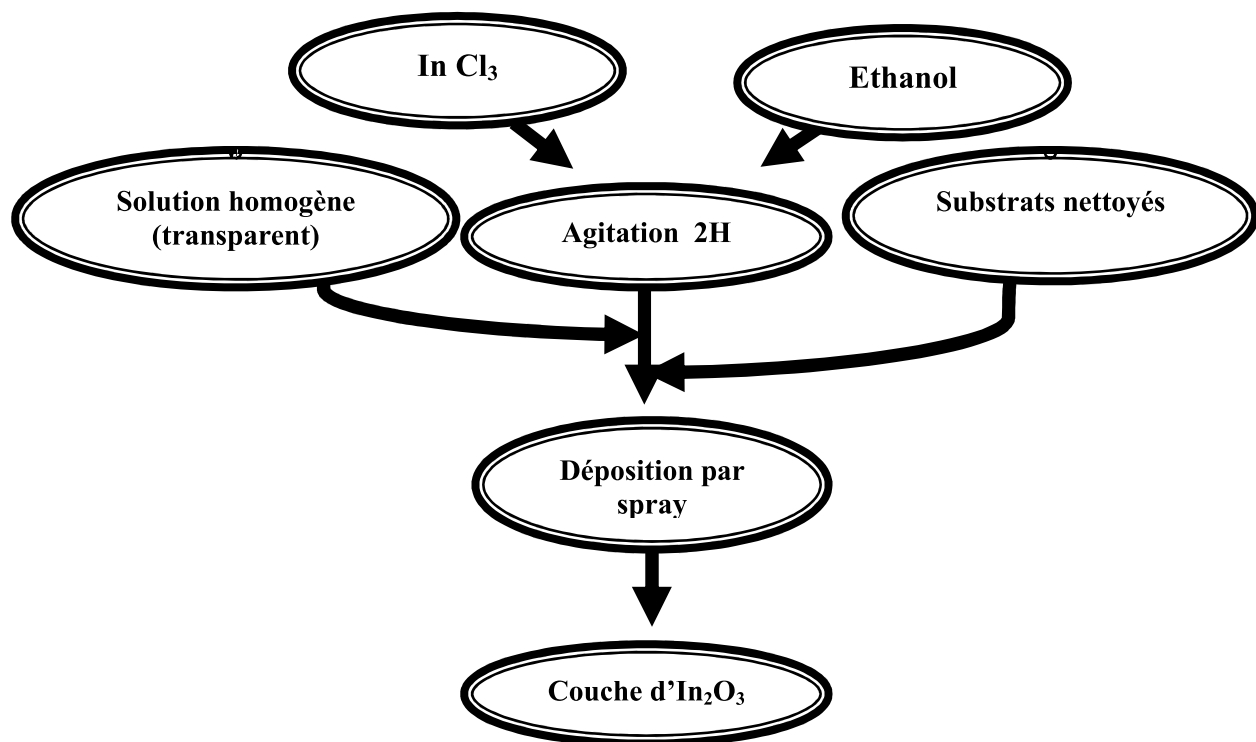


Figure II.3: Protocole expérimental d'un dépôt d'une couche mince d'Oxyde d'Indium.

II.1.4. Conditions expérimentales:

Dans notre travail nous avons préparé deux séries des couches minces :

La première série : Différentes molarités (0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3 mol/l), dont le volume de l'Ethanol (C_2H_5OH) utilisé est 40 ml, la température utilisée $400^\circ C$ et la distance bec-substrat est 4,5 cm. Le tableau suivant représente cette série de molarité et ses paramètres expérimentaux:

La molarité (mol/l)	La quantité de la solution (ml)	Température du substrat ($^\circ C$)	Temps de dépôt (min)	La distance Bec- substrat (cm)
0.05	40	400	10	4.5
0.075				
0.1				
0.2				
0.3				

Tableau II.2: La série de la molarité avec les paramètres de dépôt.

La deuxième série: différentes températures (300, 350, 400, 450°C), dont le volume de l'Ethanol (C₂H₅OH) utilisé est 40 ml, la molarité utilisée 0,1 mol/l et la distance bec-substrat est 4,5 cm. Le tableau suivant présente cette série de température et ses paramètres expérimentaux sont :

la température des substrats (°C)	La quantité de la solution (ml)	La molarité (mol /l)	Temps de dépôt (min)	La distance Bec- substrat (Cm)
300	40	0.1	10	4.5
350				
400				
450				

Tableau II.3: La série de la température des substrats avec les paramètres de dépôt.

II.2. Les méthodes de caractérisation :

Nous avons caractérisés nos couches minces d'Oxyde d'Indium par les méthodes suivantes :

Les méthodes de caractérisation	Utilisation
La diffraction de rayons X (DRX)	L'étude structurale et l'évaluation des contraintes
La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse (EDS)	L'étude morphologique et quantitative
La spectroscopie UV-VIS-NIR	Détermination des propriétés optiques
La technique de deux pointes et la mesure par l'effet HALL	Etudier les propriétés électriques.

Tableau II.4: Différentes méthodes de caractérisation.

II.2.1. Caractérisations structurales

II.2.1.1. Diffraction des rayons X

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD, X-Ray diffraction). Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle θ (figure (II.4)) et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ [23].

Les paramètres de maille du réseau peuvent être calculés à partir de la loi de Bragg (Equation II-1):

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

Où :

n : 1,2,...ordre de la diffracté,

λ : la longueur d'onde du faisceau diffracté.

d_{hkl} : est la distance entre les plans cristallins parallèles.

θ : l'angle d'incidence du faisceau des Rayons X [15,37].

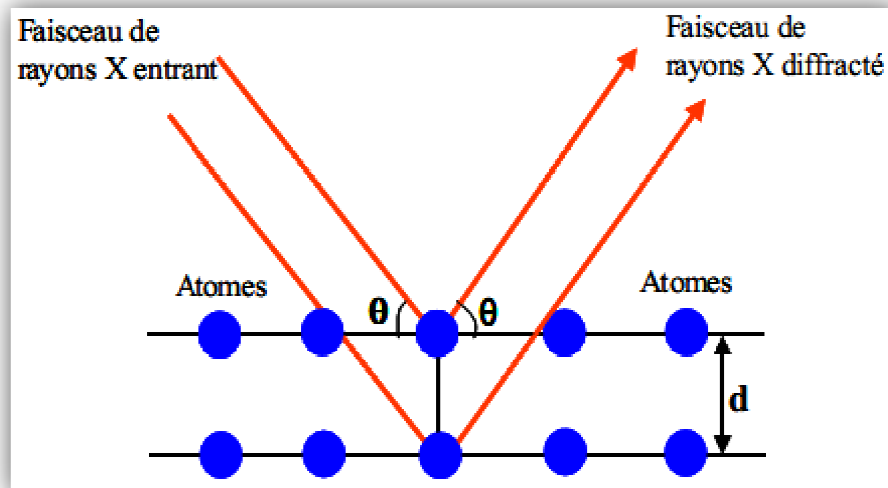


Figure II.4: Schéma de la loi de Bragg [15].

Le schéma de l'appareillage est présenté dans la figure (II. 5)

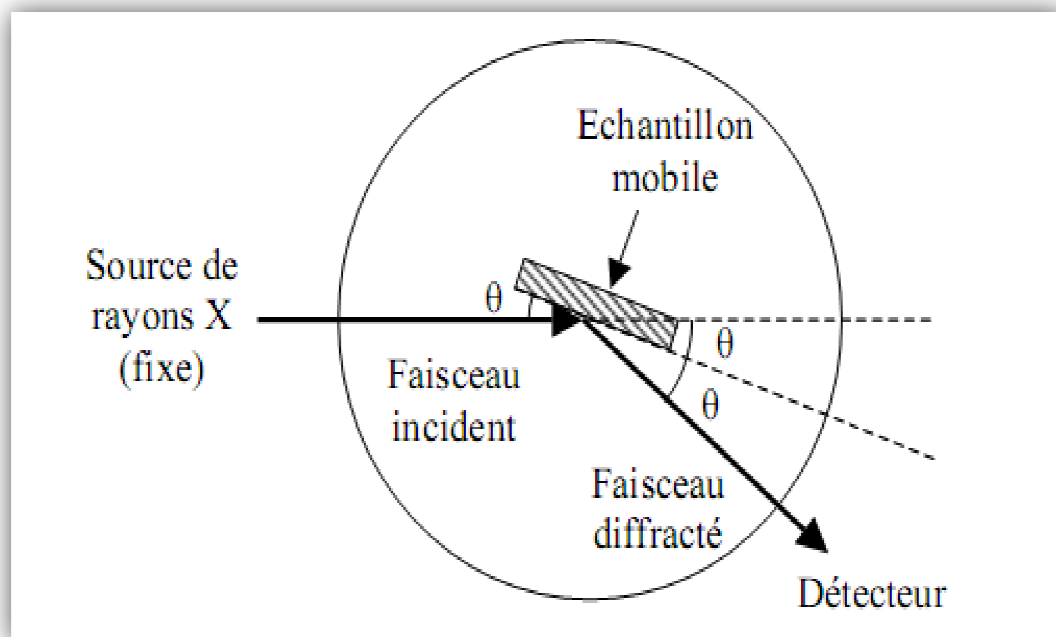


Figure II.5: Schéma du montage θ - 2θ [4].

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

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

Dans ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE AXS (XRD) avec une radiation monochromatique Cu-K α ($\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$), une tension de 40 kV et un courant de 40 mA.

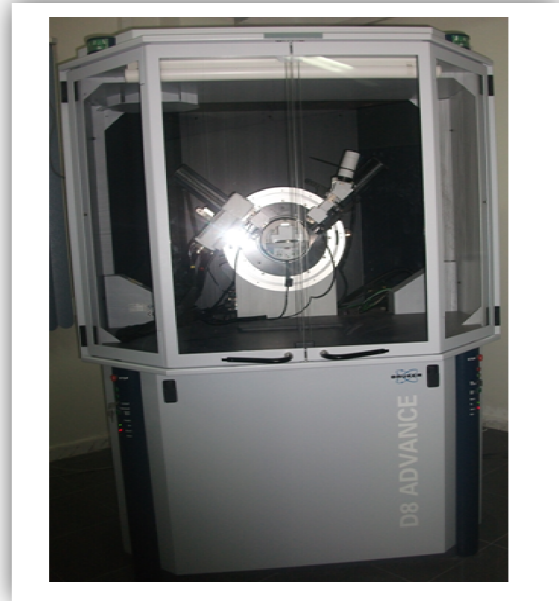


Figure II.6: Diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE AXS (XRD)

II.2.1.1.1 .Taille des grains :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. En mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses, on peut estimer la taille moyenne des cristallites (grains) D par la formule de Scherrer [38-40]:

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

Où:

D : est la taille des grains ($[D] = \text{nm}$).

λ : la longueur d'onde du faisceau diffracté.

θ : est l'angle de diffraction.

B : est la largeur à mi-hauteur (exprimes en radian) (voir la figure (II.7)).

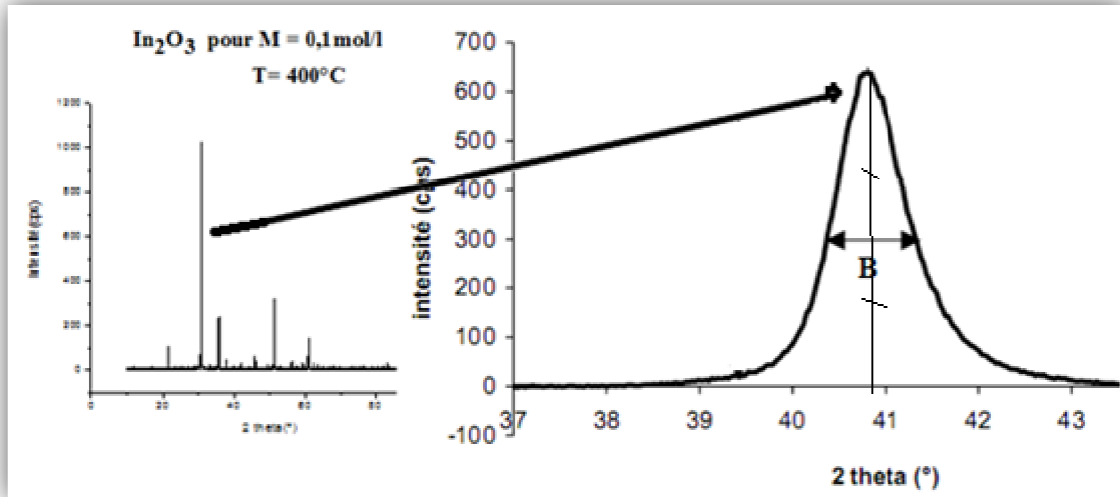


Figure II.7: Détermination de la taille des grains à partir de la mesure de la largeur à mi hauteur B d'une raie de diffraction X selon la méthode de Scherrer.

II.2.1.1.2. Détermination des contraintes :

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

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

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

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

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

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

Où β est la largeur de mi- hauteur du pic importante, θ est l'angle de diffraction [12].

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

La Microscopie Electronique à Balayage donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition, l'orientation cristalline et la présence des défauts. Cette technique nous permet aussi de déterminer l'épaisseur de nos couches en exploitant les images de la coupe perpendiculaire de la couche mince [15].

Le principe de la technique du MEB est basé sur l'interaction d'un faisceau incident d'électrons monocinétique de quelques KeV avec le matériau à analyser. Le faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons. Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. La présentation schématique du principe est illustrée sur la figure (II.8) [23].

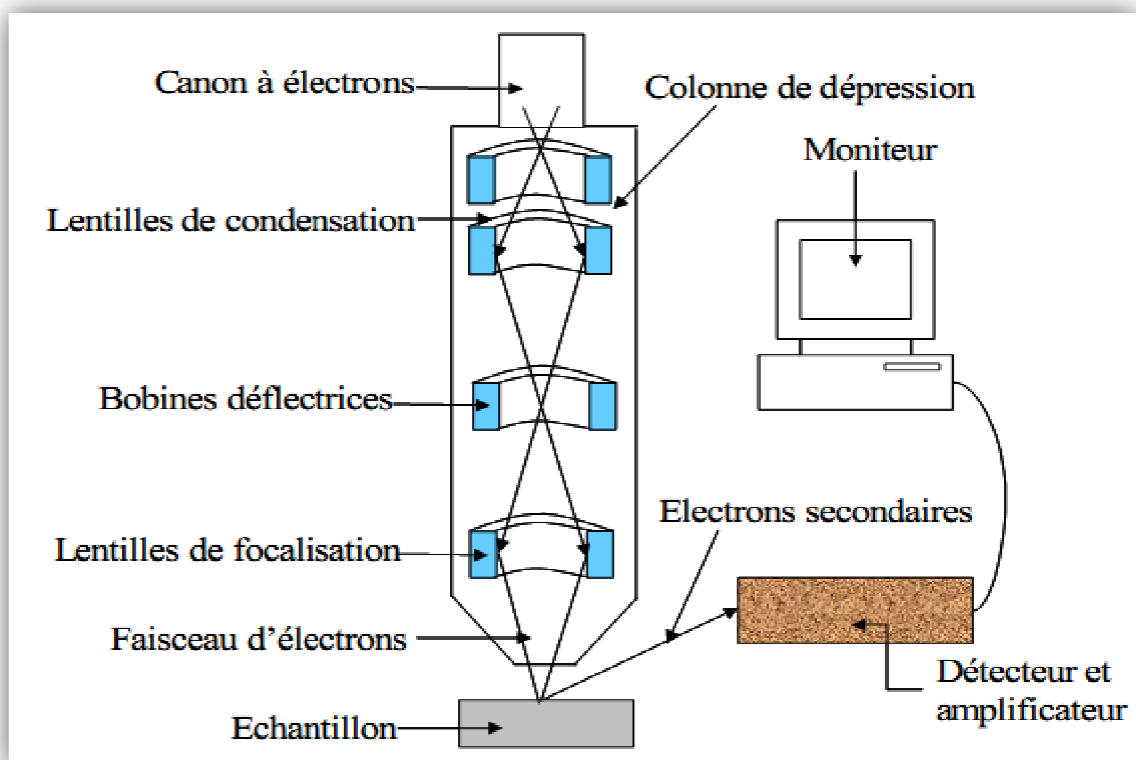


Figure II.8: Vue schématique du Microscopie Electronique à Balayage [15].

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque l'éjection d'électrons secondaires (leur détection, associée à un dispositif de balayage, renseigne la morphologie de surface de l'échantillon analysé), d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons lumineux et de photons X (figure (II.9))

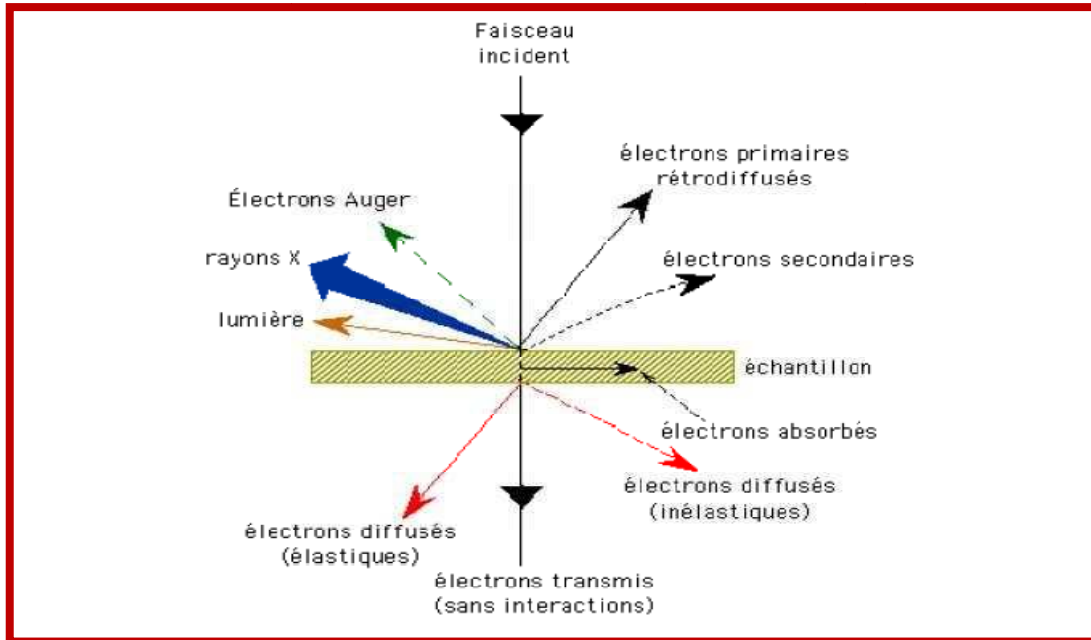


Figure II.9: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [41].

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

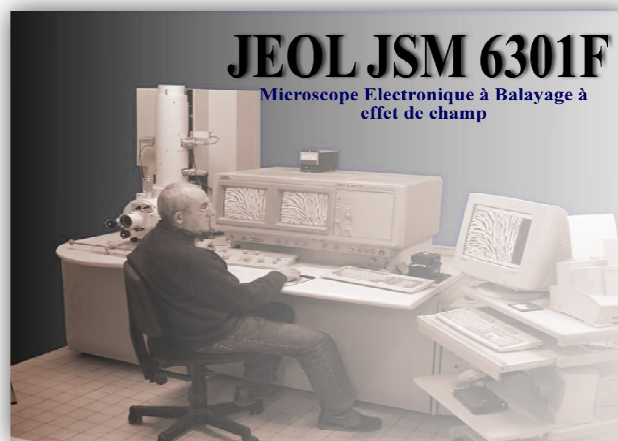


Figure II.10: Microscope électronique à balayage à effet de champ (JEOL, model JSM 6301F).

II.2.1.2.1. l'épaisseur :

On peut mesurer l'épaisseur des couches minces directement à partir la micrographie MEB, à l'aide d'un logiciel qui s'appelle Visiomètre (Figure (II.11)).

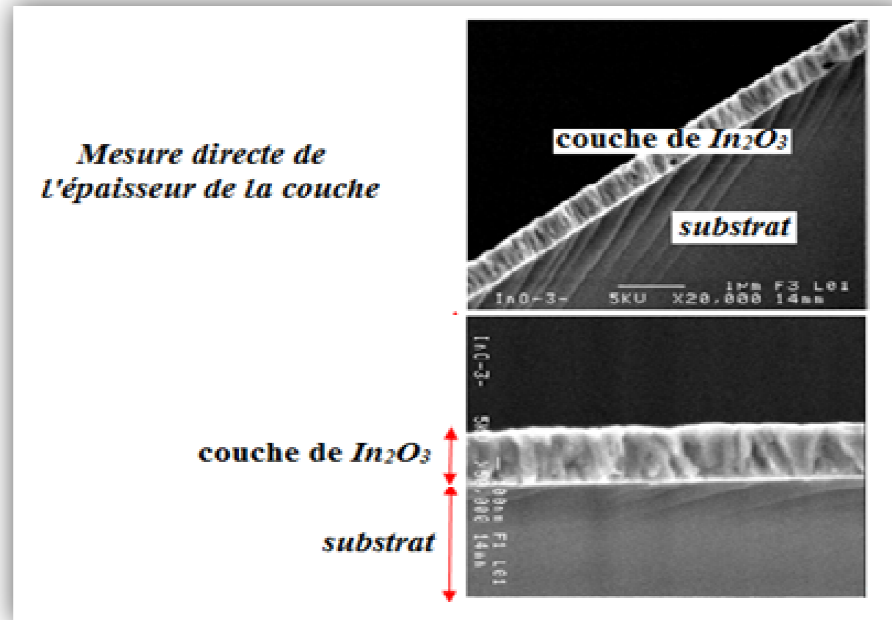


Figure II.11: Mesure directe de l'épaisseur de la couche d' In_2O_3 à partir l'image obtenue par MEB.

II.2.1.2.2. L'analyse EDS :

Les informations sur la composition chimique des échantillons peuvent être obtenues à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) qui fournit un spectre dont la position des pics identifie les éléments présents dans la couche mince alors que leur intensité révèle la quantité présente dans cette couche mince [14].

Pour obtenir la composition élémentaire d'un échantillon. Pendant l'EDS, un échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Ces électrons se heurtent les électrons d'échantillon, à cause de ça, certains d'entre eux à frapper hors de leurs orbites. Les positions évacuées sont remplies par des électrons d'énergie très élevée qui émettent des rayons X dans le processus. Dans notre travail on a utilisé l'appareil MEB de type (JEOL JSM-6390LV)(avec la technique EDS) qui trouve à l'Université **Mohamed Khider-Biskra**.



Figure: II.12: MEB de type JEOL JSM-6390LV (avec la technique EDS).

II.2.2. Caractérisations optiques :

II.2.2.1. La spectroscopie UV-VIS-NIR

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet, visible et infrarouge. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (II.13). Par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-VIS -NIR (200-1500nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [42].

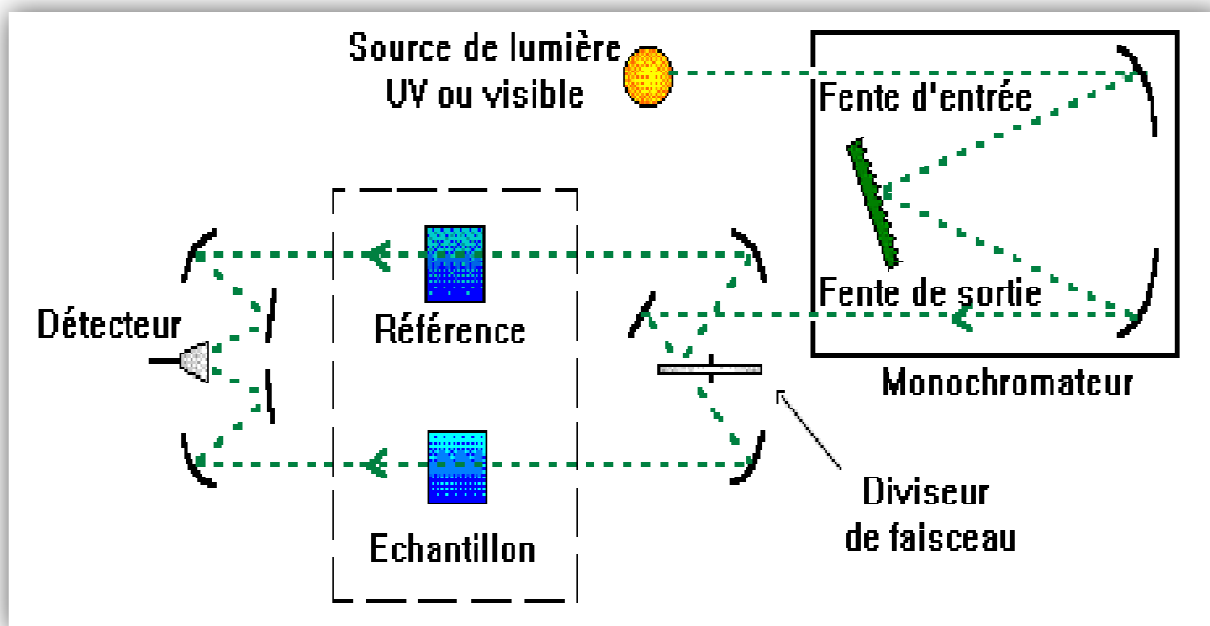


Figure II.13: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-VIS-NIR.

Pour nos études, la transmission des nos couches minces d'Oxyde d'Indium a été déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR de l'Université de Rennes1 en France de type (PerkinElmer LAMBDA1050 UV-VIS-NIR Spectrometer) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre + la couche) ; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda=200$ à 1500 nm avec une résolution de 5nm. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).

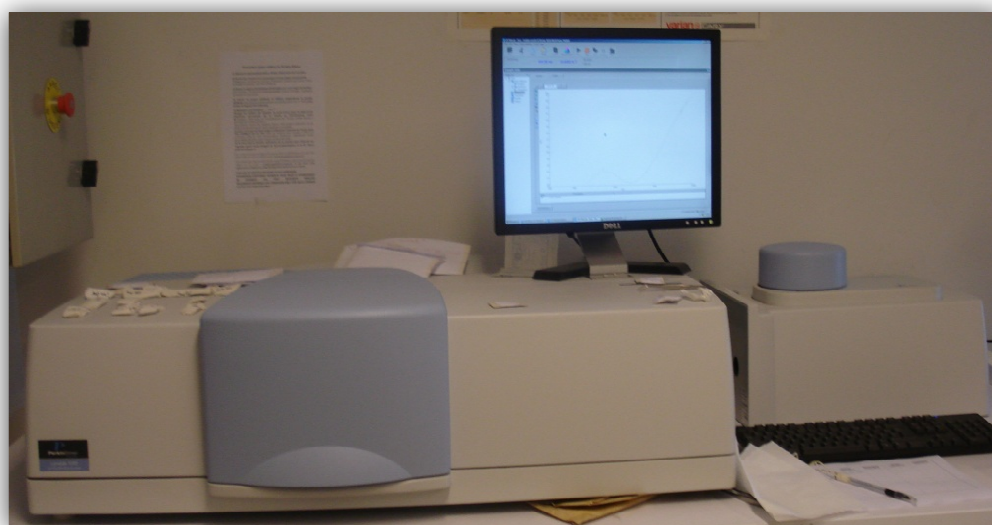


Figure II.14: Spectrophotomètre UV-VIS-NIR.

Par ce spectrophotomètre nous avons tracé des courbes qui représentent la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV-VIS-NIR (200-1500nm).

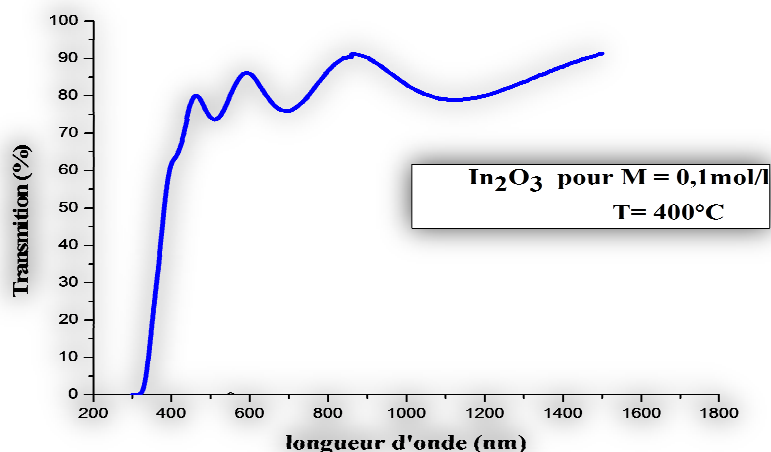


Figure II.15: La variation de la transmittance de film d' In_2O_3 en fonction de la longueur d'onde.

II.2.2.1.1. Détermination de l'épaisseur et l'indice de réfraction :

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences (méthode Swanepoel)[43]. Cette technique repose sur la connaissance des interférences dans les spectres de transmission dans le visible et proche infrarouge.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure (II.16)

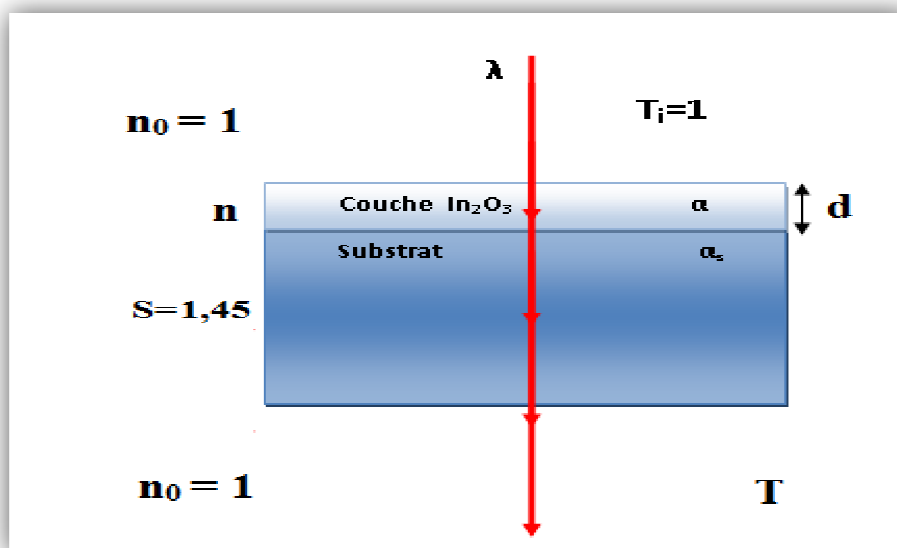


Figure II.16: système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieure à celle de couche d , a un indice de réfraction « s » et un coefficient d'absorption ($\alpha_s = 0$). L'indice de l'air est $n_0 = 1$, T est la transmittance, α est le coefficient d'absorption du film, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement. Si l'épaisseur d est uniforme, les phénomènes d'interférences donnent lieu à un spectre en transmission avec ondulations tels que celui présenté sur la figure (II.17) [44]:

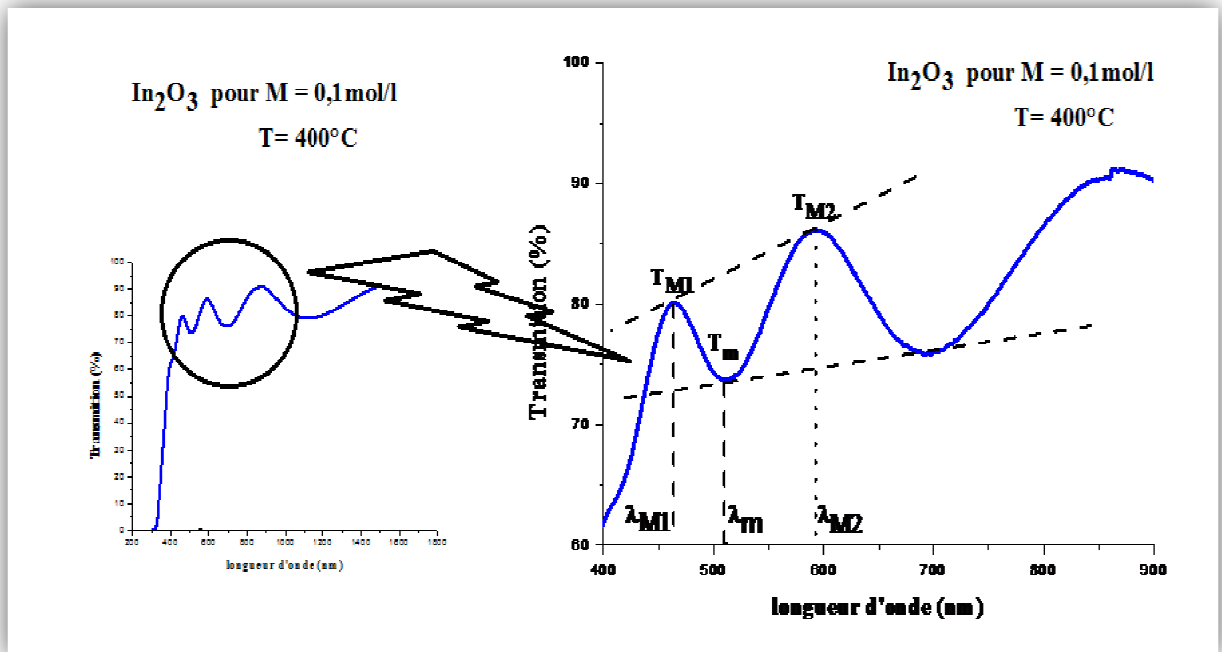


Figure II.17: Les franges d'interférences dans le spectre $I=f(\lambda)$.

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde.

Soient n_1 et n_2 les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . L'épaisseur de la couche est donnée par :

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(n_1 \cdot \lambda_2 - \lambda_1 \cdot n_2)} \quad (\text{II} - 5)$$

Où n_1 et n_2 sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = (N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2})^{1/2} \quad (\text{II} - 6)$$

Et $N_{1,2}$ peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \cdot \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (\text{II} - 7)$$

Comme règle générale, les deux derniers extremums du spectre ne doivent pas être utilisés pour le calcul de n et donc de d [12,44].

II.2.2.1.2. Gap optique :

A partir du spectre de transmittance d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α , en utilisant la relation suivante :

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

Où:

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

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmittance mesurée (%).

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [45], où E_g est relié au coefficient d'absorption α par :

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

Où :

A : est une constante.

E_g : est le gap optique exprimé en (eV)

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

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

$$h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})} \quad (\text{II} - 11)$$

On peut déterminer par extrapolation jusqu'à 0.

$$(\alpha h\nu)^2 = 0 \quad (\text{II} - 12)$$

La valeur du gap optique E_g , comme le montre l'exemple de la figure (II. 18).

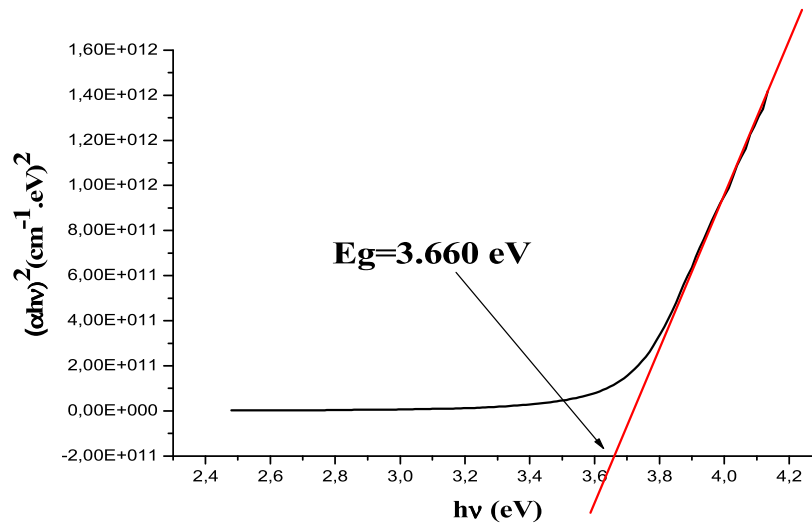


Figure II.18: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour une couche minces de In_2O_3 .

II.2.2.1.3. Le désordre :

Un autre paramètre important qui caractérise le matériau est le désordre (l'énergie d'Urbach). D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [46] :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad (\text{II} - 13)$$

Où E_{00} présente le désordre

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

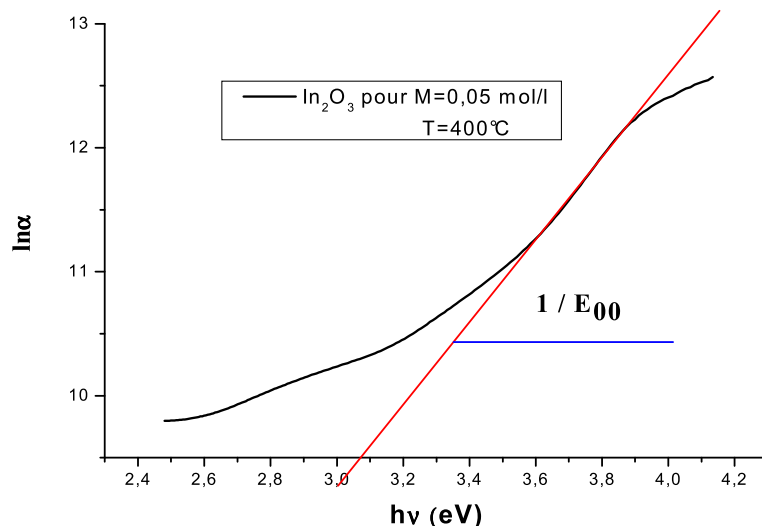


Figure II.19: Variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

II.2.3. Caractérisations électrique :

Pour calculer la conductivité de nos couches nous avons utilisé la méthode de deux pointes, cette méthode est basée sur la loi d'Ohm. On a appliqué des différents potentiels à nos couches d' In_2O_3 et puis mesuré le courant électrique qui les traversent. Et pour calculer la concentration des porteurs de charges et confirmer le type de nos couches d' In_2O_3 nous avons utilisé l'effet HALL.

II.2.3.1. La technique de deux pointes

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire; sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation (**Edwards sputter coater S 150B**) deux électrodes métalliques en or séparées par une distance interélectrodes valant 4 mm (figure (II.20)). Une tension variable (V) appliquée sur l'échantillon créant ainsi un courant (I) mesuré à l'aide d'un **KEITHLEY 617** qui permet de mesurer des faibles courants [12].

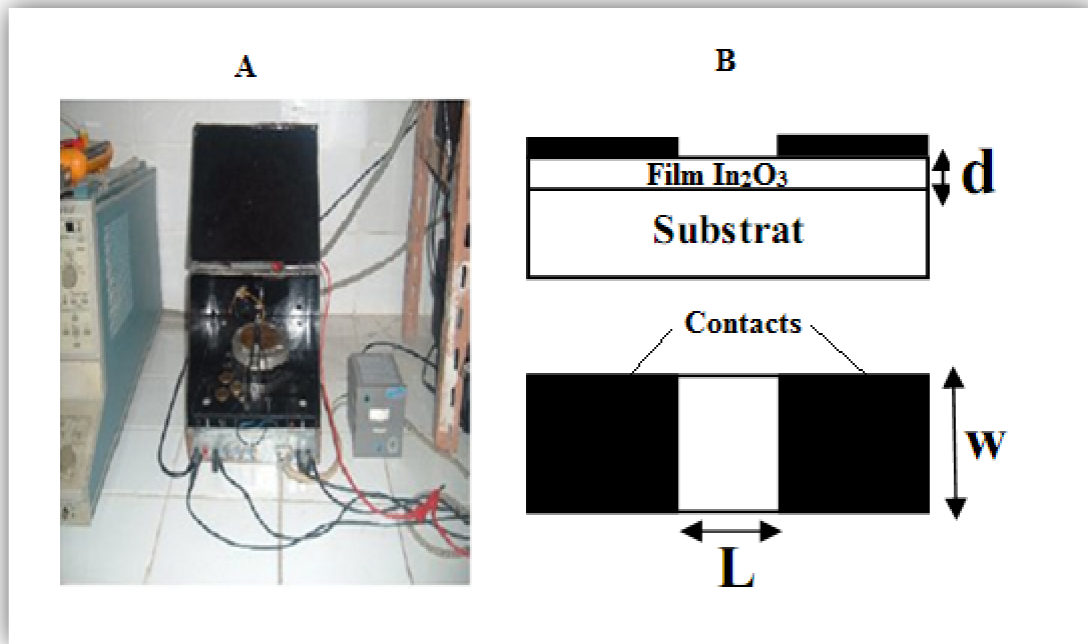


Figure II.20:(A) : Système des deux pointes, réalisé au LCMI (Université de Constantine)
 (B) : Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.

II.2.3.1.1. Conductivité électrique :

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I = f(V)$). En variant la tension de polarisation de 0 – 20 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617). La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension conduit à la valeur de résistance, à partir de la loi d'ohm :

$$V = R. I \quad (\text{II} - 14)$$

La conductivité est ensuite déduite à partir de la relation définissant la résistance d'un échantillon en fonction de ses dimensions

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \left(\frac{L}{R. w. d} \right) \quad (\text{II} - 15)$$

Où

- σ : La conductivité de la couche à caractériser.
- ρ : la résistivité de la couche à caractériser.
- R : la résistance de la couche à caractériser.
- L : distance entre les deux contacts (4mm)
- d : l'épaisseur de la couche à caractériser.
- w : la largeur du film [6, 23,33].

II.2.3.2. La mesure par l'effet de HALL :

Cette mesure permet de déterminer directement la concentration des porteurs de charge (N_H), et le type de semi conducteur (n ou p).

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall [47] est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique (\vec{B}) appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \vec{B} . Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H . Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré à la figure (II.21).

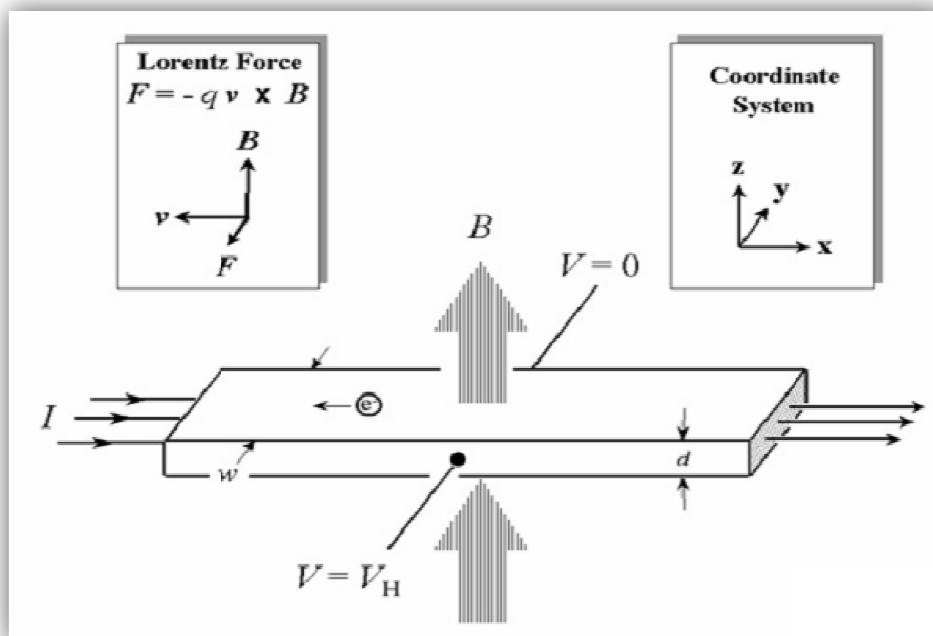


Figure II.21: Schéma descriptif de l'effet Hall [48].

Un courant I circule le long de l'axe X de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique \vec{B} orienté selon la direction Z . Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant, selon la direction Y . Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon, appelée la tension de Hall (V_H), et son amplitude est donnée par l'équation (II.16):

$$V_H = I \cdot \frac{B}{q \cdot N_H \cdot d} \quad (\text{II.16})$$

Ou :

q : charge de l'électron.

d : l'épaisseur de la couche (conducteur).

A partir de le montage présenté dans la figure (II.22) suivante on peut mesurer V_H et N_H en connaissant les valeurs de I et B .

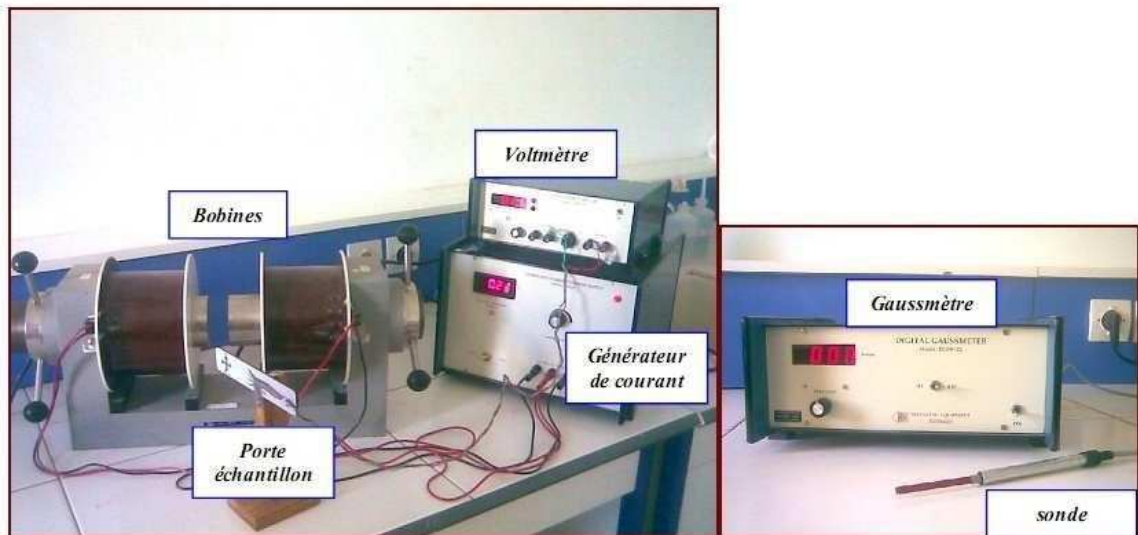


Figure II.22 : Montage utilisé pour les mesures de l'effet HALL.

Nos échantillons sont reliés comme suite :

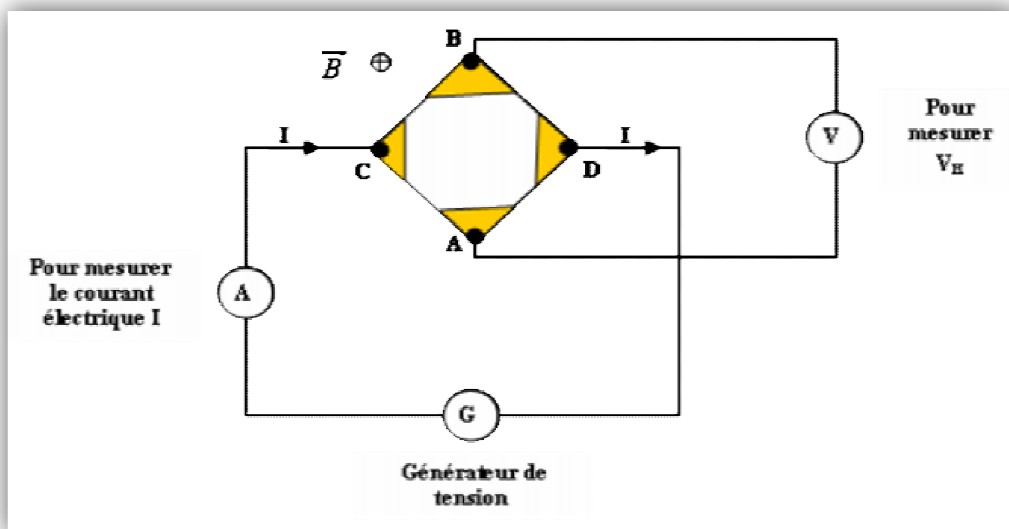


Figure II.23: Les contacts sur l'échantillon pour mesurer V_H

Ensuite on utilise le montage présenté dans la figure (II. 23) :

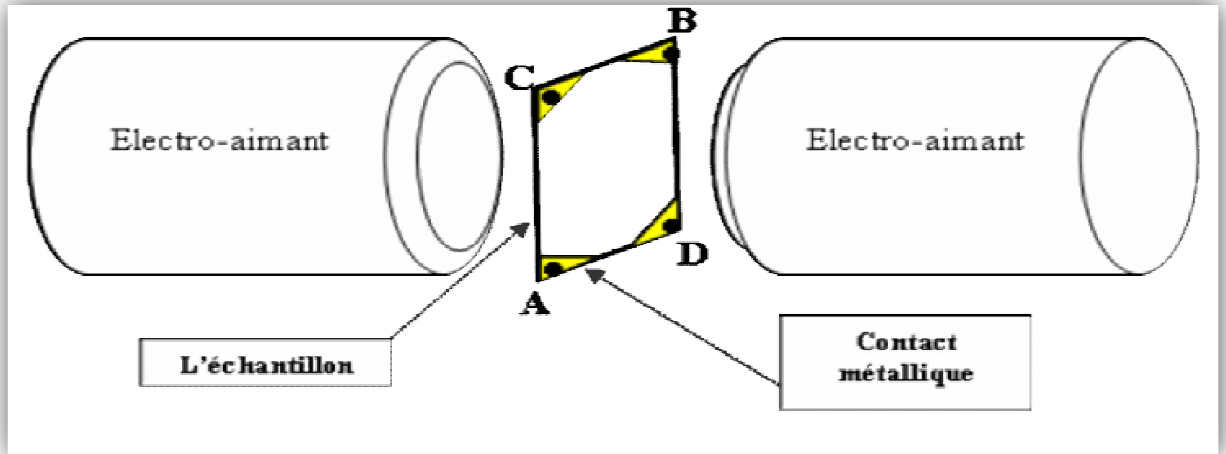
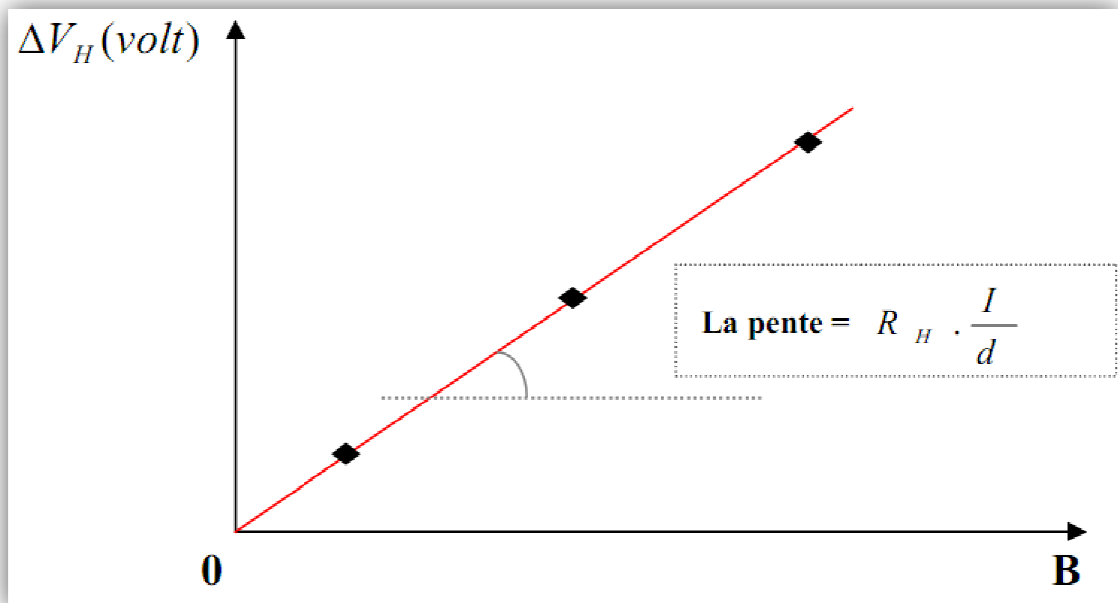


Figure II.24: Montage d'effet Hall.

La variation de V_H avec B ($\Delta V_H = f(B)$) donne le graphe présenté à la figure(II.25), l'exploitation de la pente permet d'obtenir la densité des porteurs de charges N_H

Figure II.25: La variation de V_H avec B .

$$\Delta V_H = \frac{I}{N_H \cdot q \cdot d} \cdot B ; \quad R_H = \frac{1}{N_H \cdot q} \quad (\text{II} - 17)$$

$$\text{la pente} = R_H \frac{I}{d} \quad (\text{II} - 18)$$

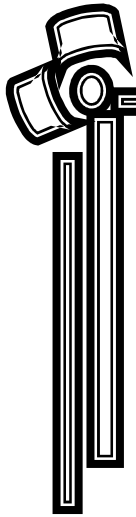
Et la densité des porteurs de charges:

$$N_H = \frac{1}{R_H \cdot q} \quad (\text{II} - 19)$$

On peut, aussi, connaître le type de semi conducteur (n ou p) par le signe du produit B^*R_H , où:

Pour $(B^*R_H) < 0 \longrightarrow$ on a semiconducteur de type p.

Pour $(B^*R_H) > 0 \longrightarrow$ on a semiconducteur de type n.



*Chapitre III : l'effet de la molarité et
de la température du Substrat sur les
propriétés des couches minces d' In_2O_3*

L'objectif de ce chapitre est pour présenter les résultats obtenus dans ce travail, concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'Oxyde d'Indium (In₂O₃) par la technique spray ultrasonique.

Nous avons étudié l'influence de la molarité de la solution et de la température du substrat sur les différentes propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

III.1. Variation de la molarité

Dans cette étude, nous avons présenter les résultats de la série de la molarité, où la température de substrat est fixée à 400°C, la molarité est variée entre 0,05 et 0,3 mol/l.

III.1.1. Propriétés structurales

Pour déterminer la structure cristalline et l'orientation des cristallite de notre couches élaborées, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Les figures suivantes montrent les différents pics qui caractérisent la structure des couches d'Oxyde d'Indium pour une température constante à 400 C° et avec différentes molarités.

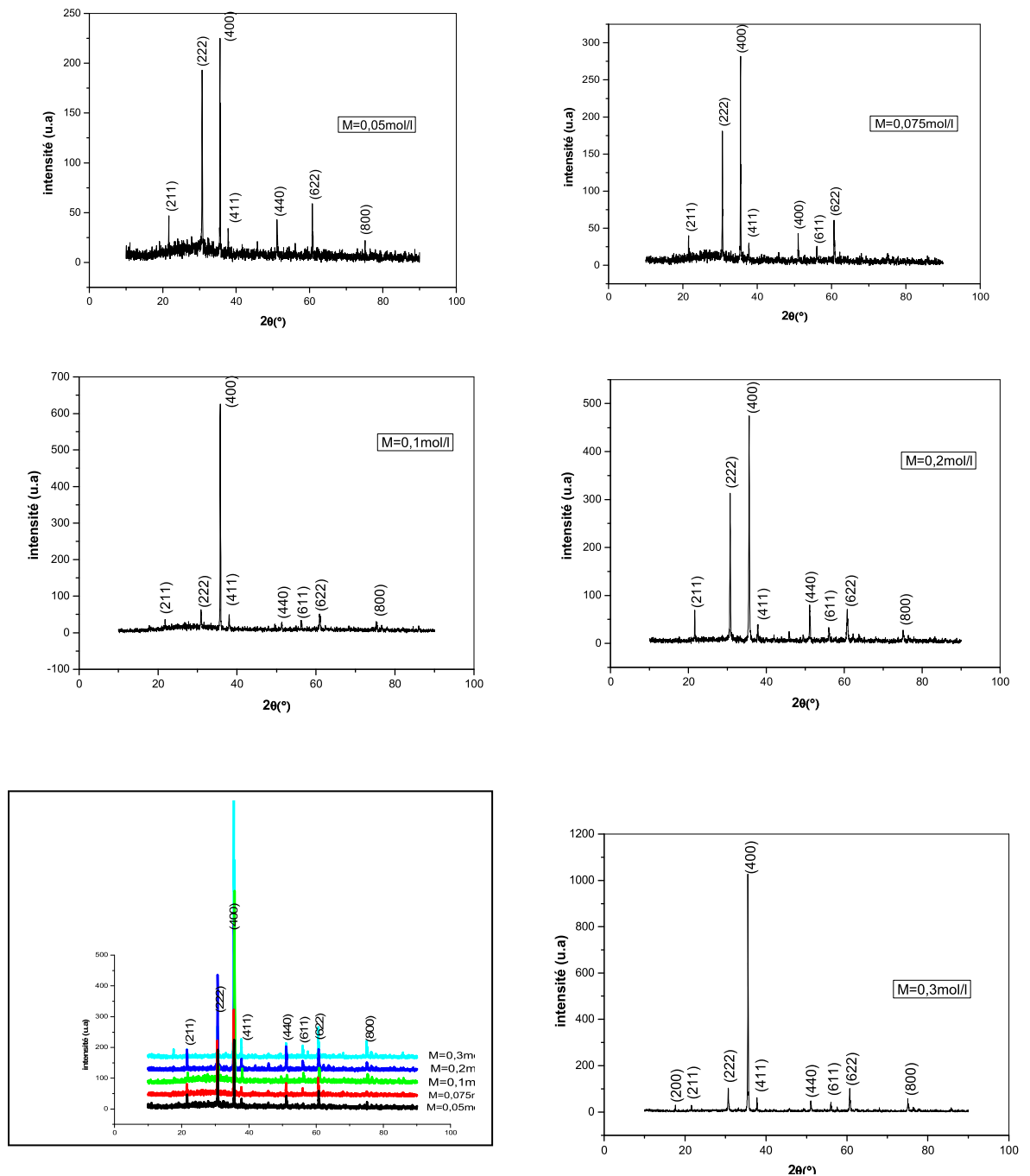


Figure III.1: Spectres de diffraction des rayons X des couches préparés avec différentes molarités.

Nous avons comparé nos spectres avec le fichier ASTM (American Society for Testing and Materials) d'Oxyde d'Indium, pour savoir les indices de Miller (hkl), ce fichier est présenté dans la figure suivante :

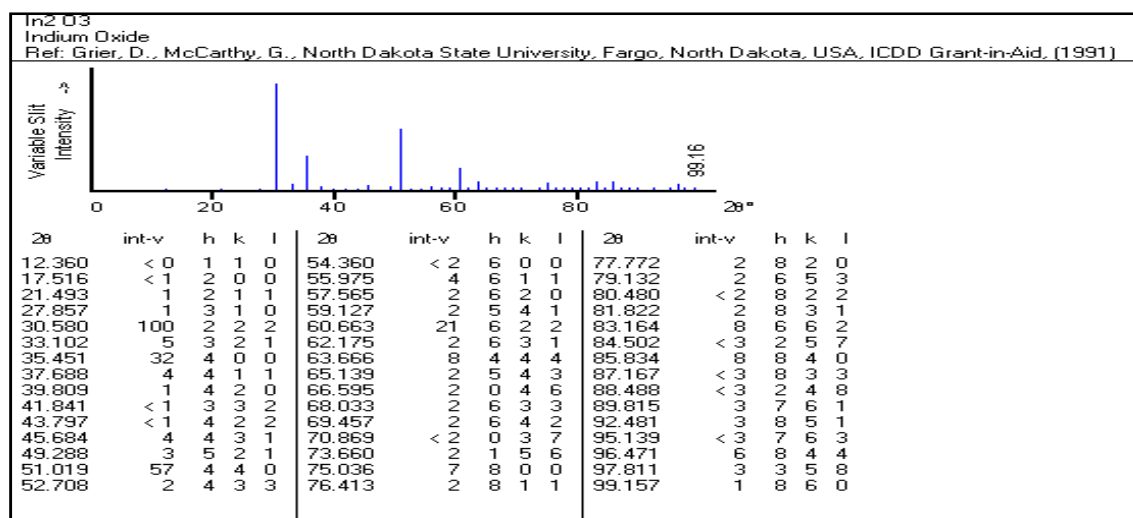


Figure III.2: Fiche ASTM d'Oxyde d'Indium [49].

Dans tous les films, nous avons observé plusieurs orientations dans les plans: (222), (400), (411), (611) et (622)... etc, avec des intensités variables.

Toutes les directions observées sont plus proches à la fiche ASTM de l'Oxyde d'Indium (In_2O_3), ces directions illustrent que nos films étaient cristallisés en structure cubique centrée [50,51].

Nous notons:

L'orientation la plus dominante dans tous les échantillons est celle du plan (400) car ce dernier est apparaît plus intense que les autres pics. Son intensité maximale est 1028(u a) correspond à l'angle $2\theta=35, 53^\circ$ où la molarité est 0,3 mol/l.

La deuxième orientation qui domine (222) a des intensités instables. La valeur maximum de l'intensité de ces pics est 313(u a), autour de l'angle $2\theta=30,7^\circ$ pour $m=0, 2$ (mol/l), mais les autres orientations n'ont pas la même valeur.

III.1.1.1. Taille des grains

La taille des grains est déterminée à partir de la largeur à mi hauteur des pics (400). Les résultats de la variation de la taille des grains en fonction de la variation de la molarité sont représentés sur la figure (III.3).

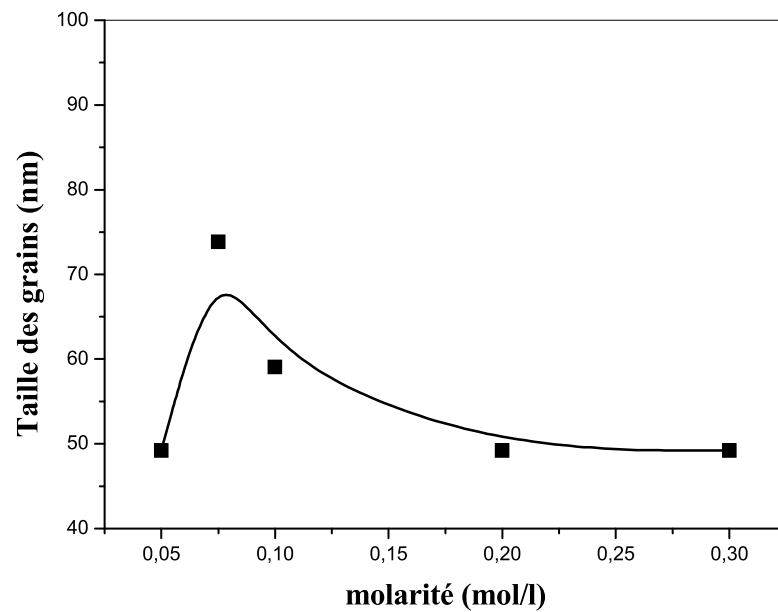


Figure III.3: Variation de la taille de grain en fonction de la molarité de la solution.

La taille des grains augmente de ~ 50 nm à ~ 74 nm, puis, diminue jusqu'à 49 nm. Ces résultats sont comparables à celles de P.K.Manoj (d'après P.K.Manoj, l'échantillon avec $M=0,1$ mol/l dans $T=400$ °C, la taille des grains est 81 nm) [50].

On observe que la taille des grains augmente avec l'augmentation de la molarité dans la gamme $\{0,05- 0,075\}$ parce que la plupart des atomes de l'Indium liées avec l'oxygène.

Mais dans la gamme $[0,075- 0, 3]$ on remarque que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la molarité car les atomes d'Indium prend les positions de défauts c'est pour cela on observe cette diminution.

III.1.1.2. Etude des déformations (contraintes)

La relation qui relie les contraintes (σ) et la déformation (ε) est $\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$, donc pour évaluer la variation de contrainte il faut déterminer la variation de déformation.

La figure (III.4) représente la variation de la déformation des films en fonction de la molarité de solution.

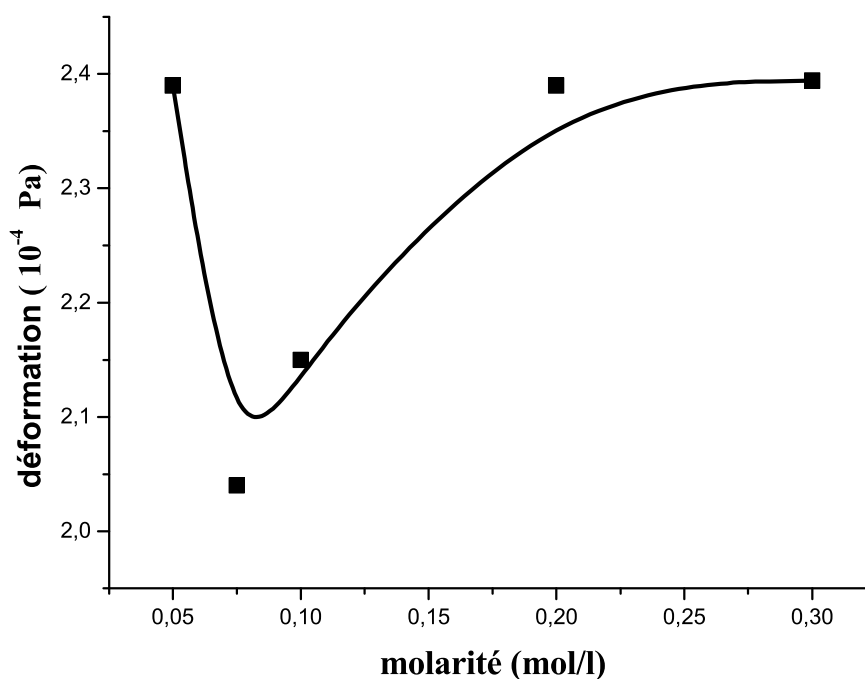


Figure III.4: Variation des déformations en fonction de la molarité.

On observe que les déformations diminuent avec l'augmentation de la molarité dans la gamme {0,05- 0,075} tandis que, dans la gamme [0,075- 0,3] on remarque que les déformations augmentent avec l'augmentation de la molarité. Car les déformations augmentent avec la diminution de la taille des grains et l'inverse. On explique cette augmentation par l'existence des joints de grains avec grande proportion [23].

Généralement on remarque que la variation des contraintes est inversée à celle des tailles des grains à cause de l'existence des joints de grains.

III.1.1.3. l'épaisseur

Les mesures de l'épaisseur des films déposés ont été déterminées par deux méthodes différentes : la microscopie électronique à balayage (par Visiomètre « logiciel ») et méthode optique UV-VIS-NIR (les franges d'interférences).

Nous avons illustré les deux résultats dans la figure suivante:

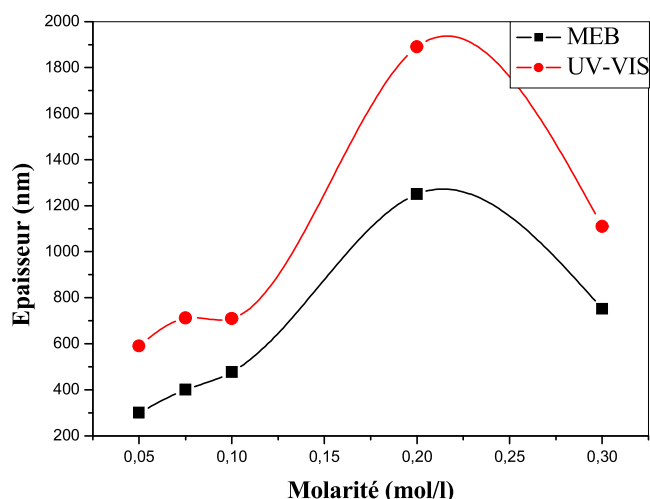


Figure III.5: Variation de l'épaisseur en fonction de la molarité de la solution.

En comparant les deux courbes obtenues par le MEB et les franges d'interférence, on observe qu'il y a une différence remarquable entre les valeurs. Car les résultats obtenus par les franges d'interférence ne sont pas assez précis (absence des interférences dans quelque échantillon). Et de cette raison nous avons choisi les résultats concernant l'épaisseur obtenus par le MEB.

En remarquant sur les courbes de l'épaisseur que ce dernier augmente avec l'augmentation de la molarité, entre la molarité $M=0,05$ jusqu'à $0,2$ mol/l puis il y a une diminution. Cette dernière est due à l'ajoute des atomes de l'Indium qui font des liaisons avec les atomes d'oxygène. La composition chimique obtenue par l'EDS affirme ce phénomène.

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

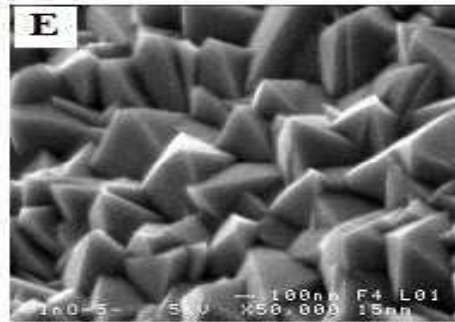
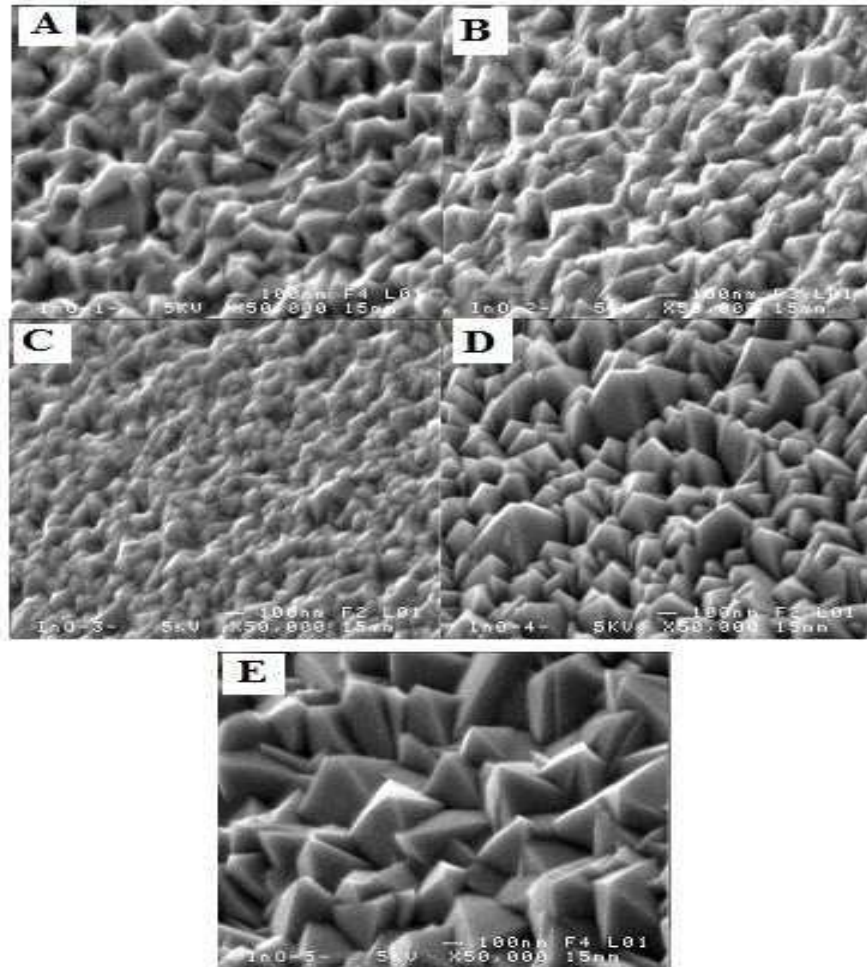


Figure III.6: La micrographie par MEB de surface de différentes molarités

A : (M=0,05mol/l) - B : (M=0,075mol/l) - C : (M=0,1mol/l) - D : (M=0,2mol/l) - E : (M=0,3mol/l).

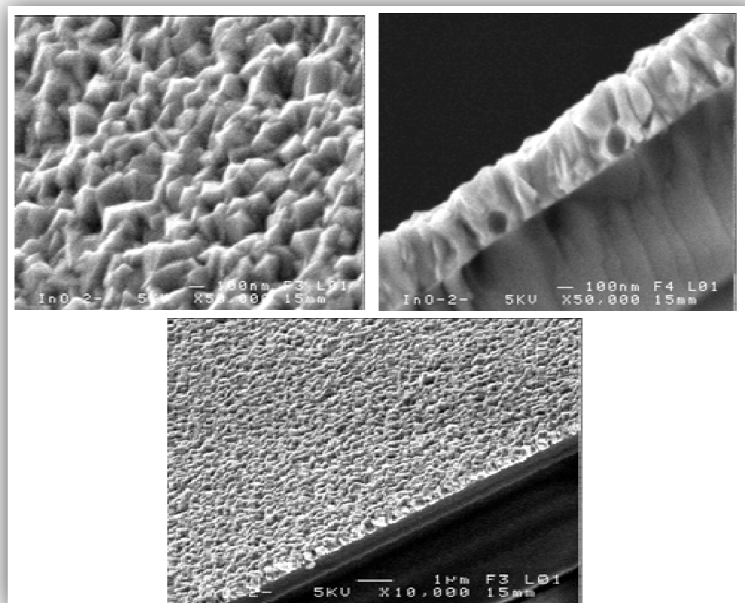


Figure III.7: Micrographies par MEB de l'échantillon M=0,075 mol/l.

Ces micrographes des couches minces d'In₂O₃ déposés dans T = 400°C, elles indiquent que les films sont de la même morphologie, elles sont rugueuses, la surface est granulaire et compacte.

III.1.1.4. Caractérisation EDS

La figure (III.8) représente les différents spectres EDS, cette technique nous permet de déterminer la composition chimique des éléments constituant les couches élaborées.

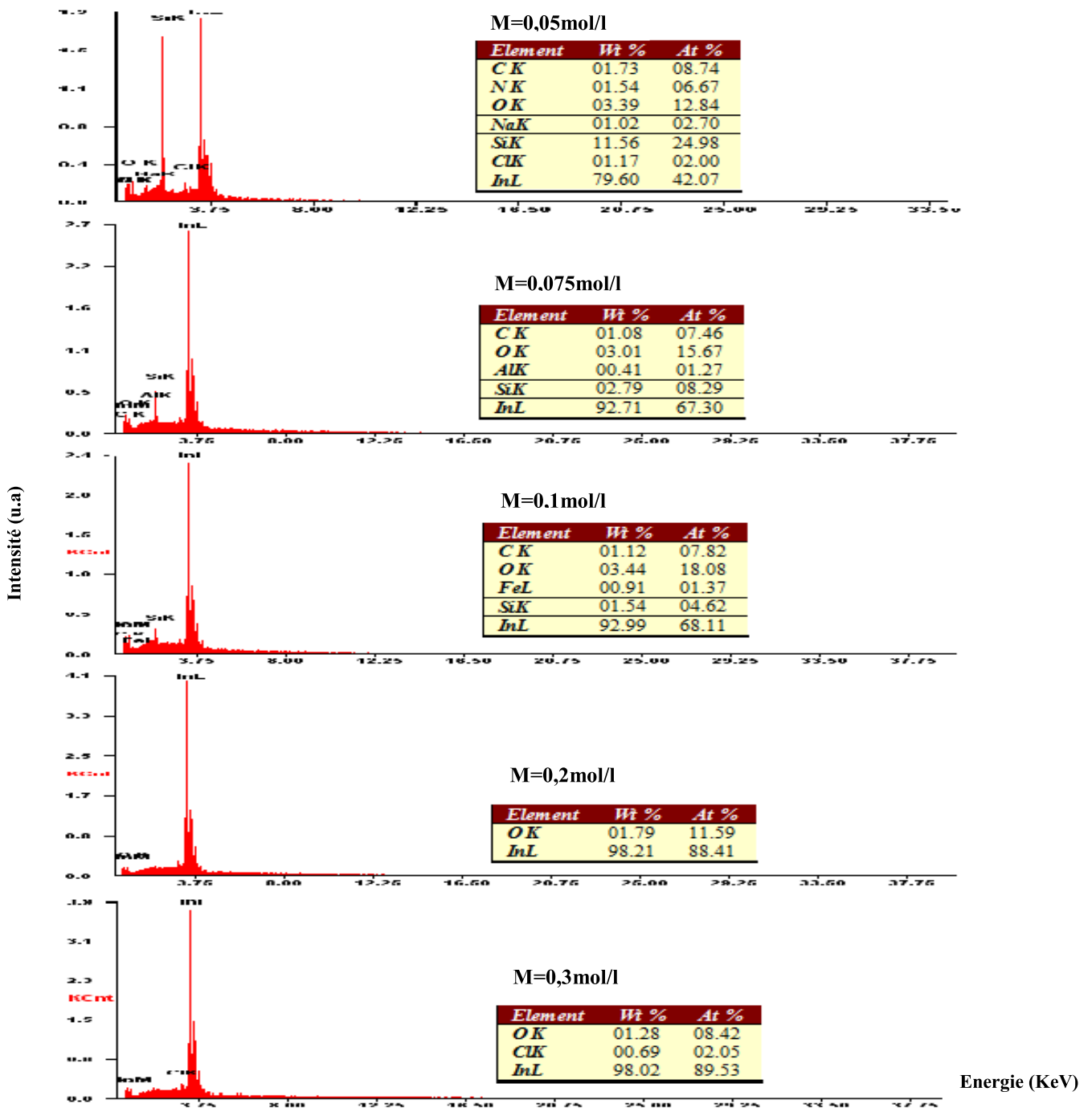


Figure III.8: Les spectres EDS obtenues pour différentes molarités.

D'après ces spectres de l'EDS, on constate la présence des pics caractéristiques des éléments fondamentaux O et In. Les autres éléments détectés sous forme de traces comme le silicium (Si) (sauf pour les deux échantillons $\{M=0,05 \text{ mol/l} - M=0,075 \text{ mol/l}\}$, parce qu'ils possèdent une petite épaisseur), sodium (Na), et le fer (Fe) qui appartiennent au substrat de verre. On peut aussi voir la présence du pic de chlore (Cl) et de carbone (C), éléments qui appartiennent aux précurseurs utilisés. Ceci indique que la décomposition de la solution n'est pas complète. Ainsi que l'azote (N) est probablement due aux impuretés de l'atmosphère puisque l'élaboration de cette couche est faite à l'air libre. On remarque aussi l'augmentation du pourcentage massique d'indium avec l'augmentation de la molarité puis il y a saturation dans les grandes molarités.

III.1.2. Les propriétés optiques

Pour déterminer les paramètres optiques, nous avons basé sur les spectres de transmittance (UV-VIS-NIR), qui sont présentés à la figure (III.9) :

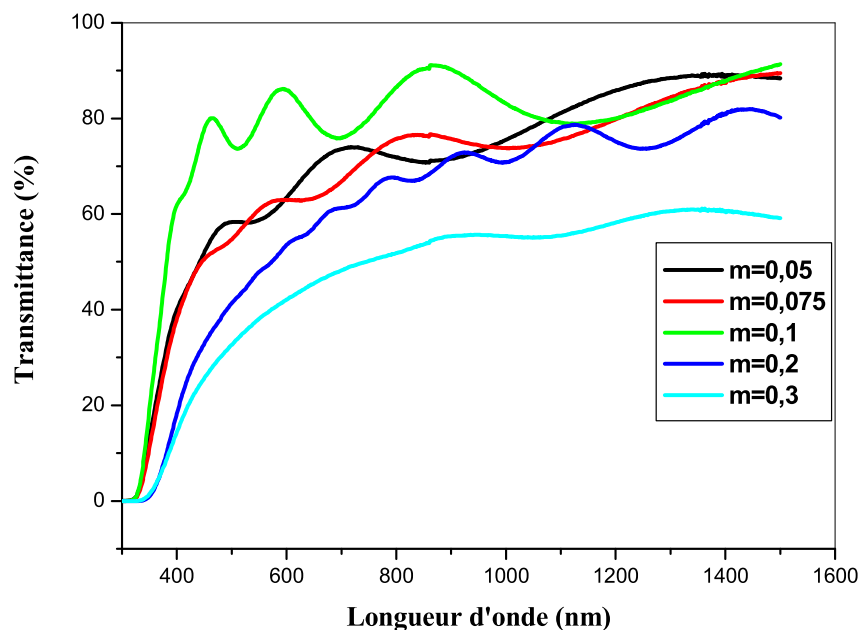


Figure III.9: Les spectres de transmittance.

Selon la figure (III. 9) nous notons :

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, correspond au seuil de l'énergie d'absorption du film d' In_2O_3 due à la transition entre la bande

de valence et la bande de conduction (L'oxyde d'indium est ainsi excellente absorbons aux rayons UV) [12,20].

On observe aussi, une augmentation de la transmittance avec l'augmentation de la molarité jusqu'à $M=0,1\text{mol/l}$ et à partir de ce point, elle se diminue. Et que la meilleure couche obtenue est celle de la molarité $M=0,1\text{mol/l}$ parce que ces propriétés sont plus stable et sa transmittance est élevé $\sim 85\%$ que les autres.

III.1.2.1. Gap optique

A partir des spectres de transmissions nous extraire les valeurs de gap pour différents échantillons de l' In_2O_3 suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Sur la figure (III.10) nous avons présenté la variation du gap optique en fonction des différentes molarités :

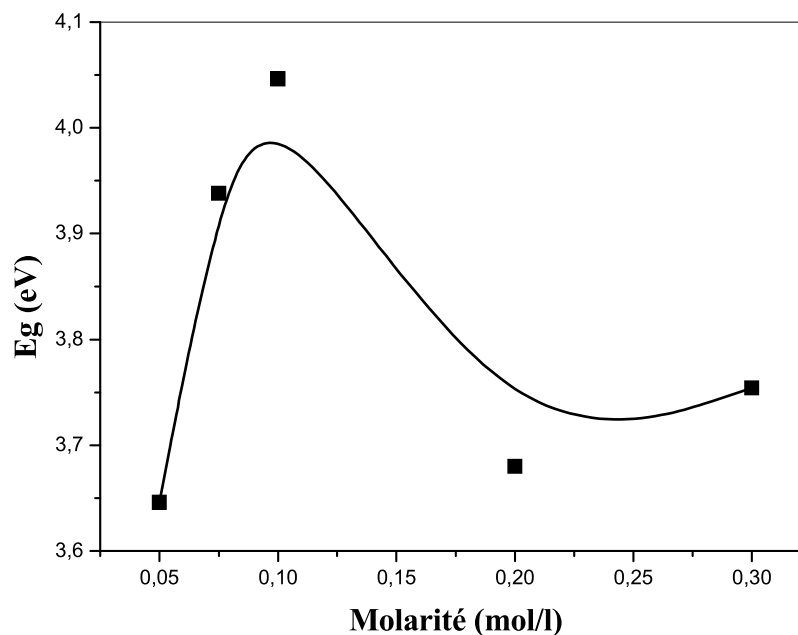


Figure III.10: Variation de gap d'énergie en fonction de la molarité.

Nous observons qu'il y a une croissance en valeur du gap jusqu'à 4.046 eV avec l'augmentation de la molarité jusqu'à $0,1\text{mol/l}$, puis il y a une diminution du gap, ce qui signifie la formation des défauts de structure à cause des atomes d'Indium additionnels.

III.1.2.2. Désordre (énergie d'Urbach)

La figure (III.11) montre la variation du désordre en fonction de la molarité.

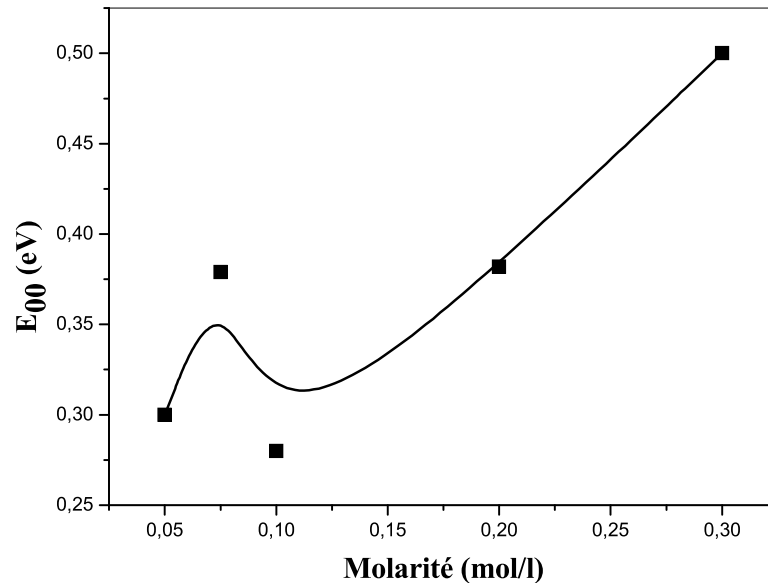


Figure III.11: Evolution du désordre en fonction de la molarité.

Nous observons que : on générale il y a une augmentation dans les valeurs de désordre entre (0,28 et 0,5 eV) a cause de les atomes d'indium perdent les sites interstitielle, ces résultats sont comparables à celle de P.Prathap (d'après lui, l'échantillon aillons une molarité $M=0,1 \text{ mol/l}$ et une température $T=400^\circ \text{C}$ le désordre est 0,39 eV) [52].

Donc on résulte que l'échantillon qui a un arrangement des atomes ordre correspond $m=0,1 \text{ mol/l}$ et $T=400^\circ \text{C}$

III.1.2.3. Indice de réfraction

L'indice de réfraction de nos films est calculé par l'utilisation de la relation établie dans le deuxième chapitre et le graphe est illustré dans la figure (III. 12).

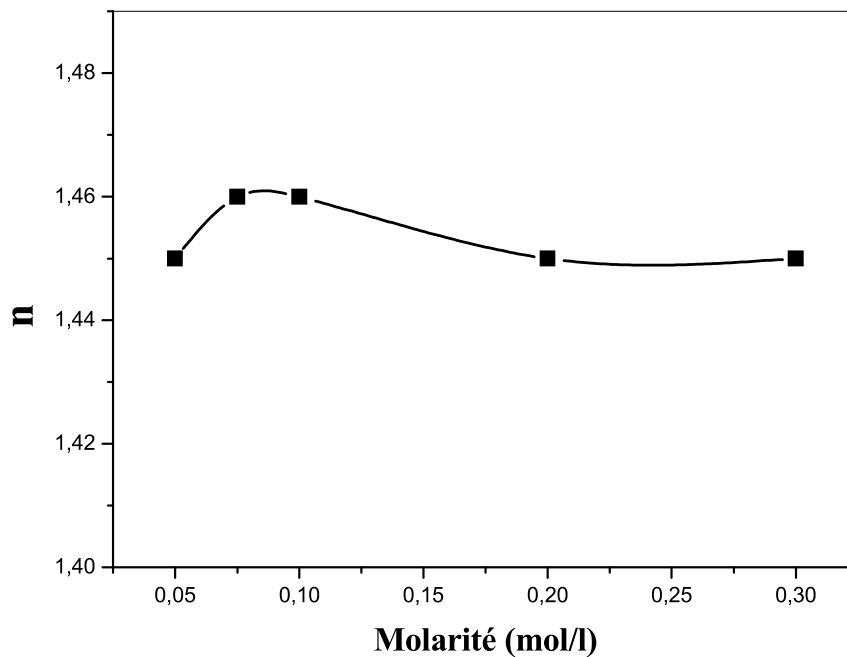


Figure III.12: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la molarité.

Dans la figure (III.12) nous avons présenté la variation de l'indice de réfraction en fonction de la molarité, on constate une légère variation de l'indice de réfraction alors on peut dire que la molarité n'a pas une influence considérable sur le changement de l'indice de réfraction.

III.1.3. Les propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces de In_2O_3 est un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires et les écrans plats. Parmi ces propriétés on cite la conductivité électrique comme étant le paramètre le plus important (la méthode de deux points) et la densité des porteurs libres (l'effet de Hall).

III.1.3.1. La mesure par l'effet de HALL

Nous avons mesuré la concentration des porteurs de charge de nos couches et confirmé leurs type. On rapporte les mesures de tension de Hall en fonction de courant (par exemple l'échantillon $m=0,2$ mol /l) sur la figure (III.14) :

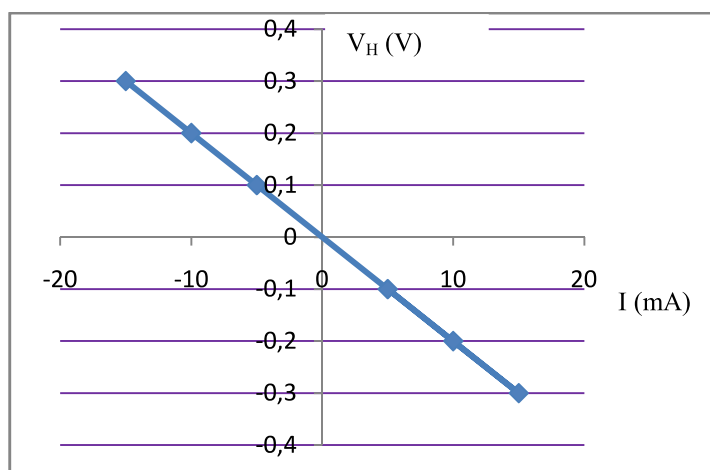


Figure III.13: tension de Hall en fonction du courant.

On exploite la courbe $V_H = f(I)$ et à l'aide de la pente on déduit la valeur de R_H (voir le chapitre II).

Nous avons noté que :

Si $B \times R_H > 0 \longrightarrow$ Les porteurs libres de nos films ce sont des électrons, c'est à dire nos films sont semi-conducteurs de type n.

Après les calculs on trouve les résultats suivants :

molarité m (°C)	Epaisseur d (nm)	champ magnétique B (Gauss)	Conductivité σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹ .10 ²	Coefficient de Hall R_H ($\text{cm}^3/\text{coulomb}$) 10 ⁻³	Mobilité μ (cm^2/VS)	Concentration de porteur n ($\text{cm}^{-3} \cdot 10^{21}$)
0,05	300	4000	/	/	/	/
0,075	400	4000	0,121	2	0,42	3,12
0,1	477	4000	0,580	2,3	1,3	2,62
0,2	1250	4000	0,430	6,25	2,68	1,00
0,3	752	4000	0,810	1,5	1,21	4,16

Tableau III.1 : les paramètres électrique obtenus par la technique des 2 pointes en fonction et l'effet de HALL de molarité.

Sur la figure (III.14) nous avons rapporté la variation de la conductivité électrique en fonction de la molarité de la solution :

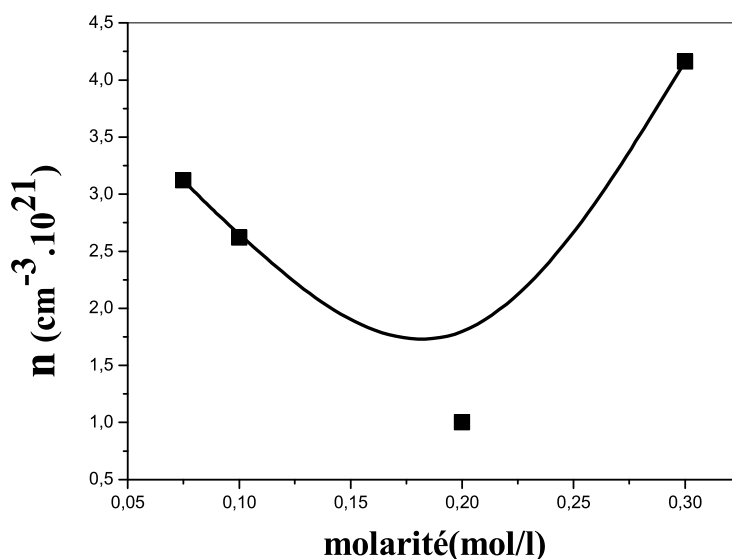


Figure : III.14 : Variation de la concentration des porteurs en fonction de la molarité.

Les porteurs libres de nos échantillons ce sont des électrons, et la concentration des porteurs de charge n est entre la gamme : $1,10^{21} \text{ cm}^{-3}$ et $4,16 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

L'influence de la molarité peut se diviser en deux intervalles :

{0,075- 0,2} on observe que la concentration du porteur diminué avec l'augmentation de la molarité dans cette gamme est due à l'accroissement de la densité des joints de grains suite à la diminution de la taille des grains.

{0,2- 0,3} l'augmentation de la concentration du porteur avec l'augmentation de la molarité est due à l'amélioration de la cristallinité, qui se traduit par l'augmentation de la taille de grains, donc la diminution des joints de grains [2].

III.1.3.2. Conductivité électrique

Sur la figure (III.13) nous avons rapporté la variation de la conductivité électrique en fonction de la molarité de la solution :

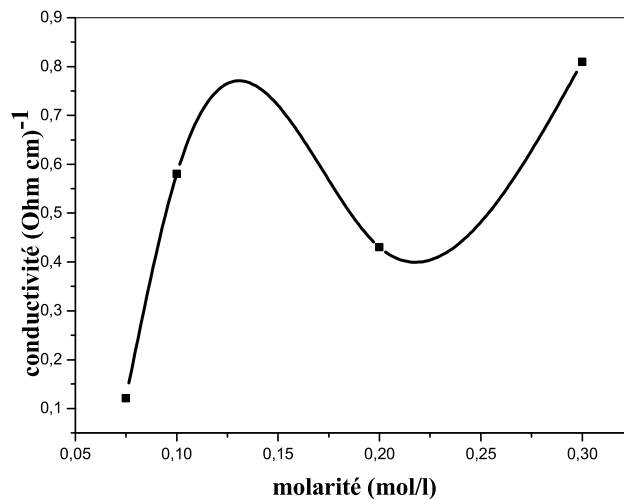


Figure III.15: L'évolution de la conductivité électrique en fonction de la molarité de la solution.

D'après cette figure, on remarque que :

{0,1 - 0,2} la conductivité électrique diminue avec l'augmentation de la molarité, car les porteurs libres diminuent.

{0,2 - 0,3} la conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la molarité, car les porteurs libres augmentent.

III.2. Variation de la température

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches d' In_2O_3 .

La température du substrat est variée entre 300 °C et 450 °C, et on fixe les autres paramètres de dépôt.

- ✚ dans cette série nous avons choisis la molarité $M=0,1$ mol /l parce que cette molarité a donné les meilleurs résultats dans la première série.

III.2.1. Propriétés structurales

Dans la Figure (III.16) nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X obtenus pour des films avec différents températures.

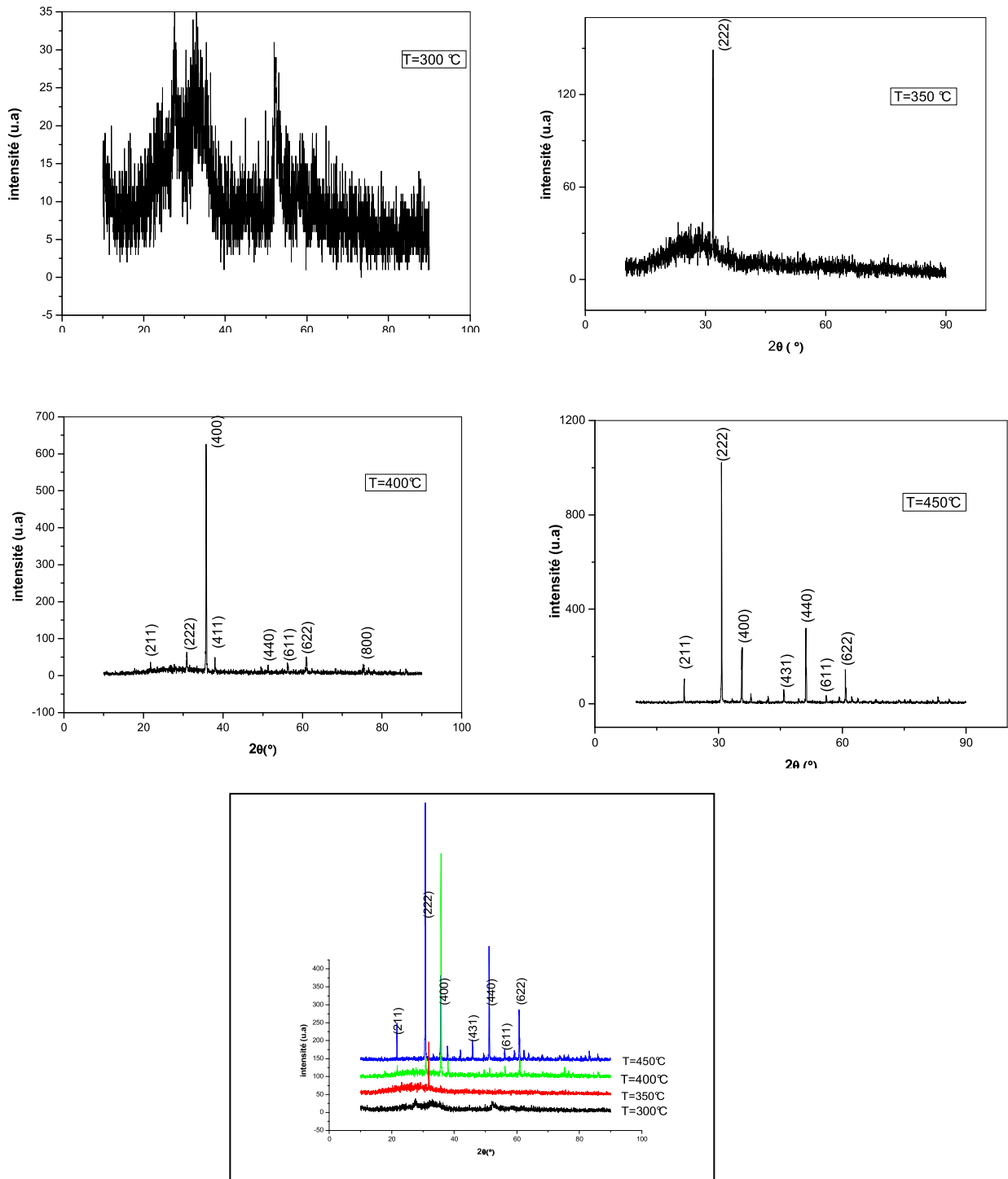


Figure III.16: Spectres de diffraction des rayons X des films préparés avec différentes températures.

À partir de ces spectres nous notons que :

Pour la température $T=300^\circ\text{C}$, les films sont amorphes et ça signifie que cette température est insuffisante pour faire cristalliser l'Oxyde d'Indium par les réactions des gouttelettes [51].

A $T=350^\circ\text{C}$ on observe que la couche est bien cristalliser, cette température nous donne une bonne structure selon les applications, et dans les autres spectres ; on remarque que les films sont polycristallins et cristallisés selon les directions (222) et (400). Le nombre des pics et l'intensité augmentent avec l'augmentation de la température.

III.2.1.1. Taille des grains

Sur la figure (III.17) nous avons rapporté la variation de la taille des grains en fonction de la température du substrat.

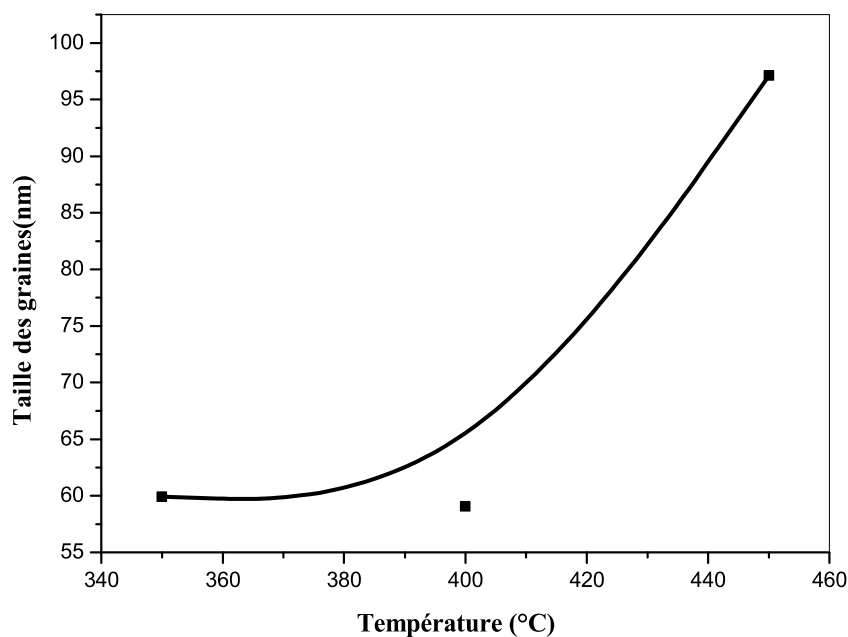


Figure III.17: Variation de la taille des grains on fonction de la température.

Nous avons noté que les tailles des grains sont variées dans la gamme de 60 et 97 nm, la taille de grain dans notre cas augmente avec l'augmentation de la température, puisque la température joue le rôle d'un recuit, ce qui permet une meilleure cristallisation et d'organisation du réseau cristallin [23].

Ces résultats sont comparables à celles de P.K.Manoj, qui a trouver que pour les échantillons ayons une molarité de : $M=0,1\text{mol/l}$, et pour différente température les résultats suivants [50] :

Température (°C)	Taille des grains (nm)
350	92
400	81
425	97
450	81

III.2.1.2. Etude des déformations (contraintes)

La figure(III.18) illustre la variation des déformations des films en fonction de la température du substrat.

On remarque que la variation des déformations est inversé à celle des tailles des grains, il y a une diminution dans les valeurs des déformations, ça et due à la diminution des joints des grains. Et tant donné que les déformations sont reliées aux contraintes (comme nous avons dit dans le chapitre II) on peut dire alors que les contraintes diminuent avec l'augmentation de la température.

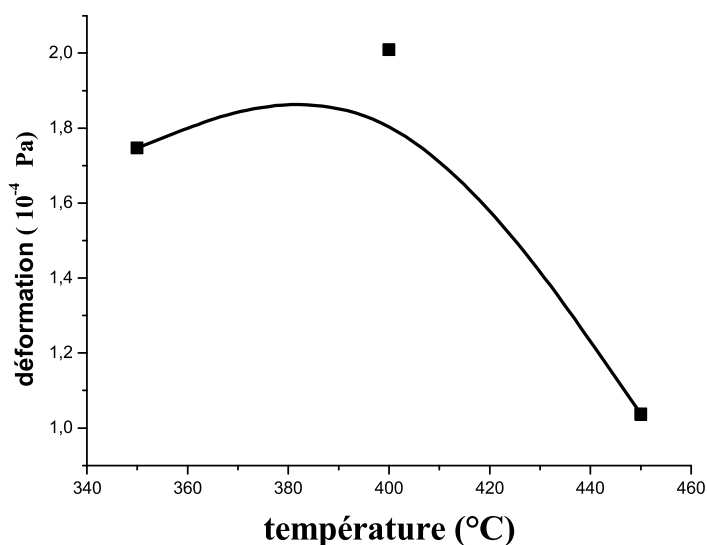


Figure III.18: Variation des déformations en fonction de la température

III.2.1.3. l'épaisseur

La micrographie par MEB de surface des couches sont représentée sur la figure suivante :

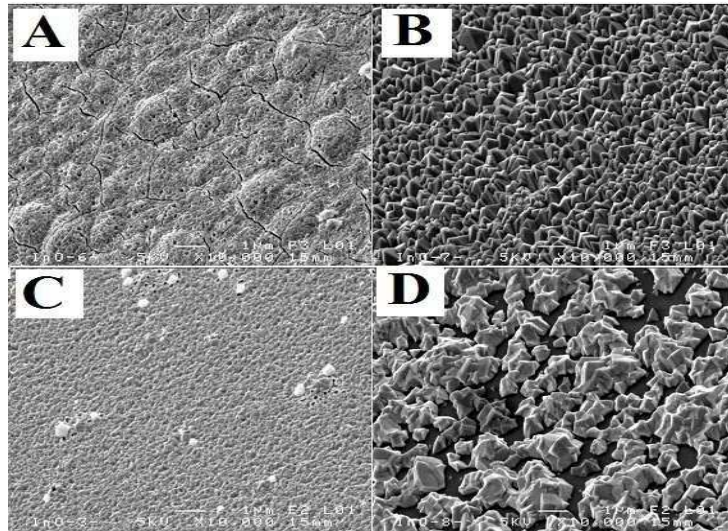


Figure III.19 : La micrographie par MEB de surface de la série de la température
 A :(T=300°C) - B :(T=350°C) - C :(T=400°C) - D :(T=450°C).

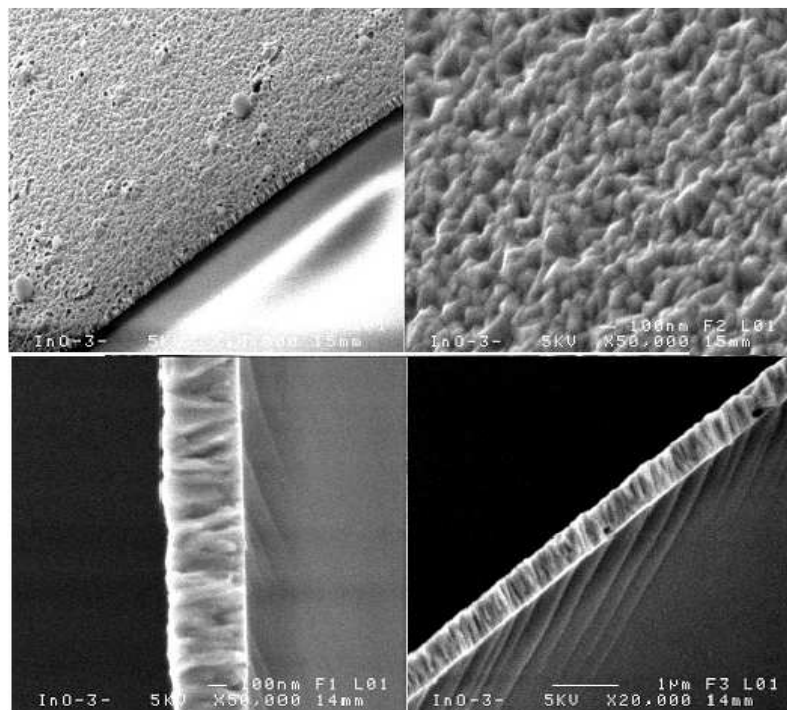


Figure III.20: Micrographies par MEB de l'échantillon T=400°C.

On observe à partir des photos du MEB :

- La surface de couche à T=300°C est fissurée, à cause de la grande valeur de l'épaisseur et l'existence des contraintes.

- A $T=450^\circ\text{C}$ la surface est hétérogène et le couche se compose des agglomérats d'oxyde d'indium.
- La meilleure couche qui l'on obtenue à $T = 350^\circ\text{C}$ et 400°C .

L'évolution de l'épaisseur, en fonction de la température du substrat est représentée sur la figure (III.21).

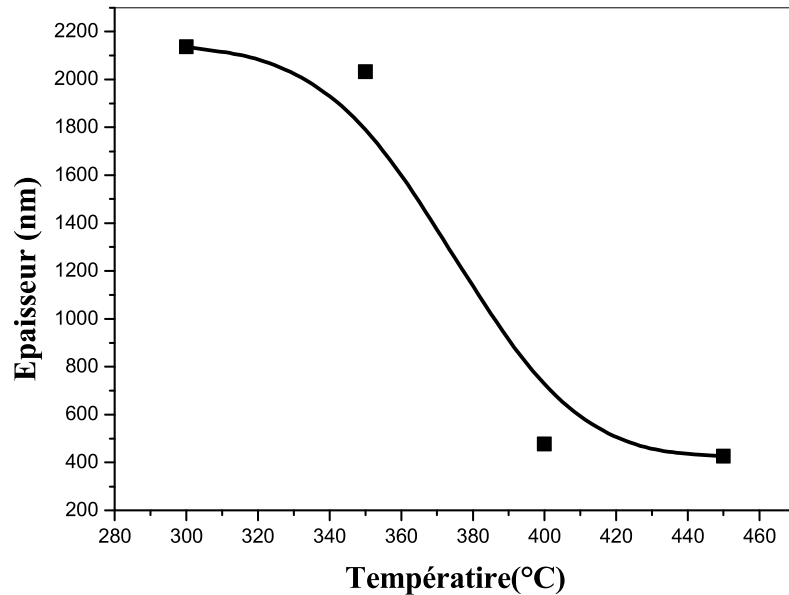


Figure III.21: Variation d'épaisseur en fonction de la température du substrat.

En remarque une diminution de l'épaisseur avec l'augmentation de la température du substrat. Nous avons expliqué ça par une diminution de la masse transportée jusqu'aux substrats chauffés à des températures élevées. Cette diminution de l'épaisseur est provoquée par l'accroissement avec la température du flux convectif ascendant de l'air chaud qui dévie les fines gouttelettes de leur trajectoire vers le substrat et augmente aussi leur taux de re-évaporation d'où cette chute de l'épaisseur [23, 35, 53].

III.2.1.4. Caractérisation EDS

Les spectres EDS de la composition chimique de nos couches d' In_2O_3 , sont représentés aux figures (III.22).

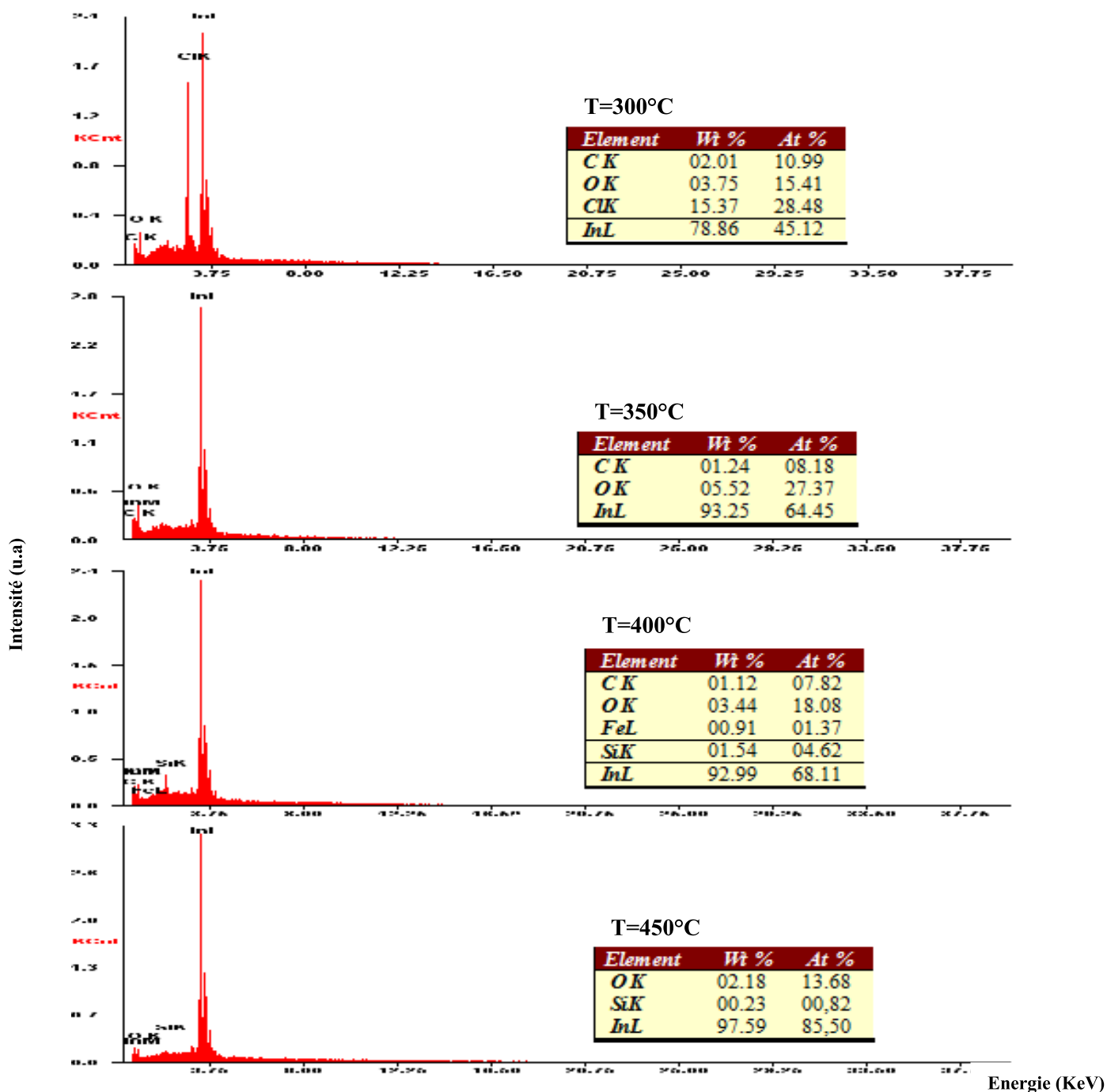


Figure III.22 : Les spectres EDS obtenues pour différentes températures.

On constate la présence des pics caractérisés des éléments fondamentaux O et In. Les autres éléments détectés sous forme de traces, avec de faibles quantités, sont le silicium (Si) et le fer (Fe) qui appartiennent au substrat de verre. On peut aussi voir la présence du pic de

Cloro(Cl) et de Carbone (C) éléments qui appartiennent aux précurseurs utilisés (InCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Ceci indique que la décomposition de la solution n'est pas complète

A $T=300^\circ\text{C}$ le pourcentage massique de Cloro est élevé parce que cette température ne permet pas de l'évaporation de cloro.

III.2.2. Les propriétés optiques

La figure (III.23) présente les spectres de transmittance de nos films en fonction de la température du substrat.

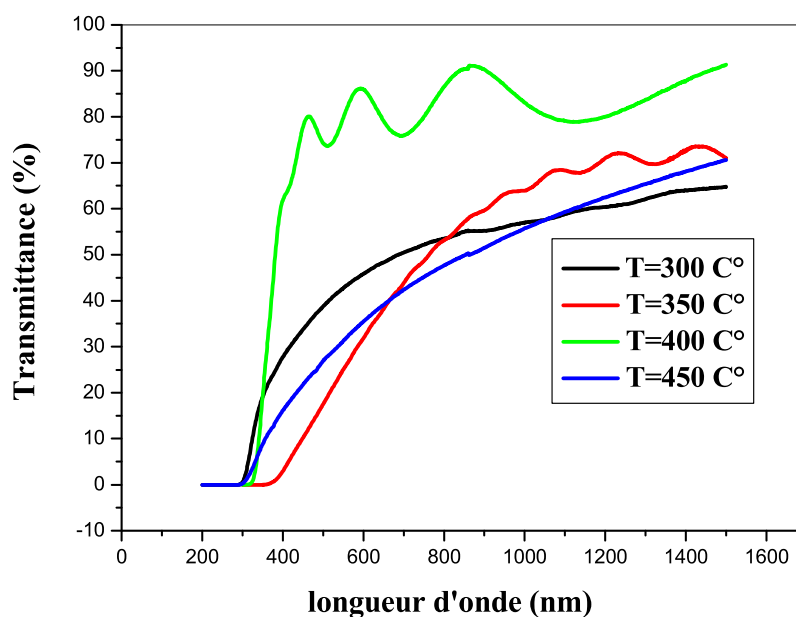


Figure III.23: Les spectres de transmittance à différentes températures.

La figure (III.23) illustre la variation des spectres de transmittance en fonction de la température. On remarque que la transmittance dans la région visible augmente de 50% pour $T=300^\circ\text{C}$ à 90% pour $T=400^\circ\text{C}$ avec l'augmentation de la température puis elle diminue à 40% pour $T=450^\circ\text{C}$. On peut l'expliquer ça par la décroissance de l'épaisseur, la cristallisation et l'organisation du réseau cristallin [23].

III.2.2.1. Gap optique

La figure (III.24) indique l'évolution du Gap optique de nos couches en fonction de la température de substrat.

On observe une augmentation du Gap entre 300°C et 400°C, ceci est dû à la cristallisation et l'organisation du réseau cristallin, puis une diminution à cause des défauts et des impuretés provenant d'atomes interstitielle de l'Indium lorsque la température s'élève.

Nous avons remarqué que le gap optique est minimal (3,548) pour l'échantillon à 350°C a cause de la diminution de la concentration des porteurs des charges (voir le paragraphe de l'effet de hall),

On observe aussi que à température varie de 350°C à 400°C le gap optique est augmenté à cause de les porteurs sont plus haut pour ce dépôt [6], et A $T > 400^\circ\text{C}$ le gap optique est diminué puisque la surface est hétérogène et le couche se compose des agglomérats d'oxyde d'indium (voir la photo obtenu par le MEB).

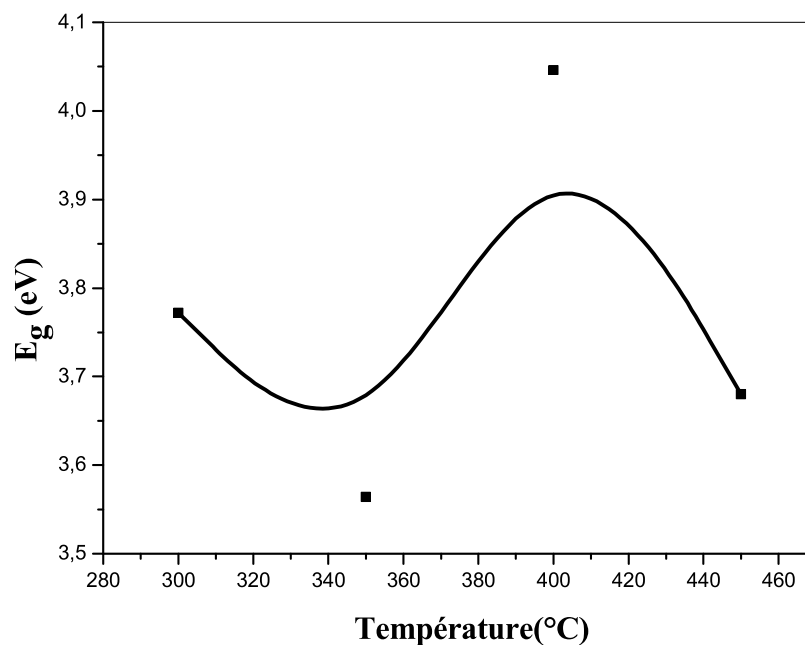


Figure III.24: Variation de gap d'énergie en fonction de la température du substrat.

III.2.2.2. Désordre (énergie d'Urbach)

Sur la figure (III.25) nous avons rapporté la variation des désordres en fonction de la température de substrat :

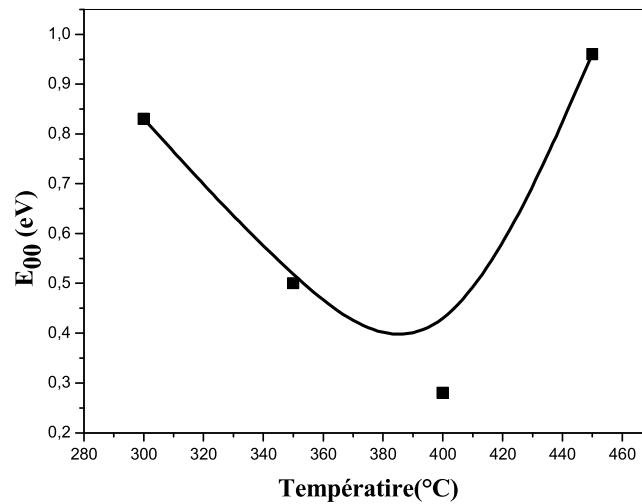


Figure III.25: Evolution du désordre en fonction de la température du substrat.

On observe une diminution du désordre entre 300°C et 400°C, ceci est dû à la cristallisation et l'organisation du réseau cristallin, puis une augmentation à cause des défauts, et des impuretés provenant d'atomes interstitielle de l'Indium disparaissent lorsque la température s'élève. Ces résultats sont comparables à celle de P.Prathap; par exemples pour un échantillon de molarité $M=0,1\text{mol/l}$, et pour des températures variées il a obtenu les résultats suivants [52]:

Température (°C)	Désordre (eV)
300	0.745
350	0.576
400	0.390

III.2.2.3. L'Indice de réfraction

Les indices de réfraction de nos films sont calculés en utilisant la relation établie dans le deuxième chapitre et la courbe illustrés dans la figure (III.26).

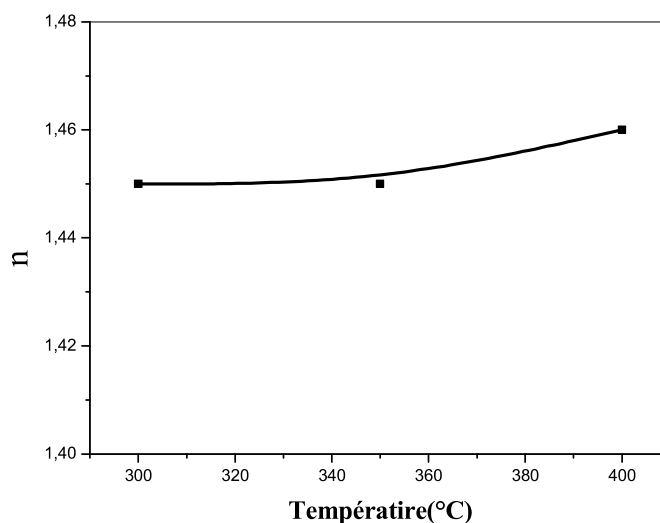


Figure III.26: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température du substrat

Pour l'échantillon de température 450 °C, nous ne pouvons pas déterminer l'indice de réfraction correspondant car nous n'avons pas obtenu les franges d'interférence, et pour les autres échantillons nous avons observé une légère variation avec l'augmentation de la température.

III.2.3. Les propriétés électriques

III.2.3.1. Mesure par l'effet de HALL

On a rapporté les mesures de la tension de Hall en fonction de courant (par exemple l'échantillon $T=450\text{ C}^\circ$) sur la figure (III.28) :

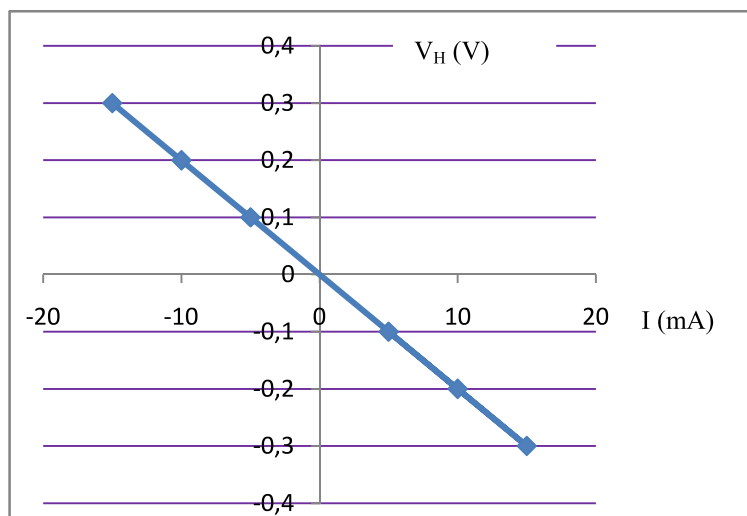


Figure III.28: Variation de tension de Hall en fonction de courant.

On exploite la courbe $V_H = f(I)$ et à l'aide de la pente on déduit la valeur de R_H (voir le chapitre II).

Nous avons noté que :

Si $B * R_H > 0$ \longrightarrow Les porteurs libres de nos films ce sont des électrons, c'est à dire nos films sont de type n.

Après les calculs on trouve les résultats suivants :

température T (°C)	Epaisseur d (nm)	champ magnétique B (Gauss)	Conductivité σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹ .10 ²	Coefficient de Hall R_H ($\text{cm}^3/\text{coulomb}$) 10 ⁻³	Mobilité μ (cm^2/VS)	Concentration de porteur n ($\text{cm}^{-3} \cdot 10^{21}$)
300	2136	4000	/	/	/	/
350	2032	4000	0,3	10	3,07	0,61
400	477	4000	0,58	2,3	1,38	2,62
450	425,5	4000	1,3	2,12	2,80	2,90

Tableau III.2 : les paramètres électrique obtenus par la technique des 2 pointes en fonction et l'effet de HALL de molarité.

Les porteurs libres de nos échantillons ce sont des électrons, et la concentration des porteurs de charge N_H est de l'ordre 10^{21} .

III.2.3.2. Conductivité électrique

D'après la technique de deux pointes, nous avons rapporté l'évolution de la conductivité en fonction de la température du substrat sur la figure (III.27), à partir de pente de la courbe I (V) (courant (I) en fonction la tension (V)).

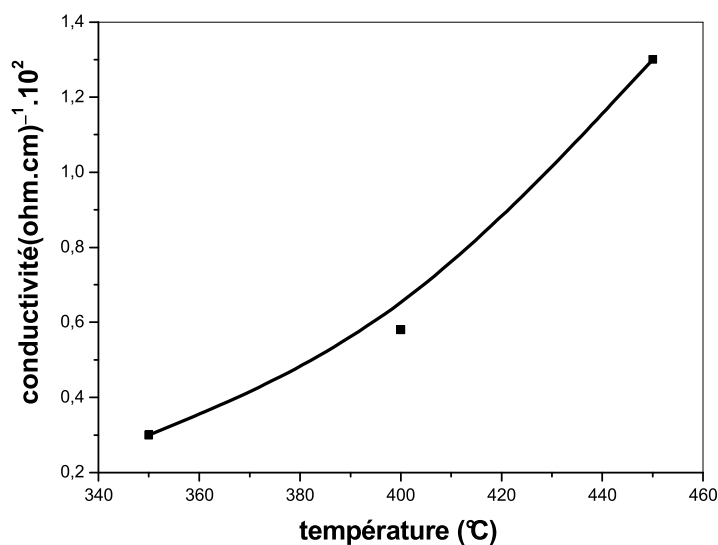


Figure III.27: Variation de conductivité en fonction de la température du substrat.

On peut observer la croissance de la conductivité avec l'augmentation de la température du substrat, on peut l'expliquer cette augmentation de la conductivité par l'augmentation des porteurs de charge dans les couches, et on peut l'expliquer cette augmentation à la réduction des contraintes c'est-à-dire l'agrandissement de la taille de grains qui donne des couches de In_2O_3 bien cristallisées, ce dernière peut être attribuée à l'augmentation des sites réguliers de réseau disponibles pour les atomes de In et O [23,33].

Conclusion Générale

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire avait objectif essentiel l'élaboration et l'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés structural, morphologiques, optique et électrique des couches minces d'oxyde d'indium déposées par spray ultrasonique.

La synthèse des résultats obtenus lors de cette étude, a permis de dégager les conclusions suivantes :

- Dans la première série la molarité est variée comme suit: (0,05-0,075-0,1-0,2-0,3 mol/l) cependant que la température est fixée à 400°C.

Les spectres des diffractions de rayons X prouvent que les films présentent une phase cristalline cubique centrée avec un certain nombre d'orientations. L'orientation préférentielle selon le plan (400) des couches minces In_2O_3 , et après le calcul de la taille des grains, nous remarquons que la molarité a une influence sur la taille des cristallites, nous avons trouvé qu'elle est variée entre 49nm jusqu'à 74 nanomètre.

La caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage, montre que les films sont de la même morphologie, elles sont rugueuses, la surface est granulaire et compacte et l'épaisseur augmente avec l'augmentation de la molarité.

La caractérisation optique par spectroscopie UV-VIS-NIR montrent que nos films sont transparents avec une valeur environ 40 % à 90 % dans le visible, le gap optique est varié entre 3.646 eV et 4.046 eV, les valeurs du désordre sont entre 0.28 eV et 0.50 eV, et l'indice de réfraction de nos films est presque constant ($n \approx 1.45$).

Les caractéristiques électriques par l'effet de Hall montrent que nos films sont des semi conducteurs de type n, la concentration des porteurs de charge n est de l'ordre 10^{21} cm^{-3} et la conductivité de l'ordre $10^2 (\Omega.\text{cm})^{-1}$.

- Dans la deuxième série, la température est variée entre (300-350-400-450°C) et la molarité est fixée à 0,1mol/l

L'étude structurale a montré que les films déposés avec toutes les températures ont une bonne structure cristallines sauf à $T= 300^\circ\text{C}$ elle était amorphe.

Les meilleures couches qu'on a obtenue sont à $T = 350^\circ\text{C}$ et 400°C il n'ya pas des fissures et des agglomérats d'oxyde d'indium).

L'épaisseur des films de l' In_2O_3 est diminuée avec l'augmentation de la température.

Les caractérisations optique par spectroscopie UV-VIS-NIR montrent que nos films sont transparents avec une valeur environ 30 % à 90 %, Le gap optique est varié entre 3.548 et 4.046 eV dans le visible, les valeurs du désordre sont entre 0.28 et 0.96 eV et l'indice de réfraction de nos films est presque constant ($n \approx 1.45$).

Les caractéristiques électriques par l'effet de Hall montrent que nos films sont des semi conducteurs de type n. La conductivité électrique est augmentée par l'augmentation des porteurs de charge dans tous nos couches.

A la fin, et a partir de nos divers résultats on peut conclure que la meilleure couche obtenu par le procédé du spray ultrasonique est celle élaboré a une molarité de 0.1mol/l et a une température de 400°C, et cela est a cause de ces bons propriétés.

Références

- [1] R. BACHELET, Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2006.
- [2] A. MOSBAH, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [3] O. DARANFAD, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [4] J. TRANCHANT, étude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron positionnée pour l'ingénierie de contraintes – cas du MoCr et de nano-canaux de carbone, thèse de doctorat, Université de Nantes, 2007.
- [5] D. VAUFREY, Réalisation d'OLED à émission par la surface: Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques, thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, 2003.
- [6] F. BOUAICHI, Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposée par Spray Pyrolyse Ultrasonique, Mémoire de magister, Université Mohamed Kheider-Biskra, 2010.
- [7] A. El Hichou, M. Addou, M. Mansori, J. Ebothé, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 609–612
- [8] P. Prathap, Y.P.V. Subbaiah, M. Devika, K.T. Ramakrishna Reddy, *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006) 375–379.
- [9] M. Girtan, H. Cachet, G.I. Rusu, *Thin Solid Films* 427 (2003) 406–410.
- [10] H-L. Su, W-H. Chi, K-Y. Yen, H-Ch. Ni, Jyh-Rong Gong, 218th ECS Meeting, 2010, The Electrochemical Society.
- [11] M. Girtan, *Surface and Coatings Technology* 184 (2004) 219–224.
- [12] F. YNINEB, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2010.

- [13] K. DAOUDI « Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'étain obtenus par voie Sol-Gel » thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon1, 2003.
- [14] E. Savarimuthu , K.C. Lalithambika , A. Moses Ezhil Raj , L.C. Nehru ,S. Ramamurthy, A. Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 1380–1389.
- [15] Ca. MATEI GHIMBEU « Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques semiconducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques » thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, 2007.
- [16] Z. Yuan, X. Zhu, X. Wang, X. Cai, B. Zhang, D. Qiu, H. Wu, Tin Solid Films 519(2011) 3254-3258.
- [17] B.R. Mehta and V.N. Singh, journal of physics, Vol. 65, No. 5(2005) 949-958.
- [18] J.H. Lee, B-O. Park, Surface and Coatings Technology 184 (2004) 102–107.
- [19] K. K. Makhija , A. RAY, R. M. Patel , U.B.Trivedi, H.N.Kapse, B. Mater. Sci, Vol. 28, No.1(2005) 9–17.
- [20] G. Korotcenkov , A. Cerneavschi , V. Brinzari, A. Vasiliev ,M.Ivanov , A. Cornet, J. Morante , A. Cabot , J. Arbiol, Sensors and Actuators B, 99 (2004) 297–303.
- [21] K.Arshak and K.Twomey, Sensors 2 (2002) 205-218.
- [22] S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, S. Phokha, V. Promarak, S. Seraphin. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vo 110, No.3(2008)161-165.
- [23] S. RAHMANE, élaboration et caractérisation de couches minces par Spray Pyrolyse et Pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, Université Mohamed kheider-Biskra, 2008.
- [24] M. Jubault, Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD, Thèse de doctorat, Université pierre et marie curie , 2010.
- [25] A. Churpita, Z. Hubicka, M. Cada, D. Chvostova, L. Soukup, L. Jastrabík, P. Ptacek, Surface and Coatings Technology 174 –175 (2003) 1059–1063.
- [26] J.GARNIER, élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009

- [27] A.S. LOIR, élaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2004.
- [28] A. HAFDALLAH, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de magister, Université mentouri-constantine, 2007.
- [29] S. BOUKROUH, Synthèse et caractérisation de films minces de dioxyde de titane TiO_2 , préparés par pulvérisation réactive DC magnétron, destinés à la photocatalyse, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine 2005.
- [30] L. BAGHRICHE, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2006.
- [31] Ch. TAHAOUT, Etude Simulation électrothermique d'un Micro Capteur de Gaz à Base d'Oxyde semi-conducteur, Mémoire de magister, Université M'hamed Bougara- Boumerdes, 2010.
- [32] A. DERBALI, L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra, 2011.
- [33] M. Othmane, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra, 2010.
- [34] www.univ-st-etienne.fr/tsi/slaser/web_couches/principe.pdf
- [35] S. Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, Mémoire de magister, université mentouri constantine, 2010.
- [36] fr.wikipedia.org/wiki/Éthanol.
- [37] D. Buc, M. Caplovicová, Journal of Electrical Engineering, vol. 61, no. 6, (2010) 382-385.
- [38] L. Kerkache, A. Layadi, F. Hadjersi, E. Dogheche, A. Gokarna, A. Stolz, M. Halbwax, J.P. Vilcot, D. Decoster, B. El Zein, S. S. Habib, International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPQ'10), Granada (Spain), 23th to 25th March, 2010.

- [39] W. Hamd, Y.C. Wu, A. Boulle, E. Thune, R. Guinebretière , Thin Solid Films 518 (2009) 1–5.
- [40] Y. Huang, G. Li, J. Feng, Q. Zhang, Thin Solid Films 518 (2010) 1892–1896.
- [41] S. HALLYNCK, Elaboration et caractérisations de composites chargés en ferrite spinelle à morphologie contrôlée pour utilisations micro-ondes, thèse de doctorat, l'Université Strasbourg I – Louis Pasteur, 2005.
- [42] T. BADREDDINE , Etude de l'influence de la concentration du cobalt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de TiO₂, obtenues par voie sol-gel, mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [43] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, In doped ZnO thin films, Journal of Alloys and Compounds, 509(2010)7267-7270.
- [44] R. Swanepoel, J.Phys. E :Sci.Instrum, vol16, 1983.
- [45] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol, 8-10 (1972) 569.
- [46] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics. 80 (2003), 438-445.
- [47] E. Putley, The Hall Effect and Related Phenomena (Butterworths,London,1960).
- [48] S. Faÿ, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, thèse de doctorat, école polytechnique fédérale de lausanne ,2003.
- [49] D. Grier, G. Carthy, North Dakota State university, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-aid,1991.
- [50] P.K.Manoj, K.G. Gopchandran, P.Koshy, V.K.Vaidyan, B.Joseph,Optical Materials 28(2006)1405-1411.
- [51] J. J. Prince, S. Ramamurthy,B.Subramanian, C.Sanjeeviraja, M.Jayachandran, Journal of Crystal Growth 240 (2002) 142-151.
- [52] P. Prathap, Y.P.V. Subbaiah, M. Devika, K.T. Ramakrishna Reddy, Materials Chemistry and Physics 100 (2006) 375–379.

[53] A. M. Ezhil Raj, K.C. Lalithambika, V.S. Vidhya, G. Rajagopal, A. Thayumanavan, M. Jayachandran, C. Sanjeevira, *Physica B* 403 (2008) 544-554.

Abstract

The present work deals with the deposition and characterization of In_2O_3 thin films prepared by ultrasonic spray technique. The objective of this study is to investigate the effect of Molarity and substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of indium oxide, using different methods of characterizations such as: X-rays diffraction , Scanning Electron microscopy, Spectroscopy (UV-VIS-NIR) and Hall effect . Therefore we have divided these samples for two series:

- ✓ **First series:** Change the molarity of the solution deposited from 0.05mol/l to 0.3mol/l, with fixing the rest of the factors, such as substrate temperature and duration of deposition. (400°C,10min)
- ✓ **Second series:** Change substrate temperature from 300°C to 450 °C, with fixing the rest of the factors, such as solution molarity deposited and the duration of deposition (0.1mol/l,10 min).

Kay words: Thin film, Indium Oxide, Ultrasonic Spary, properties structural, optical and electrical,

ملخص

هذا العمل يهتم بترسيب وتشخيص الشرائح الرقيقة لأوكسيد الانديوم باستخدام طريقة الرش فوق الصوتي. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير المولارية و درجة حرارة المسند على الخصائص البنيوية و الضوئية والكهربائية لأوكسيد الانديوم و ذلك باستعمال طرائق التشخيص التالية: انعراج الأشعة السينية، المجهر الماسح الالكتروني، المطيافية فوق البنفسجية- المرئية- تحت الحمراء القريبة و مفعول هول و لهذا قسمنا هذه العينات إلى سلسلتين :

- ✓ **السلسلة الأولى:** تغيير تركيز المحلول المرسب من 0.05 مول/ل إلى 0.3 مول/ل مع تثبيت باقي الوسائط مثل درجة حرارة المسند و مدة الترسيب (400°م ، 10د).
- ✓ **السلسلة الثانية:** تغيير درجة حرارة المسند الزجاجي من 300°م إلى 450°م مع تثبيت باقي الوسائط مثل تركيز المحلول المرسب و مدة الترسيب (0.1مول/ل ، 10د)

الكلمات الدالة: الشرائح الرقيقة ،أوكسيد الانديوم، الرش فوق الصوتي، الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية.

Résumé

Ce présent travail a pour objectif la déposition et la caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium préparé par la méthode spray ultrasonique. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde d'indium, en utilisant différentes méthodes de caractérisations qui sont : la diffraction des Rayons X, la Microscopie Electronique à Balayage, spectroscopie UV-VIS-NIR et effet Hall. En divisant les échantillons en deux séries:

- ✓ **la première série:** variation de la molarité de la solution à 0.05 mol/l jusqu'à 0.3mol/l en même temps fixe les autres paramètres, par exemple la température et le temps de dépôt (400°C, 10min).
- ✓ **la deuxième série:** Changement de la température du substrat verre à 300°C jusqu'à 450°C, et fixe les autres paramètres, tels que la molarité de la solution et le temps de dépôt (0.1mol/l, 10min).

Mots clés : couches minces, Oxyde d'Indium, Spray Ultrasonique, propriétés structurales, optiques et électriques.