



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique
Spécialité Physique Énergétique et Énergies Renouvelables

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Bourhefir Ranida et Bouzougguer Kelthoum

Le : 20-9-2020

L'effet de recuit sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium dopées au brome élaborées par spray ultrasonique

Jury :

Hamani	Nadjette	MAA	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Nouadji	Malika	MCA	Université Med Khider-Biskra	Président
Bennaceur	Kheira	MCB	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019-2020

DIDICACE

DE RANIDA :

Je dédie le présent mémoire :

À ma mère « Akila » et mon père « Mohamed » pour leurs affections et amours, À mes sœurs : Massilia, nourel iman et fedwa mon frères : walid et sa femme hana Pour leurs encouragements et leurs soutiens .

À Toute ma famille À tous mes amis .

DE KELTHOUM :

Je dédie ce travail :

À ma mère (Djamila) et mon père (Abd Elkader), qui ont tout sacrifié pour moi, Grâce à vous que je suis là, et Grâce à vous que je serais loin. Vous resterez toujours dans mon coeur.

À mes sœurs : khawla , iman, nour elyakin , À mes frères : ancir , dhiya , À mon fiancé : Ben yahia Ali Pour leurs encouragements et leurs soutiens .

À tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin lors de la réalisation de ce travail.

Kelthoum et Ranida .

Remerciements

Le présent mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire des couches minces de la faculté de SESNV de l'Université Med Khider-Biskra.

Un grand merci à Monsieur « Attaf. Abd Allah », Professeur de l'Université Mohamed Khider de Biskra, pour sa confiance, ses remarques, sa disponibilité et sa bien vaillance.

Nous adressons nos sincères remerciements à notre encadreur « Hamani Nadjette », pour tous les efforts au long de l'élaboration de ce modeste travail.

Nous voulons aussi à remercier les membres du jury « Mme malika nouadji et Ben Naceur kheira » pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Nous voudrions également remercier Monsieur Abdelouahad Chala directeur de laboratoire LPCMA et à tous les membres de ce laboratoire pour l'intérêt qu'ils ont porté à la réalisation d'une partie de ce travail et pour les aides.

Sommaire

Introduction générale	1
Référence	2
Chapitre I : Etat de l'art des TCOs.	
I.1. Les oxydes conducteurs transparents (TCOs)	3
I.2. Historique	3
I.3. Propriétés générales des TCOs	5
I.4. Applications des TCOs	6
I.4.1. Cellules photovoltaïques	6
I.4.2. Capteur de Gaz	7
I.4.3. Revêtements – couches protectrices ou intelligentes	7
I.4.4. Systèmes optoélectroniques	8
I.5. Oxyde d'indium.....	9
I.5.1. Marché et applications de l'indium.....	9
I.5.2. Oxyde d'indium non dopé	11
a) Propriétés structurales	11
b) Propriétés électriques	12
c) Propriétés optiques	12
I.5.3. Oxyde d'indium dopé	12
a) Brome (Br)	12
I.6. Recuit de l'oxyde d'indium (In_2O_3)	13
I.7. Techniques d'élaboration des TCOs	13
I.7.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	14
I.7.1.a. L'évaporation thermique	14
I.7.1.b. Pulvérisation cathodique (Sputtering)	15
I.7.2. Dépôt chimique	16
I.7.2.a. Dépôt chimique en phase vapeur	16
I.7.2.b. Technique de Sol Gel	16
I.7.2.c. Dépôt par spray pyrolytique	17
□ Principe général du procédé spray	17
a) Solutions de départ (source)	17

b) Génération des gouttelettes (transport)	17
c) Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	18
□ Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason	18
Référence	19

Chapitre II : Généralités sur les couches minces et les techniques de dépôt.

II.1. Notion des couches minces	21
II.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince	22
II.2.1. La nucléation	22
II.2.2. La coalescence	23
II.2.3. La croissance	23
II.3. Modes de croissance d'une couche mince	24
II.4. Méthodes de caractérisation	25
II.4.1. Caractérisation structurale	25
II.4.1.1. Diffraction par les rayons X	25
a) Les paramètres de maille	27
b) Détermination de la taille des grains	28
c) Détermination des contraintes	28
d) Le coefficient de texture	29
II.4.2. Caractérisation optique	29
II.4.2.1. La spectroscopie UV-visible	29
II.4.2.2. Mesures des propriétés optiques	30
a) Détermination de l'épaisseur	30
b) Mesure du coefficient d'absorption et du gap optique	32
c) Désordre (l'énergie d'Urbach)	33
II.4.3. Caractérisation électrique	34
II.4.3.1. Mesure de résistivité	34
✓ La méthode quatre points	34
II.4.3.2. Figure de mérite	35
II.4.4. Caractérisation morphologique des couches minces	35
II.4.4.1. Le microscope électronique à balayage M.E.B	35
Référence	37

Chapitre III : Procédure expérimentale et interprétations.

III.1. Elaboration des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$	40
III.1.1. Procédure d'élaboration	40

III.1.1.1. Préparation des solutions	40
a) Méthanol	40
b) Chlorure d'Indium (InCl_3)	41
c) Bromure de sodium(NaBr)	41
III.1.1.2. Choix du substrat de dépôt	42
III.1.2. Montage expérimental utilisé	43
III.1.3. Dépôt des couches minces	44
III.1.3.1. L'effet du recuit	46
III.2. Caractérisation des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Br}$	46
III.2.1. La vitesse de croissance	46
III.2.2. Caractérisation structurale	48
III.2.3. Caractérisation optique	51
III.2.3.1. Gap optique et l'énergie d'Urbach	52
III.2.4. Propriété électrique	55
III.2.5. Caractérisation morphologique	56
Référence	57
Conclusion générale	59

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque, micro électrique, optoélectronique, détecteur à gaz

À ce jour, il existe de nombreuses techniques de dépôt dont la croissance a été démontrée. Films In_2O_3 tels que pyrolyse par pulvérisation [1], évaporation sous vide [2], pulvérisation cathodique sol gel [3], ablation laser pulsée [4], épitaxie par jet moléculaire (MBE) et vapeur chimique organique métallique dépôt (MOCVD). Cependant, les propriétés des films In_2O_3 dépendent fortement de technique de dépôt; chaque méthode de dépôt donne des films aux propriétés variées. Dans ce travail, nous se concentrera sur la technique de spray ultrasonique qui est une méthode adaptée à la production à grande échelle. Il présente plusieurs avantages dans la production de films minces nanocristallins, tels que des films relativement homogènes composition, peu coûteuse et reproductible, commercialement viable [2].

L'oxyde d'indium (In_2O_3) est un matériau important dans la famille d'Oxyde Transparent Conducteur (TCO). Il est cristallise selon la structure cubique est un semi-conducteur de type n possédant une large bande interdite de 3,5 à 3,75 eV, constante diélectrique de 8,9 et indice de réfraction 2,0-2,1 [5]. L'oxyde d'indium est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé. C'est Fréquemment utilisé pour les appareils photovoltaïques, les fenêtres transparentes, les écrans à cristaux liquides (LCD), la lumière diodes émettrices (LED), cellule solaire, capteurs de gaz et revêtements antireflet [6].

Ce travail de mémoire étudie en détails les couches minces d'oxyde d'indium dopé au brome déposé par la technique spray pyrolyse ultrasonique ; l'objectif de notre travail est d'étudier l'effet de recuit sur les propriétés d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$.

On a divisé notre rapport en trois chapitres :

Le premier chapitre commence par 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.

Dans le deuxième chapitre, nous avons fait une présentation générale sur les couches minces et les techniques de caractérisations, qui sont : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie, électrique.

Dans le dernier chapitre, nous étudions l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales, morphologique, optique et électriques des couches minces d' In_2O_3 :Br.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus.

Référence :

- [1] W.Siefert, Thin Solid Films, 121(1984) 215-282.
- [2] A.Bouhdjer, « Study of Thin Layers of Indium Oxide (In_2O_3) Elaborated by Chemical Means », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra ,2015.
- [3] S.Semmari, « L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO_2) déposées par spray Ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2012.
- [4] A.Chennoufi, « L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium déposées par spray Ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2012.
- [5] M.Morezio, Acta Crystallographica 20 (1966) 723.
- [6] Z.Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, Journal of Crystal Growth 362 (2013) 349– 352.

Chapitre I

Etat de l'art des TCOs

Dans ce chapitre nous avons présenté les propriétés générales, optiques et électriques des oxydes transparents conducteurs (TCO) et en particulier l'oxyde d'indium dont les propriétés cristallographiques, optiques et électriques ont montré que l'oxyde d'indium, en raison de ses propriétés variées, avait une multitude d'applications. Dans le cas où il se présente sous forme de couche mince, ses propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration.

I.1. Les oxydes conducteurs transparents (TCOs) :

Les applications actuelles des films minces TCOs (transparent conductivité oxydes) sont très diverses, on les trouve pratiquement dans les applications optiques, optoélectroniques, photoniques, etc...

L'utilité de ces films minces TCOs dépende à la fois de leurs propriétés optiques et électriques. En fonction de l'application visée, ces deux paramètres doivent être conformes au même temps avec d'autres paramètres, comme : la stabilité de l'environnement, la résistance à l'abrasion, la fonction de travail d'électrons, et la compatibilité. La disponibilité des matières premières et l'économie du procédé de dépôt sont également des facteurs importants dans le choix du TCOs le plus approprié. La décision de sélection est généralement faite en maximisant le fonctionnement de la couche mince TCOs, en tenant compte de l'ensemble des paramètres, et en minimisant les dépenses. Il faut noter que, le choix des matériaux TCOs en se basant seulement sur la maximisation de la conductivité et de la transparence est très insuffisant.

Récemment, la rareté et le prix élevé de l'indium nécessaires pour fabriquer l'ITO (le TCOs le plus populaire), ont encouragé les chercheurs à trouver un TCOs d'échanges. Ces TCOs devaient avoir une résistivité électrique ($\rho \leq 10^{-4} \Omega.cm$, avec un coefficient d'absorption (α) inférieur à 10^4 cm^{-1} dans la gamme UV-Visible, et une énergie de gap $> 3eV$. À l'heure actuelle, le meilleur candidat proposé est le ZnO (non dopé et dopé), à cause de sa faible résistivité (de l'ordre de $10^{-4} \Omega.cm$ au moins), son faible coût, et son non toxicité [1].

I.2. Historique :

Les oxydes conducteurs transparents (TCOs) sont fabriqués à base d'oxydes métalliques d'éléments simple, binaire et plus récemment multiples. Ils sont appliqués en tant que couches minces utilisant diverses techniques de dépôt telles que le jet pyrolyse, la pulvérisation, l'évaporation, l'épitaxie à faisceau moléculaire, et l'ablation laser.

En 1907, Karl Baedeker [2] à découvert le CdO, qui pouvait être considéré comme étant le premier oxyde qui semblait transparent et conducteur. Mais, le premier TCOs utile pour des applications pratiques était l'oxyde d'indium dopé étain $[(In_2O_3 : SnO_2) (90wt\% : 10wt\%)]$, généralement connu sous le nom d'ITO. Il a été développé dans le début des années 50, et restait parmi les matériaux offrant les meilleures performances optiques et électriques. Il a été le TCOs

de choix pendant les 50 dernières années destiné pour des applications exigeant une conductivité et une transparence élevées dans la région visible. La recherche au début des années 80 s'est focalisée sur les couches minces ZnO dopées intrinsèquement [3,4], seulement leurs propriétés électriques avéraient instables au-delà de 150°C. Ce problème a été résolu en employant les films extrinsèquement dopés [1].

Actuellement, on trouve dans la littérature un nombre important de recherche réalisé sur ces TCOs, qui ont pu améliorer leurs propriétés optiques et électriques, et le dopage et le traitement thermique étaient les solutions les plus sollicité. D'excellents résultats ont été obtenus sur différents types de TCOs.

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence. Lors d'un dopage n, l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction (BC). Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons émigrent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte, d'où l'augmentation de la conduction. Il a été rapporté qu'il est possible d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), lorsque les taux de dopage sont très élevés [5].

Dans la littérature, on trouve que l'oxyde de zinc a été dopé avec plusieurs éléments, tels que l'Aluminium (Al), le Gallium (Ga), l'Indium (In), le Bore (B) et le Lithium (Li). Il en est de même pour le dioxyde d'étain (SnO_2), où il est possible de le doper avec des éléments tels que l'Antimoine (Sb), le Niobium (Nb), le Tantale (Ta), le Fluor (F), ou des métaux comme le Cuivre (Cu), le Fer (Fe), le Cobalt (Co) et le Nickel (Ni) [1].

Plusieurs éléments, dont le nombre d'électrons de valence est variable, ont été utilisés pour le dopage de l'oxyde d'indium dans le but d'améliorer ses propriétés électrique et optiques comme le Zn, Cu, Te, S, Er, Pb, F, Ge, Si, et l'étain Sn qui est le plus fréquemment utilisé [6].

Le tableau ci-dessous illustre quelques oxydes métalliques élaborés par différentes techniques.

Tableau I.1 : Aperçu historique des procédés de fabrication de quelques TCOs [7] .

Matériaux	année	Processus
SnO ₂ : Cl	1947	Spray pyrolyse
SnO ₂ : Sb	1947	Spray
SnO ₂ : F	1951	Spray
SnO ₂ : Sb	1967	CVD
Zn – O, Zn- O : Al, In –O	1971	
In ₂ O ₃	1947	
In ₂ O ₃ : Sn	1951	Spray pyrolyse
In ₂ O ₃ : Sn	1955	
In ₂ O ₃ : Sn, Ti –O	1966	Spray
Ti – O ₂ : Nb, Zn – Sn – O, CdO	2005	PLD
Zn ₂ SnO ₄ , CdO	1992	Pulvérisation
Zn ₂ SnO ₄	1994	Pulvérisation
ZnSnO, Cd– Sn –O	2004	Pulvérisation
Cd ₂ SnO ₄	1974	Pulvérisation
CdSnO	1981	Pulvérisation
InZnO ₄ ,Zn ₂ In ₂ O ₅ – InZnO, In– Ga– Zn–O	1995	Pulvérisation
InGaZnO ₄	1995	Pulvérisation
InGaZnO	2001	PLD

PLD : L'Ablation par Laser Pulsé (Pulsed Laser Deposition).

I.3. Propriétés générales des TCOs :

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductivité oxyde). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible [8]. Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été

pendant longtemps le SnO_2 et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [9].

I.4. Applications des TCOs :

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

I.4.1. Cellules photovoltaïques :

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

Les TCO se trouvent dans différents types de cellules photovoltaïques. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules tels que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un TCO à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis [10]. La figure I.1, montre les principaux éléments d'une cellule photovoltaïques en couches minces.

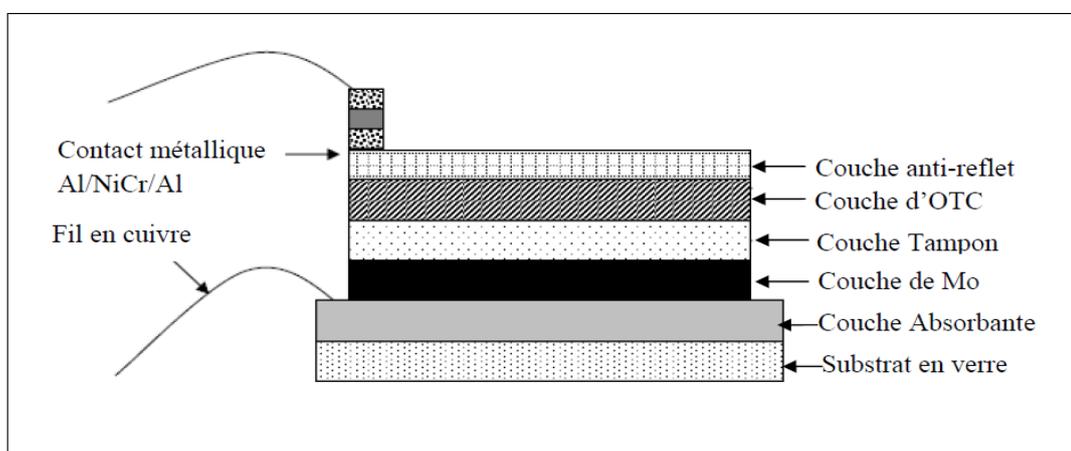


Figure I.1: schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque en couches minces [10].

I.4.2. Capteur de Gaz :

Le capteur est composé de deux éléments, l'élément sensible et le transducteur. L'élément sensible est le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse. Le transducteur est le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal mesurable (électrique). Dans les capteurs à base d'oxyde métallique l'élément sensible et le transducteur sont confondus (figure I.2).

Un capteur de gaz est un système capable de réagir et de nous avertir de la présence d'un gaz, grâce à la modification d'une ou plusieurs de ces propriétés.

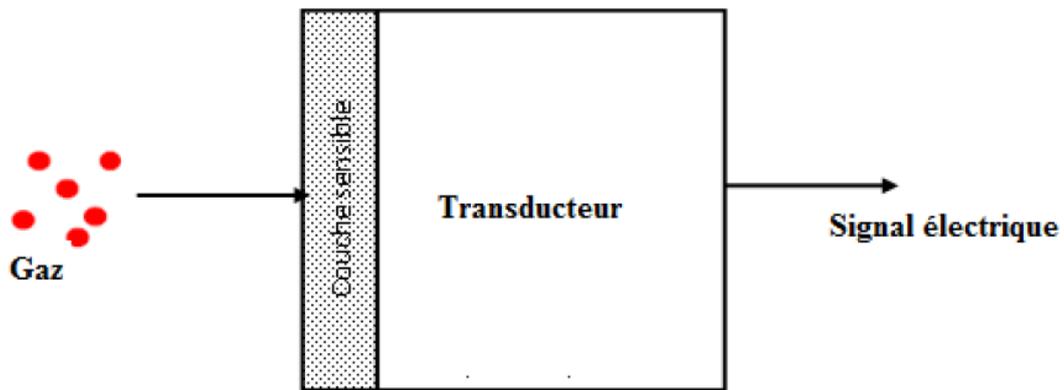


Figure I.2 : Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz [11].

I.4.3. Revêtements – couches protectrices ou intelligentes :

Les oxydes conducteurs transparents, en particulier l'ITO, sont très utilisés comme électrodes dans les dispositifs électrochromes. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de TCOs assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO₃. Un exemple de cellule est donné à la figure I.3. D'autres chercheurs étudient ce domaine d'application [10].

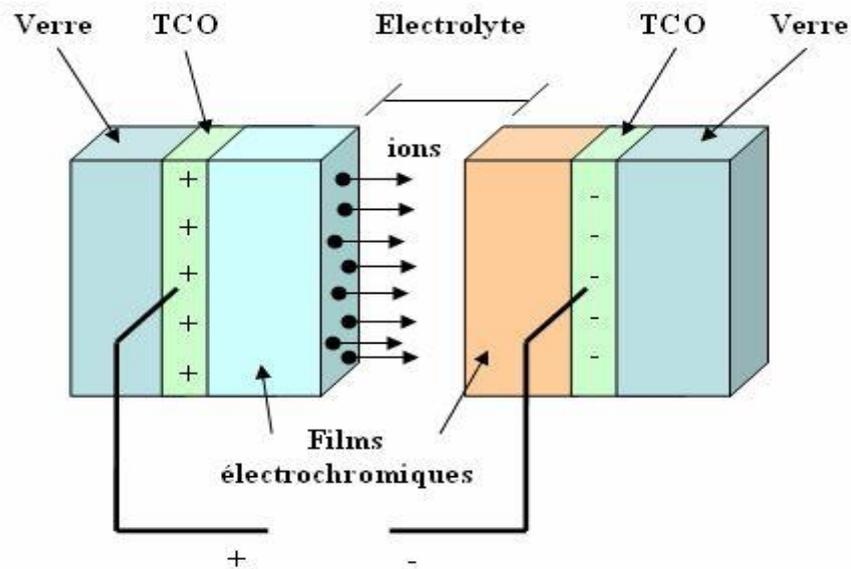


Figure I.3 : Exemple d'une fenêtre électro chromique avec les différentes couches la Composant [10].

I.4.4. Systèmes optoélectroniques :

Vu leur intérêt, de nombreuses études ont été orientées vers ce domaine d'application. Les oxydes transparents conducteurs ont souvent servi comme électrodes (figure I.4) pour des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Une cellule OLED reprend en fait le principe de la diode électroluminescente qui produit de la lumière lorsqu'elle est parcourue par un courant électrique qui circule de l'anode (+) vers la cathode (-). Elle est constituée d'une pile de couches organiques fines prises en sandwich entre une anode positive transparente et une cathode métallique négative. La diode repose sur un support transparent, appelé substrat, en plastique ou en verre, l'ensemble étant de l'ordre du millimètre d'épaisseur. D'autres études de photoluminescence ont été effectuées sur des nanoparticules d'oxyde d'indium déposées sur le silicium poreux [12].

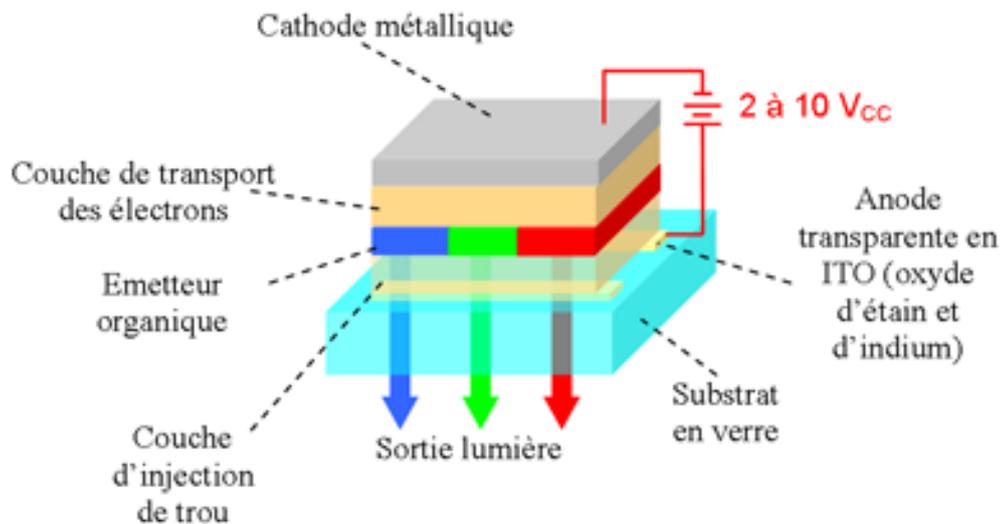


Figure I.4 : Exemple d'une structure de base d'une cellule OLED [12].

Dans ce chapitre, on s'est intéressé à l'étude des propriétés de l'oxyde d'indium et leurs applications.

I.5. Oxyde d'indium :

I.5.1. Marché et applications de l'indium :

Parmi tous les TCOs, l'ITO reste le choix de l'industrie en raison de ses propriétés idéales, de sa durabilité et de sa stabilité qui lui permettent d'entrer dans la fabrication des écrans plats des télévisions et des ordinateurs, dans les écrans tactiles des Smartphones, tablettes, GPS et autres dispositifs électroniques. L'ITO entre aussi dans la fabrication des panneaux photovoltaïques (inorganiques et organiques) et dans la plupart des dispositifs optoélectroniques. Comme l'ITO est composé typiquement de 90% d'indium et de 10% d'étain, l'indium semble être le matériau le plus important dans la technologie récente [13].

La variation du prix moyen de l'indium dans les 15 dernières années est présentée sur la figure I.5 et peut illustrer l'histoire de l'indium selon les rapports de l'Institut de recherches géologiques et minières américain (USGS) entre 1998 et 2012. Entre 1998 et 2003, 50% de la consommation de l'indium étaient utilisés pour déposer des films minces d'oxyde d'indium et d'ITO, 33% étaient utilisés comme soudures et alliages, et le reste entrainé dans la fabrication des batteries, des semi-conducteurs et de quelques dispositifs électroniques, sans oublier son utilisation dans le domaine de la recherche. A partir de l'année 2002, plusieurs entreprises au Japon, en Corée et à Taiwan ont annoncé qu'elles augmentaient la surface des substrats d'ITO pour fabriquer des écrans LCD (des écrans à cristaux liquides) avec des surfaces plus larges, ce qui a également augmenté la quantité d'indium nécessaire par unité. En 2005, l'apparition de ces

écrans LCD sur le marché mondial a entraîné l'augmentation immédiate du prix moyen de l'indium, et son cours a été multiplié par dix. Dans les années suivantes, la maximisation des capacités de production des entreprises et l'utilisation de l'indium secondaire (recyclé) ont provoqué une baisse du prix. Aujourd'hui, le prix de l'indium varie entre 500 et 600 \$/Kg [13]. Mais le prix va inévitablement augmenter à nouveau, parce que la demande pour les matériaux de haute technologie continue à augmenter et qu'elle est encore loin d'être couverte, c'est juste une question de temps. Actuellement, plus de 50% de la production mondiale de l'indium provient de Chine, le reste vient principalement du Japon, de la Corée, du Canada et de la Belgique ; 80% de cette production entrent dans la fabrication des LCD et les TFT-LCD (TFT : Thin Film Transistor), 10% s'utilisent comme soudures et alliages, 5% entrent dans la fabrication des composants électroniques, 3% s'utilisent dans le domaine photovoltaïque et 2% dans la bijouterie [13].

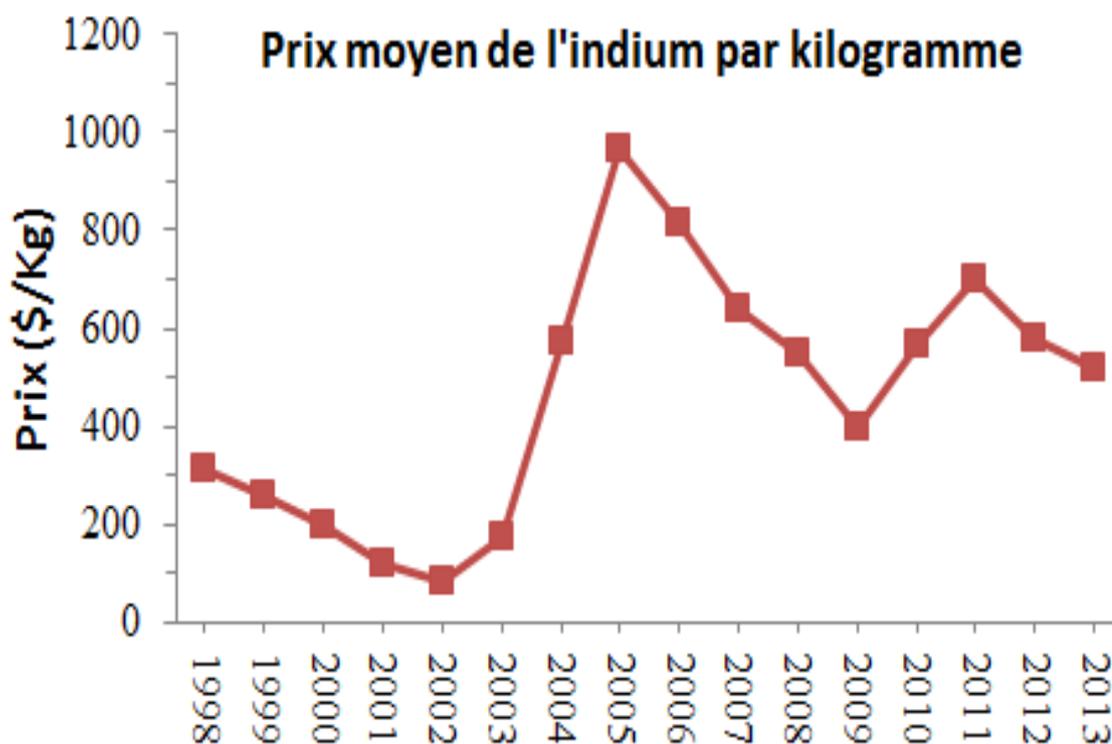


Figure I.5 : Variation du prix de l'indium entre 1998 et 2013 [14].

I.5.2. Oxyde d'indium non dopé :

L'oxyde d'indium est un matériau qui présente des performances remarquables en tant que semi-conducteur transparent. La première recherche sur ce matériau en couches minces a été faite en 1954 par Rupprecht [15].

a) Propriétés structurales :

L'oxyde d'indium (In_2O_3) massif (solide cristallin) est de couleur jaune et son point de fusion est de 1913°C . La densité de In_2O_3 est de 7.12 g/cm^3 . Il peut cristalliser dans deux structures différentes :

Structure cubique centrée : Il s'agit d'une structure identique à celle de la bixbyite Mn_2O_3 dont la maille contient 80 atomes. Le groupe d'espace est $Ia\bar{3}$ et le paramètre de maille est $a = 1,012 \text{ nm}$ [9,10]. La maille élémentaire est composée de 16 mailles d'oxyde d'indium " In_2O_3 ", qui contient 80 nœuds dans la maille ($\text{In}_{32}\text{O}_{48}$) [16] (Figure I.6), les atomes d'oxygène se situent aux coins des cubes secondaires tandis que le sommet est occupé par les atomes d'indium, avec l'existence de 16 lacunes d'oxygène qui déforme le cube. Deux types d'environnement de l'indium qui sont présentées sur la figure I.7.

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

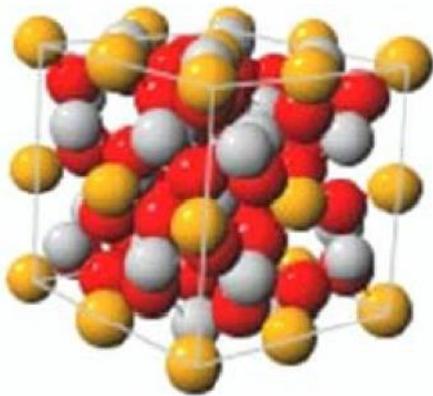


Figure I.6 : Maille élémentaire de Bixbyite d' In_2O_3 [17].

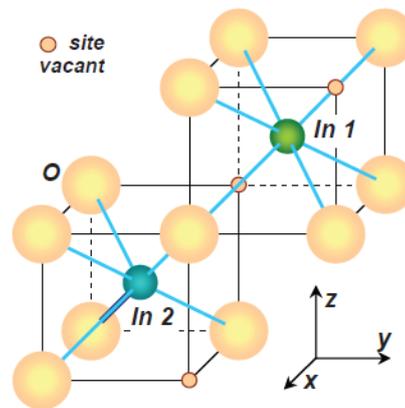


Figure I.7 : motif élémentaire In_2O_3 sites Vacants et 2 types d'ion indium [18].

Parfois, par ajout de certaines impuretés métalliques ou par élaboration sous haute pression (par exemple 65 kBar et 1000°C) [16], l'oxyde d'indium adopte la structure hexagonale qui équivaut à un réseau rhomboédrique.

b) Propriétés électriques :

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

L'oxyde d'indium, étant pratiquement non stœchiométrique, est représenté par la formule chimique suivante : $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$. Les électrons libérés participent à la conduction, tandis que les lacunes d'oxygène permettent une mobilité des ions O^{2-} . Donc, $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ est un conducteur mixte ayant à la fois une conduction électronique et ionique [15]. La conduction ionique est négligeable par rapport à la conduction électronique.

c) 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 transfère 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).

Pan et Ma, ont trouvé une transmittance optique (T) dans la région Visible et I-Rouge de l'ordre de 90% pour des films purs déposés par l'évaporation thermique d'un mélange de SnO_2 -10% In dans un oxygène ambiant à 340°C. C'est la meilleure valeur obtenue pour n'importe quel conducteur transparent non dopé et rivalise ceux pour le système d'ITO très étroitement. L'indice de réfraction dans la région visible s'étend entre 1.9 et 2.08. Muller a rapporté une masse efficace $m^*=0,3m_e$ pour les électrons de conduction [16].

I.5.3. Oxyde d'indium dopé :

Plusieurs éléments, dont le nombre d'électrons de valence est variable, ont été utilisé pour le dopage de l'oxyde d'indium dans le but d'améliorer ses propriétés électriques comme Sn, Zn, Cu, Te, S, Er, Pb, F..... et Br qui est le plus rarement utilisé. Les dopants occupent les sites cationiques lors de la diffusion au sein de la structure In_2O_3 .

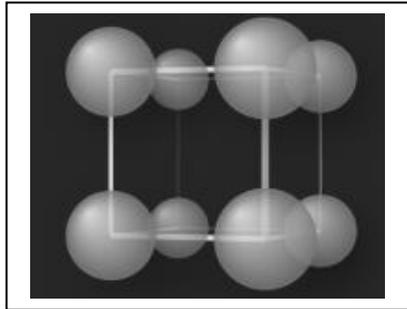
a) Brome (Br) :

Le brome est le seul élément avec le mercure à exister sous forme liquide à température ambiante, le corps simple brome est un liquide de couleur brunâtre ; de formule chimique Br_2 . Il dégage une odeur suffocante apparentée à celle du dichlore. C'est un élément chimique de

numéro atomique 35, de symbole Br₂. C'est un membre de la famille des halogènes, Son point de fusion est de $-7,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($-7,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 265,8 K), volume molaire $21.055 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, pression de vapeur 5800 Pa, point d'ébullition $58.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ et configuration électronique : $4s^2 3d^{10} 4p^5$.

Il réagit avec la plupart des autres corps simples, donc les métaux, pour former des sels : BrF, BrF₃, BrF₅, BrCl, IBr et NaBr. Leur formation se produit par interaction directe entre les dihalogènes correspondants dans la bonne stœchiométrie [19].

Dans notre travail, nous utilisons le composé de bromure de sodium (NaBr) car il est existé en notre laboratoire.



La figure I.8 : Structure cristalline principale de Brome.

I.6. Recuit de l'oxyde d'indium (In₂O₃) :

La morphologie des couches déposées est directement reliée à la température de dépôt. Une loi d'échelle concernant tous les matériaux fait intervenir le rapport T_d / T_m où T_d est la température de dépôt et T_m la température de fusion. Si ce rapport est trop faible la couche déposée sera totalement amorphe. En augmentant ce rapport, la couche deviendra cristalline et parallèlement la taille des grains augmentera. Une autre méthode pour cristalliser les couches est de recuire après déposition. D'autres auteurs indiquent des températures de recuit plus importantes de l'ordre de 300 à 400°C [20].

I.7. Techniques d'élaboration des TCOs :

Pratiquement, il y a deux grandes méthodes de dépôt de films minces sous vide : les méthodes physique et les méthodes chimique, la classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.9 :

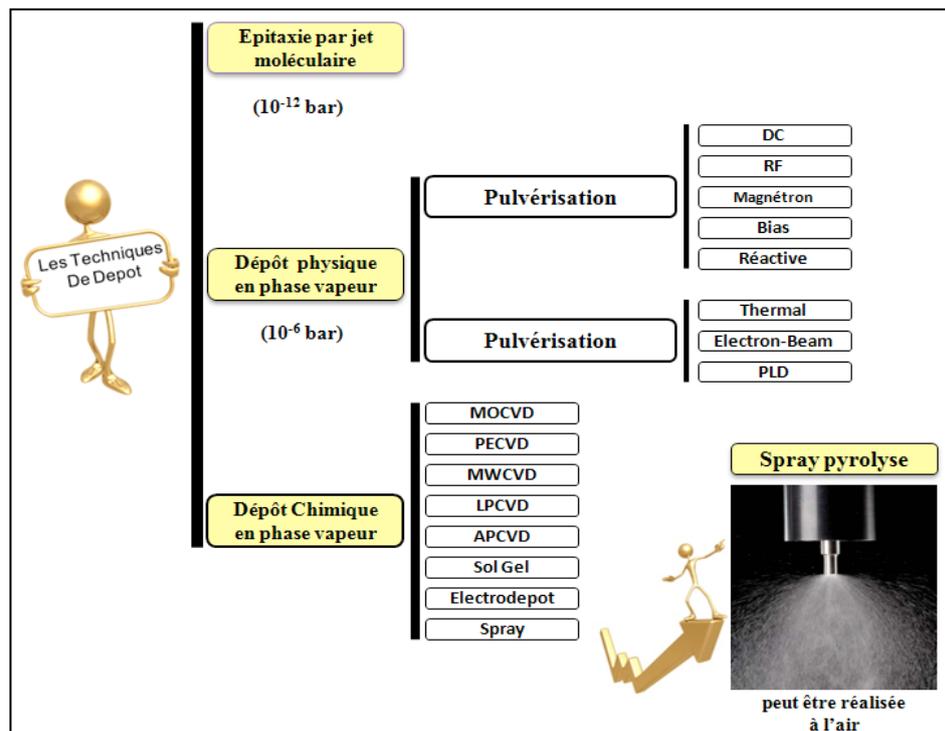


Figure I.9 : Les diverses méthodes de dépôt du couche mince.

I.7.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

I.7.1.a. L'évaporation thermique :

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset (en tungstène). La figure I.10 montre le principe de cette technique ; le bâti est similaire à celui de la technique de dépôt par canon à électrons. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on déplace en permanence les substrats. Dans le cas du bâti ci-dessous, le porte substrat est tournant.

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur le quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner. A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées [21].

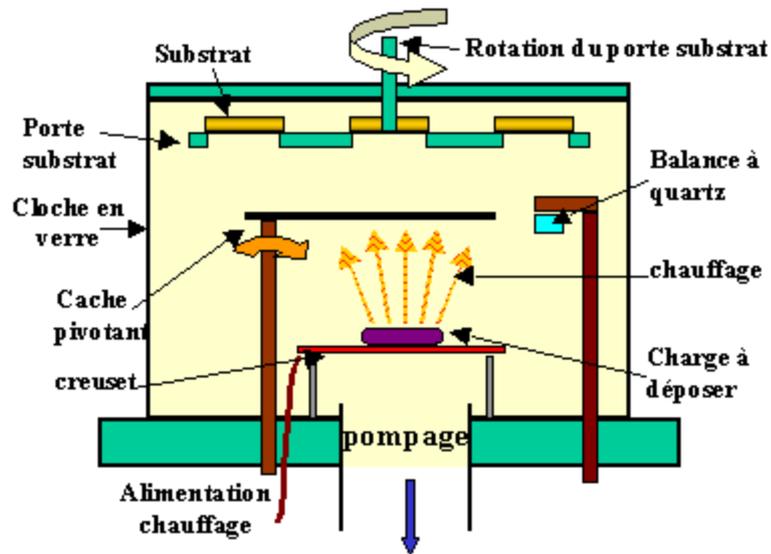


Figure I.10 : Bâti de dépôt par évaporation thermique [21].

I.7.1.b. Pulvérisation cathodique (Sputtering) :

Le principe de base de la pulvérisation cathodique (figure I.11) est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques KV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge électrique dans le gaz sous basse pression (10 à 500 mtorr). En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre c'est à dire on utilise un gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est à dire on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon (de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2). Dans chacun de ces deux cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence [22].

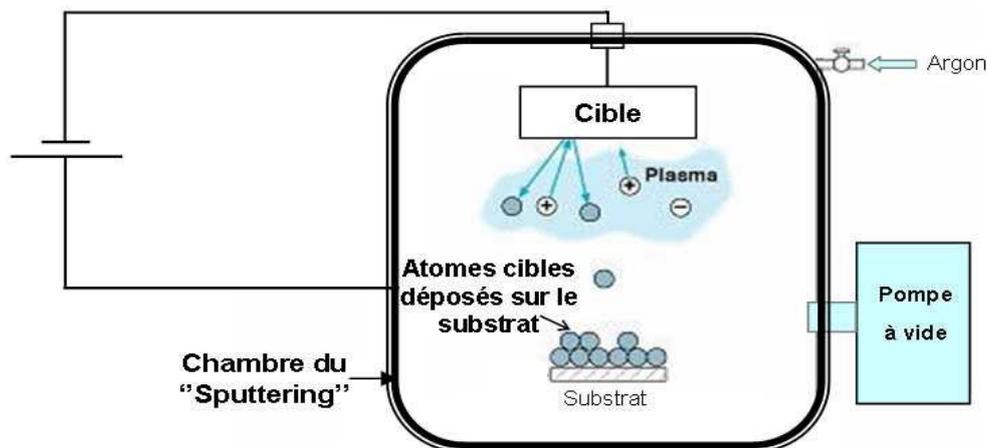


Figure I.11 : la technique de pulvérisation cathodique [23].

I.7.2. Dépôt chimique :

I.7.2.a. Dépôt chimique en phase vapeur :

Lorsqu'un substrat est chauffé à des hautes températures (500-2000°C), des réactions chimiques entre le substrat et un gaz activé thermiquement (par effet joule par exemple) peuvent avoir lieu et conduisent à la formation d'un matériau solide en couche mince. Cette technique de dépôts est appelée le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD thermique (Chemical Vapor Déposition). Un bâti de dépôt par CVD est généralement composé des éléments suivants [8] :

- ✓ Un dispositif d'alimentation en gaz.
- ✓ Un réacteur de dépôt avec accessoires.
- ✓ Un dispositif de récupération des gaz issus des réactions chimiques.

I.7.2.b. Technique de Sol Gel :

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse des matériaux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions appelé gel [10].

Le processus sol-gel comprend trois étapes [21] :

- ✚ Préparation de la solution de déposition.
- ✚ Formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette.

 Traitement thermique.

I.7.2.c. Dépôt par spray pyrolytique :

□ Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

(1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.

(2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction de pyrolyse [24].

a) Solutions de départ (source) :

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [25].

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) [25,26]. 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 [26].

b) Génération des gouttelettes (transport) :

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [26].

Concernant l'atomiseur ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de

spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation [25], etc...

c) 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 [25,26].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exigent des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés [25].

□ Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason :

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée par un générateur à ultrasons de 40 KHz qui permet la transformation de la solution au niveau du nozzle en un jet de gouttelettes très fines de 40 µm sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température comprise entre 250°C et 400°C qui permet l'activation de la réaction chimique. A ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (Oxyde d'indium) qui se dépose sur le substrat [26].

Référence :

- [1] A.Saâd, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques », Thèses Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).
- [2] K.Badeker, *Annals of Physics* 22 (1907) 749.
- [3] S.Maniv, C. J. Miner, and W. D. Westwood, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 1 (3) (1983) 1370.
- [4] T.Minami, H. Nanto, S. Takata, *Applied Physics Letters* 40 (10) (1982) 961.
- [5] T.L. Chu, S. S. Chu, *Solid-State Electronics* 38 (1995) 533.
- [6] R.Azizi, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In_2O_3) déposées par spray Ultrasonique », Mémoire de Master, Université Mohamed Kheider – Biskra, 2013.
- [7] N. Ziani, « Effet de l'épaisseur de la couche antireflet à hétérojonction à base d'un TCO sur les cellules solaires à base de silicium », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, (2013).
- [8] B.Afoufou, « Etude du dopage des couches minces $\text{SnO}_2:\text{In}$ élaborées par spray ultrasonique », Mémoire de Master, Université de Biskra, 2016.
- [9] A.Hafdallah, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique », Mémoire de Master, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [10] F.Khenatcha, « Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi_2O_3 élaborées par la technique de pulvérisation chimique », Mémoire de Magister, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran (2011).
- [11] C.Nassiri, « Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d'étain (SnO_2) dopé (Fer, Antimoine, Fluor) », Thèse Doctorat, Université Mohammed v Rebat, 2017.
- [12] K.A.Fayçal, Thèse de Doctorat En Physique Des Matériaux à L'université D'Oran Es-Senia, 2009.
- [13] A.El Hajj, « Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques », Thèse Doctorat, Université de Limoges, 2013.
- [14] United States Geological Survey (USGS)
(<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/>)
- [15] A.Kachouane, « Préparation et étude des couches minces d'oxyde d'indium non dopés et dopés à l'étain et au fluor pour des applications électro-optiques », Thèse Doctorat, Université Kenitra, Maroc , 2002.

- [16] A.Soualhi, « Etude des propriétés des couches minces d'oxyde d'Indium dopées à l'Etain déposées par spray ultrasonique (l'effet de dopage) », Mémoire de Master, Université Mohamed Kheider – Biskra, 2016 .
- [17] F.Hadjersi, « Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, (2011).
- [18] G.Legeay, « Couches minces amorphes d'ITO : caractérisation, structure, évolution et fonctionnalisation sous rayonnements UV », Université de Rennes 1, 2011.
- [19] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Brome>
- [20] D.Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO/ semi-conducteurs organiques », Thèse de Doctorat, Université Centrale de Lyon, 2003.
- [21] K.Kamli, « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain », Mémoire de Magister Université Med Kheider – Biskra, 2013.
- [22] O.Daranfed, «Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 », Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine ,2013.
- [23] M. Othmane, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray ultrasonique », Mémoire de Magister , Université Mohammed Kheider – Biskra, 2010.
- [24] H.Benamra, « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de Zinc déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohammed Kheider – Biskra, 2013
- [25] A.Taabouche, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [26] L.Baghriche, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique», Mémoire de Magister, Université Mohammed Kheider – Biskra, 2006.

Chapitre II

Généralités sur les couches minces et les techniques de dépôt

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches, dites minces, se sont fortement développées à la fin du 20^{ème} siècle et sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouveaux capteurs, dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie [1]. Une très grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces : métaux, Alliages, semi conducteurs, composés réfractaires, polymères. La structure des couches mince peut aussi varier très largement, ce qui explique la grande diversité de leurs applications [2].

Dans ce chapitre nous avons présenté quelques notions des couches minces, domaine d'application et les techniques de dépôt des couches minces.

II.1. Notion des couches minces :

On peut définir une couche mince d'un matériau, une couche d'épaisseur réduite (c à d quelque dizaine de micromètre au maximum). Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bi dimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait 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 peuvent être prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [3].

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 support (substrat) sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on puisse séparer le film mince du dit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. 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 anisotropes par construction. En pratique on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à

déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [4].

II.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince :

Tous les procédés des films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

Les deux premières étapes définissent la technique de dépôt. La troisième fait intervenir les phénomènes de germination et de croissance sur le substrat [2].

II.2.1. La nucléation :

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters".

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se résorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie [5]. L'étape de la nucléation est représentée sur la figure II.1.

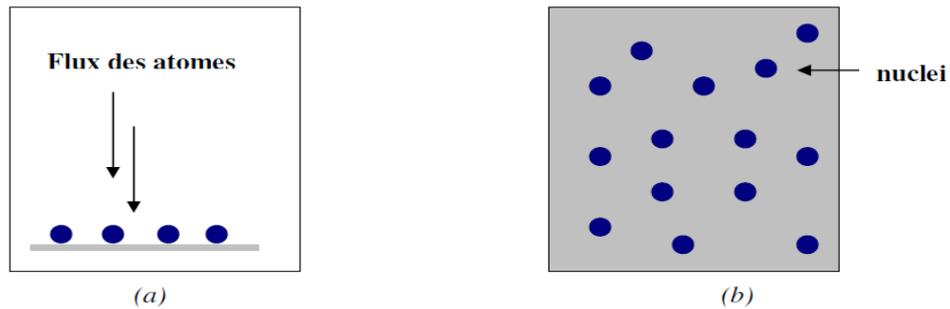


Figure II.1 : Schéma de la nucléation des couches minces.
(a): l'arrivée des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat [1].

II.2.2. La coalescence :

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire [5]. La figure représente la phase de la coalescence.

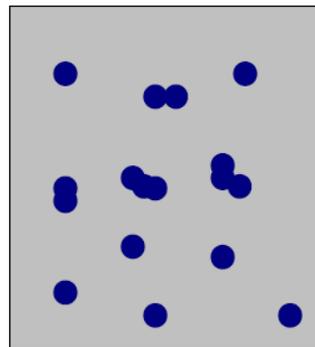


Figure II.2 : schéma qui représente la coalescence [1].

II.2.3. La croissance :

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [6].

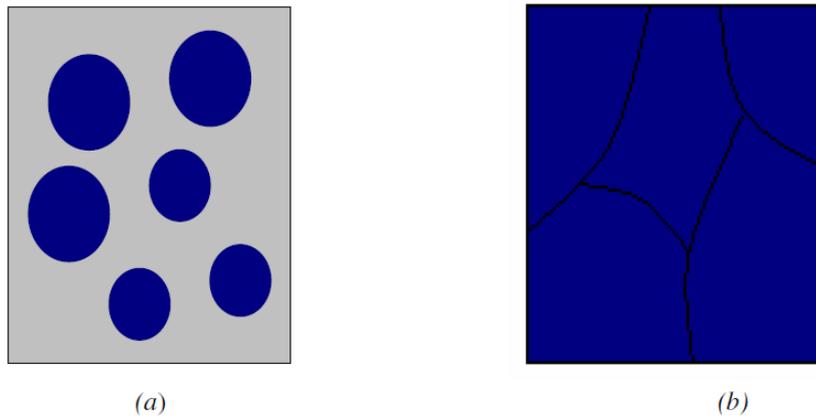


Figure II.3 : la croissance des couches minces.
 (a) : étape après coalescence. (b) : la croissance.

II.3. Modes de croissance d'une couche mince :

Expérimentalement, dans le cas des couches minces élaborées par apport continu de matière, trois modes de croissance sont observables lorsque l'on dépose un matériau sur un support donné : le mode de croissance bi-dimensionnel Frank-Van der Merwe, où le matériau se dépose couche atomique après couche atomique sur le substrat, le mode de croissance tri-dimensionnel Volmer-Weber, où le matériau croît en îlots sur le substrat, et un mode mixte Stranski-Krastanov qui commence par une croissance 2D puis 3D pour une certaine épaisseur critique. L'origine principale qui détermine le mode de croissance provient des énergies de surface du substrat et du matériau (γ_S et γ_M), mais également de l'énergie d'interface entre le substrat et le matériau (γ_{SM}) et de l'énergie d'adhésion définie selon la formule de Dupré comme [7] :

$$\beta = \gamma_S + \gamma_M - \gamma_{SM} \dots \dots \dots (II.1)$$

La classification des modes de croissance des couches minces a été établie par Ernst Mauer en 1958. Les trois modes sont schématisés sur la figure II.4.

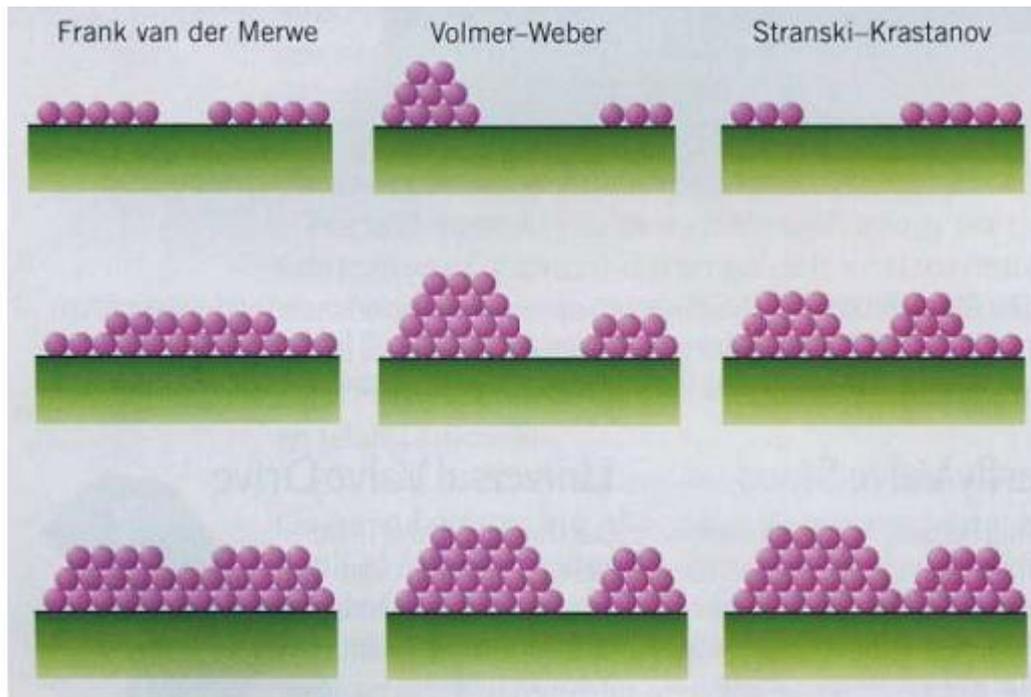


Figure II.4 : Les trois modes de croissance d'une couche mince [7].

II.4. Méthodes de caractérisation :

II.4.1. Caractérisation structurale :

II.4.1.1. Diffraction par les rayons X :

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches minces. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly-cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des rayons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la figure II.5.

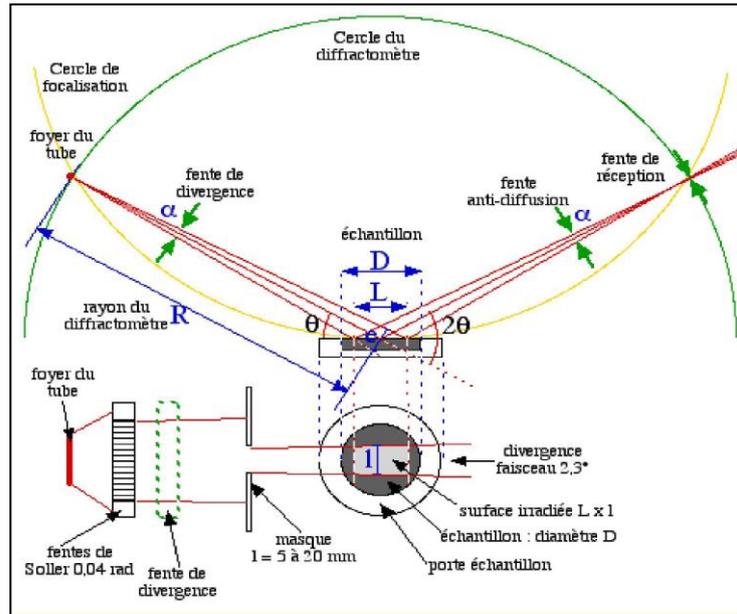


Figure II.5 : Schéma de principe du diffractomètre [8].

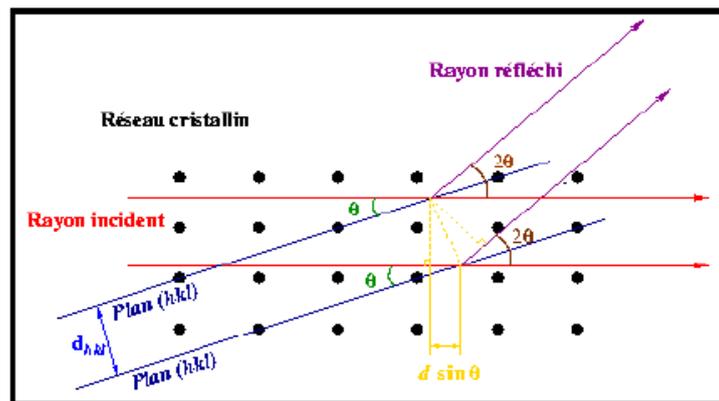


Figure II.6 : Principe de diffraction des rayons X [8].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

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

Où

d_{hkl} : distance interréticulaire

λ : Longueur d'onde des rayons X

θ : Angle d'incidence

n : ordre de la réflexion (n étant entier).

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon

telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, la macro et micro contraintes et la présence d'une texture.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de mailles.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [9].

Les études de l'état cristallin et des phases présentes ont été faite de manière Systématique sur toutes les couches. Ces études ont été réalisées par diffraction de rayon X à l'aide d'un diffractomètre **D8 ADVANCE**; les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation α CuK_{α} à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$.

a) Les paramètres de maille :

Les structures cristallines que nous avons observée pour la plupart des matériaux sont cubique, tétragonale, orthorhombique et hexagonale. Le calcul des paramètres de maille se fait à partir des valeurs des distances inter réticulaires d_{hkl} et des indices de Miller h , k et l . Les relations utilisées sont reportées sur le tableur II.1 [10] :

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

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

b) Détermination de la taille des grains :

Et un autre paramètre qui peut être déterminé à l'aide des spectres de diffractions; et cela en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM: full width at half maximum) des pics les plus intenses, alors on peut estimer la taille moyenne «D» des cristallites par la formule de Scherrer qui s'écrit [11] :

$$D_{\text{taille}} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots (II.3)$$

Où :

D : Taille des grains (nm).

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

θ : Angle de diffraction.

β : Largeur à mi-hauteur (radian).

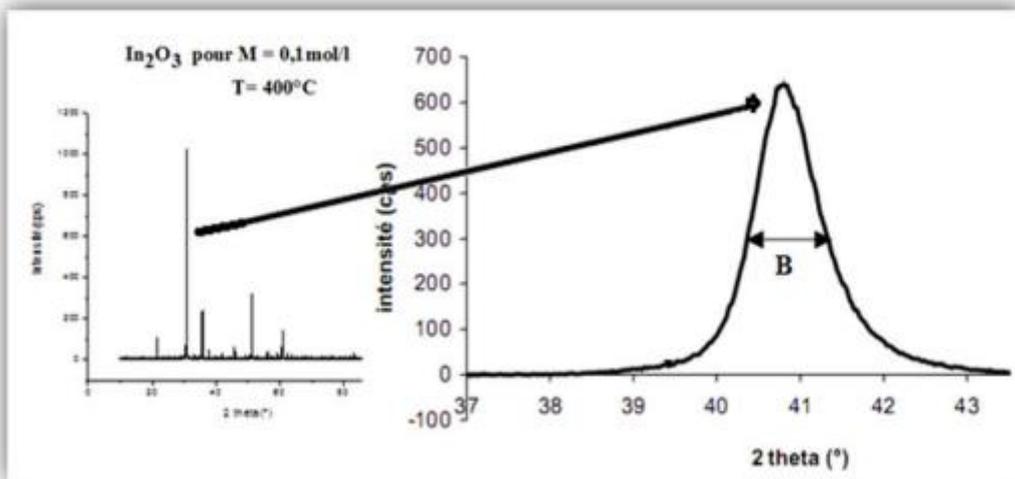


Figure II.7 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction RX.

c) Détermination des contraintes :

Les contraintes sont des forces internes dans la matière. La relation qui relie les contraintes (σ_{ij} [Pa]), les tenseurs de déformation (ϵ_{kl}), et les constantes d'élasticité (C_{ijkl}) est donnée par la loi suivante:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \dots\dots\dots (II.4)$$

Pour le calcul de ces contraintes il faut avoir les valeurs des constantes d'élasticité, mais ces derniers ne sont pas toujours disponibles dans la littérature, et tant que la déformation varie

d'une manière proportionnelle avec la contrainte, on peut utiliser cette relation entre ses deux variables pour avoir une idée sur la variation des contraintes des couches étudié et cela a l'aide de la formule de la déformation (ε) suivante [8].

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

La densité de dislocation est calculée par la formule suivante [12] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots\dots\dots(II.6)$$

d) Le coefficient de texture :

Les intensités relatives des pics données par le diagramme de diffraction et les fiches ASTM, permettent de déterminer le degré de l'orientation préférentielle des grains qui s'appelle coefficient de texture (CT) est donnée par la formule suivante [13] :

$$CT = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n I(hkl)/I_0(hkl)} \dots\dots\dots(II.7)$$

Avec :

I (h, k, l) : les valeurs des intensités des raies (h, k, l), déduites du spectre de diffraction.

I₀ (h, k, l) : les valeurs des intensités des raies (h, k, l), données par la fiches ASTM.

N : nombre des pics de diffraction.

II.4.2. Caractérisation optique :

II.4.2.1. La spectroscopie UV-visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.8, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200–800nm). En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction [9].

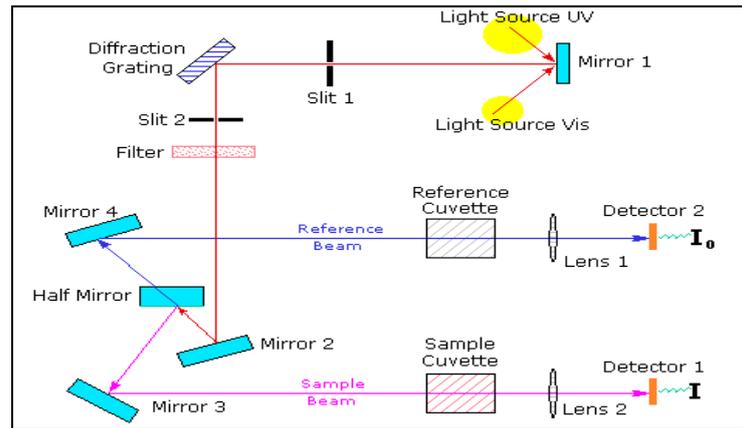
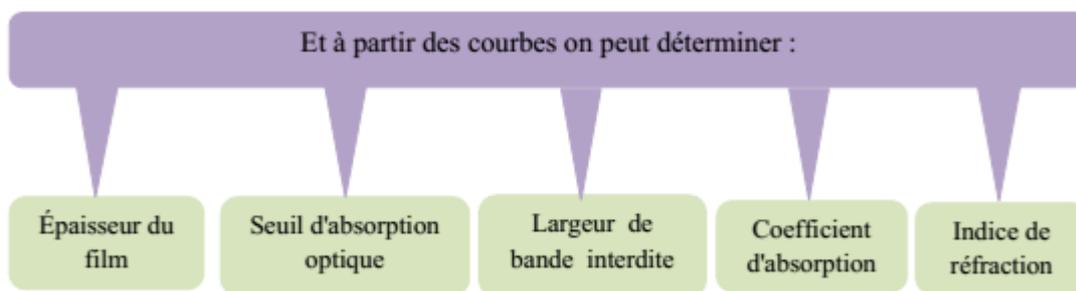


Figure II.8 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible. [14].

II.4.2.2. Mesures des propriétés optiques :

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince semi conductrice est l'étude de ses propriétés optiques [1].



Et cela en utilisant les méthodes suivantes :

a) Détermination de l'épaisseur :

A partir d'un spectre de transmission obtenu dans le domaine UV-visible ou les franges d'interférences dues aux multiples réflexions à l'intérieur de la couche analysée, on peut déterminer l'épaisseur de la couche déposée. Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure II.9 [15] :

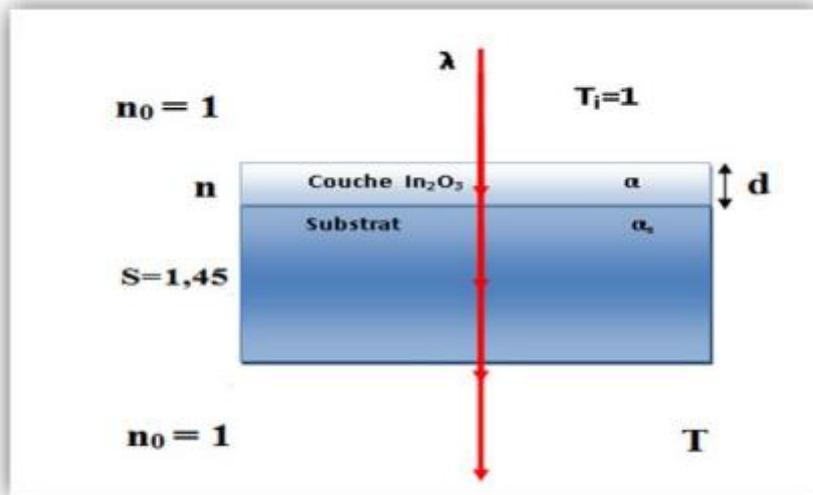


Figure II.9 : Système optique constitué d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais [15].

T: est le coefficient de transmission.

α : est le coefficient d'absorption du film.

λ : est la longueur d'onde de la lumière incidente.

n et **s:** sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement.

d: L'épaisseur du film.

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [15]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

Les indices de réfractons **n₁** et **n₂** de la couche correspondant aux longueurs d'onde **λ₁** et **λ₂** sont tirés par la relation [16]:

$$n_{1,2} = (N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2})^{1/2} \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

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

$$N_{1,2} = 2S \cdot \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

n : l'indice de réfraction de la couche.

T_M : la transmittance maximale.

T_m : la transmittance minimale.

Nous avons utilisé, dans notre travail, un substrat en verre qui a un indice de réfraction $S=1.45$.

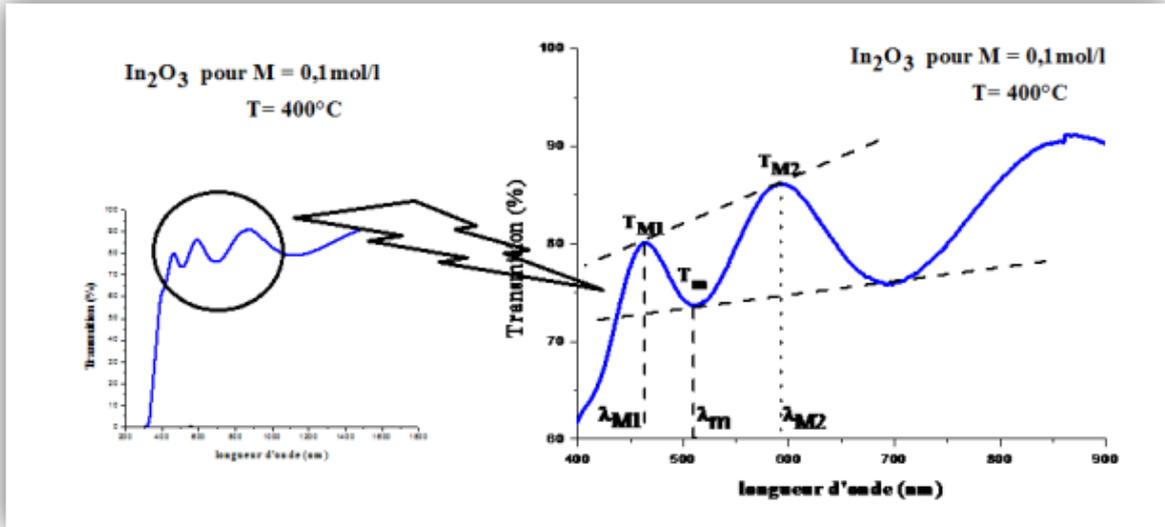


Figure II.10 : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [15].

b) Mesure du coefficient d'absorption et du gap optique :

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α , en utilisant les deux relations suivantes [17]:

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

Où:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \dots\dots\dots (\text{II.12})$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmittance mesurée en (%).

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

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots(\text{II.13})$$

A : est une constante.

E_g : est le gap optique exprimé en (eV)

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

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

$$h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \dots\dots\dots(\text{II.14})$$

On peut déterminer par extrapolation jusqu'à :

$$(\alpha h\nu)^2 = 0 \dots\dots\dots (\text{II.15})$$

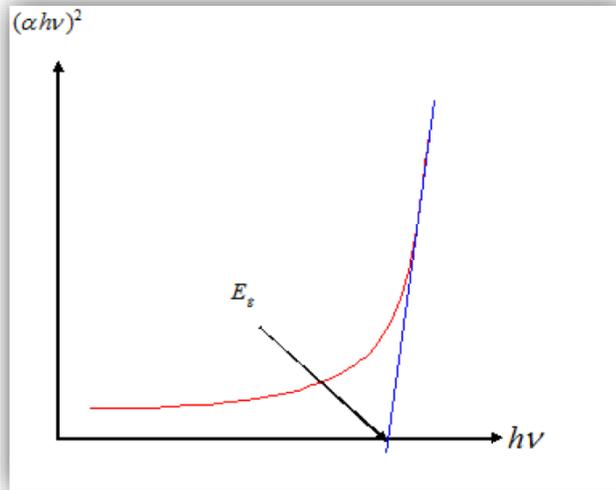


Figure II.11 : détermination du gap d'énergie.

c) Désordre (l'énergie d'Urbach) :

Un autre paramètre important qui caractérise le matériau est le désordre ou l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [17].:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots (\text{II.16})$$

Où E_{00} présente le désordre

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

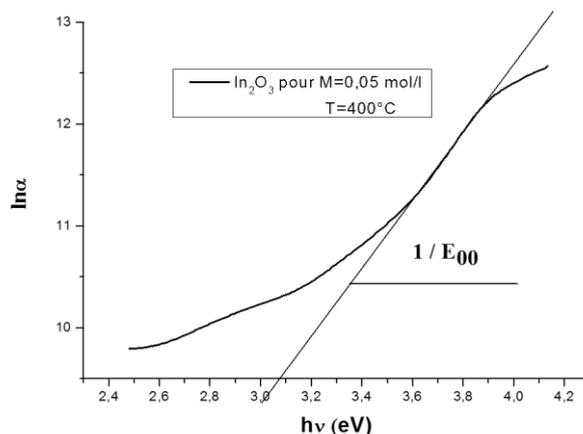


Figure II.12 : Variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$.

II.4.3. Caractérisation électrique :

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

II.4.3.1. Mesure de résistivité :

On peut mesurer la résistivité par :

✓ **La méthode quatre points :**

Des contacts métalliques sont déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon. Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. On applique un courant I entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et on mesure la tension ΔV entre les deux autres points (figure II.13). On utilise cette configuration afin que la mesure ne soit pas gênée par la résistance de contact.

Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes [18].

La résistivité est donnée par:

$$\rho = R_s \times d \dots\dots\dots (II.17)$$

Avec :

$$R_s = \frac{\pi \Delta V}{\ln 2 I} \dots\dots\dots (II.18)$$

R_s : est la résistance carrée.

d : est l'épaisseur de la couche.

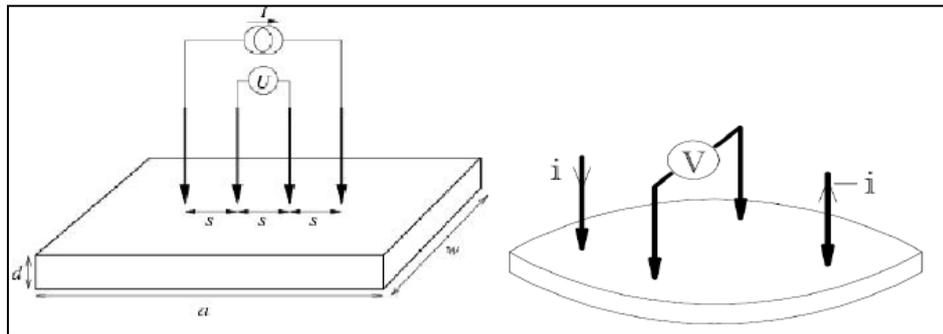


Figure II.13 : Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes [19].

II.4.3.2. Figure de mérite :

Le calcul du facteur de mérite, dépendant à la fois du coefficient d'absorption et de la résistivité, permet de définir la qualité des couches déposées les unes par rapport aux autres. En effet, la synthèse d'un OTC se résume en général à un compromis entre la transparence et la conductivité de la couche. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité d'un OTC ont été proposés sous la forme de "figures de mérite", est décrit par l'équation [20]:

$$F = - \frac{1}{(\rho \ln T)} \dots\dots\dots(\text{II.19})$$

Avec:

ρ : la résistivité.

T: la transmittance.

II.4.4. Caractérisation morphologique des couches minces :

II.4.4.1. Le microscope électronique à balayage M.E.B :

La microscopie électronique à balayage a essentiellement été utilisée afin de vérifier la reproductibilité de la morphologie des dépôts suivant les substrats employés. Elle a également permis la détermination de l'épaisseur des dépôts par observation des tranches après clivage des couches minces.



Figure II.14 : Dispositif Microscope Electronique à Balayage [21].

Cette technique est maintenant bien connue et utilisée dans beaucoup de laboratoires. Le principe de fonctionnement est le suivant :

Dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons focalisés balaye la surface de l'échantillon. En fonction de la nature physico-chimique de la surface, des électrons secondaires, rétro diffusés ou Auger sont émis, certains électrons sont transmis et d'autres encore donnent lieu à de la cathode-luminescence et des rayons X (figure II.15) [22].

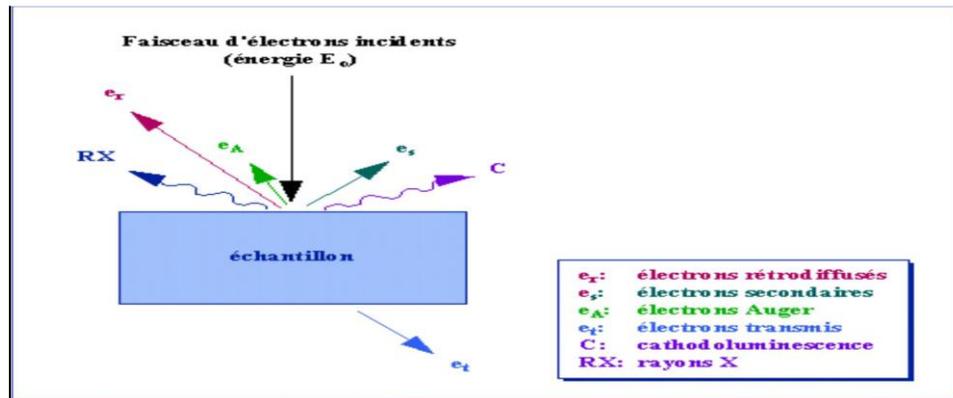


Figure II.15 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [22].

Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétro diffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique). Pour l'observation du PZT, une légère métallisation est nécessaire afin d'évacuer les charges description du microscope [22]:

- ❖ Une colonne contient le canon à électron à effet de champ (FEG Field Effect Gun). La colonne sous vide poussé proche de l'ultravide au niveau du canon.
- ❖ La chambre d'analyse, maintenue sous vide secondaire, contient d'objectif focalisant le faisceau sur l'échantillon.
- ❖ Système de pompage: 3 pompes ioniques (vide de la colonne), une pompe à diffusion équipée d'une pompe à palettes (vide de la chambre) et une pompe à palette pour le sas.
- ❖ Une console regroupe l'électronique de gestion et de commande du microscope.
- ❖ Une chambre d'environnement à double couche de métal protège la chambre Colonne contre les rayonnements magnétiques.
- ❖ Tensions d'accélération : entre 5 et 30 KV.
- ❖ Taille de spot moyenne : 12 nm.
- ❖ Distance de travail : entre 5 et 8 mm
- ❖ Courant d'émission : 10 μ A

Référence :

- [1] K.Kamli, « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain », Mémoire de Magister, Université Med Khider – Biskra, 2013.
- [2] A.Derbali, « Élaboration et Caractérisations Physico-chimiques des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) En Vue d'applications Photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université Med Khider – Biskra, 2018.
- [3] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2010.
- [4] A.Djadai, « l'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électrique des couche minces de ZnO déposées par spray ultrasonique», Mémoire de Magister, Université Med Khider – Biskra ,2012.
- [5] O.Daranfad, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université de Constantine.
- [6] www.cefi.org/fraDESS.old/dess_265.html.
- [7] N.Bouhssira, « Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés », Université de Constantine 1, (2013).
- [8] H.Benamra, « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohammed Khaider – Biskra, 2013.
- [9] S.Benramache, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium » , Thèse de Doctorat, Université Mohammed Khaider – Biskra, 2012.
- [10] F.Khenatcha, « Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi₂O₃ élaborées par la technique de pulvérisation chimique », Mémoire de Magister, Université d'Oran ,2011.
- [11] B.Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 6436–6440.
- [12] M.Charrouf, « L'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In₂O₃) élaborées par spray Ultrasonique », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2016.
- [13] S.S.Shinde, P.S. Shinde, S.M. Pawar, A.V. Moholkar, C.H. Bhosale and K.Y.Rajpure, Solid State Sci., 10, 1209–1214 (2008).
- [14] S.Yahiaoui, « L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2014.

- [15] A.Soualhi, « Etude des propriétés des couches minces d'oxyde d'Indium dopées à l'Etain déposées par spray ultrasonique (l'effet de dopage) », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2016.
- [16] F.Hadjersi, « Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF ; effet du recuit », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Stif, 2011.
- [17] A.Chennoufi, « l'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2012.
- [18] S.Chelouche, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, 2012.
- [19] M. Maache, « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel », Thèse de Doctorat, Université Mohammed Khaider-Biskra, 2014.
- [20] V.Senthilkumar, P. Vickraman, Curr. Appl.Phys.10 (2010) 880.
- [21] A.Tabet, « Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray », Mémoire de Magister, Université Mohammed Khaider – Biskra, 2013.
- [22] K.Benchiha, « Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray », Mémoire de Magister, Université Mohammed Khaider – Biskra, 2013.

Chapitre III

Procédure expérimentale et
interprétations

L'objet de ce chapitre est de présenter et d'interpréter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopée au brome (taux de dopage 4 at %) déposées par spray ultrasonique.

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

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

III.1.1. Procédure d'élaboration :

III.1.1.1. Préparation des solutions :

Pour réaliser une couche mince de d'Oxyde d'indium dopé à brome (Br) (taux de dopage 4 %) il faut préparer une solution de départ qui contient l'Indium et brome, pour cela nous avons utilisé le Chlorure d'Indium (InCl_3) comme matériaux source de In_2O_3 et nous avons utilisé le bromure de sodium (NaBr) comme matériaux source de Br. Les précurseurs sont dissous dans 40 ml méthanol (dissolvants) selon le rapport molaire désiré.

Nous présentons ci-dessous les différentes propriétés physiques et chimiques de Bromure de sodium, Chlorure d'Indium et méthanol.

a) Méthanol :

Le méthanol est un hydrocarbure composé de carbone, d'hydrogène d'oxygène, sa formule chimique : CH_3OH c'est le plus simple des alcools, et il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique un peu écœurante, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol (alcool éthylique). A température ambiante, c'est un solvant liquide polaire utilisé comme antigel pour liquide de refroidissement, comme solvant, comme carburant, et comme dénaturant de l'alcool éthylique dont il est indissociable par simple distillation [1].

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

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

Point de fusion et de vaporisation : Les valeurs des points de fusion et de vaporisation du méthanol généralement admise sont : -97.8°C et 647°C respectivement.

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

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



Figure III.1 : Méthanol.

b) Chlorure d'Indium (InCl_3) :

Le Chlorure d'Indium est le composé chimique dont la formule est InCl_3 . Ce sel blanc trouve quelque usage dans la synthèse organique. C'est aussi les dérivés solubles les plus disponibles d'indium [1].

Formule moléculaire : InCl_3 .

Masse molaire : 221.18 g/mol.

Densité et phase: 3.46 g/cm³, solide.

Solubilité dans l'eau : soluble, exothermique.

Point de fusion : 586 °C.

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



Figure III.2 : Chlorure d'Indium InCl_3 .

c) Bromure de sodium(NaBr) [2] :

Formule moléculaire : NaBr

Masse molaire : 102,89 g / mol.

Forme physique Apparente : poudre blanche.

Point de fusion: 755 ° C.

Le point d'ébullition: 1393 °C.

Solubilité dans l'eau (20°C) : 905 g/L.

Masse volumique : 3,2 g / cm³.



Figure III.3 : Bromure de sodium NaBr.

Le tableau suivant représente les paramètres expérimentaux :

Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales.

Molarité (M) mol/l	Distance substrat-atomiseur (cm)	Température de substrat (Ts) °C	Temps de dépôts (min)	Débit de spray solution (ml/h)	Taux de dopage (%. at)	l'amplitude d'onde ultrasonique	Température de recuit (°C)
0.1mol/l	5cm	400°C	5min	50ml/h	4%	40KHz	450
							500
							550

III.1.1.2. Choix du substrat de dépôt :

Généralement, le choix des substrats est basé sur l'adhérence couche-substrat et surtout le type de caractérisation à effectuer après la déposition. Évidemment, selon l'emploi voulu, d'autres types de substrat peuvent être utilisés pour déposer des TCO, comme par exemple une plaque de silicium pour un dispositif MOS [2].

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

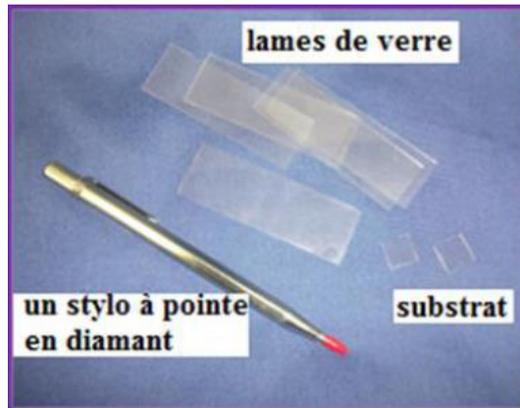


Figure III.4 : Lame de verre utilisée comme substrat pour nos couches minces [3].

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible [4].

Les étapes du nettoyage des substrats sont comme suit :

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

III.1.2. Montage expérimental utilisé :

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'Université de Med Khider Biskra. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des couches minces (In_2O_3). La figure III.5 illustre le dispositif expérimental du système de dépôt que nous avons utilisé dans notre travail [5].



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

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

III.1.3. Dépôt des couches minces :

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

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

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

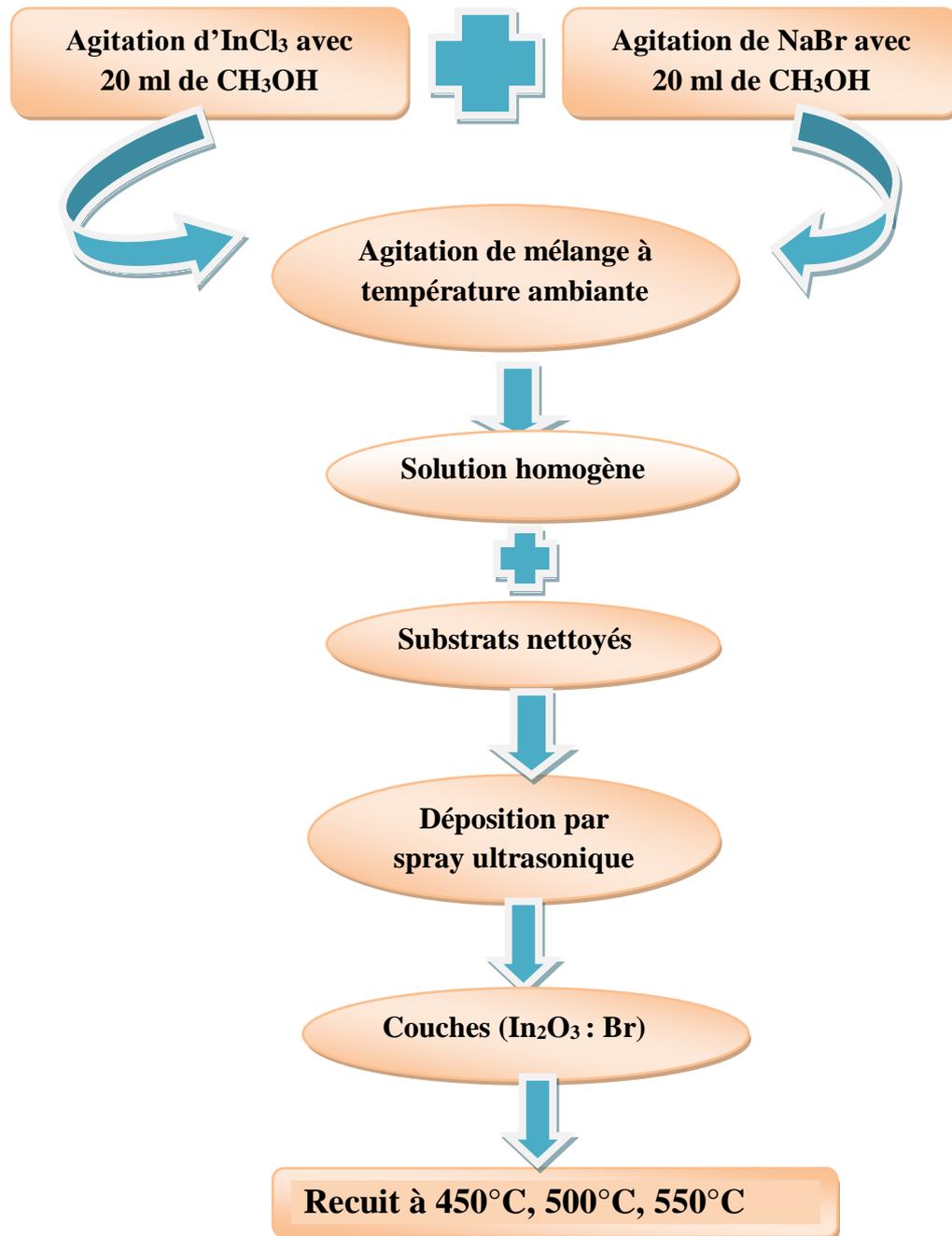


Figure III.6 : Schéma de la procédure de dépôt de couche mince d' In_2O_3 :Br.

III.1.3.1. L'effet du recuit :

Les traitements thermiques sont utilisés pour améliorer les propriétés physicochimiques des couches minces selon les besoins technologiques. Le recuit peut être effectué à une température bien définie à l'air, sous vide ou dans une atmosphère de gaz, pendant quelques temps suivi par un refroidissement généralement lent. Cette étape permet d'améliorer la cristallisation du film et quelques propriétés physiques telles que la résistivité électrique.

Pour notre cas, les films $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ ont été traités thermiquement à l'air libre dans un four programmable (Figure III.7). La température du four augmente progressivement jusqu'à une température choisie (450°C , 500°C , 550°C) pendant 2 heures (plateau thermique). Et ensuite, les échantillons se refroidissent plus lentement à une descente en température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. L'influence du recuit sur la structure de nos échantillons et les autres paramètres cristallins sont discutés dans cette partie.



Figure III.7 : Four de recuit.

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

III.2.1. La vitesse de croissance :

La vitesse de croissance est estimée à partir de la division de l'épaisseur sur le temps de dépôt $t_d = 5$ min. Les valeurs sont reportées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Epaisseur et vitesse de croissance en fonction du recuit.

Température de recuit (°C)	Temps de dépôt (min)	Epaisseur (nm)	Vitesse de croissance (nm/min)
Sans recuit		579.68	115,95
450	5	855.91	171,18
500		762,55	152,51
550		753.50	150,7

La figure III.8 donne l'évolution de la vitesse de croissance pour les films $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ préparés à diverses température de recuit .Il est clair que le recuit change le mécanisme de croissance; nous avons trouvé que la vitesse de croissance diminue avec l'augmentation de température de recuit, cette diminution peut être due à l'accumulation de l'énergie thermique de chaque gouttelette est si élevée que la plupart des molécules de solvant s'évaporent au-dessus de la surface du substrat. La gouttelette se désintègre en plus petites particules près du substrat conduisant à une réaction homogène. Ce type de réaction conduit au dépôt d'un film très mince [6 ,7].

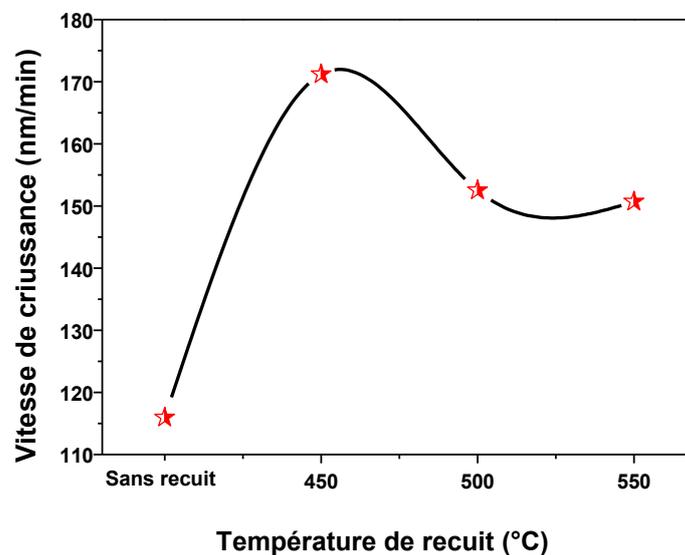


Figure III.8 : Vitesse de croissance en fonction de la température de recuit.

III.2.2. Caractérisation structurale :

L'étude structurale de cette série a été faite à l'aide de diffractomètre (voir le chapitre précédent). Les spectres de diffraction des R.X obtenus sont représentés dans la figure III.10. Ces résultats sont comparés avec les résultats des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) d'oxyde d'indium, afin de tirer les indices de Miller (hkl), ainsi que le type de variété de ce matériau.

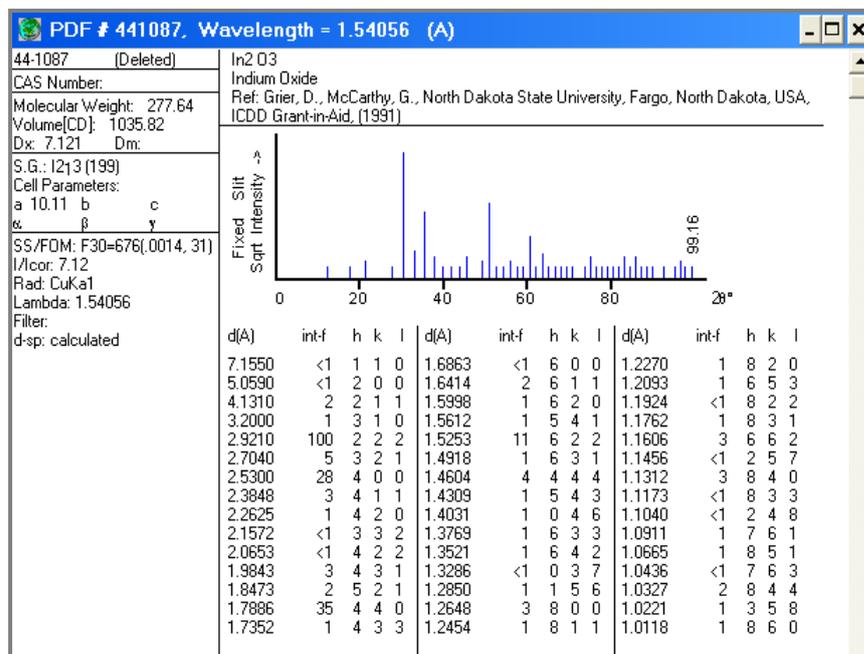


Figure III.9 : Fiche ASTM d'In₂O₃ [8].

La figure III.10 montre les diagrammes de diffraction des rayons X d'In₂O₃ dopée au brome à différentes températures de recuit (450°C, 500°C et 550°C). Ces spectres montrent que ces films sont poly cristallins indiquant une croissance des cristallites suivant la direction préférentielle (400) à $2\theta = 35.53^\circ$ avec un paramètre de maille ($a = 10,10 \text{ \AA}$ à température de recuit 500°C) très voisin de la valeur donnée par les fiches ASTM (10,11 Å).

La diffraction du plan (400) a une intensité plus élevée que les autres pics, on confirme une croissance dans l'orientation (400), et ça c'est logique parce qu'on a bien connu que ce plan est le moins d'énergie (le plus dense) [9,10]. Nous remarquons l'orientation préférentielle est suivant la direction (400) qui s'améliore avec l'augmentation de la température de recuit 450°C-500°C.

Nous n'observons aucun changement de l'orientation préférentielle après le recuit, cette étude est montrée que la cristallinité s'améliore avec l'augmentation de la température du recuit. Cette amélioration qui est probablement dû à l'augmentation de l'énergie cinétique des

atomes[11,12]. Les couches préparées à une température de 500°C manifestent le meilleur état cristallin et une bonne orientation selon la direction (400).

D'autres pics correspondant aux plans (222) à 30,71°, (411) à 37,82°, (611) à 56,14°, (622) à 60,81° et (822) à 75,18° sont également présente dans les spectres indiquant la nature polycristalline des films obtenus. Notez également une diminution des pics secondaire dans toutes les couches.

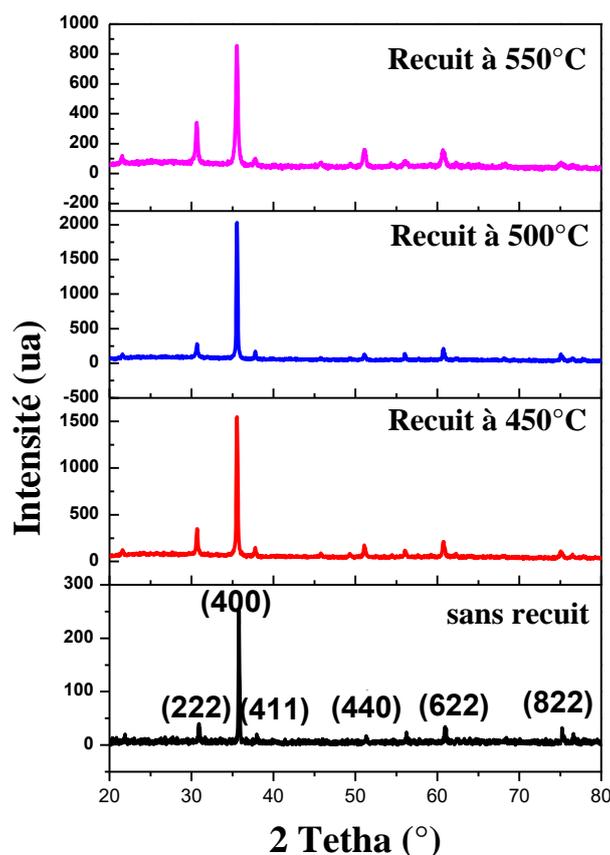


Figure III.10 : Spectres de rayons X des couches minces $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ en fonction de la température de recuit.

La taille moyenne des grains donne des renseignements sur les conditions d'élaboration d'un matériau et de leurs propriétés mécaniques [13]. La détermination de la taille des grains est déduite à partir des spectres de diffraction de rayons X en utilisant la formule de Scherrer (chapitre précédent).

Nous avons calculé la taille des grains uniquement pour le pic (400) vu son importance. La figure III.11 reporte la taille des grains calculée en fonction de la température de recuit. Nous

constatons une augmentation de la taille des grains avec la température de recuit (33.64 nm à 450°C - 53.83 nm à 500°C). On peut interpréter cette augmentation est basée sur la coalescence des petits grains en raison de l'augmentation d'énergie cinétique des grains par l'accroissement de la température du recuit [14,15].

Aussi, on remarque dans la même figure la déformation diminue avec l'augmentation de la température de recuit 550°C. La diminution de la déformation grâce à la réduction des joints des grains à cause de l'augmentant de la taille des grains et vice versa [16]. La déformation, la taille des grains et paramètre de la maille des films préparés à des températures du recuit sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.3 : Paramètres structuraux des couches minces d'In₂O₃:Br déposées à différentes températures du recuit.

Température du recuit (°C)	Sans recuit	450	500	550
2θ (°C)	35.77°	35.53°	35.53°	35.53°
FWHM β (°)	0.2362	0.1771	0.1476	0.2362
Taille des grains "D" (nm)	33.64	44.86	53.83	33.64
Déformations ε	1.0299*10 ⁻³	7.72*10 ⁻⁴	6.43*10 ⁻⁴	1.02*10 ⁻³
le paramètre de maille "a" (°A)	10.0396	10.092	10.1048	10.1076
l'intensité du pic (400)	219.7	1743.33	1953.25	857

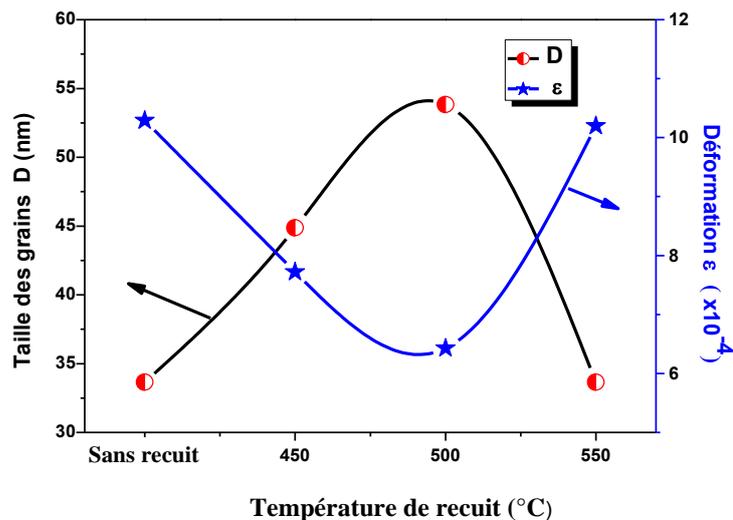


Figure III.11: Variation de la taille des grains et les contraintes de pic (400) en fonction de température du recuit.

III.2.3. Caractérisation optique:

Les spectres de transmission (figure III.12) montrent l'influence de la température avant et après le recuit des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$. L'allure générale des spectres de transmittance est presque identique, tous les films sont d'une bonne transparence dans le visible (80% à 90%). On observe présence des franges d'interférences, ces franges sont dues à la réflexion multiple du rayonnement entre l'air [17], ce qui explique également l'homogénéité des nos couches et que ses surface son lisse et uniforme [18].

La transmittance optique moyenne des ces films dans le visible s'améliore avec la température de recuit. Elle est de l'ordre de 84 % après le recuit ($T_s = 400^\circ\text{C}$) et elle dépasse 89% à 500°C . Cette augmentation de la transmittance est attribuée à l'uniforme, bien adhérent, et bien cristalline et amélioration des arrangements de réseau [19]. Dans le cas de températures de recuit supérieures à 500°C , il y a une diminution de la transmittance en raison de la cristallinité altérée ainsi évaporation du soluté à haute température de recuit donnent des films avec moins de stœchiométrie.

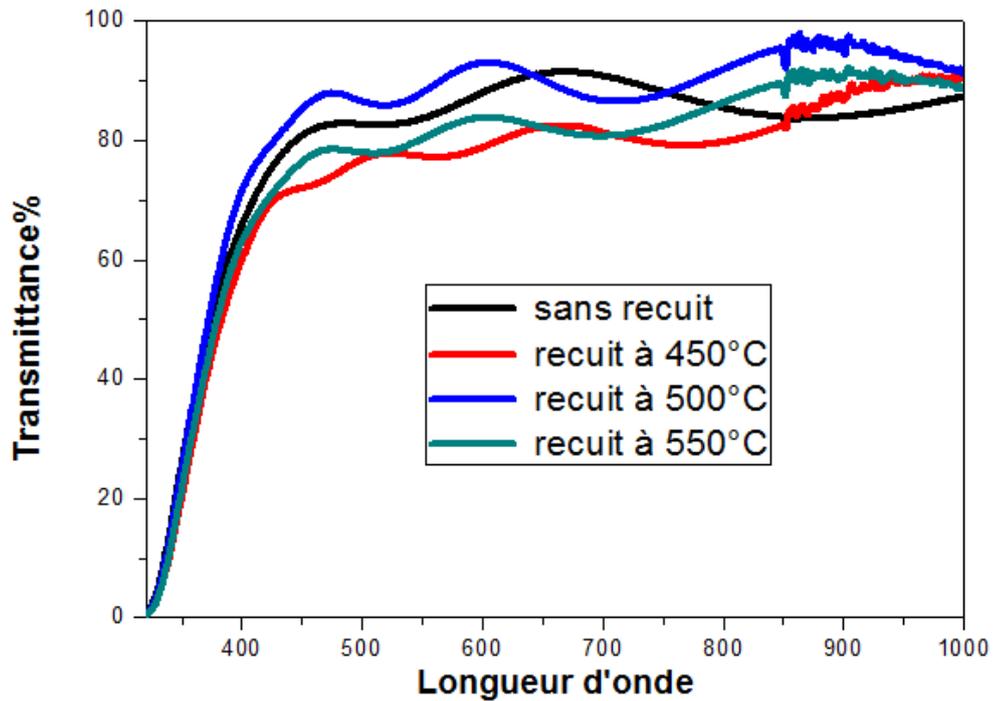


Figure III.12 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ préparés à différentes température de recuit.

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

La largeur de bande interdite des couches minces d' In_2O_3 dopées au brome a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique par de la relation de Tauc, Pour déterminé les valeurs du gap optique, nous avons tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) des photons incident (figure III.13). Les valeurs E_g sont reportées dans la figure III.14.

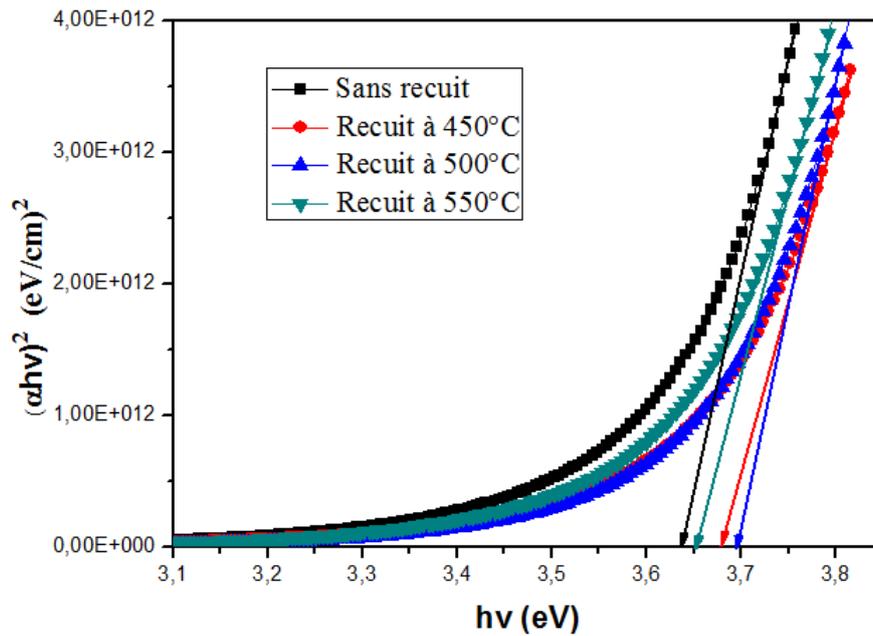


Figure III.13 : Détermination du gap optique de la couche mince d'In₂O₃:Br.

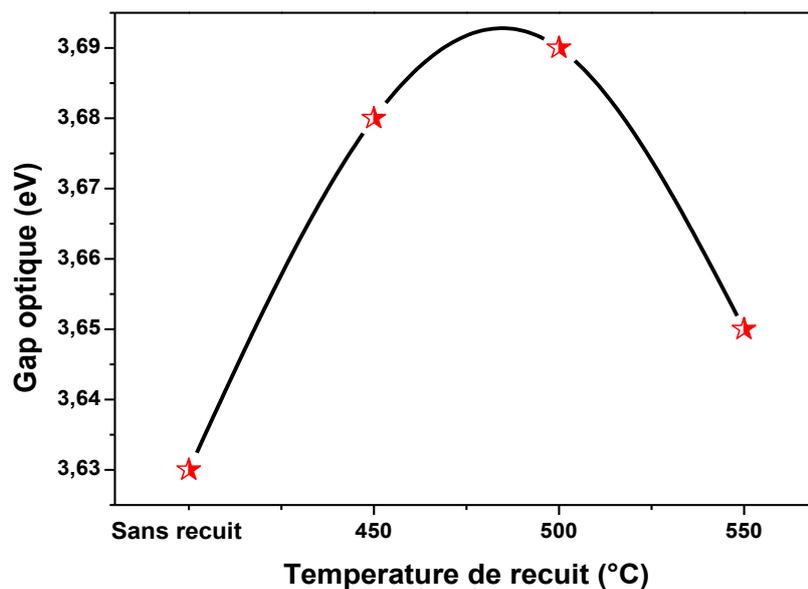


Figure III.14 : Variation du gap optique des couches minces d'In₂O₃:Br en fonction de la température de recuit.

La figure III.15 représente la variation de gap optique (E_g) et le désordre (l'énergie d'urbach E_u) des couches minces d'In₂O₃:Br déposées à température 400°C en fonction de température de recuit, On constate que le gap optique augmente avec la température de recuit,

mais le désordre varie de manière inverse. Ceci indique clairement que le gap optique est contrôlé par le désordre dans le matériau.

Les courbes divisé à deux parties: la première partie de sans recuit jusqu'à 500°C, représente une augmentation de gap optique et diminution désordre. Ce qui implique une meilleure cristallisation ce qui induit moins de défauts, on voit clairement qu'il y a une relation de corrélation directe avec la taille de grains (voir les résultats de taille de grains) [2] L'augmentation du gap s'explique par l'effet "Burstein-Moss" [20,21]. Les porteurs de charge introduits en plus dans les couches d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ remplissent les bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction.

Le même résultat mentionné par Kerkache et al [22] remarquent une augmentation de gap d'énergie quand la température du recuit, à l'air libre, augmente de 200 à 500°C pour des films d' In_2O_3 réalisés par pulvérisation cathodique RF.

La deuxième partie 500°C à 550°C on note une augmentation du désordre et diminution de gap optique, cette augmentation est due probablement à la surface des couches minces est hétérogène.

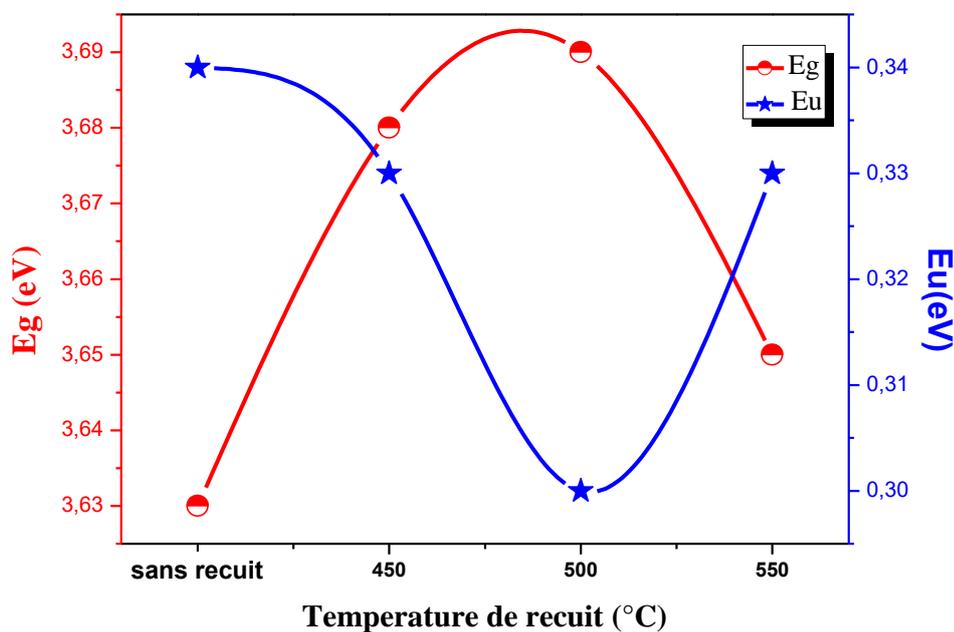


Figure III.15 : Variation du gap optique et du désordre des couches minces $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ en fonction de la température de recuit.

Les valeurs du gap optique, énergie d'Urbach et Intensité à 550 nm des films $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$ déduites sont données dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Gap optique, Energie d'Urbach, Intensité à 550 nm.

La température de recuit	Gap optique E_g (eV)	Energie d'Urbach (eV)	Intensité à 550 (nm)
Sans recuit	3,63	0,34	84,31
Recuit à 450 °C	3,68	0,33	77,13
Recuit à 500 °C	3,69	0,30	89,39
Recuit à 550 °C	3,65	0,33	81,28

III.2.4. Propriété électrique :

La Figure III.16 représente la variation de la résistivité électrique et figure de mérite en fonction de la température de recuit des couches minces d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Br}$. On peut observer la diminution de la résistivité jusqu'à la valeur minimale $0.031 \Omega \cdot \text{cm}$ à 500°C . On peut l'expliquer cette diminution par l'augmentation de la taille des grains en fonction de la température et par suite les joints de cristallites diminuent. Par conséquent l'augmentation de la largeur de la bande interdite est attribuée à la diminution des centres de diffusion, ce qui engendre une diminution de la résistivité électrique [3]. La valeur optimale de la figure de mérite ($F = 342.04 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) obtenus à température de recuit 500°C (tableau III.6).

Donc, on note que 500°C c'est la meilleure température de recuit.

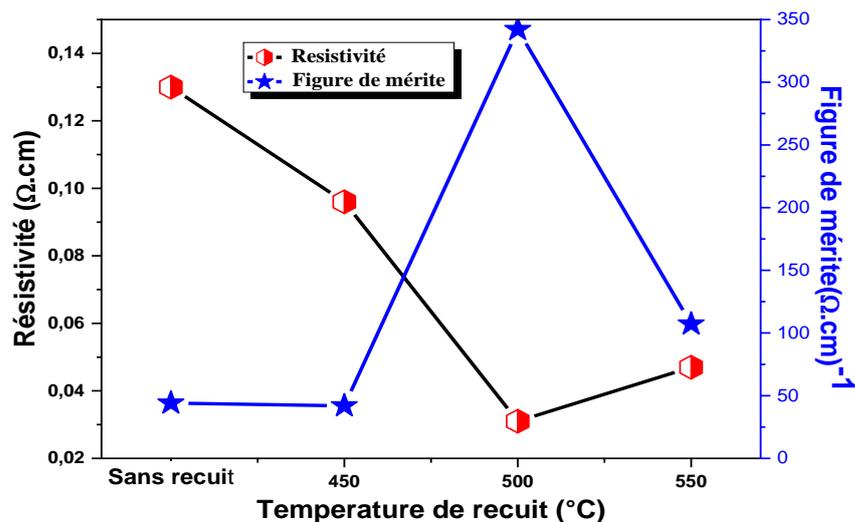


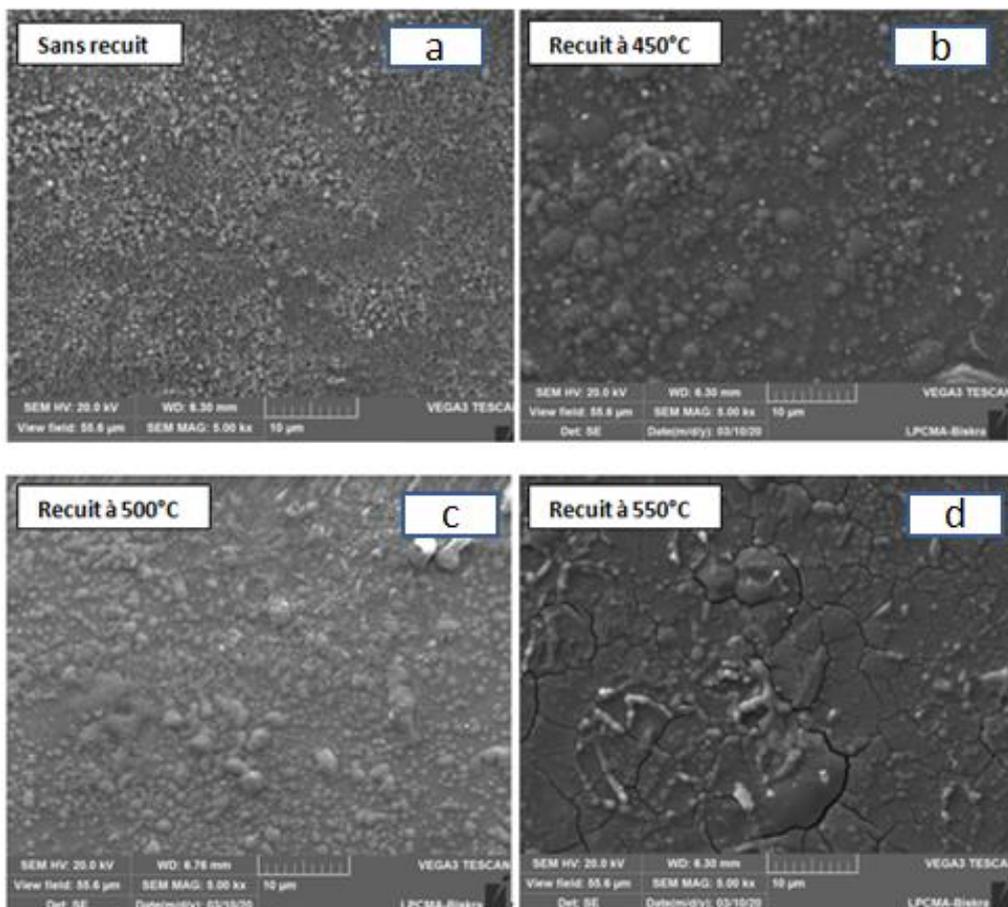
Figure III.16 : Variation de la résistivité et de la figure de mérite en fonction de la température du recuit.

Tableau III.6 : la variation de résistivité et figure de mérite en fonction de température de recuit.

Température de recuit (°C)	Résistivité $\rho(\Omega\text{cm})$	Figure de mérite F $(\Omega\text{cm})^{-1}$
Sans recuit	0,13	44.11
450	0,096	41.92
500	0.031	342.04
550	0,047	107.21

III.2.5. Caractérisation morphologique :

La figure III.17 représente les morphologies par MEB relatives aux films d'oxyde d'indium dopé au brome préparés à température de recuit 450°C- 500°C- 550°C. La visualisation de la surface indiquent une distribution uniforme du matériau déposé présentant des microparticules dont la densité et la taille évoluent avec la température de recuit, l'augmentation de recuit les grains deviennent plus compacts en plus la taille de grains est devenue plus grande et les joints de grains diminué, on sorte que le degré de cristallisation s'est amélioré de mieux [18].



Figures III.17 : Micrographies MEB de la surface des couches d' $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Br}$ de différentes températures de recuit.

Référence :

- [1] A.Chennoufi, « l'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra , 2012.
- [2] A.Derbali, « Élaboration et Caractérisations Physico-chimiques des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) En Vue d'applications Photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université Med Khider – Biskra, 2018.
- [3] S.Benramache, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2012.
- [4] O.Mohamed, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique», Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2010.
- [5] S.Semmari , « L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO₂) déposées par spray Ultrasonique», Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2012.
- [6] A.Hafdallah, Abderrahman Azzedine, Hanane Belhani, Mohamed Salah Aida, Nadhir Attaf. American Journal of Nano Research and Applications, 2017; 5(6): 87-90.
- [7] S. Abed, « Elaboration et étude des propriétés optiques non linéaires des couches minces de ZnO dopées par nickel, fer et bismuth », Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2012.
- [8] A. Soualhi, « Etude des propriétés des couches minces d'oxyde d'Indium dopées à l'Etain déposées par spray ultrasonique (l'effet de dopage) », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra. 2016.
- [9] A.Moses Ezhil Raja, K.C. Lalithambikab, Physica B, 403 (2008) 544–554.
- [10] A.Bouhdjer, A. Attaf, H. Saidi, H. Bendjedidi, Y. Benkhetta, and I. Bouhaf. Journal of Semiconductors, 36 (2015) 082002-1 082002-6.
- [11] A.Sudha, S. L. Sharma, T. K. Maity, Journal of Materials Letters, 157 (2015) 19-22.
- [12] J. –H. Cha, K. Ashok, N. J. S. Kissinger, Journal of Korean Physical Society, 59, 3 (2011) 2280-2285.
- [13] F.Hadjersi, « Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF ; effet du recuit », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Stif, 2011.
- [14] S.Cho, Journal of Micro electron Engineering, 89 (2012) 84-88.
- [15] K.Kato, H. Omoto, T. Tomioka, Journal of Thin Solid Films, 520 (2011) 110-116.

- [16] S.Rahmane, « Elaboration et caractérisation de couches minces par spray Pyrolyse et Pulvérisation magnétron », Thèse de Doctorat, Université Biskra, 2008.
- [17] F.Bouaichi, « Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par spray pyrolyse Ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2010.
- [18] A.Ben Haoua, « Caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires», Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.
- [19] K.L.Chopra, S.R. Das, Thin Film Solar Cells, Plenum Press, New York, 1983
- [20] Burstein E; Physical Review, 93, 632-633 (1954).
- [21] Moss T.S; Proceedings of the Physical Society London, B76, 775-782 (1954)
- [22] L.Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche, D. Rémiens, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 184-189.

Conclusion générale

Ce travail de mémoire a porté sur l'élaboration des couches minces d'oxyde d'indium dopée au brome par technique de Spray Pyrolyse Ultrasonique afin d'étudier l'effet du traitement thermique sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches, au niveau du Laboratoire de Physique de Couches Minces et Applications (LPCMA) à l'Université de Biskra.

Dans notre étude nous avons élaboré des couches minces d'oxyde d'indium dopé au brome (4 at %) à une température de substrat fixée à 400 °C. Ainsi que l'étude de l'influence de la température de recuit (450°C, 500°C et 550°C) pendant 2 h, sur les propriétés optiques, structurales et l'électriques des couches.

Les résultats obtenus ont montré que :

- ✚ L'étude structurale des films par DRX montre que tous les films d' $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Br}$ sont polycristallins avec l'orientation préférentielle suivant la direction (400), Nous avons noté qu'avec l'augmentation de la température de recuit de 450 à 500°C, ce pic devient fin et intense, ce qui est accompagné par une augmentation de la taille de cristallite de 33.64 à 53.83 nm indiquant une amélioration de la qualité cristalline des films.
- ✚ Nous notons également que toutes les couches sont transparentes avec une transmittance dans le domaine visible variant de 80 à 90% et un gap optique croissant variant de 3.63 à 3.69 eV indiquant clairement la formation d' $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Br}$ stoechiométrique avec l'augmentation de la température du recuit.
- ✚ Les couches minces d'oxyde d'indium dopée au brome ont vu diminuer leur résistivité électrique avec l'augmentation de la température de recuit. La conduction électrique dans les couches minces dépend de la présence des défauts et dominée par les électrons générés par les lacunes d'oxygène et par les atomes de Br en site interstitiels. Ces deux défauts sont responsables de l'augmentation de la concentration des porteurs libres et par conséquent la diminution de la résistivité 0.031 Ω cm à température de recuit 500°C.
- ✚ Les images MEB des films montrent que les films sont de la même morphologie une forme granulaire avec irrégulières. Elles sont rugueuses dans la plupart des couches. Ces résultats sont notés pour les températures de recuit (450 – 550°C).

A la fin de ce travail et à partir des résultats obtenus lors des différentes caractérisations menés et les discussions correspondantes, on peut conclure que la meilleure couche obtenue par le procédé du spray ultrasonique est celle de recuit 500°C à cause de ces bons propriétés.

L'effet de recuit sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium dopées au brome élaborées par spray ultrasonique

Résumé

L'oxyde d'indium est un semi-conducteur de type n à large gap direct qui possède de nombreuses propriétés intéressantes (structurale, morphologique, optique, électrique...). Un large champ d'applications fait de lui l'un des matériaux les plus étudiés de la dernière décennie, dans ce travail de recherche, nous avons préparé, par spray ultrasonique des couches minces d'oxyde d'indium dopée au brome (taux de dopage 4 at %) pour étudier l'influence de la température de recuit dans l'intervalle de 450°C jusqu'au 550°C pendant 2h sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques est l'objectif de ce travail, ces couches sont polycristallines avec une orientation référentielle suivant l'axe (400), la taille moyenne des grains varie de 33.64 à 53.83 nm, la transparence atteint 90% à 500°C, le gap optique varie entre de 3.63 à 3.69 eV et leur résistivité électrique présentant un caractère semi-conducteur de type n. Ainsi, les images MEB des films montre que les films sont de la même morphologie une forme granulaire avec irrégulières.

On peut conclure que la meilleure couche obtenue par le procédé du spray ultrasonique est celle de recuit 500°C à cause de ces bons propriétés.

Mots clés : Couches minces, spray ultrasonique, température de recuit, $In_2O_3:Br$

دراسة تأثير التلدين على خصائص الشرائح الرقيقة أكسيد الإنديوم المطعمة بالبروم المنتجة بعملية الرش فوق الصوتية .

المخلص

أكسيد الإنديوم هو أشباه الموصلات من النوع n، يتميز بنطاق طاقي مباشر يمتلك العديد من الخصائص المثيرة للاهتمام (البنية، الضوئية، الكهربائية) وقد أثار اهتمام مجموعة كبيرة من التطبيقات مما جعله من أكثر المواد دراسة في العقد الماضي، في هذا البحث، قمنا بإعداد طبقات رقيقة من أكسيد الإنديوم مطعم بالبروم بواسطة الرش فوق الصوتي (معدل التطعيم 4%)، الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير درجة حرارة التلدين في المجال (450-550) درجة مئوية لمدة ساعتين على الخصائص (البنية، الضوئية، الكهربائية)، ثم حلت هذه الشرائح بعدة تقنيات حيث هذه الأخيرة متعددة البلورات مع نمو تقضيلى وفوق المحور (400)، ويختلف متوسط حجم الحبيبات من 33.64 إلى 53.83 نانومتر. تصل الشفافية إلى 90% عند 500 درجة مئوية، عرض النطاق الممنوع يتغير ما بين 3.63 إلى 3.69 إلكترون فولط، كما تظهر صور الملاحظة، قياسات المقاومة الكهربائية للشرائح بينت أنها أشباه موصلات من النوع n عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح أن لسطح الشرائح نفس الشكل حبيبي وغير منتظم. يمكننا أن نستنتج أن أفضل طبقة تم الحصول عليها بواسطة عملية الرش فوق الصوتي عند التلدين 500 درجة مئوية وذلك من خلال الخصائص الجيدة المتحصل عليها.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، الرش فوق الصوتي، درجة حرارة التلدين، أكسيد الإنديوم البروم.

The annealing effect on the properties of indium oxide doped- bromine thin films produced by ultrasonic spray.

Abstract

Indium oxide is an n-type semiconductor with a large direct gap which has many interesting properties (structural, morphological, optical, electrical, etc.). Its wide range of applications has made of it one of the most studied materials of the last decade. In this work, we have prepared, by ultrasonic spray, thin films of indium oxide doped with bromine (doping rate 4 at%) with the aim of study the influence of the annealing temperature in the range of 450°C up to 550°C for 2 hours on the structural, morphological, optical and electrical properties. These layers are polycrystalline with a referential orientation along the axis (400), the average grain size varies from 33.64 to 53.83nm. The transparency reach 90% at 500°C, the optical gap varies between 3.63 to 3.69 eV and their electrical resistivity having an n-type semiconductor character. Thus, the SEM images of the films show that the films have the same morphology, a granular shape with irregulars.

We can conclude that the best layer obtained by the ultrasonic spray process is that of annealing 500°C because of its good properties.

Keywords : Thin films, ultrasonic spray, annealing temperature, $In_2O_3:Br$