République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Echahid cheikh Larbi Tebessi -Tébessa

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

Département Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

Thème :

Fabrication des substrats transparents et conducteurs à faible coût

Présenté par :

Aouaichia Maroua **Boussaha Ikram** **Fares Ouiem**

Devant le jury :

Ferdi Abdelhamid	**(MCA)**	**Président**	**Université Echahid cheikh Larbi Tebessi -Tébessa**
Hafdallah Abdelkader	**(MCA)**	**Encadreur**	**Université Echahid cheikh Larbi Tebessi -Tébessa**
Belghit Hana	**(MCB)**	**Examinateur**	**Université Echahid cheikh Larbi Tebessi -Tébessa**
Soudani Mohamed Salah	**(MAA)**	**Examinateur**	**Université Echahid cheikh Larbi Tebessi -Tébessa**

Date de soutenance :

Note :..... Mention :.....

Année Universitaire 2023-2024

Remerciements :

En premier lieu, nous remercions Allah le tout puissant pour avoir donné le potentiel d'apprendre les lois de notre univers et de les exploiter pour notre bien-être.

Nous remercions, en premier lieu, Allah le tout puissant de nous avoir donnés la volonté et la patience pour mener à bien ce modeste travail.

Nous aimerions exprimer nos vifs remerciements à notre encadreur Dr. Hafdallah Abdelkader pour la confiance qu'il nous a témoignée tout au long de ce travail, pour son

soutien et ses conseils ; grâce à qui nous efforts ont

réussi et avec lui nous avons beaucoup appris. Nous ne saurons oublier de remercier également ; Dr. Ferdi Abdelhamid, Dr.Belghit Hana et à Dr. Soudani Mohamed Salah directeur l'incubateur, pour accepté d'examiner notre travail.

Aussi nous adressons nos chaleureux remerciements à

l'ensemble des enseignants de département des sciences de la matière qui ont contribués à notre formation.

Enfin, tous nos remerciements vont à nos familles et nos amis de l'Université qui ont été nombreux à nous aider et à nous encourager.

إهداء الطالبة بوساحة إكرام:

كل الحروف تعجز عن إيجاد الكلمات المناسبة... وكل الكلمات تعجز عن التعبير عن الامتنان والحب والاحترام.
إلى من حقت فيهم الطاعة بعد الله سبحانه وتعالى ورسوله الكريم إلى روح والدي الطاهرة "قيوم"، إلى من علمني أن أعطي بلا انتظار، إلى من أحمل اسمه بفخر واعتزاز أسأل الله أن يتغمدك برحمته، ستظل كلماتك نجوماً ترشدني اليوم وغداً وإلى الأبد.

إلى من لا نور إلا نورها ولا عظمة إلا عظمتها، إلى من حملتني وهنًا على وهن، وكان دعاؤها وحنانها بلسمًا لجراحي، إلى منبع الحنان ونور العينين وأول من نطقت بها اللسان "أمي فتيحة"، حفظها الله وأطال في عمرها.

إلى من ساندوني حق السند، ومنحوني الثقة والأمل خطوة بخطوة طوال مسيرتي الدراسية كان لهم بالغ الأثر في تخطي العديد من العقبات.
سندي وعضدي، ومشاطري أفراحي وأحزاني: أخي محمد ويوسف، وأختي الحبيبة دنيا.

إلى زوج أختي العزيز " سليم " الذي أصبح بمثابة أخ لي، أشكرك على دعمك الدائم ووجودك في حياتنا لقد كنت دائمًا مثالًا للتفاني والاحترام، فانت بمثابة أخًا حقيقيًا.

أود أن أشكر زوجتي أخويّ الغاليتين "هناء" و"أسماء" على دعمهما المستمر وحبّهما اللامحدود أسأل الله أن يبارك فيهما ويحفظهما.

وأبناء أخوتي قيس، رتيل، ويزن عبد القيوم، حفظهم الله ورعاهم

طاطا وحيدة والدة صديقة الحبيبة ،أمي الثانية، فأنتِ منبع الأمان والحب كلمات الشكر لا تكفي لتعبير عن امتناني لتضحياتك وحنانك، فقد علمتني الحياة بالصبر والعطف، وكنتِ دائمًا الحل لكل مشكلة أنا ممتنة لكِ على كل لحظة.

إلى شريكتي "مروة ونام "، أنا ممتنة جدًا لهما ولا أستطيع أن أشكرهما بما فيه الكفاية على لطفهما وكرمهما ودعمهما الذي لا يُقدّر بثمن أتمنى أن تجدا في هذا العمل تعبيرًا عن احترامي العميق ومودتي الصادقة.

إلى جميع أفراد عائلتي، إلى صديقاتي العزيزات دون استثناء، وخاصة "آية"، وإلى كل من ساهم في إنجاز هذا العمل من قريب أو بعيد، سواء بكلمة أو بدعوة صالحة.

إهداء الطالبة عوايشية مروة:

الحمد لله أولاً وآخراً، ظاهراً وباطناً، على نعمِهِ التي لا تُعدُّ ولا تُحصى، وعلى توفيقه الذي لولاه ما كُتب لهذا العمل أن يرى النور. اللهم لك الشكر كما ينبغي لجلال وجهك وعظيم سلطانك، ولك الحمد على ما أنعمت به علينا من قوة وعزيمة، وعلى كل خطوة سهّلتها، وكل فكرة ألهمتنا إياها. نسألك يا ربنا دوام فضلك ورضاك في كل أمورنا

شكرًا لكِ أمي الحبيبة نجاح، على كل لحظة حب وعطاء منحتِني إياها، وعلى كل تعب بذلتِه من أجلي. أنتِ النور الذي يُضيء حياتي، والقلب الذي ينبض حبًا وعطاءً. أنتِ الحضن الذي أجد فيه الأمان، والروح التي تلهمني القوة والاستمرار. لا كلمات تكفي لوصف امتناني لوجودكِ ومجهوداتكِ التي لا تُقدّر بثمن، فأنتِ المعنى الحقيقي للحب والتضحية. دمتِ لي نعمة أُعانقها بالدعاء كل يوم، وأسأل الله أن يُطيل عمركِ ويُسعد قلبكِ كما أسعدتِني دائمًا.

شكرًا لك أبي الحبيب عبد الكامل، على كل ما بذلتَه من جهد وتعب لأجلنا، أنت السند الذي أتكئ عليه في كل خطوة كلمات الشكر لن تفي حقك، فأنت من زرع فيّ القيم، وعلّمني معنى الاجتهاد والصبر. دمت تاجًا على رؤوسنا، وبركةً في حياتنا، وأسأل الله أن يحفظك ويطيل في عمرك، ويجزيك عنّا خير الجزاء.

أخي العزيز يونس، شكرًا من القلب لكونك دائمًا بجانبي، أشدد بك عضدي وتدفعني للأمام في كل خطوة. أنت السند الذي أفتخر به، والصديق الذي أجد معه الأمان، والقوة التي أستمد منها عزيمتي. وجودك في حياتي يملؤها دفئًا ومعنى، وعطاؤك لا حدود له. مهما قلت من كلمات، لن أوفيك حقك على ما تقدمه من دعم وحب بلا مقابل. أسأل الله أن يحفظك لي ويجعل حياتك مليئة بالسعادة والنجاح، فأنت النعمة التي أحمد الله عليها كل يوم.

إكرام ووئام شقيقتاي بالروح، لا كلمات تستطيع أن تعبر عن امتناني لوقوفكما معي بكل تفانٍ وإخلاص، فأنتم مثال للصداقة الحقيقية والشراكة المثمرة. أسأل الله أن يوفقكما دائمًا ويجازيكما عن كل ما قدمتماه لي بأجمل الجزاء. أنتما نعمة أعتز بها وأسعد بوجودها في حياتي.

إلى أساتذتي الأفاضل كل باسمه ومقامه شكراً بحجم السماء على كل ما غرستموه فينا من علمٍ ومعرفة، وعلى جهدكم الذي لا يقدر بثمن. أنتم النور الذي أضاء طريقنا، والقدوة التي تعلمنا منها معاني الجد والاجتهاد. عطاؤكم سيبقى أثراً خالداً في حياتنا، فلكم منا كل الامتنان والتقدير، وأسأل الله أن يجزيكم عنا خير الجزاء ويبارك في جهودكم.

أتوجه بخالص الشكر والامتنان لكل من ساهم في إنجاز هذا العمل، سواء عن قرب أو من بعيد. شكراً لكل يد امتدت بالعون، ولكل فكر شارك بالرأي، ولكل دعم معنوي أو عملي ساعد في تحقيق هذا الهدف. جهودكم محل تقدير واعتزاز، وأسأل الله أن يبارك فيكم جميعاً ويجزيكم خير الجزاء على ما قدمتم.

إهداء الطالبة فارس وئام:

الحمد الله الذي علم بالقلم علم الانسان مالم يعلم نحمده ونشكره اولا واخرا على فضله وتوفيقه.

الى امي وابي
يامن كنتم النور الذي اضاء طريقي والدعاء الذي حفظني والسند الذي دعمني في كل خطوة، نجاحي هو ثمرة تعبكم ودعواتكم التي لم تغب.

إلى روح عمي الحبيب، الذي فارقنا جسدًا، لكن حُبه ودعمه ما زال يعيش في كل لحظة من حياتي. إلى من كانت حياته رسالة حب وعطاء، كان لي فيها الأب والصديق والمُعلم. في منزل عمي، بدأت خطواتي، وفي قلبه وجدت الأمل الذي حملني حين كنت أظن أن الطريق مظلم. لقد كنتَ السند الذي أعطاني القوة للاستمرار، والدافع الذي جعلني أطمح دومًا لأكون الأفضل. هذا التخرج هو ثمرة تعبك وتضحياتك، وستظل في قلبي كما كنتَ دومًا، قدوتي وإلهامي. أفتقدك بشدة، ولكنك هنا في كل نجاح، وكل لحظة أعيشها. هذا النجاح لك، فأنت من علّمتني أن الحياة تستمر رغم الألم.

إلى أغلى الناس، والدة صديقتي نجاح أنتِ منبع الحب والدعم، وكان لكِ الدور الكبير في كل لحظة من رحلتي.
شكرًا لكِ على كل ما قدمته من دعم معنوي وتشجيع لا يُنسى.

الى اخوتي جنان مؤمن رتاج وصغيرة قلبي منار أنتم الامل الذي رافقني والدفء الذي خفف عني عناء الأيام الى صديقتي.
وشريكتي مروة واكرام أنتن النبض الذي جعل للرحلة معنى ولنجاح قيمة.

الى أساتذتي الافاضل الذين كانوا شعلة أضاءت طريقي وايدا ممدودة بالدعم والارشاد، شكرا لعلمكم وصبركم وايمانكم بقدرتي على النجاح

الى كل من ساهم في انجاح هذا العمل من قريب أوبعيد.

ملخص:

في هذا العمل الشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير و الأنديوم (SnO_2:In) حضرت بتقنية الرش الحراري في درجة حرارة 350°C على حوامل (صفائح) من زجاج، و الهدف من هذا العمل هو تحضير حوامل شفافة و ناقلة ITO، ودراسة تأثير نسبة الأنديوم على الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية لهذه الشرائح. انعراج الأشعة السينية والمجهر الالكتروني الماسح سمح لنا بدراسة الخصائص البنيوية، أظهر لنا التحليل البنيوي أن الشرائح المحضرة ذات وجهات مختلفة. مطيافية الضوء المرئي وفوق البنفسجية بينت لنا انه يمكن الحصول على شرائح شفافة بشفافية تتراوح ما بين 75 و 85%، قيم العصابة الممنوعة حسبت من خلال أطياف النفاذية وقيمها تتراوح ما بين 3.77 و 3.83 إلكترون فولط. الخصائص الكهربائية بينت تزايد في الناقلية الكهربائية، حيث بلغت 114500(اوم.سم)$^{-1}$

.الكلمات الدالة: أكسيد القصدير والانديوم، الشرائح الرقيقة، الرش الحراري، انعراج الأشعة السينية، الخصائص الضوئية.

Abstract :

In this work, SnO_2:In thin films were deposited by pyrolysis spray technique, on glass substrates at substrate temperature 350°C. Our interest is in the elaboration of transparent conductive substrates ITO, and the study of the influence of the percentage of indium on the structural, optical and electrical properties of the films. Structural analysis by X-ray diffraction and scanning electron microscopy showed that the deposited films are well crystalline and have no preferential direction. The UV-Visible spectrophotometer confirms that it is possible to obtain good transparent ZnO films with a 75 to 85% transmittance in the visible. The values of the optical gaps Eg deduced from the spectra of UV-Visible transmissions vary between 3.77 and 3.83 eV. The electrical properties showed an increase in electrical conductivity, reaching 114500 $(ohm.cm)^{-1}$.

Keywords : SnO_2:In, Thin films, Pyrolysis spray, XRD, Optical proprieties.

Résumé :

Dans ce travail les couches de SnO_2:In ont été déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés à de température fixe 350 °C, notre intérêt porte sur l'élaboration des substrats transparents conducteurs ITO, et l'étude de l'influence de pourcentage d'indium sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches. L'analyse structurale par diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage ont montré que les films déposés ont bien cristallin et il n'a pas de direction préférentielle. Le spectrophotomètre UV- Visible confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents avec une transmittance de 75 à 85% dans le visible. Les valeurs des gaps optiques Eg déduites à partir des spectres de transmissions UV-Visible varient entre 3.77 et 3.83 eV. Les propriétés électriques ont montré une augmentation de la conductivité électrique, atteignant 114500 $(ohm.cm)^{-1}$.

Mots clés : SnO_2:In, Couches minces, Spray pyrolyse, DRX, Propriétés optiques.

Table
Des matières

Table des matières

Introduction général.....01

Chapitre I : Généralité sur les couches minces

I.1.Définition d'une couche mince.....03

I.2. Procédure de dépôt des couches minces.....03

I.3.Méthodes de dépôt des couches minces.....05

I.3.1. Procédé physique.....06

I.3.1.1.Méthode d'évaporation thermique sous vide.....06

I.3.1.2. Ablation laser.....07

I.3.2. Procédé chimique.....07

I.3.2.1. Dip-coating.....07

I.3.2.2. Electrodéposition.....08

I.4. Avantages et inconvénients.....09

I.5. Dioxyde d'étain SnO_2.....09

I.5.1.Définition de dioxyde d'étain SnO_2.....09

I.5.2. Applications de SnO_2.....10

I.6. Propriétés de SnO_2.....10

I.6.1. Propriétés structurales.....10

I.6.2. Propriétés optiques.....11

I.6.3. Propriétés électriques.....12

I.7.Définition des oxydes transparents et conducteurs.....12

I.8. Facteur de qualité Q.....13

I.9. Oxyde d'étain:Indium (SnO_2:In).....14

I.9.1.Définition d'ITO.....14

I.10. Propriétés d'ITO.....15

I.10.1. Propriétés structurales.....15

I.10.2. Propriétés optiques.....15

I.10.3. Propriétés électriques.....16

I.11. Applications d'ITO.....16

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des couches minces

II.1. Technique de spray pyrolyse.....17
II.1.1. Choix de la technique.....17
II.1.2.Définition.....17
II.1.3. Principe général du procédé spray.....17
II.1.3.a. Solution de départ (source) 18
II.1.3.b.Génération des gouttelettes (transport) 18
II.1.3.c.Réaction chimique sur le substrat (dépôt) 19
II.2. Substrats utilisés.....20
II.2.1. Choix du substrat de dépôt.....20
II.2.1.a. Substrats en verre (solide glass).....20
II.3. Nettoyage des substrats.....20
II.4. Paramètre de dépôt.....21
II.5. Deposition des couches.....21
II.6. Source de dopage $InCl_3$ 22
II.6.1. Definition d'In_2O_3.....22
II.7. Definition d'In_2O_3.....22
II.8. Propriéter d'In_2O_3 22
II.8.1. Propriétés structurales.....22
II.8.2. Propriétés optiques.....23
II.8.3. Propriétés électriques.....23
II.9. Caractérisation des couches de $Sn_{(x)}In_{(1-x)}O$.....24
II.9.1. Diffraction des rayons X.....24
II.9.1.1. Principe général de la diffraction des rayons X.....24
II.9.1.2.Détermination de la taille des gains.....26
II.10. Microscopie électronique à balayage (MEB) 27
II.10.1. Principe général de la microscopie électronique à balayage.....28
II.11. Spectroscopie UV-visible.....30

II.12.Méthode quatre pointes.....32
II.13. Mesures d'effet HALL.....33

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Propriétés structurales.....35
III.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage.....36
III.1.3. Composition chimique.....37
III.2. Propriétés optiques.....38
III.2.1. Gap optique.....40
III.2. Propriétés électriques.....41
Conclusions générales.....43

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
Figure.I.1	Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication des couches minces	4
Figure.I.2	Les Méthodes générales pour déposer une couche mince	4
Figure.I.3	Bâti de dépôt par évaporation thermique Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule	5
Figure.I.4	Schéma conventionnel d'un système d'ablation	6
Figure.I.5	Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par (dip-coating)	7
Figure.I.6	Schéma de principe de l'électrodéposition	7
Figure.I.7	les avantages et les inconvénients de PVD et CVD	8
Figure.I.8	Maille élémentaire du SnO_2 (structure rutile)	10
Figure.I.9	Diagramme énergétique du SnO_2	11
Figure.I.10	Représentation schématique de la structure cristalline de l'oxyde d'indium. Les carrés noirs représentant les lacunes d'oxygène, le dopant étain pouvant remplacer un atome d'indium ou se placer dans un interstitiel	14
Figure.II.1	Description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse	18
Figure.II.2	Le dispositif complet de la technique de spray pyrolyses utilise pour obtenir nos couches minces	19
Figure.II.3	Le procédé du nettoyage de la surface des substrats	20
Figure.II.4	Principe du loi de Bragg	23
Figure.II.5	Appareil de diffraction des rayons X (ARL EQUINOX 100 X ray)	25

Figure.II.6	**Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons**	**26**
Figure.II.7	**Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6340F**	**27**
Figure.II.8	**Schéma de principe de la microscopie à balayage**	**28**
Figure.II.9	**Représentation schématique du spectrophotomètre UV-visible**	**30**
Figure.II.10	**Appareil d'UV-Visible (PharmaSpec UV-1700)**	**30**
Figure.II.11	**Principe du spectrophotometer**	**31**
Figure.II.12	**Montage de mesure de résistivité avec une sonde quatre pointes**	**32**
Figure.II.13	**Effet HALL sur un échantillon de type n Le courant j résulte du champ E appliqué et le champ EH est créé par la déviation des charges due à la force de LORENTZ**	**33**
Figure.III.1	**Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces d'ITO**	**36**
Figure.III.2	**Image du MEB pour l'échantillon ITO (SnO2 :95In) a : 100µm, b : 10µm, c : 10µm**	**37**
Figure.III.3	**Spectre EDS pour l'échantillon ITO (SnO2 :95In)**	**38**
Figure.III.4	**Variation de la transmittance en fonction de longueur d'onde**	**39**
Figure.III.5	**Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de $(h\upsilon)$ pour une couche mince ITO**	**40**
Figure.III.6	**La variation du gap optique en fonction du pourcentage d'indium**	**41**
Figure.III.7	**La variation de la conductivité électrique en fonction du pourcentage**	**42**

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Tableau.I.1	Facteurs de qualité σ/A pour quelques TCO	12
Tableau.II.1	Les conditions de préparation des couches	21

Liste des symboles

ITO	**Oxyde d'indium dopé étain**
CVD	**Dépôt chimique en phase vapeur**
PVD	**Dépôt physique en phase vapeur**
TCO	**Oxyde transparents conducteurs**
DEL	**Les diodes électroluminescentes**
Q	**Le facteur de qualité**
σ	**Conductivité électrique**
A	**Coefficient d'absorption**
r	**Résistance**
T	**Transmission totale dans le visible**
R	**Réflectivité totale dans le visible**
$\boldsymbol{\rho}$	**Résistivité électrique**
$\boldsymbol{N}$	**La concentration en porteurs**
$\boldsymbol{\mu}$	**La mobilité**
FPD	**Des écrans plats (flat-panel displays)**
LCD	**Des écrans à cristaux liquides**
α	**Coefficient de la dilatation thermique**
$\boldsymbol{d_{hkl}}$	**Distance inter réticulaire**
θ	**L'angle de diffraction en degrés**
λ	**Longueur d'onde du faisceau de rayon X**
D	**Taille des grains**
B	**Largeur à mi-hauteur**
MEB	**Microscopie électronique à balayage**
Eg	**Gap optique**

E_{00}	**Désordre**
$\vec{j}$	**Courant**
$\vec{B}$	**Champ magnétique**
V_H	**La tension de HALL**
R_H	**La constante de HALL**

Introduction Général

Introduction générales

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxydes) 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 et en optoélectronique. **[1]**

Les substrats transparents et conducteurs jouent un rôle essentiel dans le développement de technologies modernes, notamment dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique et des énergies renouvelables. Ces matériaux combinent deux propriétés clés : la transparence dans la plage visible et la conductivité électrique, ce qui les rend indispensables pour une variété d'applications. **[2]**

Dans ce travail, on s'est intéressés à l'élaboration des substrats transparents et conducteurs sous forme des couches minces. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines optoélectroniques tels que : capteurs à gaz, réacteurs photo catalytiques, les fenêtres optiques dans les cellules solaires. Les couches d'ITO peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que : pulvérisation cathodique, évaporation sous vide, dépôt chimique en phase vapeur, sol gel et spray pyrolyse. **[3]**

Dans ce contexte, nous avons étudié l'effet de la concentration d'indium sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'ITO élaborée par spray pyrolyse.

Ce travail est partagé selon trois chapitres différents :

- Le premier chapitre, expose en premier lieu, quelques définitions des couches minces, les techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches d'oxydes transparents conducteurs, une définition des TCO puis une revue sur les propriétés essentielles d'oxyde utilisé (SnO_2:In). En dernier lieu, nous présentons quelques données sur les applications potentielles d'oxydes transparents conducteurs.
- Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration des couches minces ITO. En premier lieu, nous décrivons les conditions expérimentales et la technique utilisée pour les dépôts des couches d'ITO. Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches.

- Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats des propriétés structurelles, optiques et électriques de nos films.
- Enfin, nous terminons cette mémoire par une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I :

Généralité sur les couches minces

Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter quelques données générales sur les couches minces, puis les différentes méthodes d'élaboration des couches minces.

Ensuite, nous exposerons de manière succincte les propriétés générales de l'oxyde étain: indium (ITO) et du dioxyde d'étain (SnO_2). Nous aborderons leurs structures cristallographiques, leurs structures électroniques, ainsi que leurs propriétés électriques et optiques, pour terminer par les applications des oxydes d'indium et d'étain.

I.1. Définition d'une couche mince :

Une couche mince est un revêtement produit à partir d'un matériau déposé sur un autre matériau appelé substrat. La couche est définie par une épaisseur et une surface. L'épaisseur a été réduite de telle sorte qu'elle peut être variée de quelque angström (quelques couches atomiques) à quelques dizaines de micromètres. **[4]**

La faible distance entre les deux surfaces limites (quasi-bidimensionnel) Engendre des perturbations des propriétés physiques du matériau. A l'état massif, l'effet et le rôle des surfaces limites est généralement négligeable dans les propriétés du matériau. Tandis que dans une couche mince, ce sont les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérant.
Donc plus l'épaisseur des couches minces est importante et dépasse un certain seuil (plusieurs micromètres) plus l'effet des surfaces limites deviendra minime et le matériau retrouve ses propriétés à l'état massif. **[5]**

I.2. Procédure de dépôt des couches minces :

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la **Figure.I.1.** La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD " Physical Vapor Déposition". La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD " Chemical Vapor Déposition".

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz". Dans le cas d'un vide poussé, les molécules provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents. Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique " chemical beam epitaxy", quant elle, opère dans un vide.

Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide ou celle d'un vide poussé.

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence comme il est décrit dans le paragraphe précédent. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface " Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs".

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné. **[6]**

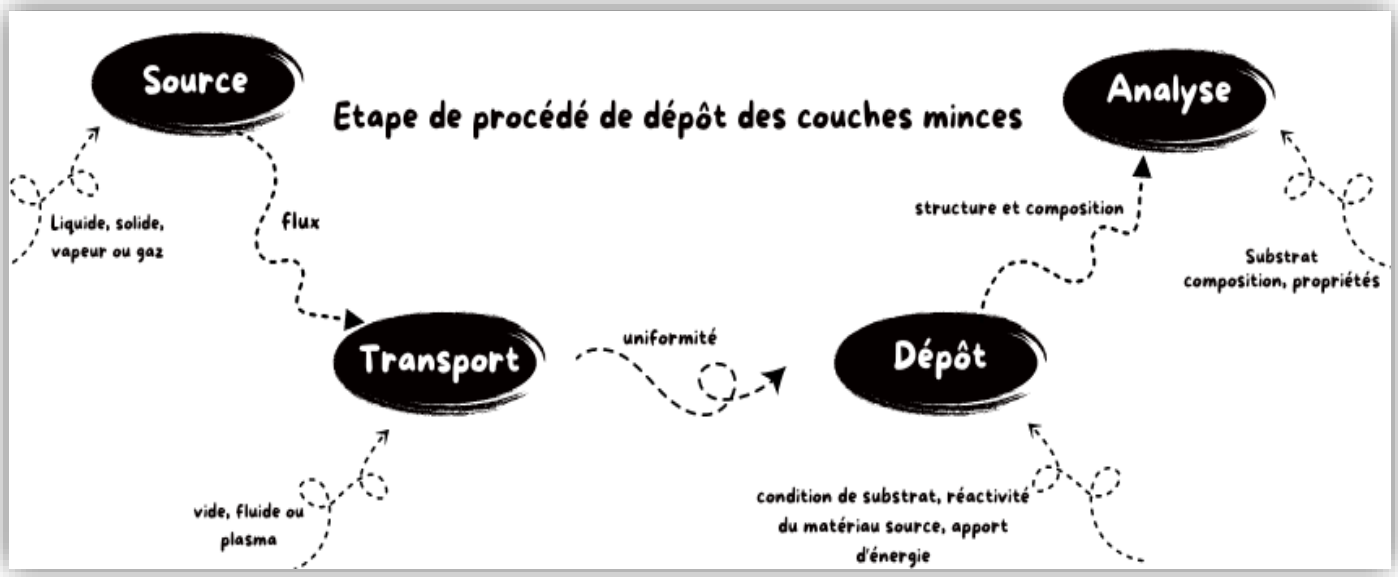


Figure.I.1. Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication des couches minces. **[7]**

I.3. Méthodes de dépôt des couches minces :

Deux grandes familles regroupent l'essentiel des techniques de dépôt en phase vapeur :

★Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapeur Déposition) : la vapeur produite résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule.

★ Le dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapeur Déposition) : la vapeur provient d'un phénomène purement physique. **[8]**

La classification des différentes techniques est présentée sur **la Figure.I.2.**

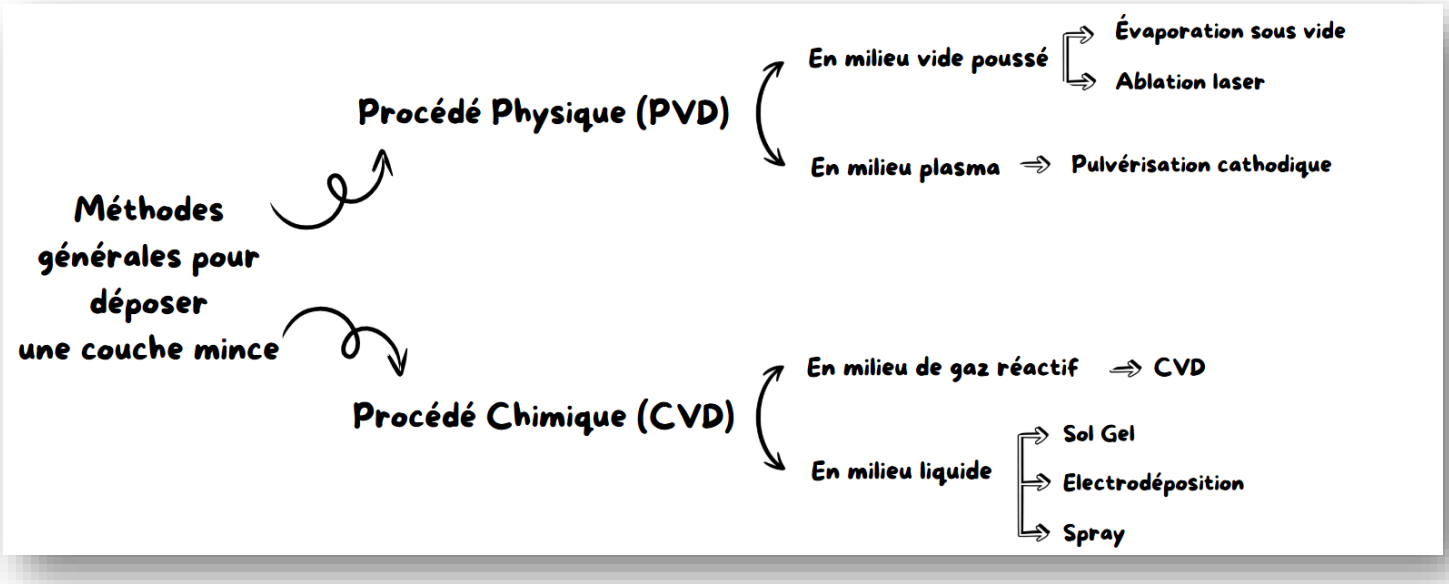


Figure.I.2. Les Méthodes générales pour déposer une couche mince. **[9]**

I.3.1.Procédé physique :

I.3.1.1. Méthode d'évaporation thermique sous vide :

A technique d'évaporation thermique est très simple. Elle consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau jusqu'à sa vaporisation, ce dernier se déposera ensuite sur les substrats **Figure.I.3.** Initialement, la charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène ou alumine). L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible, de l'ordre de 10^{-6} Torr. **[10]**

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent, Il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet d`évaporation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons.

Les avantages de la méthode d'évaporation thermique :

✓Vitesse de dépôt élevée (de 1 nm/min à 10μm/min).

✓Méthode simple d'utilisation.

✓Adaptée aux applications électriques et optiques. **[10]**

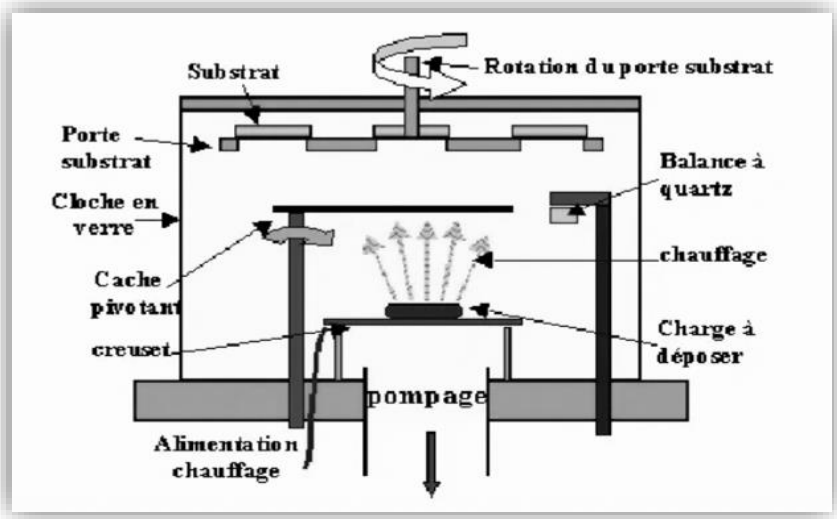


Figure.I.3. Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule. **[11]**

I.3.1.2. Ablation laser :

Dans une chambre sous vide secondaire, une cible est soumise à des pulses laser dont la fluence et l'intensité permettent l'ablation du matériau la composant.

Des particules ionisées de haute énergie cinétique (> 1eV) sont alors éjectées avec une distribution spatiale de la forme d'une plume. **[12]**

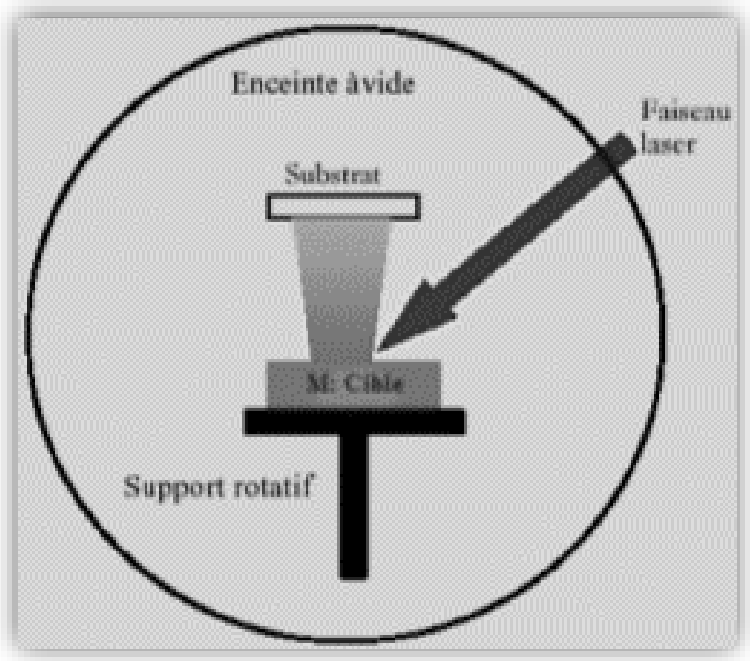


Figure.I.4. Schéma conventionnel d'un système d'ablation. **[12]**

I.3.2. Procédé chimique :

I.3.2.1. Dip-coating :

Les substrats sont trempés dans la solution et retirés à vitesse constante. Le film liquide s'écoule à la surface, adhère à la surface et se solidifie rapidement grâce à l'évaporation du solvant. Dans ce cas, les réactions d'hydrolyse condensation sont initiées par la vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante et les radicaux hydroxyles fixés à la réalisation des couches par dip-coating s'effectue en trois temps :

- la préparation des substrats.
- le dépôt du film par dip-coating.
- le séchage et le traitement thermique. **[13]**

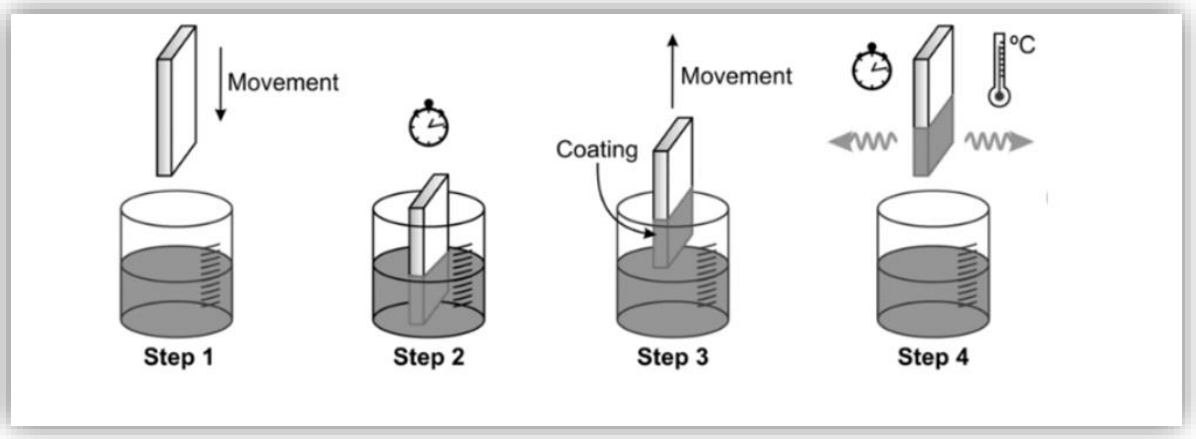


Figure.I.5. Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par (dip-coating). **[14]**

I.3.2.2. Electrodéposition :

L'électrodéposition est une méthode électrochimique, ces nano agrégats sont obtenus à la suite de l'électrodéposition de métaux suivant des modèles et techniques bien adapté Les films doivent être développés sur une cathode en métal, et la grande variété de bains électrolytiques qui sont décrits dans les textes sont visés en donnant un dépôt avec la bonne adhérence, taille appropriée de cristallite pour le but envisagé, et uniformité. Un autre but du bain est pour empêcher les réactions secondaires, mais, néanmoins, cette dernière limite habituellement le taux de la croissance qui peut être obtenue. Le type de croissance peut changer du cristal simple ou des agrégats cristallins, le mécanisme de la croissance est toujours à l'étude. **[15.16]**

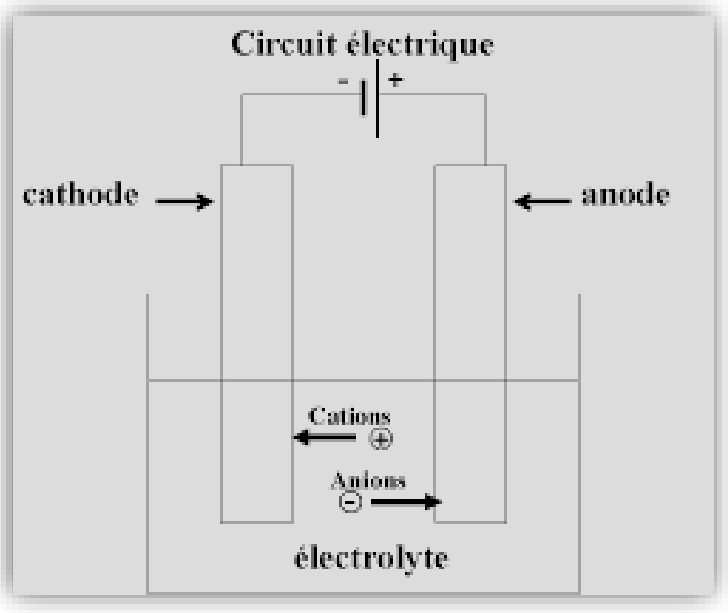


Figure.I.6. Schéma de principe de l'électrodéposition. **[16]**

I.4. Avantages et Inconvénients :

Chaque type de procède possède des spécificités qui différent de l'autre.

Dans la figure suivante on donne les principales différences entre les deux procèdes **[17]**:

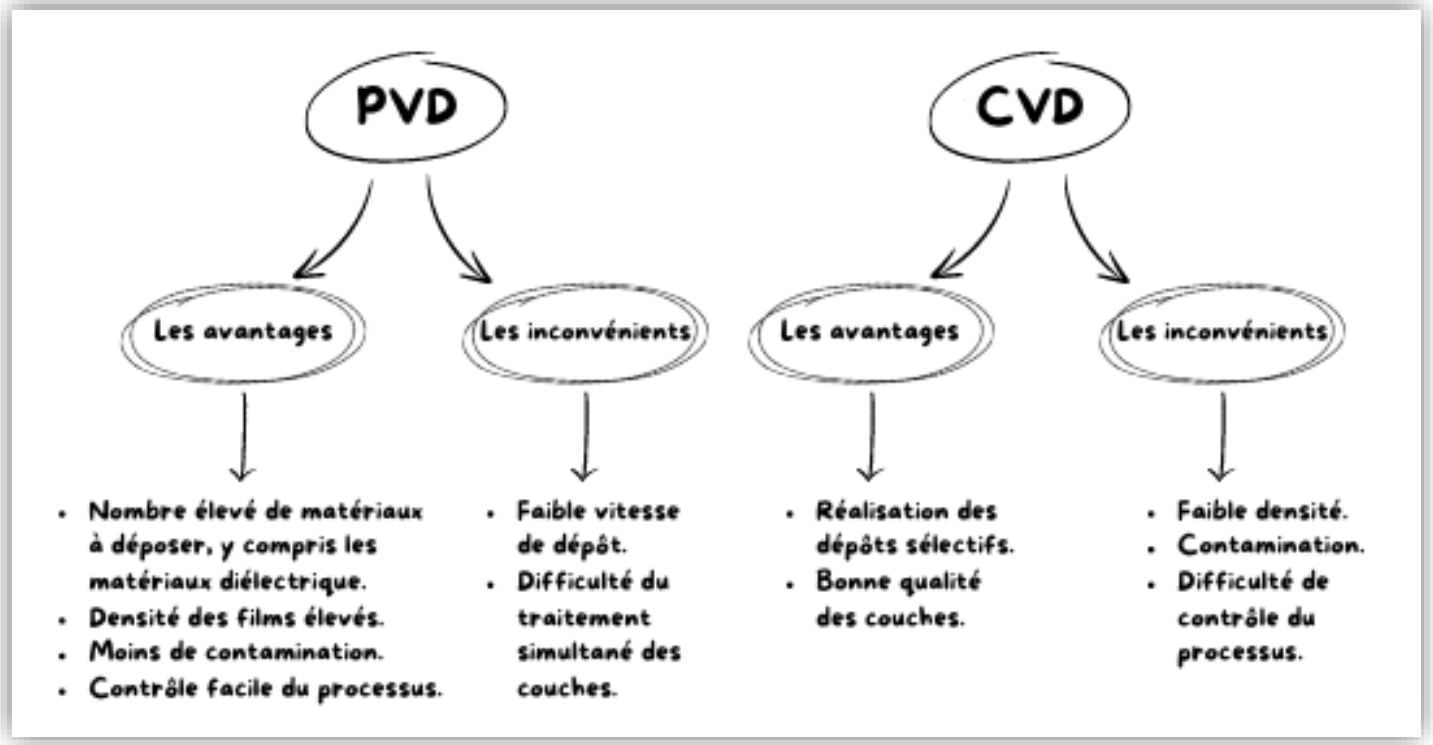


Figure.I.7. les avantages et les inconvénients de PVD et CVD. **[17]**

I.5. Dioxyde d'étain (SnO_2) :

I.5.1. Définition de dioxyde d'étain :

Se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, *étain*) lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. **[18]**

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la Terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour des applications

électroniques, optiques et catalytiques.En effet, ce type de matériau permet de faire un compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique,mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ses applications aux capteurs de gaz **[19].**

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un semi-conducteur très étudié pour ses propriétés physiques et chimiques, à l'avantage d'être un oxyde métallique parmi les plus stables thermiquement et chimiquement. **[20]**

I.5.2. Applications de SnO_2 :

Le dioxyde d'étain est très utilisé dans l'industrie des céramiques comme opacifiant des vernis ou des émaux. Du fait de son insolubilité (ou faible solubilité) dans les vernis ou les verres, ils et aussi de composé de base pour les pigments (par exemple SnO2/V2O5 jaune, SnO2/Sb2O5 bleu gris, SnO2/Cr2O3 rose). Des films très minces (100 nm), transparents, de dioxyde d'étain sont déposés sur des récipients en verre afin d'accroître leur résistance mécanique de surface. Peuvent être utilisées comme électrodes, dispositifs électroluminescents (pour des panneaux lumineux de faible intensité ou des panneaux d'affichage), lampes fluorescentes, double vitrage anti statique, pare-brise chauffants (principalement pour les avions), etc. Une autre propriété de ces films épais est leur capacité à réfléchir une grande proportion des radiations IR, tout en restant transparents aux radiations visibles (utilisation en double vitrage pour l'isolation thermique des fenêtres). **[21.22]**

I.6. Propriétés de SnO_2 :

I.6.1. Propriétés structurales :

L'oxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante appelée *cassitérite* et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est **P4/mnm**. La maille élémentaire *a* pour paramètres $a = b = 0{,}475$ nm et $c = 0{,}318$ nm et contient six atomes. Chaque ion étain Sn^{4+}, est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O^{2-}, tandis que chaque O^{2-} est entouré par trois Sn^{4+} situés aux sommets d'un triangle isocèle. **[18]**

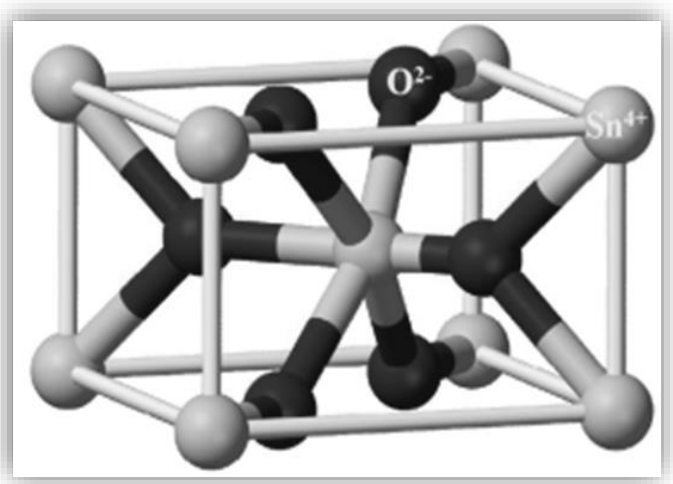


Figure.I.8. Maille élémentaire du SnO_2 (structure rutile). **[23]**

Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. L'oxygène est en position **4f (**groupe d'espace **P42/mnm**) donnée par (1-u ; 1-u ; 0), (1/2+u ; 1/2-u ; 1/2) et (1/2-u ; 1/2+u ; 1/2) avec u = 0,31. L'étain occupe la position 2 *a*, (1/2 ; 1/2 ; 1/2) et (0 ; 0 ; 0). **[18]**

La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de SnO_2, la plupart des auteurs trouve une orientation préférentielle en (110) de basse énergie de formation et en (101). **[20]**

I.6.2. Propriétés optiques :

L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission.**[19]**

Le SnO_2 présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge et une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet, tant dis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme de visible. Le SnO_2 non dopé est hautement transparent dans le domaine de visible lorsqu'il ne possède que très peu de défaut. Ce sont en effet les défauts qui créent des niveaux de transition d'énergie dans le gap, capable d'absorber les photons entre 400nm et 800nm et il devient opaque au-delà de 1200 nm. Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres.**[20]**

I.6.3. Propriétés électriques :

Les propriétés électriques du SnO_2 caractéristiques sont la résistivité des films, la densité de porteurs de charge et leur mobilité. SnO_2 est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite 3.6 eV -3.8 eV. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de ce type.
En effet, la lacune d'oxygène ainsi criée possède deux électrons, elle est alors dite neutre quelle peut être céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn^{+4}. Ils deviennent alors Sn^{+2} et se comportent comme des donneurs d'électrons. **[20]**

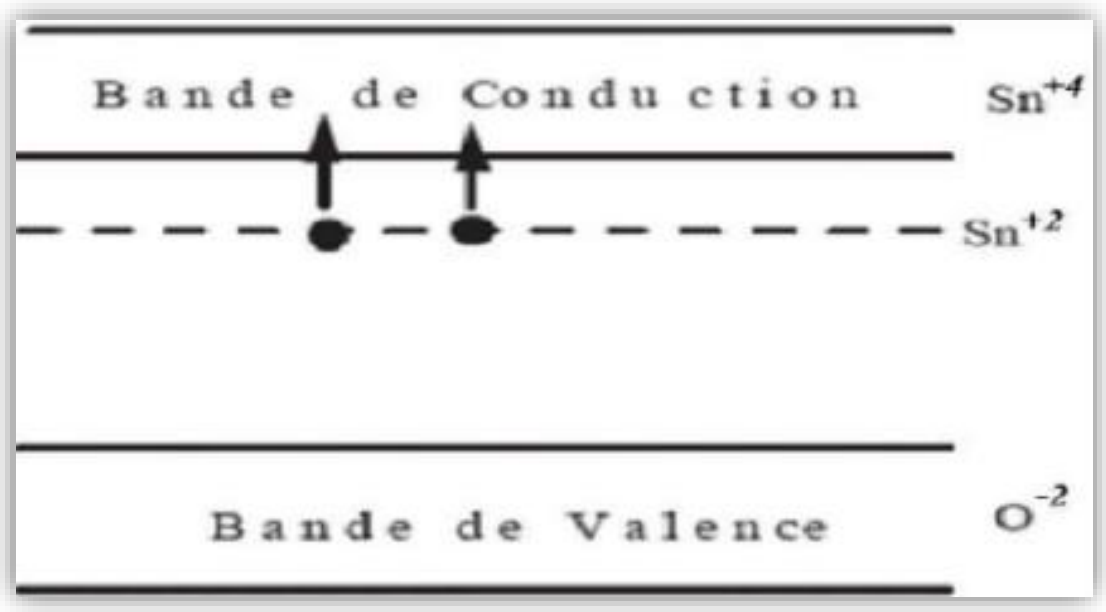


Figure.I.9. Diagramme énergétique du SnO_2.**[24]**

I.7. Définition des oxydes transparents et conducteurs :

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux électriquement conducteurs avec une faible absorption des ondes électromagnétiques dans la région visible du spectre. Les TCOs ont été observés pour la première fois en 1907 lors de la découverte des couches minces de l'oxyde de cadmium (CdO). Les avancées dans le domaine TCOs n'ont réellement émergé que dans les années 1930- 1940, avec notamment deux brevets portant sur l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé déposés respectivement en 1931 et 1942. Ils sont utilisés dans diverses applications telles que les écrans plats, les cellules solaires, les diodes

électroluminescentes (DEL), les interfaces opto-électriques, les écrans tactiles et les dégivreurs et antibuée de vitres d'automobiles. A ce jour, les TCOs les plus connus, performants et utilisés sont des composés binaires tels que In_2O_3, ZnO ou SnO_2, et/ou leurs dérivés comme par exemple In_2O_3:Sn, ZnO:Al ou encore SnO_2:F, qui sont élaborés par des techniques chimiques et physique. **[25]**

I.8. Facteur de qualité Q :

Le facteur de qualité Q (appelé aussi facteur de mérité) d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport Conductivité électrique σ / absorbance optique dans le visible A.

$$Q = {}^{\sigma}/_{A} = -\{\, r\, ln(T + R)\,\}^{-1}$$

- ✓ **σ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]** conductivité électrique.
- ✓ **A [cm^{-1}]** coefficient d'absorption
- ✓ **r [Ω /carré]** résistance carré.
- ✓ **T [%]** transmission totale dans le visible.
- ✓ **R [%]** réflectivité totale dans le visible. **[26]**

Tableau.I.1 Facteurs de qualité **σ/A** pour quelques **TCO**. **[27]**

Matériau	Résistance par carre (Ω /carre)	Absorbance dans le visible A (cm^{-1})	Facteur de qualité Q (Ω^{-1})
ZnO : F	**5**	**0.03**	**7**
Cd_2SnO_4	**7.2**	**0.02**	**7**
ZnO : Al	**3.8**	**0.05**	**5**
In_2O_3 : Sn	**6**	**0.04**	**4**
SnO_2 : F	**8**	**0.04**	**3**
ZnO : Ga	**3**	**0.12**	**3**
ZnO : B	**8**	**0.06**	**2**
SnO_2 : Sb	**20**	**0.12**	**0.4**
ZnO : In	**20**	**0.2**	**0.2**

Le tableau donne quelques facteurs de qualité cités dans la littérature, pour des TCO obtenus par CVD.

La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs), jouent un rôle clé dans le choix des TCO.**[26]**

I.9. Oxyde d'étain : indium (SnO_2:In) :

I.9. 1. Définition d'ITO :

L'oxyde d'étain: indium SnO_2:In , ou encore ITO (Indium Tin Oxyde), est un solide d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain. Il est composé typiquement de 90% d' In_2O_3 et de 10 % de SnO_2. Jaunâtre à gris, en masse ou en poudre, il est transparent et incolore en couches minces. Il devient réfléchissant en infrarouge. L'ITO est presque insoluble dans l'eau. L'ITO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur substrat de verre dans divers dispositifs de l'optoélectronique comme électrode transparente mais également couche antireflet, antistatique, plaque chauffante transparente, protection contre les champs électromagnétiques, isolation thermique….En effet ses excellentes propriétés optiques et électriques en font un matériau de choix pour la réalisation d'électrodes transparentes dans les dispositifs optiques pompés électriquement. La réserve mondiale est seulement de 16 000 tonnes alors que la consommation annuelle actuelle est d'environ 1400 tonnes. Du point de vue industriel, l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) est le matériau le plus utilisé. L'ITO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents et conducteurs dans un futur proche selon Nano Markets. En effet, l'indium est un élément rare sur terre. Il se trouve en faible quantité dans les mines de zinc et de plomb. Il est moins répandu sur la croûte terrestre que le zinc ou l'étain. Les proportions naturelles de ces éléments dans l'écorce terrestre sont :

- Indium: 250 µg/kg.
- Etain: 2 300 µg/kg.
- Zinc : 70 000 µg/kg. **[28]**

I.10. Propriétés d'ITO

I.10.1. Propriétés structurales :

.La structure de l'ITO est donc très proche de la structure de l'oxyde d'indium. Ce dernier cristallise dans une structure bixbiyte avec des lacunes oxygènes 8 Cette maille est très proche de la fluorite (cations aux nœuds du réseau cubique face centré, anions occupant toutes les sites interstitiels tétraédriques). La structure bixbiyte est similaire mis à part que le groupe de coordination est MO8 (l'oxygène se positionne aux coins du cube tandis que le métal est situé au centre). L'absence de deux atomes d'oxygène de la coordination MO8 forme la coordination MO6 qui induit le déplacement du cation au centre du cube. En conséquence l'indium se distribue dans deux sites non équivalents avec 1⁄4 des atomes d'indium positionnés au centre d'un octaèdre d'oxygène forcé en tétragone, les 3⁄4 restants sont situés au centre d'un octaèdre d'oxygène encore moins symétrique (due à l'absence de 2 oxygènes des faces de l'octaèdre). **[29]**

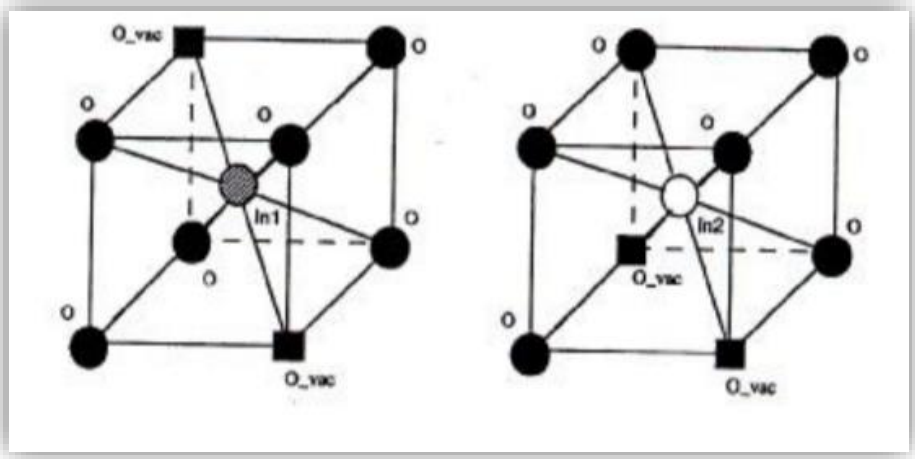


Figure. I.10. Représentation schématique de la structure cristalline de l'oxyde d'indium. Les carrés noirs représentant les lacunes d'oxygène, le dopant étain pouvant remplacer un atome d'indium ou se placer dans un interstitiel. **[29]**

I.10.2. Propriétés optiques :

L'ITO est un semi-conducteur à large gap (3,5-4,3 eV) et présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infra rouge. En fait la transmission est importante dans la gamme $0,2 < \lambda < 8$ µm. La forte décroissance pour $\lambda < 0,4$ µm est liée à l'absorption dans le gap du semi-conducteur. Un accroissement du dopage en Sn cause une augmentation de la réflectance et parallèlement une diminution de la transmission dans l'infra rouge.

Par ailleurs au-delà de 1018 porteurs /cm3, le gap augmente. C'est l'effet Burstein Moss. **[29]**

I.10.3. Propriétés électriques :

L'ITO est un semi-conducteur de type n fortement dégénéré (son niveau de fermi atteint celui de la bande de conduction) à gap direct variant d'environ 3,5 à 4,3 eV selon les auteurs. Sa dégénérescence est causée par à la fois les lacunes d'oxygène et le dopant en étain. Sn^{4+} remplace In^{3+} et se comporte donc comme un donneur de type-n. La conductivité est donc assurée par les atomes d'étain et surtout les lacunes d'oxygènes. La concentration de porteurs d'un oxyde transparent conducteur est comprise entre 10^{20} et 10^{21} cm^{-3}.

La résistivité électrique est d'autant plus faible que la concentration de porteurs est importante :

$$\boldsymbol{\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{Ne\mu}}$$

- ✓ $\boldsymbol{\sigma}$: la conductivité électrique
- ✓ $\boldsymbol{N}$: la concentration en porteurs
- ✓ $\boldsymbol{\mu}$: la mobilité qui est comprise entre 2 et 50 $cm^2.v\text{-}1\ .s$. **[28]**

I.11. Applications d'ITO:

L'ITO fait partie de la famille des TCOs de type n, Les caractéristiques principales de l'ITO sont sa bonne conductivité électrique et sa bonne transparence optique qui permettent de l'utiliser dans plusieurs domaines technologiques : optique, électronique, optoélectronique, mécanique, énergétique… Les couches minces ITO sont utilisées comme enrobage transparent conducteur pour les dispositifs optoélectroniques tels que les dispositifs électroluminescents des écrans plats FPD (flat-panel displays) , des écrans à plasma, des écrans tactiles et les afficheurs des écrans à cristaux liquides LCD .Elles sont utilisés aussi comme électrode transparente pour assurer la conductivité électrique sans altérer la transparence du verre dans des dispositifs optoélectroniques organiques. L'ITO est employé comme un revêtement optique, spécialement dans les recouvrements réflecteurs pour l'IR "miroir chauds " et en particulier pour les verres architectures et automobiles. Il est utilisé comme les fenêtres d'avion et des lampes à vapeur de sodium. Il est en particulier utilisé pour :

• les détecteurs de gaz en raison de sa stabilité.

• les systèmes biologiques Ils sont utilisés aussi comme un revêtement de barrière entre deux couches pour empêcher la diffusion des atomes. **[30]**

ChapitreII :

Elaboration et caractérisation des couches minces

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à notre méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des substrats transparents et Conducteurs à faible Coût sous forme des couches minces, en l'occurrence la technique de spray pyrolyse. Nous exposons également les différentes techniques employées pour caractériser et mesurer les propriétés structurales ; optiques et électriques de ces couches.

II.1. Technique de spray pyrolyse :

II.1.1. Choix de la technique :

Le spray pyrolyse est une technique relativement simple qui utilise des moyens non coûteux et la possibilité de déposer un large choix de matériaux. Elle permet d'obtenir des couches minces des TCOs avec une vitesse de croissance élevée et bonne adhérence. **[31]**

Elle Présente également l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes et travailler sous les conditions atmosphériques. **[32]**

A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail. **[32]**

II.1.2. Définition :

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

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

Pyrolyse : on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est : "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles". Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.**[33.34]**

II.1.3. 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, peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr. **[32]**

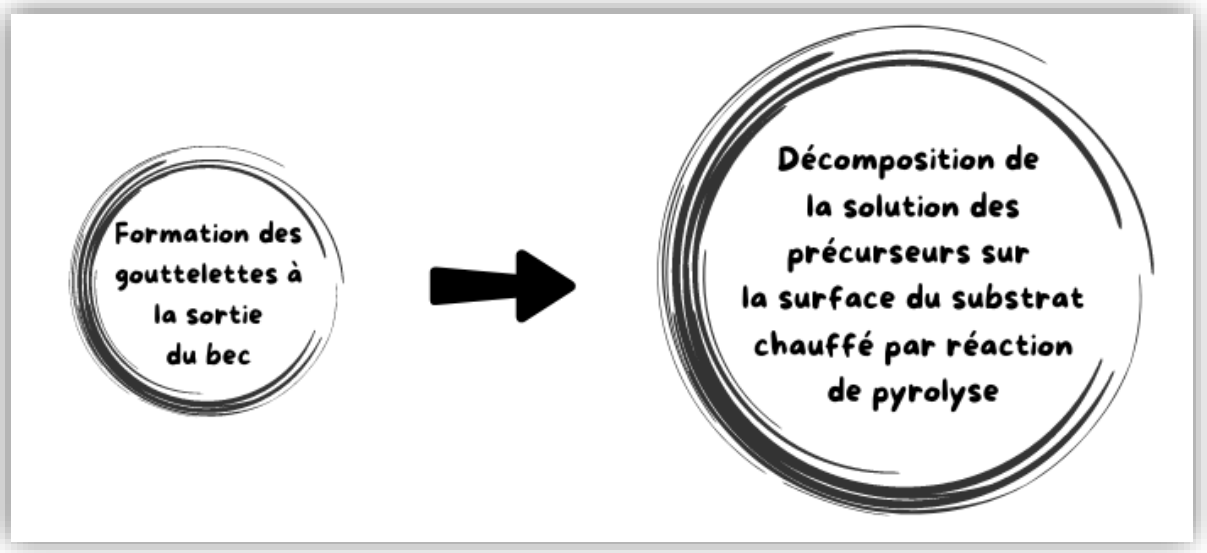


Figure.II.1 Description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse. **[32]**

II.1.3.a. Solution de départ (source) :

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

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01à 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. **[32]**

II.1.3.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. Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leur 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, etc. Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu'O_2 pour ZnO. **[32]**

II.1.3.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 .On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche. **[35]**



Figure.II.2 Le dispositif complet de la technique de spray pyrolyses utilise pour obtenir nos couches minces.

II.2. Substrats utilisés :

II.2.1. Choix du substrat de dépôt :

II.2.1.a. Substrats en verre (solide glass) :

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec l'ITO de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques. **[32]**

II.3. Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante). **[32]**

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit **:**

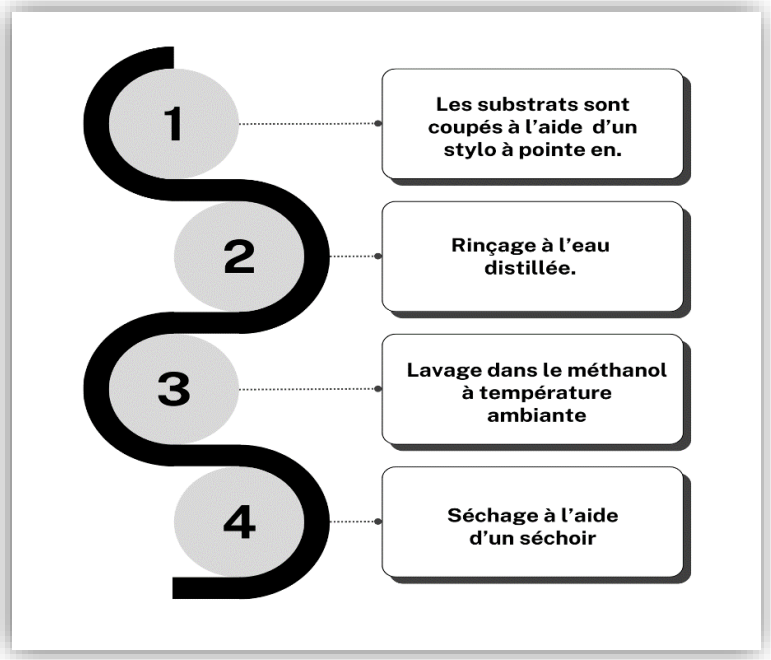


Figure.II.3 Le procédé du nettoyage de la surface des substrats. **[32]**

II.4. Paramètre de dépôt :

Dans ce travail, nous avons utilisé :

Chlorure d'étain (II) diydraté ($SnCl_2.2H_2O$) et Chlorure d'indium (III) ($InCl_3$).

On a comme des matériaux source que nous avons dissous dans le méthanol, pour obtenir la couche mince ITO déposée sur un substrat de verre.

Les conditions de préparation des couches sont présentées dans le **tableau II.1**.

Tableau.II.1 Les conditions de préparation des couches.

Molarité (mol/l)	Temps de dépôt (min)	Température ($^{\circ}C$)	Distante (cm)
0.1	5	350	20

Ces conditions de préparation sont fixes, mais le pourcentage d'indium a été modifié (**SnO_2:90In / SnO_2:92In / SnO_2:95In).**

II.5. Déposition des couches :

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

On place le porte substrat au-dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats, le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température consigne de 350◦C pour les dépôts.

Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.

En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère nos échantillons. **[32]**

II.6. Source de dopage $InCl_3$:

Le chlorure d'indium est le composé chimique dont la formule est $InCl_3$. Ce sel incolore trouve quelque usage dans la synthèse organique comme un Lewis acide.

C'est aussi les dérivés solubles les plus disponibles d'indium. **[35]**

II.6.1 Propriétés physiques d'$InCl_3$:

- Formule moléculaire : $InCl_3$.
- Masse molaire : 221.18 g/mol.
- Apparence : petits cercles rouges.
- Densité et phase: 3.46 g/cm³ solide.
- Solubilité dans l'eau : soluble, exothermique.
- Point fondant : 586 °C.
- Le Point d'ébullition : 800 °C (idéalise 498 °C dans un vide). **[35]**

II.7. Définition d'In_2O_3 :

En raison de ses propriétés optiques, chimiques, et électroniques distinctives, l'oxyde d'indium attire de plus en plus l'attention dans les applications s'étendant des dispositifs optoélectroniques aux sondes chimiques.

II.8. Propriétés d'In_2O_3 :

II.8.1. 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.**[36]**

La densité d'In_2O_3 est de 7.12 g/cm^3 et 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 Ia3 et le paramètre de maille est ***a =1,012 nm***.
- **Structure hexagonale** : elle est identique à celle de l'alumine α (corindon). On l'obtient soit par ajout de dopants métalliques, soit par élaboration sous haute pression (par exemple 65 kBar et 1000°C). **[37]**

II.8.2. Propriétés optiques :

L'oxyde d'indium (In_2O_3) est un important semi-conducteur de type-n avec une large bande interdite directe de 3.55-3.75 eV.

Il a des propriétés intéressantes telles que la haute transparence à la lumière visible, la conductivité électrique élevée et la forte interaction entre certaines molécules toxiques des gaz et ses surfaces. Ces propriétés font de lui un matériel intéressant pour une variété d'applications, y compris les cellules solaires, affichages de panneau, diodes luminescentes organiques, photo catalyseurs, verres architecturaux.

D'ailleurs, In_2O_3 est un matériel important pour des capteurs de gaz à semi-conducteur. **[38]**

Daoudi et Jubault **[39-40]** ont trouvé une transmittance optique (T) dans la région visible et I-Rouge de l'ordre de 90% pour des films purs d'In_2O_3 déposés par l'évaporation thermique d'un mélange d'In_2O_3 -10% 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*=0,3me pour les électrons de conduction. **[36]**

II.8.3. Propriétés électriques :

In_2O_3 est un semi-conducteur de type n avec un gap direct. La structure électronique de l'indium est 4d105s25p1. La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteur libre (électrons). Ce dernier est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts intrinsèques dans la structure).

Il y a une grande différence dans la littérature concernant l'énergie du gap rapportée dans la littérature. A la température ambiante, elle varie entre 3,55 et 3,75 (eV). **[41.42]**

L'In_2O_3 en tant que conducteur transparent a une mobilité plus élevée qui varie dans la gamme 10-75 cm^2 (V-1s-1), avec une concentration d'électron $N \approx 10^{19}$-10^{20} (cm^{-3}), et une résistivité $\rho \geq 10^{-3}$ (Ωcm) **[41.43]**

Ces derniers auteurs ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus après un traitement thermique réducteur qui améliore la conductivité. D'autre part, il s'est avéré qu'un traitement thermique d'oxydation a pour conséquence une diminution de la conductivité.

II.9. Caractérisation des couches de $Sn_{(x)}In_{(1-x)}O$:

II.9.1. Diffraction des rayons X :

Les rayons X sont surtout connus du grand public pour l'imagerie médicale : radiographies et tomographie (scanner). Cependant, outre le fait qu'ils traversent facilement la matière, les rayons X ont d'autres propriétés intéressantes, ils interagissent de manière particulière avec la matière. Ceci permet de faire l'analyse chimique.

La diffraction des rayons X permet de connaître l'organisation de la matière. Par exemple, on peut distinguer bien qu'elles aient tous exactement la même composition élémentaire. Cependant, cette technique ne peut s'utiliser que sur la matière cristalline, c.-à-d. principalement les roches, les métaux, les céramiques, et certains produits organiques.

II.9.1.1. Principe général de la diffraction des rayons X :

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 photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à **la Figure.II.4**. Il faut en effet quelles ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur. **[35]**

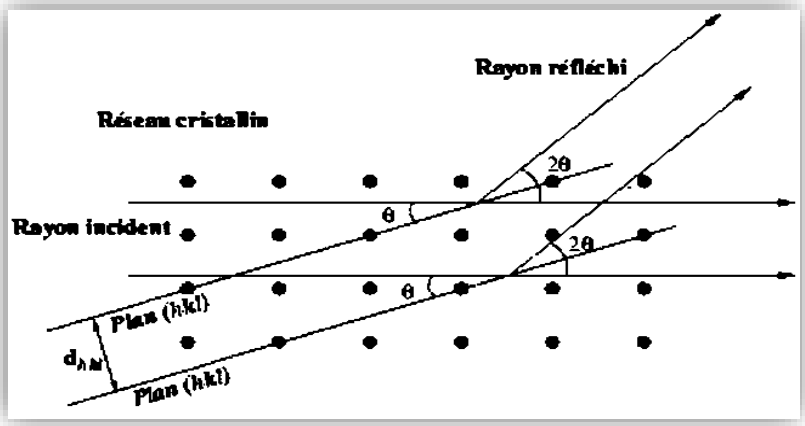


Figure.II.4. Principe du loi de Bragg. **[6]**

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

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Où :

d_{hkl}: est la distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l).

θ: l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans .

λ: la longueur d'onde des photons X.

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 maille.

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. **[35]**

Dans le cadre de notre étude, ont été utilisés :

ARL EQUINOX 100 X ray diffractomètre ; les rayons-X ont été produits à partir d'une source de tube à rayons X avec une anode en cuivre (Cu), ayant une longueur d'onde de 1.5406 Å, avec une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 1 mA.



Figure.II.5. Appareil de diffraction des rayons X (ARL EQUINOX 100 X ray).

II.9.1.2. Détermination de la taille des gains :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions.

Afin de s'assure de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer :

$$\mathbf{D} = \frac{\mathbf{0.94}\,\boldsymbol{\lambda}}{\boldsymbol{\Delta\theta}\,\boldsymbol{cos}\,(\boldsymbol{\theta}\,\boldsymbol{hkl})}$$

D : est la taille des grains ([D] = nm).

λ: est la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ: est l'angle de diffraction.

$\beta=\Delta\theta_{hkl}$: la largeur à mi-hauteur exprimée en radian. **[44]**

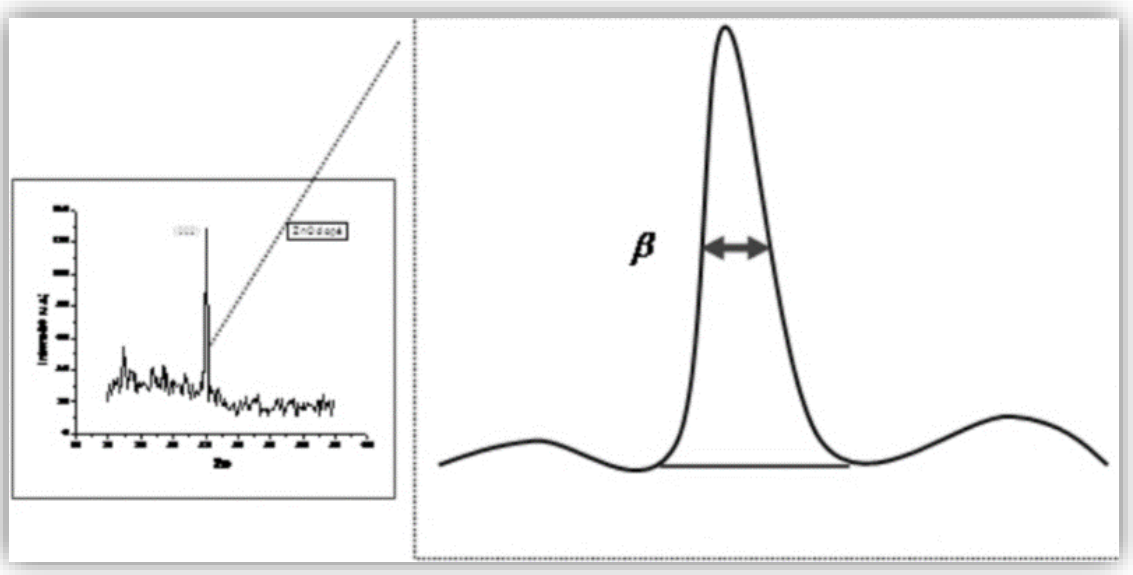


Figure.II.6. Illustration montrant la définition de **β** à partir de la courbe de diffraction des rayons. **[44]**

II.10. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Les travaux menés au laboratoire de Charles Oatley dans les années 1960 à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement des MEB et ont conduit en 1965 à la première commercialisation par Cambridge Instrument Co. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre et 20 nanomètres. **[45]**



Figure.II.7. Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6340F. **[45]**

II.10.1. Principe général de la microscopie électronique à balayage :

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2 µm. Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques,

on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles. **[45]**

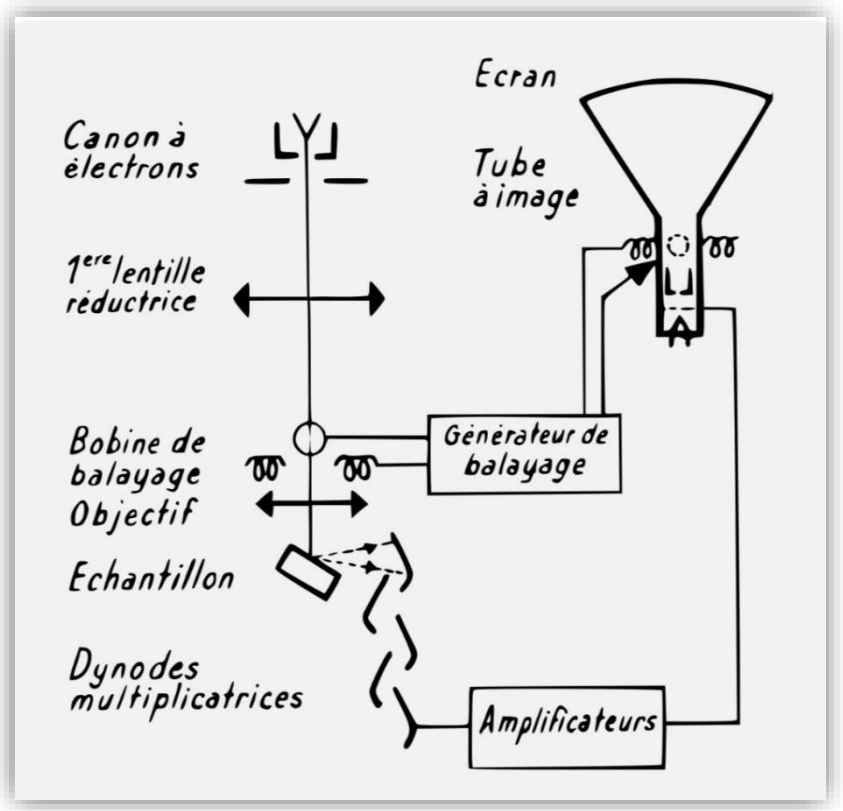


Figure.II.8. Schéma de principe de la microscopie à balayage. **[45]**

La **Figure.II.8** ci-contre illustre le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal.

À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un « canon à électrons » qui joue le rôle d'une source réduite par des « lentilles électroniques » qui jouent le même rôle vis-à-vis du

faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, photoniques dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés permettent de soumettre la sonde à un balayage du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique.

Dans les MEB modernes, la cartographie d'électrons secondaires est enregistrée sous forme numérique, mais le MEB a pu être développé dès le début des années 1960, bien avant la diffusion des moyens de stockage informatique, grâce à un procédé analogique qui consistait, comme sur le schéma de la figure, à synchroniser le balayage du faisceau d'un tube cathodique avec celui du MEB, en modulant l'intensité du tube par le signal secondaire. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistrée sur une pellicule photographique.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide. **[45]**

II.11. 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.9,** par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (*200-1100nm*). **[46]**

En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques : Le coefficient d'absorption, $\mathbf{E_g}$ la largeur de la bande interdite, $\mathbf{E_{00}}$ l'énergie d'Urbach et **n** l'indice de réfraction. **[46]**

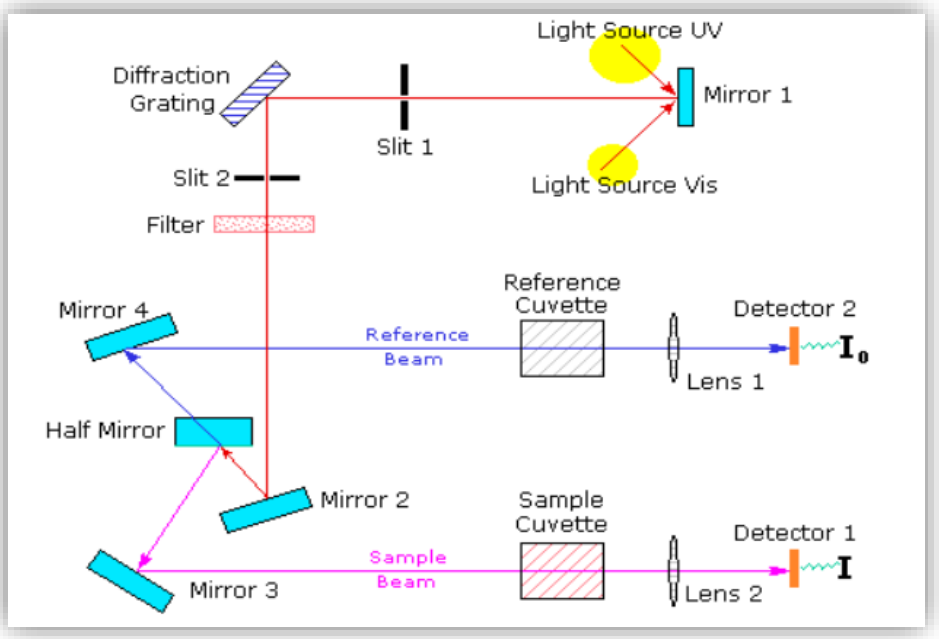


Figure.II.9. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-visible. **[46]**



Figure.II.10. Appareil d'UV-Visible (PharmaSpec UV-1700).

Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueur d'onde, les molécules subissent des transitions électroniques entre états fondamentaux et états excités, ce qui cause l'absorption de certaines raies du rayonnement incident. Le spectrophotomètre UV-Visible mesure l'intensité de la lumière **(I)** passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière **(I_0)** avant ce passage pour donner la transmittance **$T=I/I_0$** habituellement exprimée en (%).**[47]**

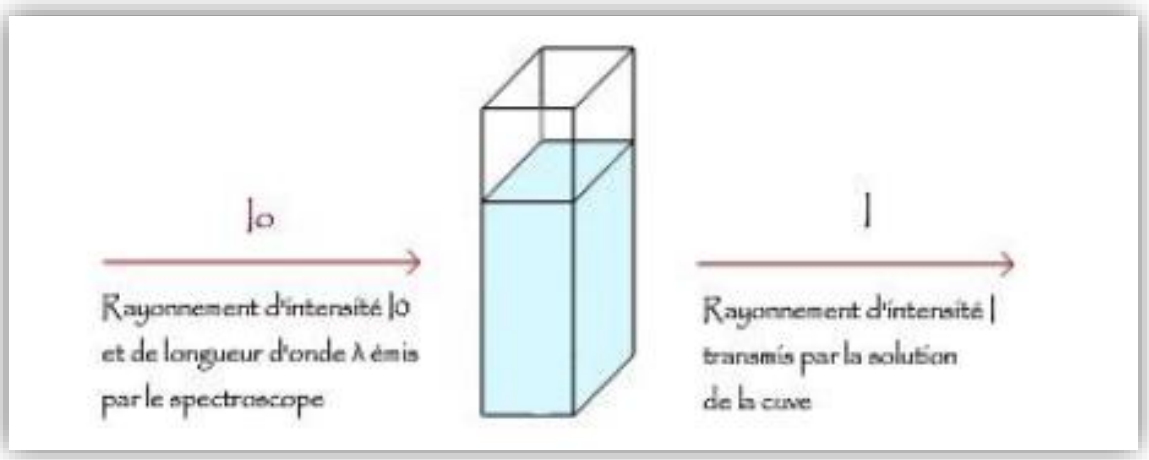


Figure.II.11 Principe du spectrophotomètre. **[47]**

II.12. Méthode quatre pointes :

Pour toutes les mesures électriques à part la méthode « 4 pointes » une géométrie coplanaire a été utilisée. Deux contacts en aluminium ont été déposés par évaporation thermique sur la couche, de longueur d'environ 1 cm avec un espacement de 2 mm, sauf pour les mesures d'effet HALL, où quatre plots ronds aux sommets d'un carré ont été déposés .C'est une méthode de mesure rapide et très avantageuse a été l'un des premiers à la décrire en 1954 a ensuite évalué les facteurs de correction en considérant plusieurs géométries d'échantillons et de mesure. **[48]**

Le principe de mesure est simple et est schématisé sur la **Figure.II.12**

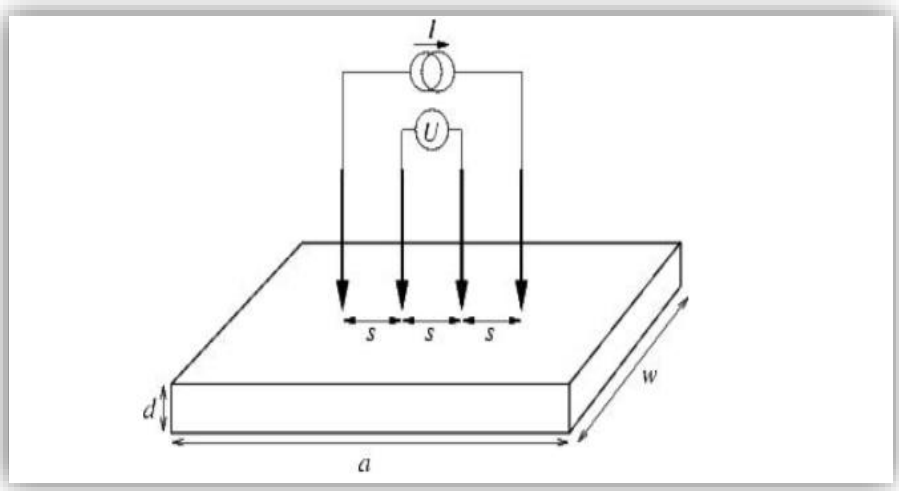


Figure.II.12 Montage de mesure de résistivité avec une sonde quatre pointes. **[48]**

Quatre pointes alignées et distantes du même espacement sont appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser. Un courant I est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, créant ainsi une variation de potentiel. Une tension U peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre. Ce dernier est choisi avec une impédance interne grande devant celle de l'échantillon. Ceci permet de s'affranchir des contacts, tant du point de vue de leur valeur que de leur nature (ohmique ou redresseur). Il n'est donc pas nécessaire de déposer des plots de contact ni de définir une géométrie précise. La mesure de la tension conduit à la valeur de résistance. Il faut alors introduire un facteur de correction géométrique C, dont dresse un tableau de valeur en fonction des rapport $^{w}/_{s}$ et $^{a}/_{w}$. Connaissant l'épaisseur d on remonte ainsi à la résistivité r. Nous utilisons une source de courant et un électromètre de forte résistance interne. Avec cette instrumentation, nous pouvons mesurer de façon fiable des résistances sur une gamme allant de l'ohm jusqu'au G.ohm.**[48]**

II.13. Mesures d'effet HALL :

Cet effet magnéto-électrique est observé lorsqu'un semi-conducteur, parcouru par un courant $\vec{J}$, est placé dans un champ magnétique $\vec{B}$ perpendiculaire au déplacement des porteurs de charges. Une tension, dite tension de HALL (V_H), est alors mesurée dans la direction

perpendiculaire à $\vec{j}$ entre les deux faces de l'échantillon,comme illustré sur la**Figure.II.13**. **[48]**

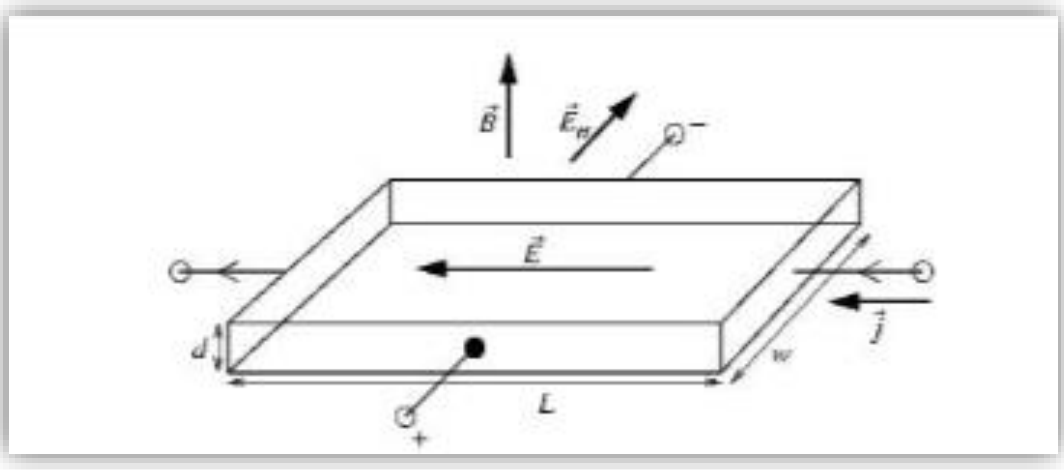


Figure.II.13. Effet HALL sur un échantillon de type n. Le courant j résulte du champ E appliqué et le champ E_H est créé par la déviation des charges due à la force de LORENTZ. **[48]**

La tension de HALL est donnée par :

$$V_H = \frac{R_H\, jB}{d}$$

Avec l'épaisseur de l'échantillon *d* et la constante de HALL :

$$R_H = -\frac{r_H}{qN}$$

Il s'en suit que la concentration de porteurs libres *n* est déduite par

$$N = -\frac{jB}{qeV_H} T_H$$

Complétée par une mesure de la résistivité ρ la mesure de la tension HALL donne accès à la mobilité de conduction μ des porteurs majoritaires dans l'échantillon,selon l'expression **[48].**

$$\mu = \frac{1}{qN\rho}$$

ChapitreIII :

Résultats et Discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde d'étain dopée indium (SnO_2:In) déposées avec différents pourcentage d'indium par la technique de spray pyrolyse. L'influence du pourcentage de dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure. La transmission optique dans l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales et la technique quatre pointes pour les caractérisations électriques. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

III. 1. Propriétés structurales :

Pour la **Figure.III.1**. , qui représente les spectres des films ITO (SnO:In) déposés avec différents pourcentage d'indium, on note que tout les couches de cette série sont, relativement, bien cristallisés et qu'ils ne contiennent pas d'orientation préférentielle mais une orientation de croissance aléatoire. Cet état cristallin influe fortement sur les propriétés électriques comme on les verra dans la partie électrique. Dans les trois spectres étudiées on remarque l'absence des alliages (SnInO,…etc.), les oxydes sont distincts, il y a une ségrégation des différents oxydes. Chaque oxyde se forme seul. En effet, la formation de ces alliages exige des températures supérieures à 700°C (>700°C).**[49]**

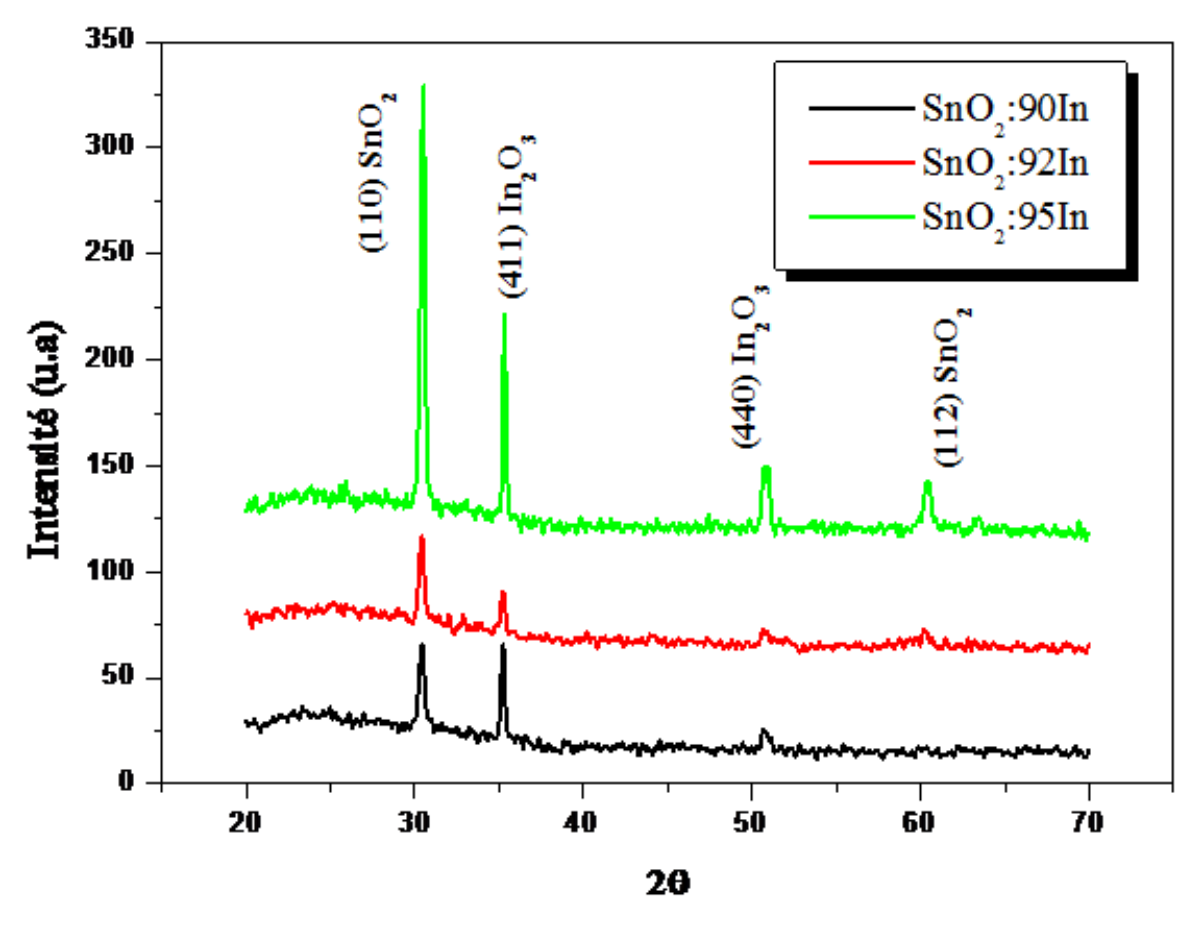


Figure.III.1 Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces d'ITO

III.1.2.Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La **Figure.III.2** Montre les images MEB pour le film SnO_2:In (ITO). Ces images indiquent que les couches ont une structure granulaire dense et uniforme dont les grains sont très petits et nanométriques. Ceci résultat est en accord avec les observations DRX qui indiquent la réduction de la taille des grains. **[50]**

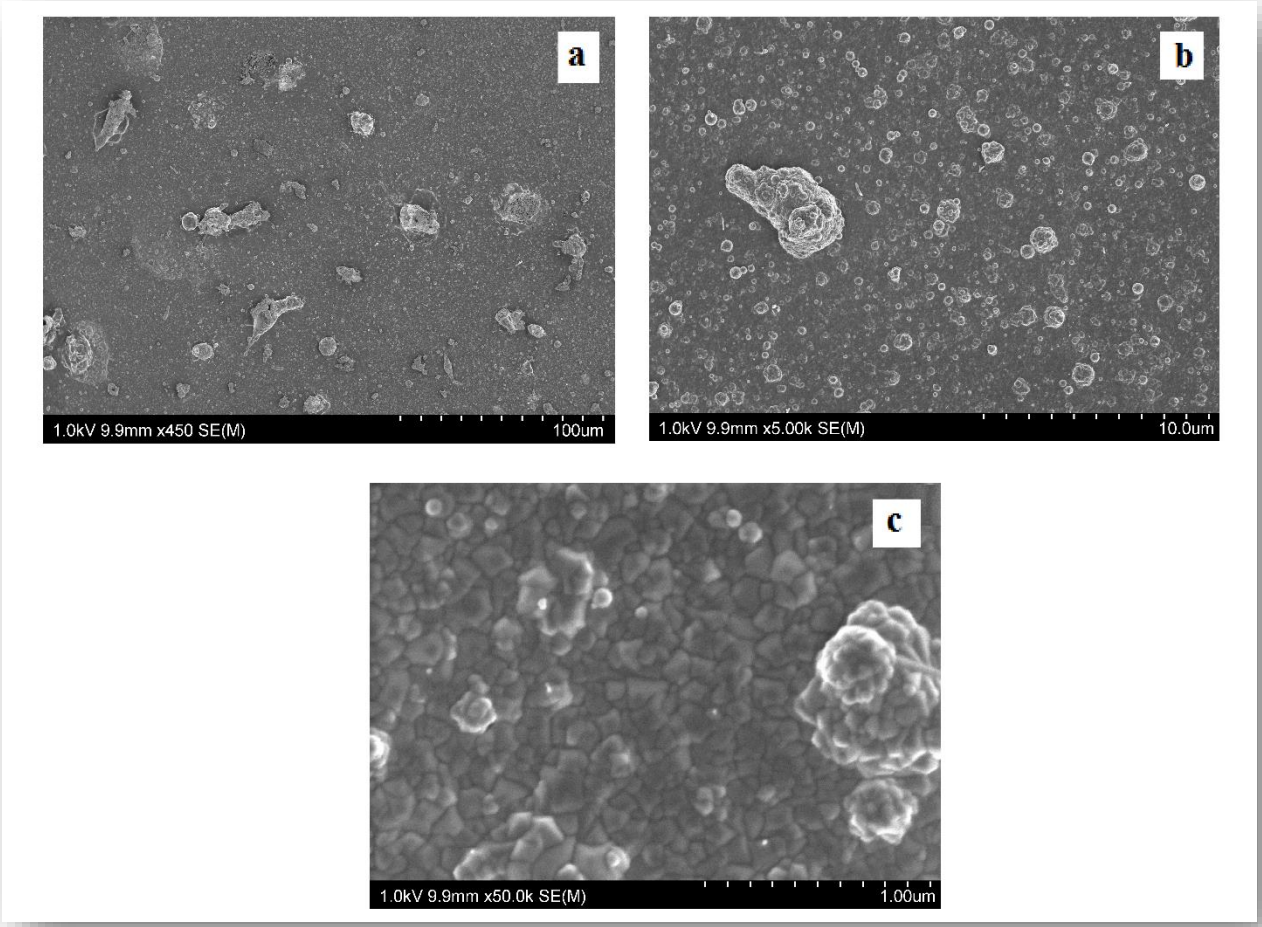


Figure.III.2. Image du MEB pour l'échantillon ITO (SnO2 :95In)

a : 100µm, **b :** 10µm, **c** : 10µm

III.1.3.Composition chimique :

La caractérisation structurale des matériaux permet d'identifier les phases qui y sont présentes et de déterminer leur composition chimique. La composition chimique nous permet de connaître avec exactitude le pourcentage des éléments dans nos films. Le spectre EDS réalisé sur le film SnO_2:In (ITO) représenté sur la **Figure.III.3**. Les résultats montrent la présence Chapitre III Résultats et Discussions des pics principaux sur tous les spectres caractérisant les éléments Sn, In et O du (ITO). La présence des pics relatifs aux éléments, C et N, sont dus à la composition du substrat en verre utilisée pour les dépôts. **[51]**

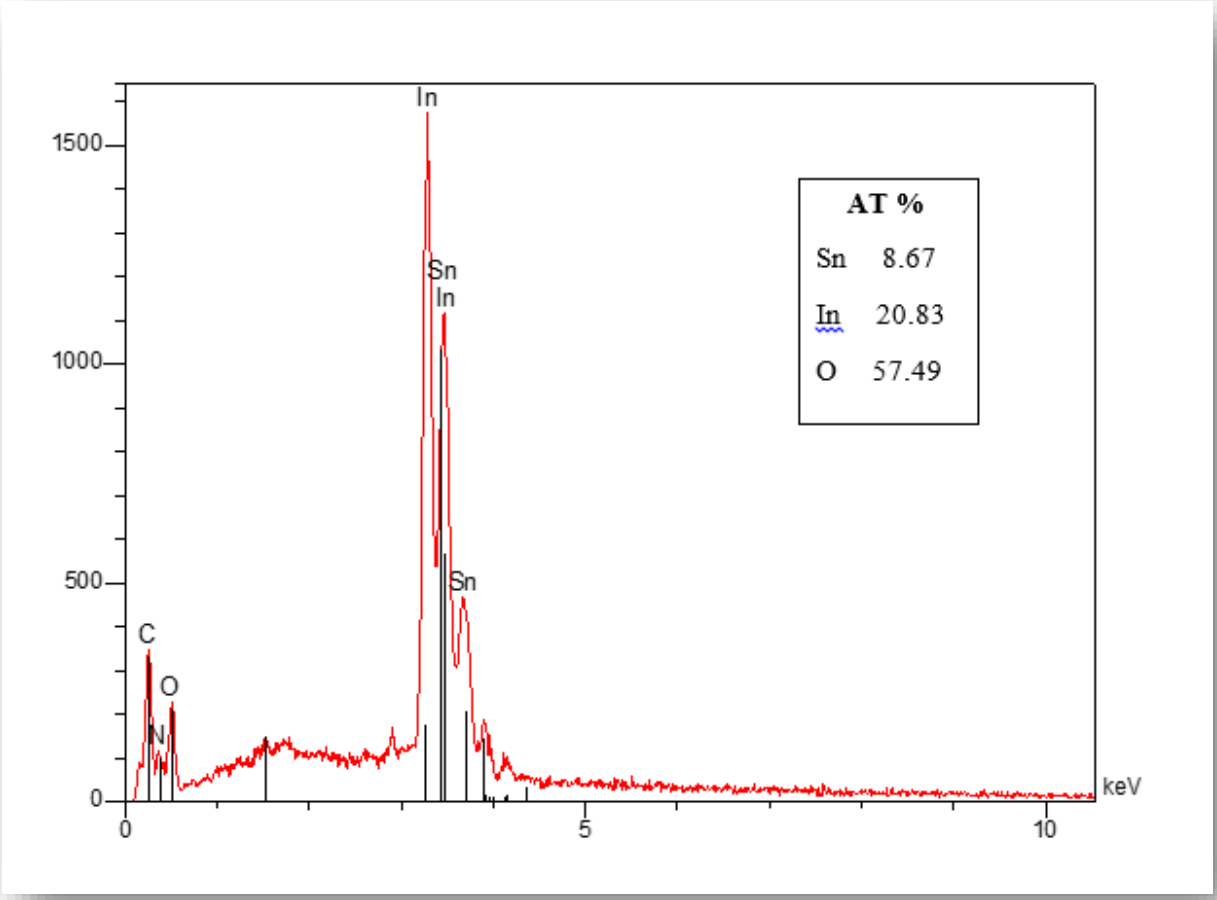


Figure.III.3 Spectre EDS pour l'échantillon ITO (SnO_2 :95In)

III.2. Propriétés optiques :

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique. Sur la **Figure.III.4** on a regroupés les spectres de transmission, dans la gamme de 300 à 1100 nm, des films ITO (SnO_2:In) déposées avec différents pourcentage d'indium. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions:

- Une région de forte transparence située entre 400 et 1100 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 75 à 85%. Cette valeur, rapportée par plusieurs auteurs **[52]** confère aux couches minces d'ITO élaborées avec différents pourcentage d'indium, le caractère de transparence dans le visible. Ceci confirme que les températures de dépôt

optimales permettant d'obtenir des films ITO transparents, uniformes et stœchiométriques se situent au voisinage de 350°C. Notons que le choix de cette température de substrat optimum est basé sur les travaux antérieurs réalisés au sein de notre équipe.

- Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale (λ<400nm) dans les films d'ITO élaborées avec différents pourcentage d'indium. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap. D'autre part, on observe, avec l'augmentation de pourcentage d'indium, un décalage du seuil d'absorption vers les faibles énergies. Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap Eg. **[53]**

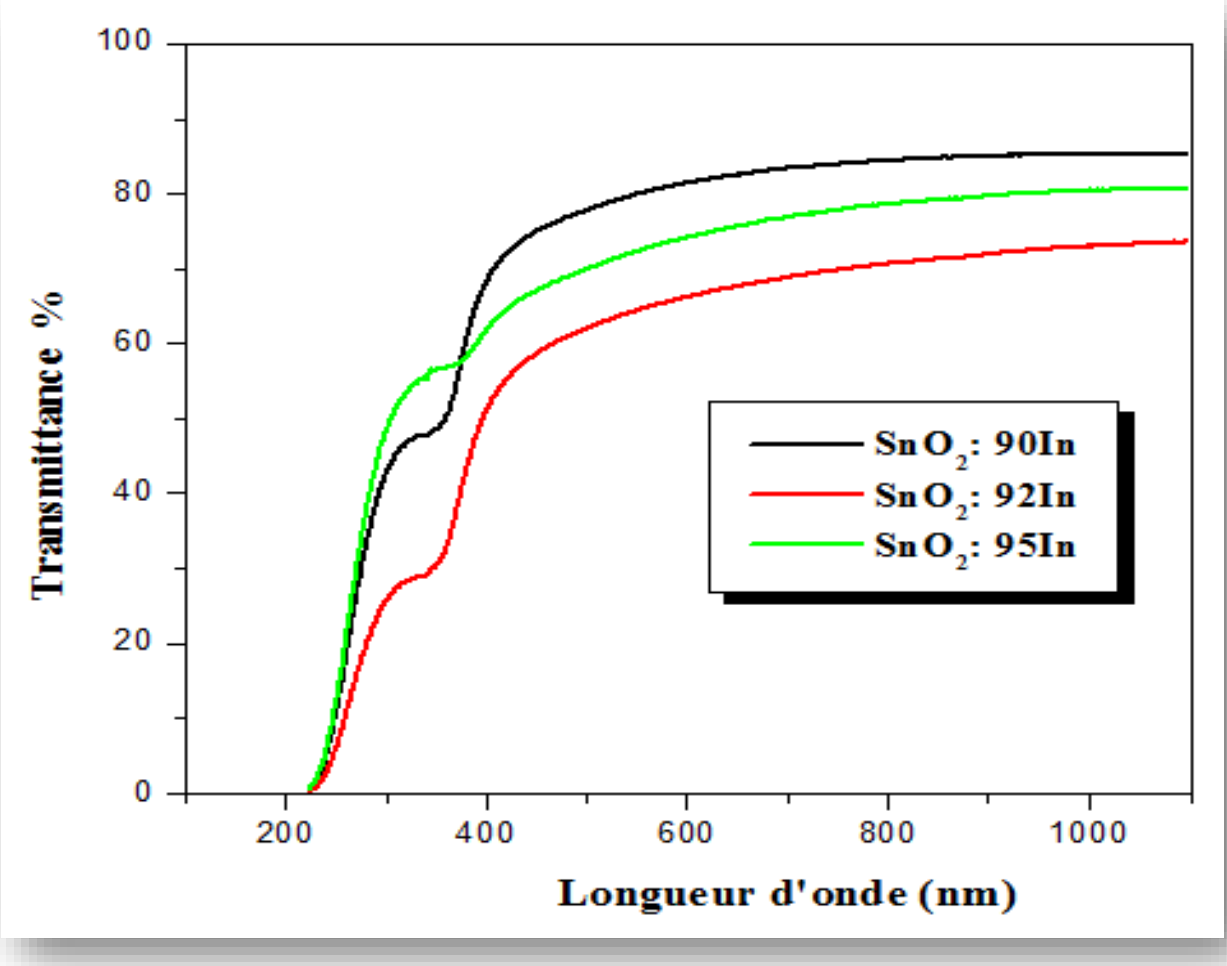


Figure.III.4. Variation de la transmittance en fonction de longueur d'onde.

III.2.1.Gap optique :

A partir de la région de chute de la transmittance (~ 400 nm), nous avons déduit le gap optique de nos films. Ce dernier est estimé à partir de l'intersection de la courbe donnant $(\alpha h\upsilon)^2 = f(h\upsilon)$ avec l'axe des abscisses. **[54]**

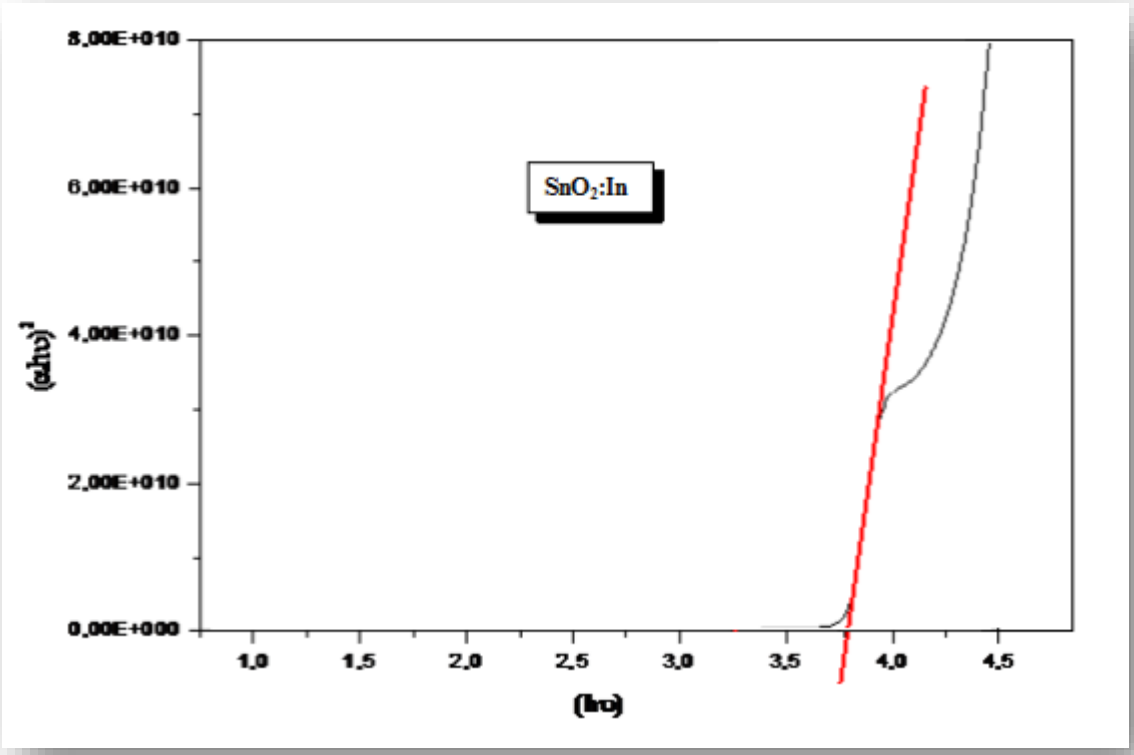


Figure.III.5. Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de $(h\upsilon)$ pour une couche mince ITO.

L'évolution du gap optique de nos films ITO en fonction du pourcentage d'indium est rapportée sur la **Figure.III.6.** Comme on peut le constater, dans ce cas, que la bande interdite (gap optique) est quasiment constant dans les différents pourcentages d'indium. Comme les valeurs des gaps des deux matériaux oxydes sont très proches, avec 3.87 eV pour le SnO_2 et 3.76 eV pour In_2O_3 **[55]** les valeurs de nos films élaborés sont très logique avec les valeurs SnO_2 et In_2O_3, Cela est dû au fait que les pourcentages sont proches, ce qui signifie que le matériel étudié est le même.

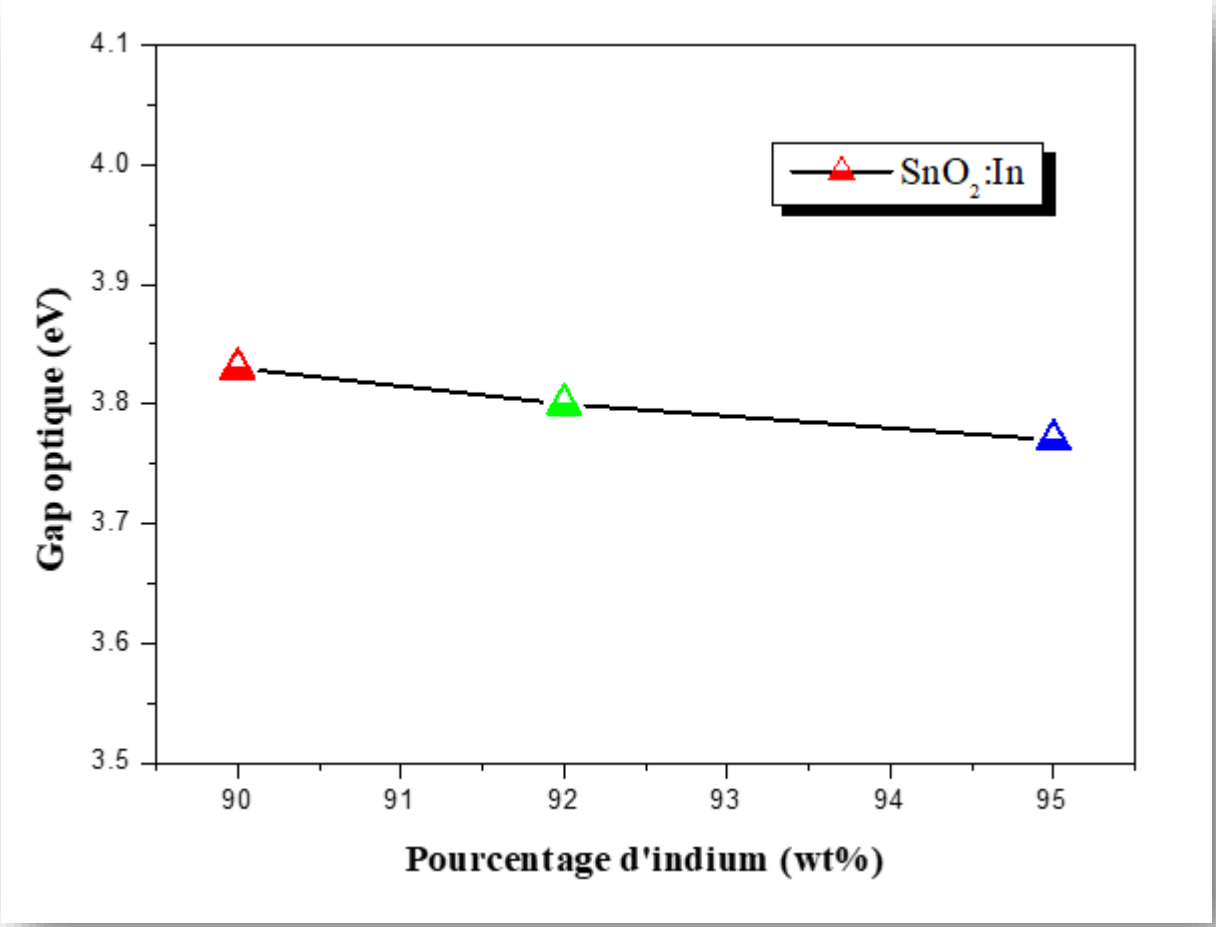


Figure.III.6. La variation du gap optique en fonction du pourcentage d'indium.

III.2. Propriétés électriques :

Les propriétés électriques des films minces de SnO_2:In (ITO) sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications telles que les électrodes transparentes, les capteurs piézoélectriques, …etc.**[56] .**Parmi ces propriétés on cite la conductivité électrique comme étant le paramètre le plus important dans notre travail.

Sur la **Figure.III.7** nous avons représenté la variation de conductivité électrique en fonction de pourcentage d'indium (SnO_2:In). On constate que les mesures effectuées pour ces films donné une valeur minimale égale à 29400 $(\Omega cm)^{-1}$ qui correspond le SnO_2:90In et une valeur maximale de 114500 $(\Omega cm)^{-1}$ correspond à SnO_2:95In. Donc, Comme on le sait, l'oxyde d'étain pur et l'oxyde d'indium pur ont une faible conductivité, mais il suffît d'ajouter de l'Indium (In) à l'oxyde d'etain (SnO_2) la conductivité électrique augmente avec l'augmentation

du pourcentage d'indium. Ce comportement résulte que l'ajoute d'indium dans SnO_2 permet de produire des films ITO. Notre résultat est en bon accord avec les résultats de Valencia et al **[57]** et celui d'Ait Aouaj et al.**[58]**

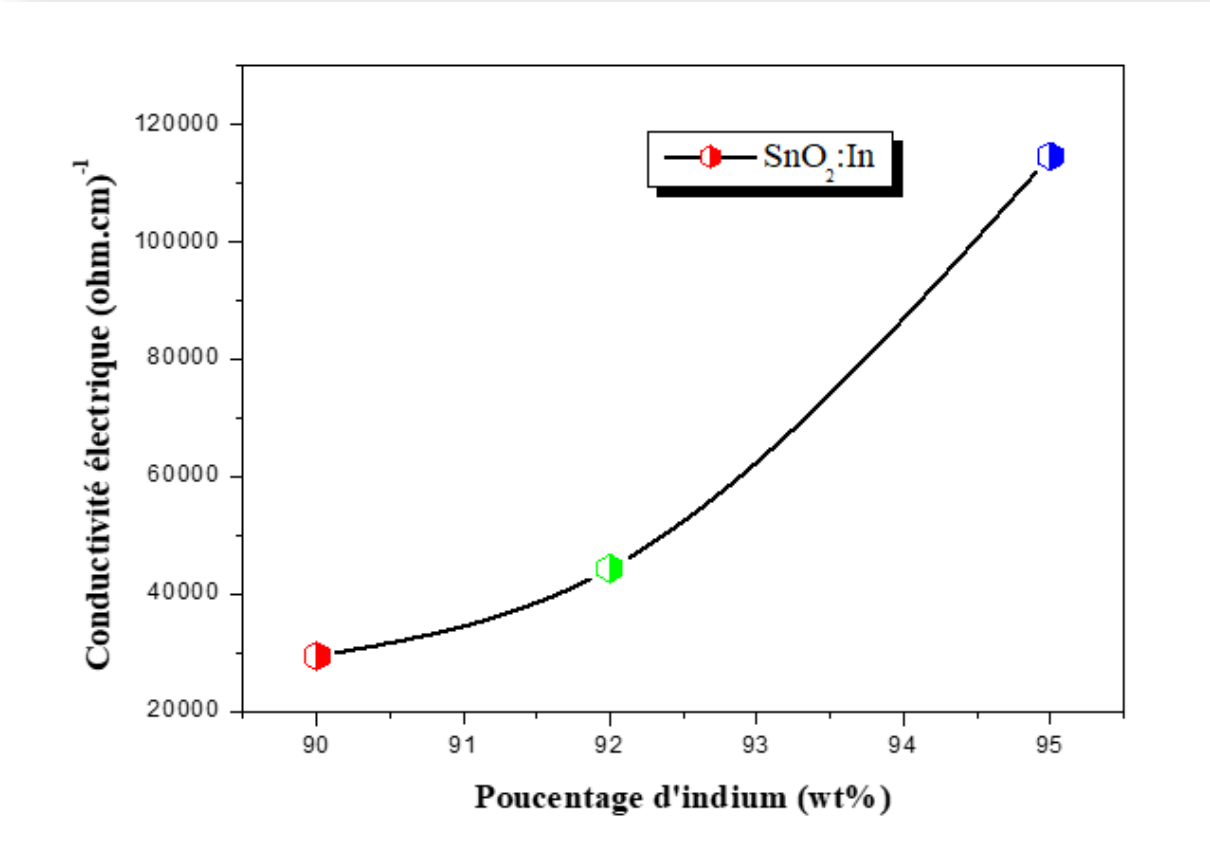


Figure.III.7. La variation de la conductivité électrique en fonction du pourcentage

Conclusions Générales

Les substrats transparents et conducteurs représentent une avancée technologique majeure qui a transformé de nombreux secteurs, notamment l'électronique, l'optoélectronique et les énergies renouvelables. Leur capacité à combiner transparence optique et conductivité électrique en fait des matériaux essentiels pour des applications variées, allant des écrans tactiles aux cellules solaires, en passant par l'électronique flexible.

L'importance croissante de ces substrats dans le développement de dispositifs innovants souligne la nécessité d'explorer de nouveaux matériaux et méthodes de fabrication. Bien que des matériaux traditionnels comme l'oxyde d'indium-étain (ITO) aient dominé le marché, des alternatives telles que l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) et le graphène émergent comme des solutions prometteuses, offrant des avantages en termes de coût, d'abondance et de durabilité.

À mesure que la recherche progresse, il est probable que nous assistions à des améliorations significatives dans les performances des substrats transparents et conducteurs, ouvrant la voie à des applications encore plus innovantes. En somme, ces matériaux sont non seulement cruciaux pour les technologies actuelles, mais ils sont également au cœur des développements futurs qui façonneront notre interaction avec le monde numérique et énergétique.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration des substrats transparents et conducteurs et l'étude de l'influence du pourcentage d'indium sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'ITO élaborées par la technique de spray pyrolyse.

Les couches minces d'ITO ont été déposées par la technique de spray pyrolyse, sur des substrats de verre chauffés (350 °C) et à différents pourcentage d'indium, en utilisant pour la pulvérisation la solution de chlorure d'étain et chlorure d'indium en tant que précurseur dissout dans le méthanol, avec une concentration de 0,1 mol/l. On a fait une étude sur l'influence de pourcentage d'indium sur les propriétés structurale, optiques et électriques des couches déposées.

Nous avons caractérisé les couches minces d'ITO par des méthodes variées: la diffraction de rayons X (DRX) et le microscope électronique à balayage (MEB) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques et la technique quatre pointes pour les mesures électriques de nos couches.

L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que tous les

films d'ITO obtenus sont polycristallins, il y'a émergence des pics qui confirme la qualité des couches déposées. L'observation par le microscope électronique à balayage indique que les couches ont une structure granulaire dense et uniforme dont les grains sont très petits et nanométriques.

Les caractéristiques optiques des couches minces d'ITO sont aussi modifiées par le pourcentage d'indium. La bande interdite (gap optique) est quasiment constant dans les différents pourcentages d'indium.

Les caractéristiques électriques des couches minces d'ITO indique que les mesures effectuées pour ces films donné une valeur minimale égale à 29400 $(\Omega cm)^{-1}$ qui correspond le SnO_2:90In et une valeur maximale de 114500 $(\Omega cm)^{-1}$ correspond à SnO_2:95In.

Références Bibliographique

Références bibliographiques

[1] Chelouche Salim, Thèse de magister, Université de Setif, (2018).

[2] Benramache Said, , Thèse de Doctorat ,Université de Biskra, (2012).

[3] Mahroug Abdelhafid , Thèse de doctorat , Universite Mentouri de Constantine , (2015).

[4] N.Hamzaoui, Thèse doctorat, Université Ahmed Ben Bella d'Oran, Algérie, (2018).

[5] H.Mokhtari, Thèse doctorat, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, Algérie, (2019).

[6] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films, 102-105, (1983).

[7] K. Kamli, Thèse de magister, Université de Biskra, (2013).

[8] Géraldine HUERTAS, Thèse de doctorat, université de bordeaux 1, France, (2006).

[9] S. Hariech, Thèse de magister, Université de Constantine, (2009).

[10] I. Missoum, Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, Algérie ,(2016).

[11] A.Smaali, R.Cheraiet, Mémoire de Master,Université Echahid Larbi Tebessi Tebessa,Algérie ,(2017)

[12] M. Munsch, Thèse de l'Université de Strasbourg ,(2001).

[13] M. Batzill, U. Diebold, Prog. Surf. Sci. 79,(2005) 147–154.

[14] https://www.researchgate.net/figure/The-mechanism-of-dip-coating method_fig14_343261808 , (2024).

[15] S. Abed, Thèse magister, Université de Constantine ,(2005).

[16] A. Godon, Thèse Doctorat de l'Université de La Rochelle, (2010).

[17] M. Salhi, Thèse de Magistère, université M'Hamed Bouguerra – Boumerdes, (2006).

[18] S.Yahiaoui, Mémoire de magister, Université Mohamed Khider, Biskra, (2014).

[19] S.Laghrib, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas- Sétif.

[20] F.Djouadi, L.Derrou,L.Abadi,A.Salah Mo utaz Billah, Mémoire de fin d'étude master académique,Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued, Algérie, (2022).

[21] N.N.Greenwood and Earnshaw, A.Chemistry of the Elements, 2nd Edition, Butterworth Heinemann, Oxford, UK, (1997).

[22] http://www.sfc.fr/donnees/metaux/sn/texsn.htm, (2002).

[23] P.R.Ribic, G.Bratina, Behavion of the (1001) surface of sapphire upon high temperature annealing, Surf.Sci.601,(2007) 44.

[24] S.Haya, Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2008).

[25] M.Nasrallah, Mémoire de master, Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi, Tebessa, (2023).

[26] A.Hafdhallah, Thèse de doctorat, Université des frères Mentouri, Constantine, (2007).

[27] T.Suntola Thin Solid Films 84 (1992) 216**.**

[28] Biki Abir , Labadi Nouaaaiba, Mémoire de Master Academique, Universite Echahid Hamma Lakhder ,El'oued (2017/2018)**.**

[29] David Vaufrey, Thése de Doctorat, Laboratoire d'Electronique, Optoélectronique et Micro-systèmes UMR CNRS 5512,(2003)**.**

[30] F.Hadjersi, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2011)**.**

[31] A. moustaghfir, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (2004)**..**

[32] S.Kebaili, Mémoire de master, Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi, Tebessa**.**

[33] S.Rahmane, Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider ,Biskra (2008)**.**

[34] S. Guitouni, Mémoire de magister, Université de Constantine, (2010).

[35] A.Hafdhallah ,Mémoire de magister université mentouri.constantine, (2007).

[36] H. K. Muller, Phys. Status Solid. 27 (1968) 723.

[37] Rahal Foudil ,Thèse de doctorat, Université de M'sila (2009).

[38] S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, S. Phokha, V. Promarak, S. Seraphin. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 10 (2008) 161-165.

[39] Kaïs Daoudi, Thèse de Doctorat, Université de Lyon 1(2003).

[40] M. Jubault, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2009).

[41] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics. 80 (2003) 438-445.

[42] R. L. Weiher and R. P. Ley, J. Appl. Phys. 37 (1966) 299.

[43] J. C. Manifacier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. perotin and R. Stuck, Mater. Res. Bull, 14 (1979) 163.

[44] G. Abderrahmane, Thèse de Master, Université de Biskra, (2014).

[45] https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Microscopie-electronique-a-balayage.html

[46] S.Benramache , Thèse de Doctorat, Université Mohammed Khider Biskra, (2012)**.**

[47] T.Mohammed Samy et M.Ali Bey , Memoire de Master, Université Saad Dahlab de Blida, (2019).

[48] http://pmrb.free.fr/work/these/html/mainse26.html

[49] Besra Abdelhalim, Hafdallah Abdelkader, Harkati Brahim, Ferdi Abdelhamid, Herissi Labidi, Funct. Mater; 27 (2020) 468-472.

[50] Fayssal Ynineb, Abdelkader Hafdallah, Nadhir Attaf and Mohammed Salah Aida, Int. J. Nanoparticles, Vol. 6, Nos. 2/3, (2013).

[51] S. Sujatha Lekshmy and K. Joy, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 25 (2014) 1664–1672.

[52] Mahafuzur Rahaman, Kazi Amjad Hussain, Mehnaz Sharmin, Chitra Das, Shamima Choudhury, European scietific journal, 12 (2016) 945-953.

[53] Faruk Hossain, Abdul Hadi Shah, Ariful Islam, Sazzad Hossain, Materials Science in Semiconductor Processing, 121 (2021) 1046 -1053.

[54] Hafdallah, A., Yanineb, F., Aida, M.S. and Attaf, N, J. Alloys Compd, 509 (2011) 7267–7270.

[55] Abu Sayeed, Hasan Khaled Rouf, Journal of Materials Research and Technology, 15 (2021) 3409-3425.

[56] A. Pramitha, V. Sangamitha, Vikash Mishra, Y. Raviprakash, Optical Materials, 149 (2024) 1149-1169.

[57] Valencia, H.Y., Moreno, L.C. and Ardila, A.M, Microelectronics Journal, 39 (2008) 1356–1357.

[58] Ait Aouaj, M., Diaz, R., Belayachi, A., Rueda, F. and Abd-Lefdil, M, Materials Research Bulletin, 44 (2009) 1458–1461.