

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES EN
PHYSIQUE

SPECIALITE : Sciences des matériaux

OPTION : Semi Conducteurs

THEME

*Dépôt et Caractérisation des Electrodes en
Couches Minces Transparentes et Conductrices*

Par :

HAFDALLAH Abdelkader

SOUTENU LE : 11 / 07 /2016

Devant le jury :

| | | |
|---------------------|----------------|---|
| Président : | A. BOUABELLOU | Prof Université des frères mentouri Constantine 1 |
| Rapporteur : | M.S. AIDA | Prof Université des frères mentouri Constantine 1 |
| Examineurs : | N. ATTAF | Prof Université des frères mentouri Constantine 1 |
| | M.L. BENKHEDIR | Prof Université de Tébessa |
| | A. ATTAF | Prof Université de Biskra |
| | N. BRIHI | Prof Université de Jijel |

Remerciements

*Mes travaux ont été effectués au sein du laboratoire des couches minces et interfaces (LCMI) de l'université de Constantine 1, avec l'équipe « Couches minces et plasma ». Je tiens à exprimer mes remerciements au professeur **Mohamed Salah AIDA**, à la tête de l'équipe « Couches minces et plasma », pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je remercie de la même manière tous les membres de l'équipe « Couches minces et plasma », pour leur accueil et leur disponibilité.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à **M. Mohamed Salah AIDA**, Professeur à l'Université de Constantine 1, pour avoir dirigé mes travaux de thèse de doctorat. J'ai eu le grand plaisir de travailler avec lui tout au long de cette thèse et je lui remercie pour son encadrement, sa patience, sa disponibilité et ses conseils précieux et avisés.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à **M. Abderahmane BOUABELLOU** Professeur à l'Université de Constantine 1, pour l'honneur qu'il me fait en présidant mon jury de thèse.*

*Je remercie chaleureusement les membres de mon jury de soutenance pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de se déplacer à ma soutenance, **M. Nadhir ATTAF**, Professeur à l'Université de Constantine 1, **M. Mohamed Lotfi BENKHEDIR**, Professeur à l'Université de Tébessa, **M. Abdallah ATTAF**, Professeur à l'Université de Biskra et **M. Noureddine BRIHI**, Professeur à l'Université de Jijel.*

*Merci à **M. Jamal BOUGDIRA**, Professeur à l'Université de Nancy, pour les Caractérisations effectuées au sein du laboratoire de physique des milieux ionisés et applications dans le cadre d'une collaboration entre LCMI et (LPMIA) Institut Jean Lamour, Université Nancy, France.*

*Un grand merci à mes collègues de l'équipe « Couches minces et plasma », **Fayssal Ynineb, Warda Daranfed, Hichem Lekiket**,...*

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à toute l'équipe du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces et à mes amis des autres laboratoires,

Abdelkader HAFDALLAH

Dédicace

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

Je dédie ce thèse à :

- ma mère et mon père pour leurs affections et amours,
- mes sœurs et frères pour leurs encouragements et leurs soutiens.
- Toute ma famille.
- Tous qui donnent une contribution de réalisation de ce Thèse.

Abdelkader HAFDALLAH

Sommaire

Introduction générale.....

Chapitre I : Etude bibliographique sur les couches minces TCO et les techniques de dépôt

| | |
|---|----------|
| I.1. Applications des couches minces..... | |
| I.1. . Procédure de dépôt des couches minces..... | |
| I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)..... | |
| I.2.1. Définition d'un matériau TCO..... | |
| I.2. . C ritères de choix des oxydes transparents conducteurs..... | |
| I.2.3. Variation de la résistivité des TCO dopés à base de ZnO, SnO et In O ... | |
| I. . Techniques de dépôt des couches minces..... | |
| I. . . Dépôts chimique en phase liquide..... | |
| I. . . . Spray pyrolytique par ultrason..... | |
| I.3.1.1. . Principe générale du procédé spray..... | |
| I.3.1.1. . Principe du procédé spray pyrolytique par ultrason | |
| I. . .2. Sol Gel..... | |
| I.4. Présentation des oxydes transparents conducteurs étudiés | |
| I. . Oxyde de Zinc (ZnO)..... | 2 |
| I. . . P ropriétés cristallographiques | 2 |
| I. . . P ropriétés optiques..... | |
| I.4. . . S tructure électronique de bande | |
| I.4. .4. P ropriétés électriques du ZnO | |

| | |
|--|----|
| I. . Oxyde d'étain (SnO₂)..... | |
| I. . . Propriétés générales de SnO | |
| I. . . Propriétés cristallographiques | |
| I. . . Propriétés optiques..... | |
| I. .4. Structure électronique de bande | |
| I. . . Propriétés électriques | |
| I. . Oxyde d'indium (In₂O)..... | |
| I. . . Propriétés générales d'In O | |
| I. . . Propriétés cristallographiques | |
| I. . . Propriétés optiques..... | 2 |
| I. .4. Structure électronique de bande | 2 |
| I. . . Propriétés électriques | 2 |
| I. . Applications des oxydes transparent conducteurs..... | 2 |
| I. . Avantages de TCO..... | 22 |

Chapitre II : Elaboration et Caractérisation des Couches Minces

| | |
|--|---|
| II.A Elaboration des couches minces de TCO par spray pyrolytique..... | 2 |
| II.A. Montage expérimental utilisé..... | 2 |
| II.A. . Description du role des éléments du montage..... | 2 |
| II.A. . . Paramètres modulables de déposition..... | 2 |
| II.A. . Préparation des substrats..... | 2 |
| II.A. . . Choix du substrat de dépôt..... | 2 |
| II.A. . . Nettoyage des substrats..... | 2 |
| II.A. . Préparation des solutions (précurseur)..... | 2 |

| | |
|--|----------|
| 1 ^{ère} Partie (ZnO:SnO ₂), (ZnO:In ₂ O ₃) et (SnO ₂ :In ₂ O ₃)..... | 2 |
| 2 ^{ème} Partie (ZnO:SnO ₂ :In ₂ O ₃)..... | 2 |
| II.A.4. Dépôt des couches TCO..... | 2 |
| II.B. Les méthodes de caractérisation | 2 |
| II.B.1. Mesure de l'épaisseur | 2 |
| II.B.1.1. Méthode des franges d'interférence..... | 2 |
| II.B.1.2. Profilomètre..... | |
| II.B.2. Caractérisation structurale..... | |
| II.B.2.1. Diffraction des rayons X..... | |
| II.B.2.2. Détermination des propriétés structurales..... | 2 |
| II.B.2.2.1. Détermination de la taille des grains..... | 2 |
| II.B.2.2.2. Etude des contraintes..... | |
| II.B.3. Microscopie électronique à balayage..... | |
| II.B.3.1. Spectroscopie UV-visible..... | |
| II.B.3.2. Détermination des propriétés optiques..... | |
| II.B.3.2.1. Détermination du coefficient d'absorption..... | |
| II.B.3.2.2. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach..... | |
| II.B.4. Caractérisation électriques..... | |
| II.B.4.1. Technique des deux pointes..... | |
| II.B.4.2. Détermination des caractéristiques électriques..... | |
| II.B.4.2.1. Mesure de la conductivité électrique..... | |
| II.B.4.2.2. Calcul de l'énergie d'activation..... | |

Chapitre III : Résultats et Discussions

| | | |
|---|--|---------------|
| III. . | 1^{ère} Partie (ZnO:SnO₂), (ZnO:In₂O) et (SnO₂:In₂O)..... | 2 |
| III. . . | Cinétique de croissance | 2 |
| III. . . | Propriétés structurales..... | |
| III. . . . | Taille des grains..... | |
| III. . . . | Caractérisation par microscopie électronique à balayage..... | 2 |
| III. . .3. | Composition chimique..... | 2 |
| III. . . | Propriétés optiques..... | |
| III. . .1. | Gap optique..... | |
| III. . . . | Désordre (Energie d'Urbach)..... | |
| III. .4. | Propriétés électriques..... | |
| III. .4. . | Conductivité électrique..... | |
| III.2. | 2^{ème} Partie (ZnO:SnO₂:In₂O)..... | |
| III. . . | Cinétique de croissance | |
| III. . . | Propriétés structurales..... | |
| III.2.2.2. | Caractérisation par microscopie électronique à balayage..... | |
| III. . . . | Composition chimique..... | |
| III. . . | Propriétés optiques..... | |
| III.2.3.1. | Gap optique..... | 2 |
| III. .4. | Propriétés électriques..... | |
| Conclusion générale..... | | 77 |
| Références bibliographiques..... | | 79 |

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) 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 .

Les études menées au cours de ces dernières années sur les applications des semi conducteurs manifestent une tendance générale à la miniaturisation. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure ou elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi. Des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes semi conducteurs transparents, notamment à cause de leurs propriétés électriques et optiques particulières. Ces matériaux révèlent une grande importance, du point de vue technologique, leur champ d'application étant très vaste ;on les trouve dans des domaines diversifiés tels que l'électronique, l'optoélectronique, la conversion photo thermique, la conversion photovoltaïque, etc.[2].

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

C'est dans ce contexte stimulant qu'entre notre travail. Il s'agit de l'élaboration et l'étude des propriétés physiques des trois oxydes TCO (ZnO , SnO_2 , In_2O_3), leurs mélanges et les mélanges avec des proportions différents, afin d'étudier et d'optimiser les concentrations qui permettent d'avoir une conductivité élevée et une forte transmittance.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

Le premier chapitre expose, en premier lieu, quelques 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 des trois oxydes TCO utilisés. En dernier lieu, une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des propriétés (structurales, électriques et optiques) de ZnO, SnO et In O sous toutes ses formes.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons dans une première partie les méthodes expérimentales adoptés dans notre travail pour la réalisation des couches minces de ZnO :SnO , ZnO:In O , SnO :In O et ZnO:SnO :In O (mélanges ternaires) en l'occurrence la technique de spray ultrasonique. Dans la deuxième partie de ce chapitre, décrivons les différentes techniques d'analyses utilisées pour la caractérisation de nos films.

Le troisième chapitre est composé de deux parties : dans la premier partie nous exposons et discutons, en détail, les résultats des films de mélanges binaires : (ZnO:SnO), (ZnO:In O) et (SnO :In O), et nous présentons les résultats et discussions des trois séries de mélanges ternaires (ZnO:SnO :In O) en deuxième partie.

Enfin, nous terminons cette thèse par une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I

Etude bibliographique sur les couches minces TCO et les techniques de dépôt

Nous rappelons dans ce chapitre les principales propriétés des oxydes transparents conducteurs (TCO) et nous présentons les critères de choix des oxydes : ZnO, SnO₂, et In₂O₃. Nous décrivons également quelques notions sur les techniques de déposition des couches minces, et en particulier la méthode de spray ultrasonique.

Les caractéristiques des films sont influencées généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode de la déposition, post déposition qui recuit la température, types des substrats etc [4]. Il a déjà été observé que les propriétés optoélectroniques de spray ultrasons les films ZnO sont influencées pour une grande part par l'épaisseur du film et la température du substrat [5]. Surtout, pour un film du polycrystalline, les pores microscopiques limite apparentées qui dépendent de l'épaisseur cinématographique, contrôlent les propriétés de la photoconduction [6 7]. Pour un film, l'épaisseur peut être variée par le temps de dépôt et aussi par la concentration de la solution. Aussi la température du substrat a un effet sur la couche lors de la croissance.

I. . Applications des couches minces :

La mise en œuvre des technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons le domaine des composants électroniques, l'optique, la protection des surfaces et la décoration. Les principaux domaines d'application des couches minces sont cités ci dessous.

Composants électroniques :

- **Interconnexion :** Dès le début du développement des composants semi-conducteurs intégrés les technologies couches minces se sont révélées d'un intérêt fondamental pour assurer les interconnexions dans une même puce. Pour cela trois matériaux ont été principalement utilisés. En premier lieu c'est l'aluminium et l'or et depuis quelque temps on a commencé à exploiter des couches de cuivre comme matériau d'interconnexion car le cuivre présente l'avantage d'avoir la plus faible résistivité ce qui se révèle très important dans les dispositifs ultra miniaturisés fonctionnant à des fréquences très élevées tels les microprocesseurs à 1GHz et au-delà.
- **Dispositifs :** Les couches minces servent aussi à la réalisation de dispositifs techniques très employés telles que les têtes de lecture des disques durs (couches magnétiques) des ordinateurs, mais aussi les têtes d'impression des imprimantes à jet d'encre et bien entendu les cellules solaires.
- ❖ **Optique :**

En optique les couches minces sont exploitées principalement pour leur propriétés de réflexion ; de transparence ou anti-réflexion

Couches réfléchissantes : Elles sont appliquées comme miroir plan ou non (par exemple : miroirs astronomiques) et surtout comme réflecteurs complexes telles les optiques de phare de véhicules automobiles qui sont formés d'une couche d'aluminium. Cependant il faut noter que cette couche d'aluminium est relativement fragile et supporte mal des conditions d'environnement sévères. Aussi doit-on la protéger par une couche de silice transparente après le dépôt d'aluminium.

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

❖ **Couches de protection :**

Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés pour protéger une surface d'un matériau contre la corrosion en travaillant dans un milieu agressif ou renforcer la surface d'un métal pour le rendre dure pour résister aux frottements et à l'usure.

I. . Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand Vaufrey [8] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite citons en Particulier: In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , In_2O_3 : Sn (ITO), ZnO : Al, SnO_2 : Sb, SnO_2 :Cd, SnO_2 :F, CdInO_x , In_2O_3 :F...etc. L'obtention de tels matériaux présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [9].

I. Définition d'un matériau TCO

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 stoechiométrie de l'oxyde soit par un dopage approprié [10,11]. On appelle ces oxydes des

oxydes transparents conducteurs (TCO) (*transparent conductive oxide*). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semiconducteurs 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 ce du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible.

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps l'AZO IZO SnO₂ l'ITO et FTO. Depuis les années 80 l'oxyde de zinc (ZnO) est le TCO la plus utilisé pour ces applications [12,13].

I. 2. Critères de choix des oxydes transparent conducteurs

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

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

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

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

r [Ω/\square] résistance carré.

T [%] transmission totale dans le visible.

R [%] réflectivité totale dans le visible.

Le tableau I.1 donne quelques facteurs de qualité cités dans la littérature [4,8], pour des TCO obtenus par CVD. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO : F) et le Cd₂SnO₄ ont les meilleurs facteurs de qualité.

Tableau I.1. Facteurs de qualité σ / A pour quelques TCO [8].

| Matériau | Résistance par carré (Ω/\square) | Absorbance dans le Visible : A | Facteur de qualité : Q (Ω^{-1}) |
|----------------------------------|--|-------------------------------------|---|
| ZnO : F | 5 | 0.03 | 7 |
| Cd ₂ SnO ₄ | 7.2 | 0.02 | 7 |
| ZnO : Al | 3.8 | 0.05 | 5 |

| | | | |
|-----------------------|----|------|-----|
| In O : Sn | | | |
| 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 | | | |

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 [12].

I. .3. Variation de la résistivité des OTC dopés à base de ZnO, SnO et In O :

La Figure I.1 montre les résistivités des TCO dopés à base de ZnO, SnO₂ et In₂O₃ signalés entre 1970 et 2005 [14]. Comme on peut le voir sur cette figure, la résistivité minimale des films à base de SnO₂ et In₂O₃ est restée quasi-constante à partir des années 1980 : $3-5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour les films de SnO₂ dopés et $1-2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour les films de In₂O₃ dopés. En revanche, la résistivité du ZnO dopé est toujours en décroissance (autour de $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ en 2005).

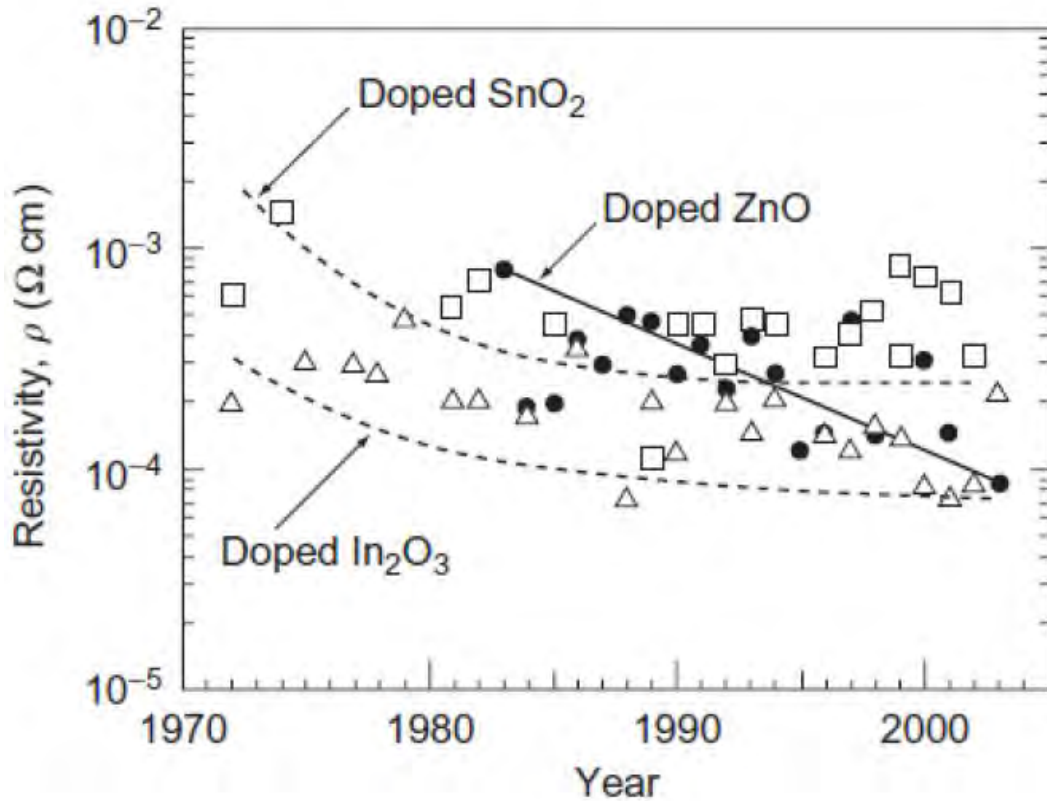


Figure 1.1. Variation de la résistivité des TCO dopés à base de ZnO, SnO et In O entre 1970 et 2005 [1].

Les électrons sont les porteurs de charge majoritaires dans tous les TCOs mentionnés ci-dessus, ces derniers sont donc connus sous le nom de OTCs de type-n. L'oxyde de nickel (NiO) a été le premier TCO de type-p, publié par H. Sato et al. en 1993 [15]. Le second a été le CuAlO_2 , avec des propriétés plus attrayantes que celles de NiO, publié par H. Kawazoe et al. en 1997 [16]. Jusqu'à présent les propriétés des TCOs de type-p restent incomparables à celles des TCOs de type-n, surtout au niveau de la résistivité qui atteint, dans le meilleur des cas, quelques $\Omega \cdot \text{cm}$ [17–19]. Par conséquent, les TCOs de type-n sont utilisés, depuis plusieurs années dans des domaines très variés en particulier l'ITO qui reste toujours le choix des industries à cause de sa stabilité, de sa dureté et de ses propriétés optiques et électriques.

I. . Techniques de dépôt des couches minces :

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure I.2). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition) l'ablation laser l'évaporation thermique et la pulvérisation Cathodique. Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [7] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [20], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [9-12], sol-gel [13-14], spin-coating [19] et dip-coating [21] emploient des solutions comme précurseurs.

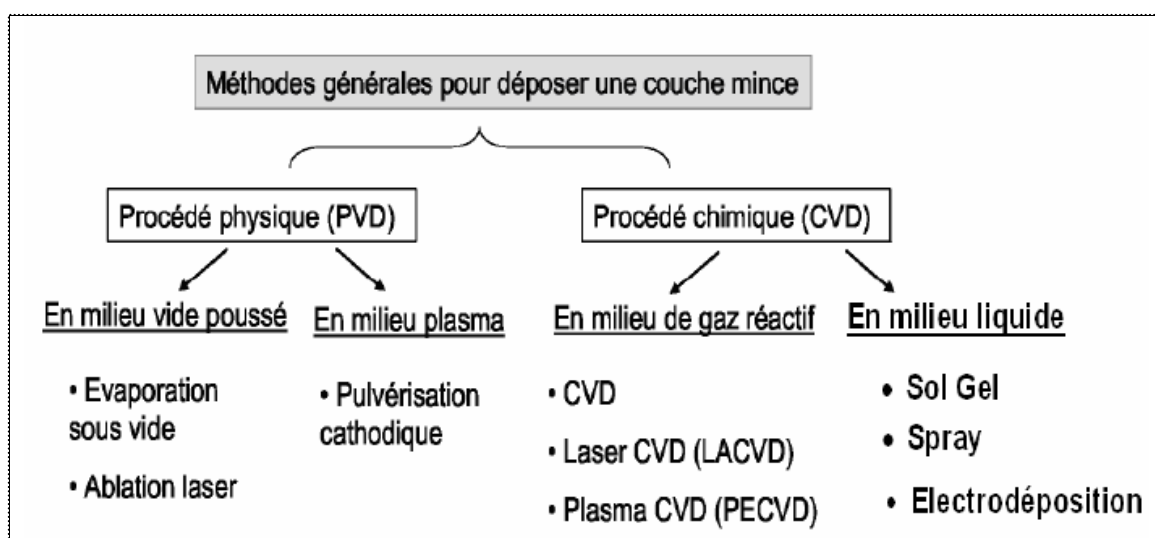


Figure I. . Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [22].

I. . . Dépôts chimique en phase liquide

I. . . Spray pyrolytique par ultrason

I. . . Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est déframmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [23]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [24] et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr dans le cas inverse [25]. La description de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

a. Solutions de départ (source)

La composition de la solution de départ est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux chimiques, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [26].

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) [27-28]. La concentration globale de la solution peut être variée de à quelque *mole /litre*. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des gouttes fluides éjectées [26].

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 [25].

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 [23-26]. Concernant l'atomiseur dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse par exemples : pneumatique (l'air sous pression est le gaz vecteur) [16-17], ultrasonique [15] par gravitation [25]... 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 que l'oxygène pour ZnO. Cependant pour la plupart des semi-conducteurs composés de l'azote N₂ ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant qui mèneraient à l'addition des

impuretés. Dans certains cas afin d'empêcher l'oxydation des matériaux un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [22].

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 [22]. 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 la décomposition des gouttelettes, et activent la croissance de la couche.

I. . . Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par un générateur à ultrasons de 40 KHz. Il permet la transformation de la solution au niveau du bec en un nuage homogène de gouttelettes très fines de μm de diamètre. Le jet arrive par gravité sur la surface des substrats qui sont chauffés, à une température comprise entre et $0^\circ C$, 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 (ZnO , SnO_2 , In_2O_3 ...) qui se dépose sur le substrat [19 34].

I. . . Sol Gel

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [9]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- Le spin-coating ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

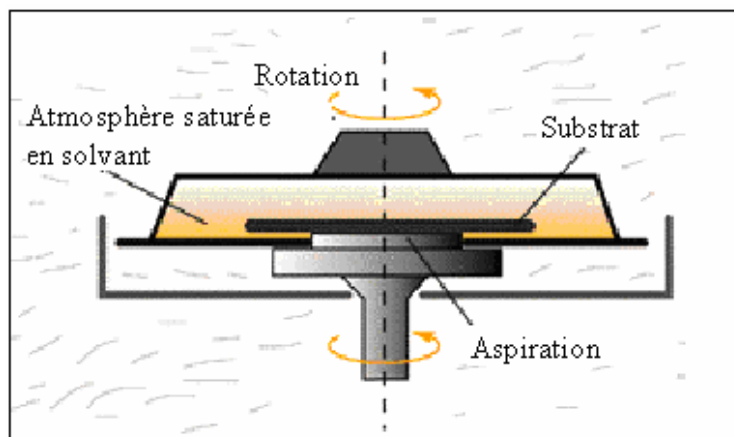


Figure I. . Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.

- Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

Du point de vue industrielle, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenus après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées. Nous citons qu'il y a aussi d'autres techniques de déposition utilisées telles que : Dépôt par bain chimique, LPCVD, PECVD, spray pyrolytique ou pneumatique ...etc.

I. . Présentation des oxydes transparents conducteurs étudiés

Parmi les oxydes transparents conducteurs, nous présentons les propriétés fondamentales des trois oxydes étudiés dans ce travail (Tableau I.2) en l'occurrence l'oxyde de zinc (ZnO) le dioxyde d'étain (SnO₂) et le dioxyde d'indium (In₂O₃).

Tableau. I. . propriétés fondamentales des trois oxydes étudiés [27].

| Paramètre | Unité | ZnO | In O | SnO |
|------------------|-------|--------------------|-------------|----------------------|
| Minérale | – | Zincite | | Cassitérite |
| E _g | eV | 3,4 (direct) | 37 (direct) | 3,6 (direct) |
| Réseau | – | Hexagonal | Cubique | Tétragonal |
| Structure | – | Wurtzite | Bixbyite | Rutile |
| Espace de groupe | – | P6 ₃ mc | Ia3 | P4 ₂ /nmm |

| | | | | |
|--|--------------------|---|---------------------------------------|---------------|
| a, c | Nm | 0 325 ; 0 5207 | 1 012 | 0 474 ; 0 319 |
| Densité | g cm^{-3} | 5 67 | 7 12 | 6 99 |
| T_{vp} | °C | 208 | 670 | 882 |
| Δ_{Hf} | eV | 3 6 | 4 8 | 6 0 |
| Dopants extrinsèque commun type-N | | B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, Sc, Ti, Zr, Hf, F, Cl | Sn, Ti, Zr, F, Cl, Sb, Ge, Zn, Pb, Si | Sb, F, Cl |

I. . Oxyde de Zinc (ZnO)

Pendant de nombreuses années les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples.

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications, comme par exemple des varistances employées pour limiter les grandes tensions (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, électrodes pour les écrans plats, diodes LED, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [21].

Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique [28-30].

I. . Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline $6mm$. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite [31-32] ; La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont [53] : O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) ; et Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8) ,dans lequel les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles

tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir Fig I.4).

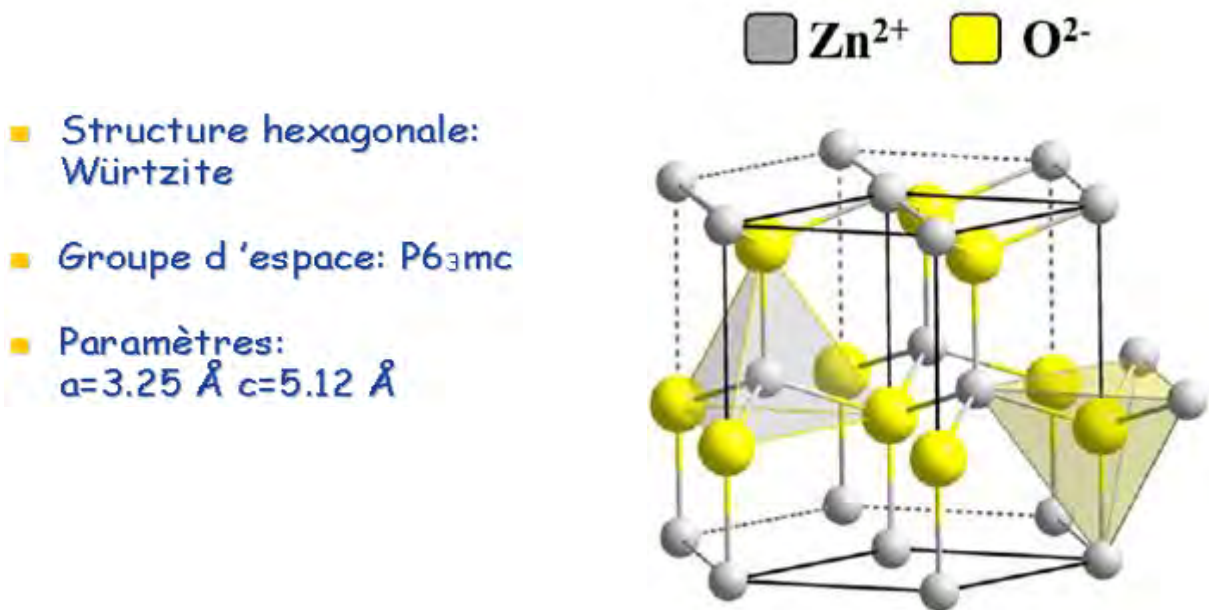


Figure I. . Structure cristalline du ZnO [27].

En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO.

Dans le tableau I.3, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [55], laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [32].

Tableau I. . Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [33].

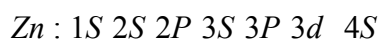
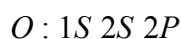
| | | |
|---|--|---|
| Réseau | | Hexagonal Wurtzite |
| Paramètres de maille | | a = 3,2499 Å c = 5,2060 Å |
| Distance entre O^{2-} et Zn^{2+}, (les plus proches voisins) | | Suivant l'axe c d = 1,96 Å Pour les trois autres d = 1,98 Å |
| Rayon ionique pour une coordination tétraédrique | Liaison covalente Liaison ionique | Zn neutre = 1,31 Å O neutre = 0,66 Å Zn^{2+} = 0,06 Å O^{2-} = 1,38 Å |
| Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique | | Zn^{2+} = 0,74 Å O^{2-} = 1,24 Å |

I. . . Propriétés optiques

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [30]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [34-35]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [60-37].

I. . Structure électronique de bande

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états $2P$ de l'oxygène forment la bande de valence et les états $4S$ du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure I.5 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états $2P$ de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états $4S$ du Zinc [19].

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV.

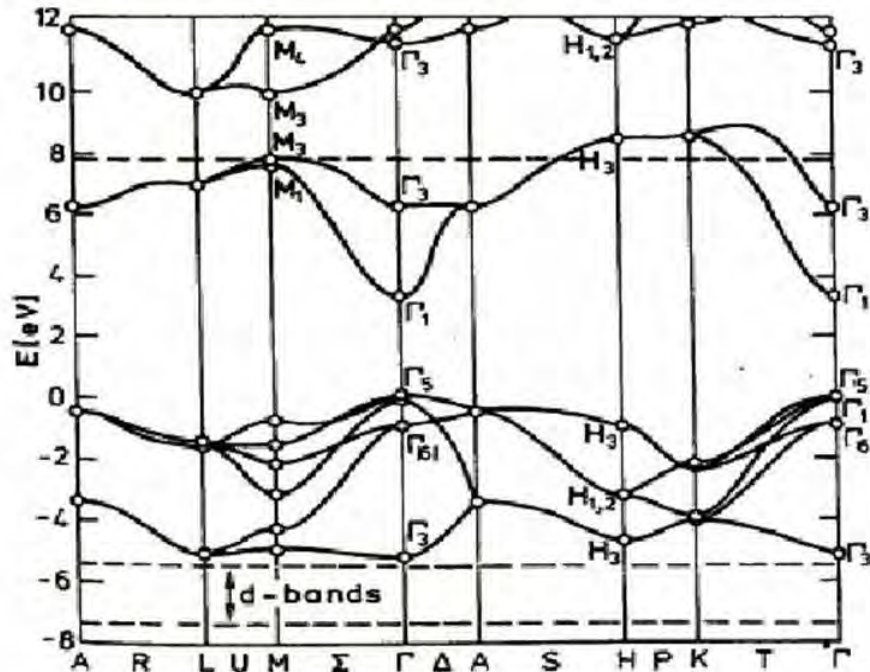


Figure I. . Structure des bandes d'énergie de ZnO [1].

I. . . Propriétés électriques du ZnO

C'est un semi-conducteur dégénéré de type n, La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure).

Une conductivité élevée $\sim 5 \cdot 10^3 (\Omega \text{cm})^{-1}$ est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [6]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2/\text{V.S}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 \text{cm}^2/\text{V.S}$.

I. . Oxyde d'étain (SnO₂)

Le dioxyde d'étain (SnO₂) est sans doute le plus utilisé des oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [64-66]. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables. L'adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures de l'ordre de 400 à 500°C [38].

I. . . Propriétés générales de SnO₂

Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV, selon les auteurs [39-40]). Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO₂ présente des ruptures de la périodicité du réseau : l'ensemble des auteurs [68, 70-71] s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO₂, le rendant sous stœchiométrique en oxygène.

Il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C. Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage...) [41].

I. . . propriétés cristallographiques

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (figure I.5). La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle.

- L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace $P42/mnm$) donnée par : $(u ; u ; 0)$, $(1-u, 1-u ; 0)$, $(1/2+u ; 1/2-u ; 1/2)$ et $(1/2-u ; 1/2+u ; 1/2)$ avec $u = 0,31$.
- L'étain occupe la position 2a donnée par : $(1/2; 1/2 ; 1/2)$ et $(0 ; 0 ; 0)$.

Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm.

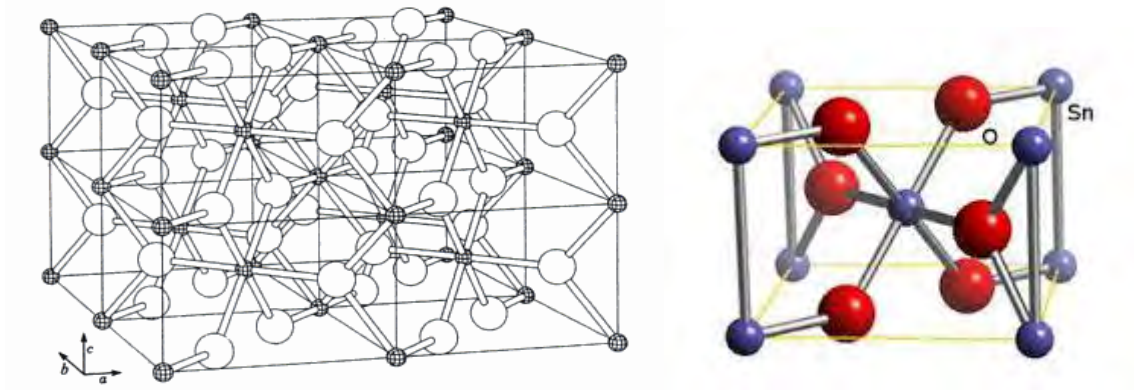


Figure I. . Structure cristallographique de l'oxyde d'étain

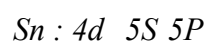
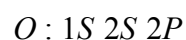
Le SnO_2 polycristallin est considéré comme un ensemble de grains monocristallins (dont la structure est énoncée ci-dessus) séparés par des joints de grain. Les méthodes de préparation de ces couches et les traitements ultérieurs influencent fortement les deux caractéristiques principales du matériau : la taille des grains et le contact entre grain responsable en parti des propriétés électriques [42].

I. . . Propriétés optiques

. Donc sous la forme de couche mince, le SnO_2 d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.

I. . . Structure électronique de bande

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et d'étain sont :



Les ions Sn^{4+} ont 10 électrons dans leur couche externe d qui est $4d$ et les couches internes sont toutes remplies. Dans ces ions le niveau d'énergie le plus bas et complètement vide est un niveau S et doit vraisemblablement contribuer au bas de la bande de conduction.

La figure I.6 montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain cristallin rutile. Il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct, avec les extrema respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin Γ [7]. La largeur de la bande interdite vaut 3,6 eV dans le matériau massif

Pour le niveau d'énergie du haut de la bande de valence plusieurs auteurs [43-47] affirment que le haut de la bande de valence serait du au niveau P de l'ion O^{2-} puisque la couche $2P$ est pleine [48].

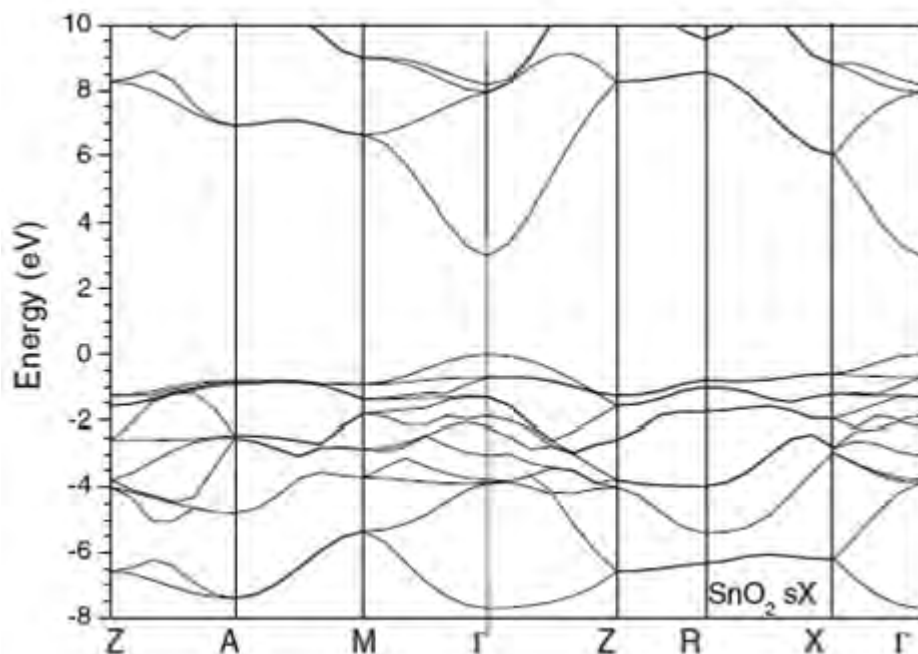


Figure I. . La structure électronique des bandes de SnO [].

Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ ($k = 0$). Ainsi c'est un semi-conducteur de gap direct.

I. . . propriétés électriques

L'oxyde d'étain SnO_2 pur, monocristallin est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.8 eV. A température ambiante, ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant (SnO_2 stœchiométrique) mais une fois dopé il devient relativement un bon conducteur (non stœchiométrique). Le dopage est réalisé avec des atomes d'indium In (colonne III) et des atomes de Zinc (colonne II) qui ont environ les mêmes rayons ioniques (0,081nm pour In^3 et 0,074nm pour Zn^2) que les ions d'étain Sn^4 (0,071nm). Leur incorporation dans le réseau de SnO_2 les place ainsi aux mêmes noeuds du réseau que les atomes Sn laissant la structure pratiquement identique. L'introduction de ce dopant de valence V a pour conséquence l'addition d'un électron libre dans le réseau par atome d'indium. La résistivité de ce semi-conducteur de type n ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmentent. La plus basse résistivité trouvée pour un monocristal d'ITO est $5.10^{-4} \Omega.cm$ [81].

Il faut distinguer les propriétés électriques de l'oxyde d'étain à l'état monocristallin et polycristallin. Les mécanismes de conductivité sont différents. Les couches de SnO₂ déposées ont une structure polycristalline ayant un mécanisme de conduction plus complexe [42].

I. . Oxyde d'indium (In O)

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. C'est sondes chimiques peuvent détecter plusieurs gaz toxiques et non toxiques tel que : O₃ [49], Co [50], H₂ [50-51], NH₃, NO₂ [51], et Cl₂ [52].

I. . Propriétés générales d'In O

L'oxyde d'indium (In₂O₃) est un important semi-conducteur de type-n avec une large bande interdite directe de 3.55-3.75 eV. 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, photocatalyseurs, verres architecturaux. D'ailleurs, In₂O₃ est un matériel important pour des capteurs de gaz à semiconducteur [53].

I. . propriétés cristallographiques

L'oxyde d'indium (In₂O₃) massif (solide cristallin) est de couleur jaune et son point de fusion est de 1913°C [54]. La densité d'In₂O₃ est de 7.12 g/cm³ et peut cristalliser dans deux structures différentes :

- **Structure cubique centrée** : Il s'agit d'une structure identique à celle de la bixbyite Mn₂O₃ dont la maille contient 40 atomes. Le groupe d'espace est *Ia3* et le paramètre de maille est $a = 1,012 \text{ nm}$.

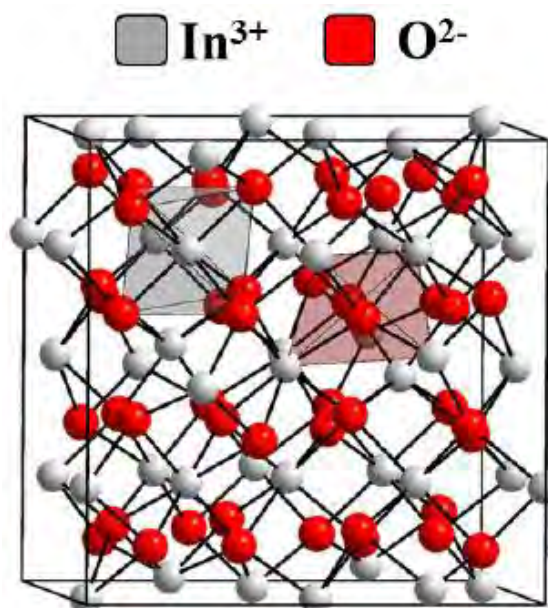


Figure I. . Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite [].

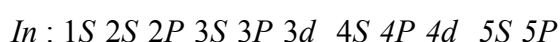
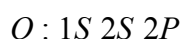
- **Structure hexagonale** : elle est identique à celle de l'alumine α (corindon). On l'obtient soit par ajout de dopants métalliques soit par élaboration sous haute pression (par exemple 65 kBar et 1000°C [12]).

I. . Propriétés optiques

Daoudi et Jubault [3 7], 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 [54] a rapporté une masse efficace $m^*=0,3m_e$ pour les électrons de conduction.

I. . Structure électronique de bande

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et de l'Indium sont :



Les états $2P$ de l'oxygène forment la bande de valence et les états S d'indium constituent la zone de conduction du semi-conducteur de l' In_2O_3 .

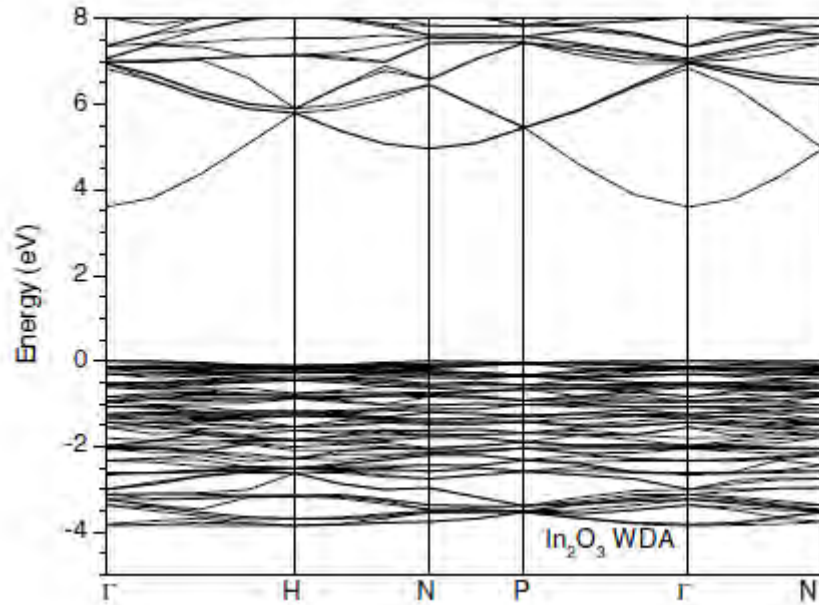


Figure 1. . La structure électronique des bandes de In O [48].

I. . Propriétés électriques

In_2O_3 est un semi-conducteur de type n avec un gap direct. La structure électronique de l'indium est $4d^{10}5s^25p^1$. 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 3,75eV. [55-56].

L' In_2O_3 en tant que conducteur transparent a une mobilité plus élevée qui varie dans la gamme $10-75 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ avec une concentration d'électron $N \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, et une résistivité $\rho \geq 10^{-3} \Omega\text{cm}$ [55,57]. 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.

I. . Applications des Oxydes transparent conducteurs

Ces TCO sont des matériaux très utilisés car beaucoup d'applications industrielles recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous:

- Ecrans plats
- Fenêtres antigel
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...)
- Dissipation des charges électrostatiques
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire.

Pour chacune de ces applications, un TCO particulier est choisi, en fonction des exigences de fabrication et des autres propriétés (stabilité contre certains éléments particuliers ...) demandées par l'application [19].

I. . Avantages des TCO

1. Bien que la corrélation entre les propriétés électriques et optiques dans les TCO puisse être travaillée pour enrichir ses applications, un défi plus significatif doit obtenir la conductivité métallique sans sacrifier la transparence optique. Ceci signifie que nous devons avoir une meilleure compréhension des procédés de dispersion, le rôle des dopants, les états de piège aux frontières de grain et la microstructure. C'est par cette information que nous devrions pouvoir améliorer la mobilité de porteur par un facteur de 2 ou plus, de sorte que la résistivité électrique puisse être rapportée à un niveau environ de $25\mu\Omega$ cm. Ce n'est pas une tâche impossible aujourd'hui en raison de l'aide apporté par les équipements micro- et nano-analytiques disponibles dans la synthèse de matériaux.
2. Les TCO continueront à jouer un rôle de plus en plus important dans des dispositifs électroniques et optoélectroniques. D'autres voies de recherche restent encore à être explorées c'est de trouver quels sont les dopants et les impuretés qui rendrons les TCO actifs aux champs électriques et à la lumière.
3. Avec un bord convenablement travaillé de réflectivité IR, la sélectivité optique des TCO peut jouer un rôle très important dans l'économie et/ou l'énergie de conservation dans le chauffage et le refroidissement des bâtiments et dans une amélioration significative de l'efficacité d'émission légère des ampoules incandescentes de tungstène. Il est très nécessaire peut être de développer de nouveaux matériaux améliorés et technologies appropriées à cette fin [19].

Chapitre II

Elaboration et Caractérisation des Couches Minces

Dans ce chapitre nous présentons la technique de déposition que nous avons utilisé pour élaborer des électrodes en couches minces transparents et conductrices, en l'occurrence le technique spray pyrolyse ultrasonique. Nous décrivons aussi les diverses méthodes adoptées pour les caractérisations de leurs propriétés. Structurales, optiques, et électriques.

II.A. Elaboration des couches minces par spray pyrolytique

La technique de Spray ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de fréquence (40KHz) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes éjectées du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) sont composés de deux éléments piézoélectriques et d'un générateur de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations [].

II.A. . Montage expérimental

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université de Constantine . Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des couches minces, relativement homogènes, des matériaux choisis tels que ZnO, SnO , In O ,etc. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II. .

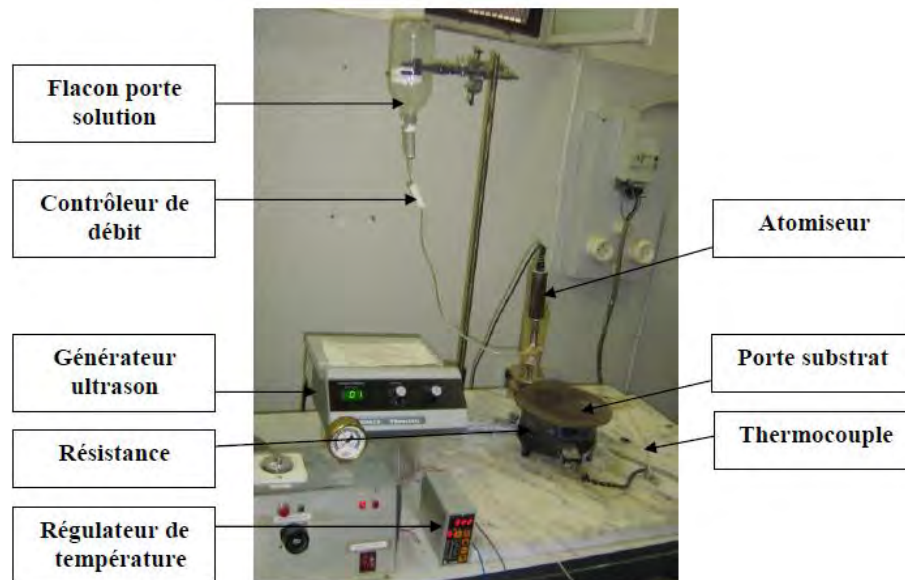


Figure II le dispositif complète de déposition de couches Minces par la technique de Spray Ultrasonique.

II.A. . Description du rôle des éléments du montage :

L'objectif de notre travail est l'optimisation du système de dépôt par l'étude des effets, des conditions opératoires externes de dépôt sur la qualité des films en vue de réalisation de couches minces TCO.

Les principaux éléments du montage sont :

- Un porte substrat : c'est un plateau en acier de diamètre 25cm , chauffé par effet joule, dont la température peut être régulée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple. La température de consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 00°C .
- Un flacon porte solution : c'est un petit réservoir de la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur ultrasonique avec un débit contrôlable.
- Un générateur à ultrason d'une fréquence de 40 KHz : il permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de $40\ \mu\text{m}$ de diamètre moyen, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Dans notre travail, nous avons utilisé trois types de solution source : L'Acétate de Zinc ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Le Chlorure d'indium (InCl_3) et Le Chlorure d'étain ($\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les solutions utilisées ont une grande pureté chimique.

II.A. . Paramètres modulables de déposition

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, conduisant, ainsi à une altération de leurs propriétés.

La méthode spray est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés physico-chimiques du précurseur fluide, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts, la fréquence du générateur ultrasonique et la température du substrat. Néanmoins, pour une même solution chimique, la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche.

Nous avons choisi une température de substrat fixe à 300°C , température optimale préconisée par des travaux ultérieurs [-] effectués dans notre laboratoire. Le paramètre dopage qui constitue l'objet de notre travail a été exploré selon le type du dopant, et sa

concentration dans la solution afin d'obtenir des couches TCO suffisamment transparentes et conductrices.

II.A. Préparation des substrats

II.A. . Choix du substrat de dépôt

Les diverses couches de (ZnO, In O , SnO) et leur mélanges étudiées sont déposées sur deux types de substrats différents. Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des propriétés structurales et optiques, tandis que celles en silicium monocristallin pour l'étude des propriétés électriques et optiques.

II.A. . 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 permet éliminer toute trace de graisse et de poussière. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité. Le nettoyage des substrats a été réalisé par rinçage à l'eau distillée puis au méthanol dans un bain ultrasons pendant dix minutes. Les substrats de siliciums ont été préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique, afin d'éliminer la couche d'oxyde natif. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

II.A. Préparation des solutions (précurseur)

eme Partie (ZnO:SnO), (ZnO:In O) et (SnO :In O)

L'objectif de ce travail est d'étudier les différentes couches élaborées à partir des mélanges binaires des matériaux représentés par le triangle [ZnO-SnO -In O], et d'en déduire, suivant leurs propriétés, le domaine d'application relatif à chaque cas. Pour réaliser ces couches a base de Zn, Sn et In, nous avons utilisé les précurseurs suivants :

Acétate de Zinc ($C_4H_4O_4Zn \cdot 2H_2O$), Chlorure d'indium ($InCl_3$) et Chlorure d'étain ($SnCl_4 \cdot 2H_2O$) comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0,1mole/l). En plus des couches minces de ZnO, SnO et In O purs, nous avons préparé trois séries de couches constituées par les mélanges de deux éléments (ZnO:In O), (ZnO:SnO), (SnO :In O) et trois séries de mélange ternaires. Celles-ci sont représentées par les trois cotés du triangle de la figure. II.2.

La figure. II.2 représente les trois séries binaires étudiées.

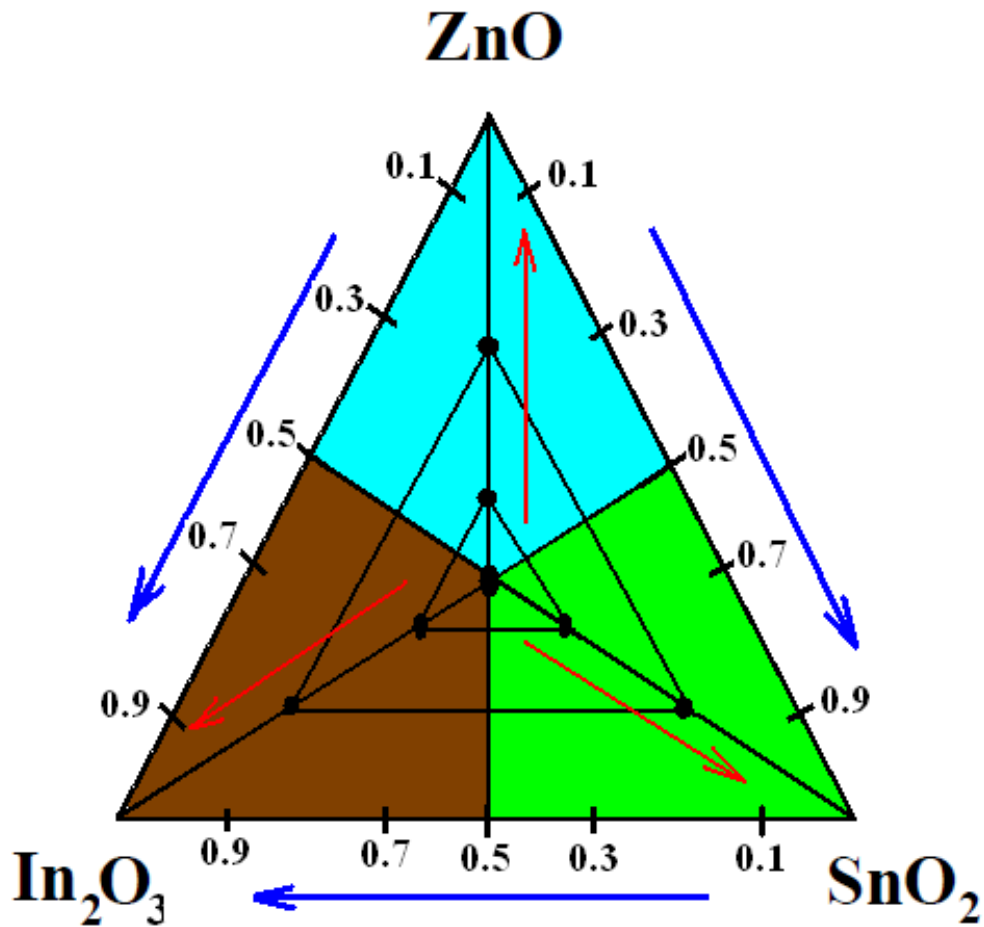


Figure. II.2 : triangle (ZnO-SnO -In O) qui schématise le processus de préparation des séries de couches TCO.

Tableau. II. : tableau récapitulatif des trois séries des couches binaires

| X | | | | | | | |
|----------------------|-----|------------|------------|------------|------------|------------|------|
| Pourcentage de phase | | | | | | | |
| Série ZnO:SnO2 | ZnO | ZnO SnO2 | ZnO SnO2 | ZnO SnO2 | ZnO SnO2 | ZnO SnO2 | SnO |
| Série ZnO:In O | ZnO | ZnO In2O3 | ZnO In2O3 | ZnO In2O3 | ZnO In2O3 | ZnO In2O3 | In O |
| Série SnO :In O | SnO | SnO2 In2O3 | SnO2 In2O3 | SnO2 In2O3 | SnO2 In2O3 | SnO2 In2O3 | In O |

X : Pourcentage de phase, varie entre et



Toutes les séries des couches étudiées sont effectuées avec les conditions expérimentales suivantes :

Tableau. II. : Les conditions expérimentales pour les deux séries étudiées

| Temps du dépôt | Température de Substrat | Distance bec-substrat | Molarité |
|----------------|-------------------------|-----------------------|----------|
| min | °C | cm | 0.1M |

eme Partie Mélange ternaires (ZnO:SnO :In O)

Tableau. II. : tableau récapitulatif des trois séries des couches ternaires

| Mélanges ternaires (ZnO-SnO -In O) | | |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| ere série | eme série | eme série |
| ZnO | SnO | In O |
| ZnO (0.) SnO (0.) In O (0.) | SnO (0.) In O (0.) ZnO (0.) | In O (0.) SnO (0.) ZnO (0.) |
| ZnO (0.) SnO (0.) In O (0.) | SnO (0.) In O (0.) ZnO (0.) | In O (0.) SnO (0.) ZnO (0.) |
| ZnO (0.) SnO (0.) In O (0.) | SnO (0.) In O (0.) ZnO (0.) | In O (0.) SnO (0.) ZnO (0.) |



II.A. Dépôt des couches TCO

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions selon les tableaux (II.1 et II.3). L'opération expérimentale se présente en plusieurs étapes :

On place le porte substrat au dessus d'une résistance électrique 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 300 choisie pour les dépôts. Lorsque cette dernière est atteinte, on fixe le débit de la solution.

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

En fin du processus de dépôt, effectué dans un temps fixe de 5 minutes, on arrête le chauffage et on laisse les échantillons se refroidir lentement au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre. Ensuite, on récupère les échantillons pour effectuer les caractérisations nécessaires.

II.B. Les méthodes des caractérisations:

Comme toutes couches minces ; ZnO, SnO₂, In₂O₃ et leur mélanges binaires et ternaires sont des matériaux très sensibles aux conditions de préparation. Par conséquent, un travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré.

C'est dans ce but que les échantillons ont été analysés par différentes techniques de caractérisations des matériaux. Pour ce faire nous avons utilisé les techniques suivantes :

- Profilomètre pour l'estimation des épaisseurs.
- La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation de la taille des grains et les contraintes.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour les études microstructurales des couches.

- La spectroscopie UV-visible pour la mesure de la transmittance dans la gamme de longueur d'onde [00 - 00] nm et d'en déduire la valeur du gap optique et le désordre dans le réseau des films.
- Les mesures électriques en utilisant la technique de deux pointes.

Nous présentons, en détail, ces différentes techniques de caractérisation.

II.B Mesure de l'épaisseur

Nous avons utilisé deux méthodes pour mesurer les épaisseurs de nos échantillons :

II.B.1.1. Méthode des franges d'interférences

Les épaisseurs des échantillons ont été mesurées par la spectroscopie de transmission dans l'intervalle UV-visible. La région de forte transparence, où on observe des franges d'interférence qui sont caractérisées, comme montré sur la figure II.4, par les ondulations de la transmission est utilisée pour l'estimation des épaisseurs des films [] suivant la méthode décrite ci-dessous :

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

Le substrat transparent dont l'épaisseur est supérieure à celle de couche d , a un indice de réfraction s et un coefficient d'absorption α_s . L'indice de l'air est n_0

T est la transmission, α est le coefficient d'absorption du film, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement.

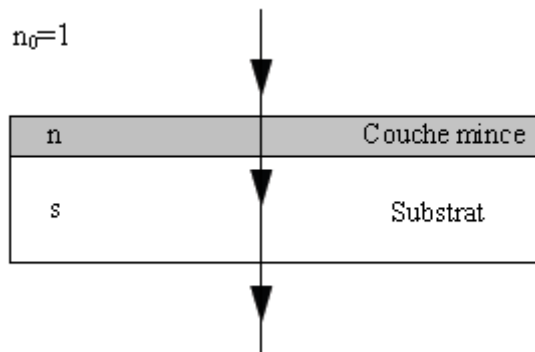


Figure II : système d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais

Si l'épaisseur d est uniforme, les phénomènes d'interférences donnent lieu à un spectre en transmission avec ondulations tels que celui présenté sur la figure II.4

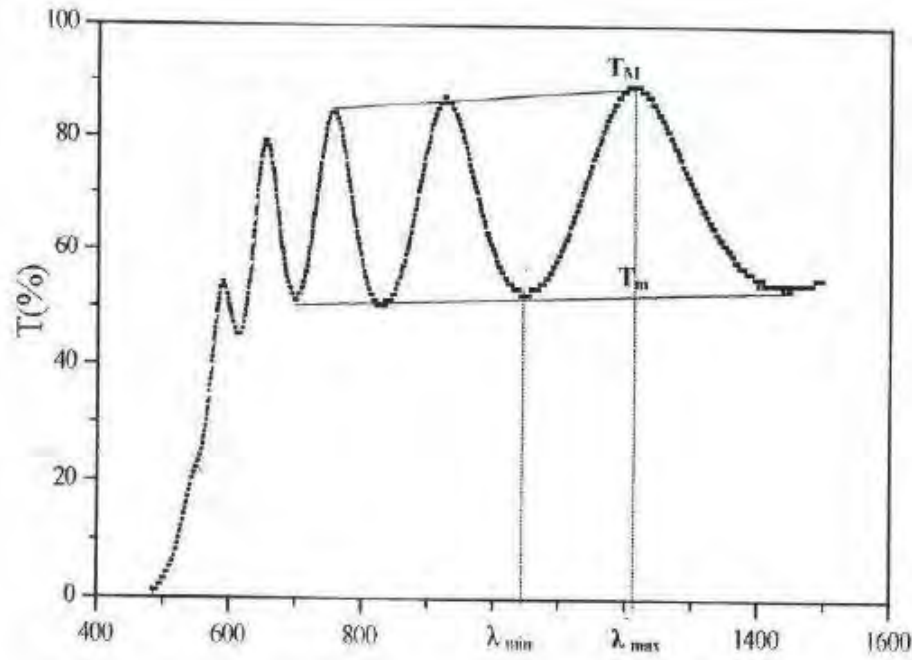


Figure II. : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [].

Dans le cas où la couche est épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, ce qui cause l'apparition, dans le spectre de transmission, des franges d'interférences comme signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde.

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

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}$$

Où n_1 et n_2 sont tirés de la relation :

$$n_{12} = \left[N_{12} + (N_{12}^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2}$$

Et N_{12} peut être calculé par la relation :

$$N_{12} = 2s \cdot \left[\frac{(T_M - T_{m12})}{T_M \cdot T_{m12}} \right] + \left(\frac{s^2 + 1}{2} \right)$$

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

II.B.1.2. Profilomètre :

Un profilomètre est utilisé pour mesurer les épaisseurs des films ainsi que la rugosité de leur surface. Il s'agit du modèle Dektak ST (Veeco). Ce système permet de déterminer des variations de hauteur dans une gamme comprise entre 1 nm et 130 μm . Pour effectuer ces mesures, l'échantillon, déposé préalablement avec une marche, est placé sur un porte objet et un stylet (pointe de diamant) de rayon de courbure de 2.5 μm est amené au contact de la surface. Après avoir fixé la distance à parcourir L, la vitesse de balayage et la force d'appui du stylet (variant respectivement de 1 à 40 mg pour les surfaces douces ou dures), les déplacements verticaux du stylet sont enregistrés en fonction de sa position sur l'échantillon []. comme le montre la figure II.5.

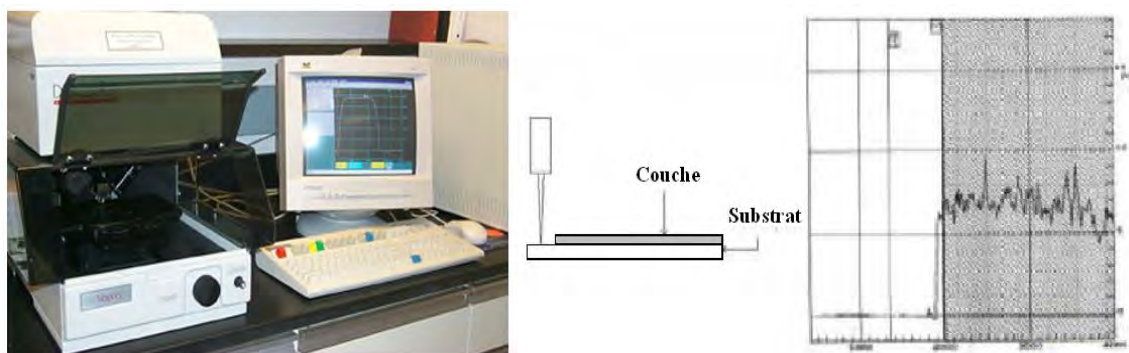


Figure II.5 : profilomètre de type (Dektak ST) et spectre typique.

II.B.2. Caractérisation structurale

Cette étude faite par la diffraction des rayons X a pour but de préciser la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts.

II.B.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux). Les spectres de DRX ont été obtenus en mode θ - θ à l'aide du diffractomètre (BRUKER – AXS type D8) en utilisant la raie K_{α} d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{\text{Cu } K_{\alpha}} = 1,54056 \text{ \AA}$).

Le spectre de diffraction d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard est présenté sur la Figure. II. []. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, utilisé comme

référence pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

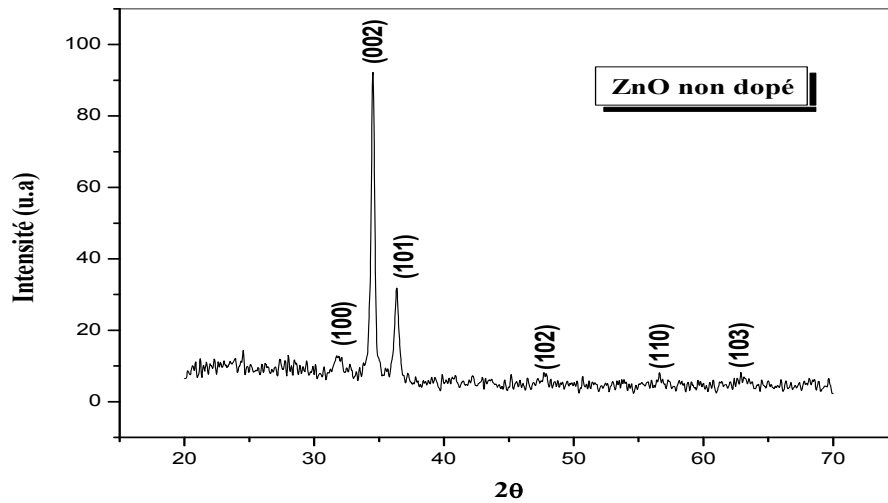


Figure. II. . Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) de couche mince de ZnO.

II.B.2.2 Détermination des propriétés structurales

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer plusieurs paramètres tels que la taille des cristallites et les contraintes.

II.B.2.2. Détermination de la taille des gains

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [- 4] donnée

par la relation :

$$D = \frac{0,9.\lambda}{\beta.\cos\theta}$$

Où : D : est la taille moyenne des cristallites ([D] = nm).

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian

θ : est l'angle de diffraction en degrés.

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

Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés.

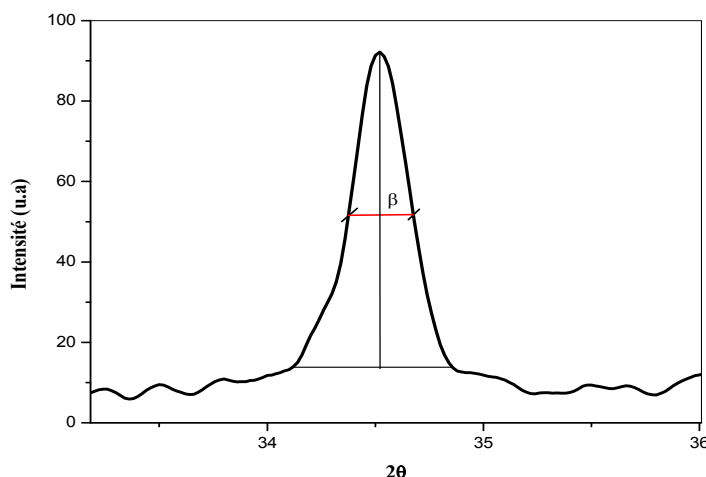


Figure II. . Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

II.B.2.2.2. Détermination des contraintes

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

La comparaison d'un spectre de DRX avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonal), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right]}}$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec les valeurs théoriques ($a = 3,249 \text{ \AA}$ et $c = 5,206 \text{ \AA}$ dans la fiche JCPDS No. 5-664) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille c pour un cristal de ZnO non contraint devient c pour

un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [,] :

$$\sigma = \left[2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right] e_{zz},$$

$$C_{33}^{couche} = \frac{0,99C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4}, e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

Où C_{ij} les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes :

$$C_{11} = 209.7\text{GPa}, C_{12} = 121.1\text{GPa}, C_{13} = 105.1\text{ GPa}, C_{33} = 210.9\text{GPa}$$

II.B. Microscopie électronique à balayage

La morphologie des couches minces a été observée avec un microscopie électronique à balayage (MEB).

L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits « primaires » sont focalisés sur la surface de l'échantillon. L'interaction électron-matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X.

Les photographies présentées dans cette thèse sont des images en électrons secondaires. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le rendement en électrons secondaires dépend de la composition et de la topographie de la surface []. Les couches analysées étant fines et conductrices, aucun traitement préalable des échantillons n'a été réalisé.



Figure II. . Dispositif de microscope électronique a balayage

II.B.3. Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer. On peut distinguer deux types de méthodes optiques [] :

- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction.
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la cathodo-luminescence.

II.B.3 . Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et du désordre dans le réseau du film. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à l'indice de réfraction.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Les spectres d'absorption optique des échantillons investis dans le cadre de notre travail sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU PC 00 dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 200 nm à 2000 nm et

En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [,].

II.B.3 . Détermination des propriétés optiques

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) présentent des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications, en particulier pour les revêtements photoprotecteurs. La caractérisation optique consiste donc à la détermination des principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach [].

Nous avons utilisé la méthode de Swanepoel [4] qui permet la détermination des constantes optiques à partir des données du spectre de transmission dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Pour cela, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceaux, l'un pour la référence (le verre : parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche mince de TCO); la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 00$ à 00 nm avec une résolution de 5 nm.

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

Sur la figure II. , nous avons rapporté une allure typique d'un spectre obtenu dans l'un de nos films :

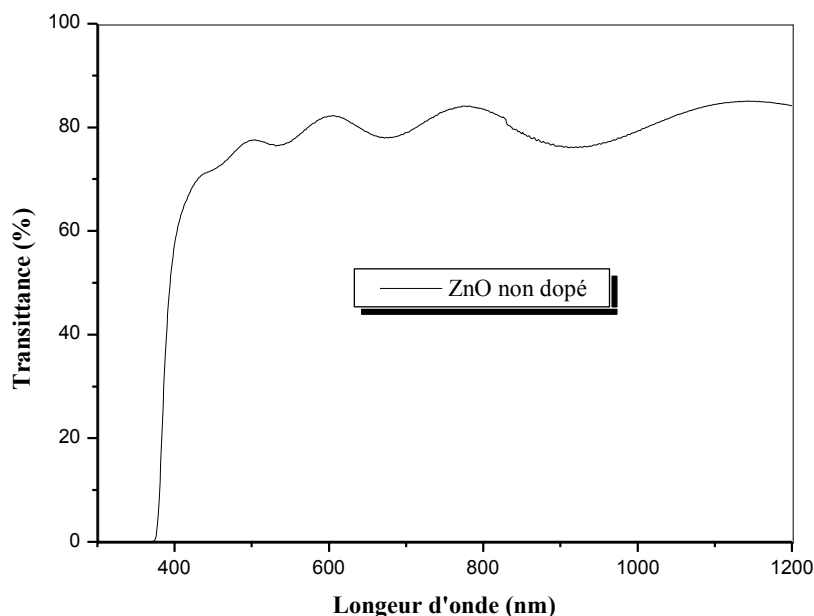


Figure II. . Spectre typique de transmittance d'une couche mince de ZnO déposée par spray ultrasonique.

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 0 nm, correspond au seuil de l'énergie d'absorption du film TCO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

II.B.3 Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [] :

$$T = e^{-\alpha d}$$

Si on exprime la transmittance T , en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right)$$

Où d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(1-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchie. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est faible.

II.B.3 Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

A : constant.

E_g (eV): gap optique.

$h\nu$ (eV) : l'énergie d'un photon.

La valeur de E_g correspond à l'intersection du prolongement de la partie linéaire du tracé $(\alpha h\nu)$ en fonction de l'énergie d'un photon avec à l'axe des abscisses (Figure II.).

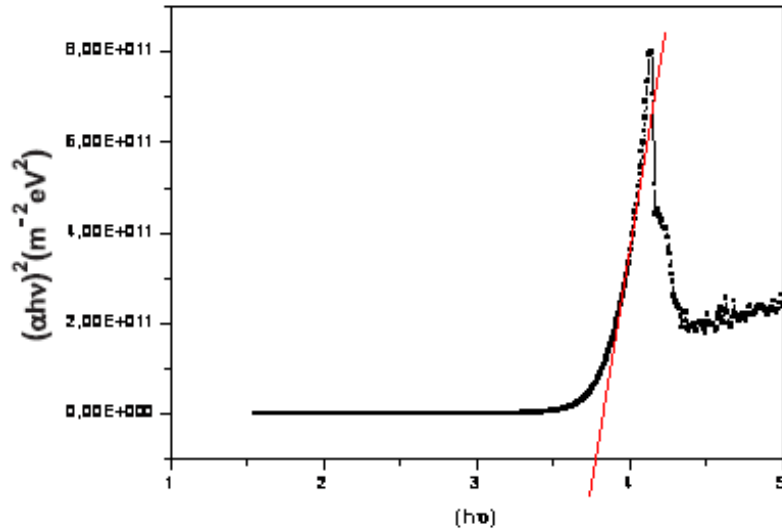


Figure II. . Détermination du gap d'énergie de In O par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)$ en fonction de $(h\nu)$.

Pour les deux séries ZnO:SnO et ZnO:In O

$$Eg_{(eff)} = XEg_{(ZnO)} + (1 - X)Eg_{(SnO_2)}$$

$Eg_{(eff)}$: Gap optique effective

X : pourcentage de phase

$Eg_{(ZnO)}$: gap optique de ZnO

$Eg_{(SnO)}$: gap optique de SnO

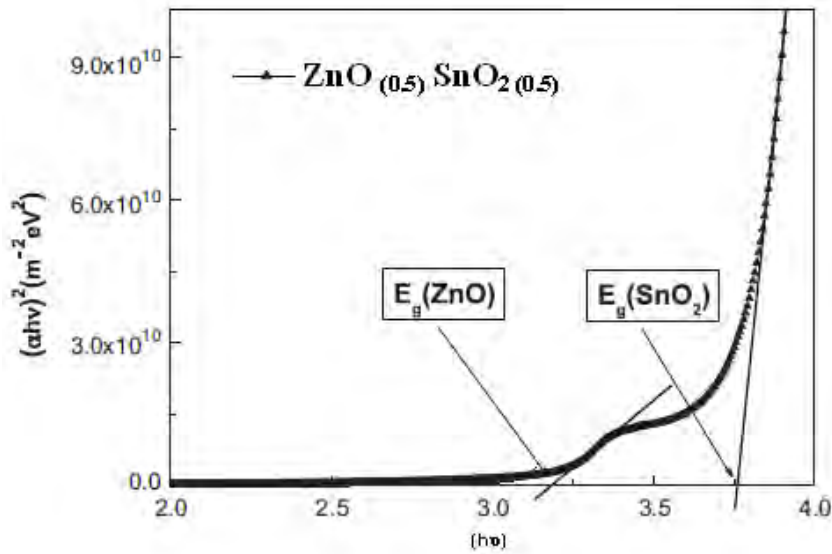


Figure II. . Détermination du gap d'énergie de ZnO:SnO par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)$ en fonction de $(h\nu)$.

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

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right)$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (fig. II.7.d), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}}$$

II.B.4. Caractérisation électriques

Pour calculer la résistivité de nos échantillons nous avons utilisé la méthode de deux pointes. Cette méthode est basée sur la loi d'Ohm.

La mesure des propriétés électriques nous permet de donner une idée sur les applications de nos échantillons, ces propriétés sont : la conductivité et son énergie d'activation.

II.B.4 . Technique des deux pointes

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes coplanaires métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Les mesures ont été faites sur des échantillons déposés sur des substrats en verre ; nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance interélectrodes valant 2mm. Une tension variable appliquée entre les deux points.

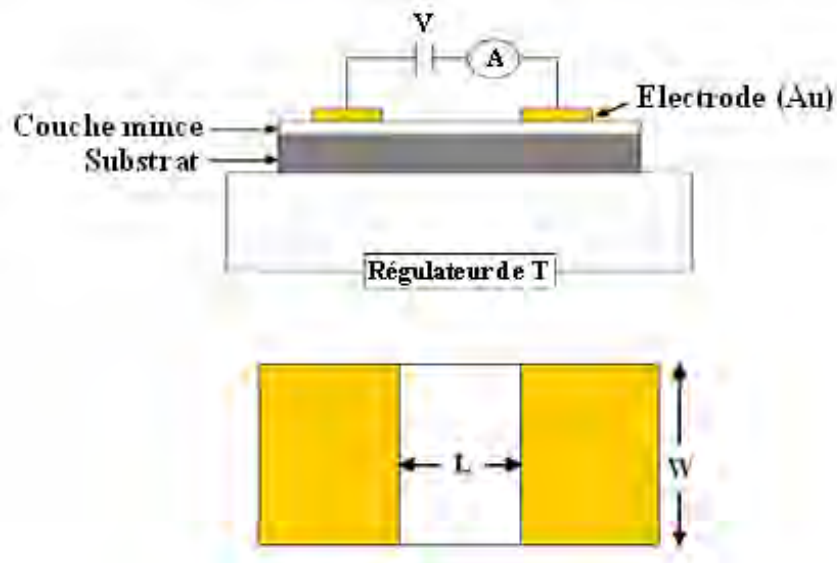


Figure II. . Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.

II.B.4 . Détermination des caractéristiques électriques

II.B.4 Mesure de la conductivité électrique

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I(V)$). En variant la tension de polarisation de 0 – 40 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à 10^{-7} A. La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension conduit à la valeur de résistance, à partir de la loi d'ohm :

$$U = R \cdot I$$

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique).

I : le courant qui passe entre les points.

R : la résistance de la couche.

Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique, R , de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes L , l'épaisseur d , et W la section de la couche conductrice. La conductivité σ est liée à ces paramètres par la relation suivante [] :

$$\sigma = \left(\frac{L}{S}\right) \left(\frac{1}{R}\right)$$

II.B.4 Calcul de l'énergie d'activation

Lorsque' on augmente la température du semi-conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement, et par conséquent la conductivité croit suivant la relation [,] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

E_a : L'énergie d'activation (eV).

k : Constante de Boltzmann

L'énergie d'activation E_a est déterminée en variant la température de l'échantillon de - °C avec un pas de 10°C. Le tracé logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, donne une courbe linéaire, et l'exploitation de la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation (Fig. II.).

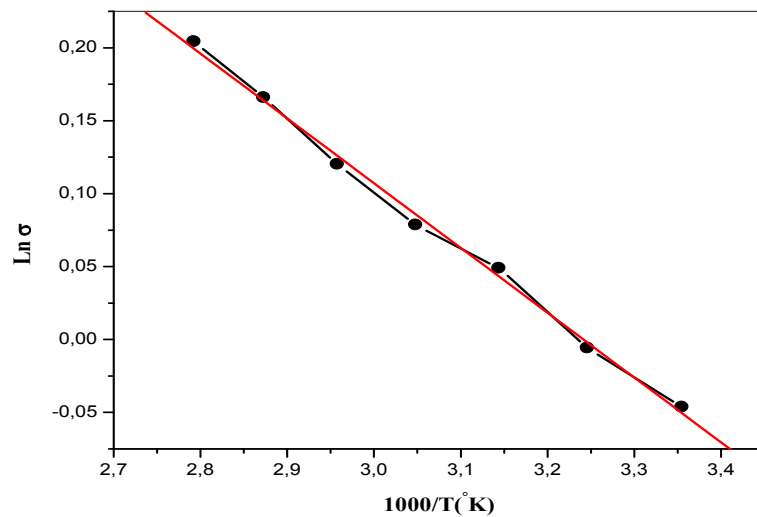


Figure. II. 1. Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour de la détermination de l'énergie d'activation.

Chapitre III

Résultats et Discussions

Mélanges Binaires

(ZnO:SnO₂), (ZnO:In₂O₃) et (SnO₂:In₂O₃)

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation des électrodes en couches minces transparents et conductrices par la technique de spray ultrasonique. L'influence du pourcentage de phase sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des mélanges binaires et ternaires sera présentée.

III. .^{er} Partie (ZnO:SnO), (ZnO:In O) et (SnO :In O)

III. . . Cinétique de croissance

Sur la figure III. nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance en fonction de pourcentage de phase X ($X=$ jusqu'à 0). On constate que la vitesse de croissance des films est toujours élevée dans le cas d'un seul oxyde, mais il suffit d'un rajout d'un autre oxyde, pour que la vitesse se trouve réduite.

Dans le cas des oxydes purs, nous remarquons que la vitesse de croissance la plus élevée est celle du ZnO, puis du In O et la plus faible est celle du SnO. Ce résultat est en bon accord avec l'énergie de formation des trois oxydes [] : 3,6 eV (ZnO), 4,8 eV (In O) et 6 eV (SnO). En effet l'oxyde qui a la plus faible énergie de formation a la plus grande vitesse de croissance.

L'allure générale a la forme en U, elle est composée de deux parties. La première partie montre une diminution avec X jusqu'à un minimum situé entre . et . , au delà duquel on note une augmentation de la vitesse de croissance.

La variation de la vitesse de croissance est due à la différence dans les réactions en surface lors du dépôt et aux enthalpies de dissociation de chaque solution.

La variation de la vitesse de croissance avec le pourcentage de phase X est due essentiellement au pourcentage des deux phases présent dans le film. Dans le cas où les deux phases sont égales la vitesse est minimale pour les deux séries.

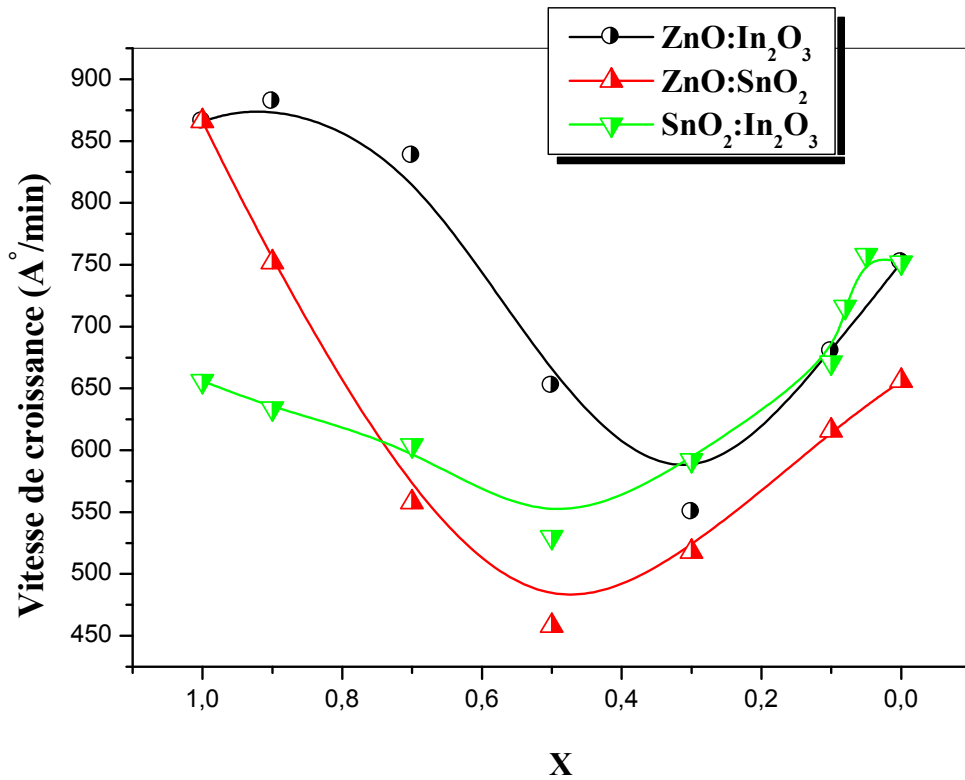


Figure III. . Variation de la vitesse de croissance en fonction de pourcentage de phase X pour les trois séries

III. . Propriétés structurales

Nous avons rapporté, sur les figures III. , III. 3, III. , les spectres de diffractions des rayons X des trois séries étudiées (ZnO:SnO), (ZnO:In O), et (SnO :In O), pour un indice X variant de à . Dans l'ensemble des films, nous avons observé une orientation préférentielle (002) pour les deux premières séries et (222) pour la troisième, qui varie avec X (pourcentage de phase).

Pour les figures III. et III. qui représentent les spectres des séries (ZnO:SnO) et (ZnO:In O), nous remarquons que :

- Pour les fortes concentrations du ZnO ou ($X=1$ jusqu'à), le pic relatif à l'orientation (), observé autour de $\Theta = ^\circ$, est le plus intense, puis diminue progressivement avec la diminution de X pour devenir du même ordre que les pics des

autres orientations. Ce résultat confirme que le plan () qui est parallèle à l'axe c , donc normale à la surface libre de l'échantillon, est le plan qui exige la plus faible énergie de formation de ZnO []. Ce résultat montre que la croissance du film se fait selon l'axe c de ZnO pur de manière perpendiculaire au substrat.

- Pour les faibles concentrations du ZnO ou ($X=0.5$ jusqu'à), on remarque qu'en plus de la direction normale (002), il y a émergence des pics (100) et (101) qui correspondent à une croissance parallèle à la surface de substrat.

Ces variations expliquent que la forte concentration du ZnO pour les deux séries favorise une croissance, selon (002), normale à la surface du substrat. Ceci montre que la concentration du ZnO influe beaucoup sur la cinétique de croissance des films.

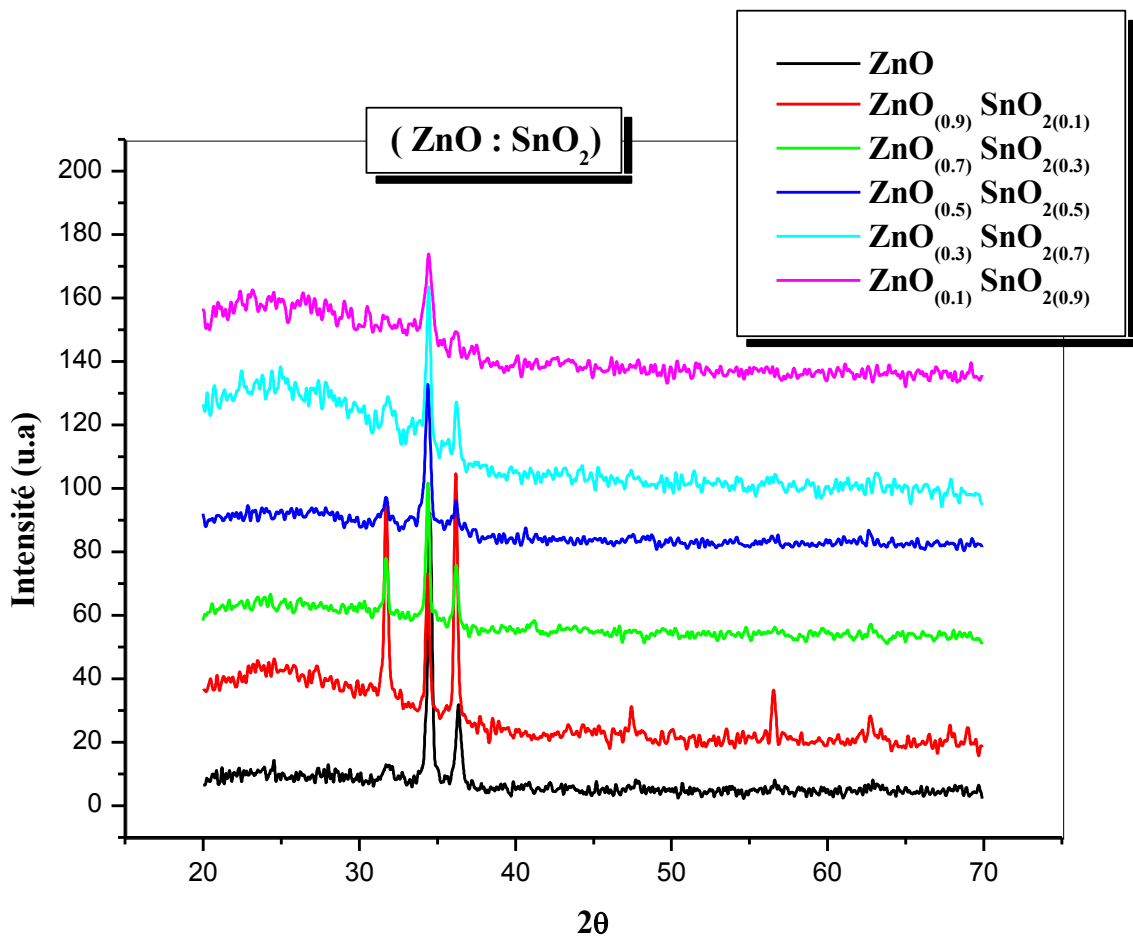


Figure III. . Evolution des spectres de DRX des couches minces de la série (ZnO : SnO)

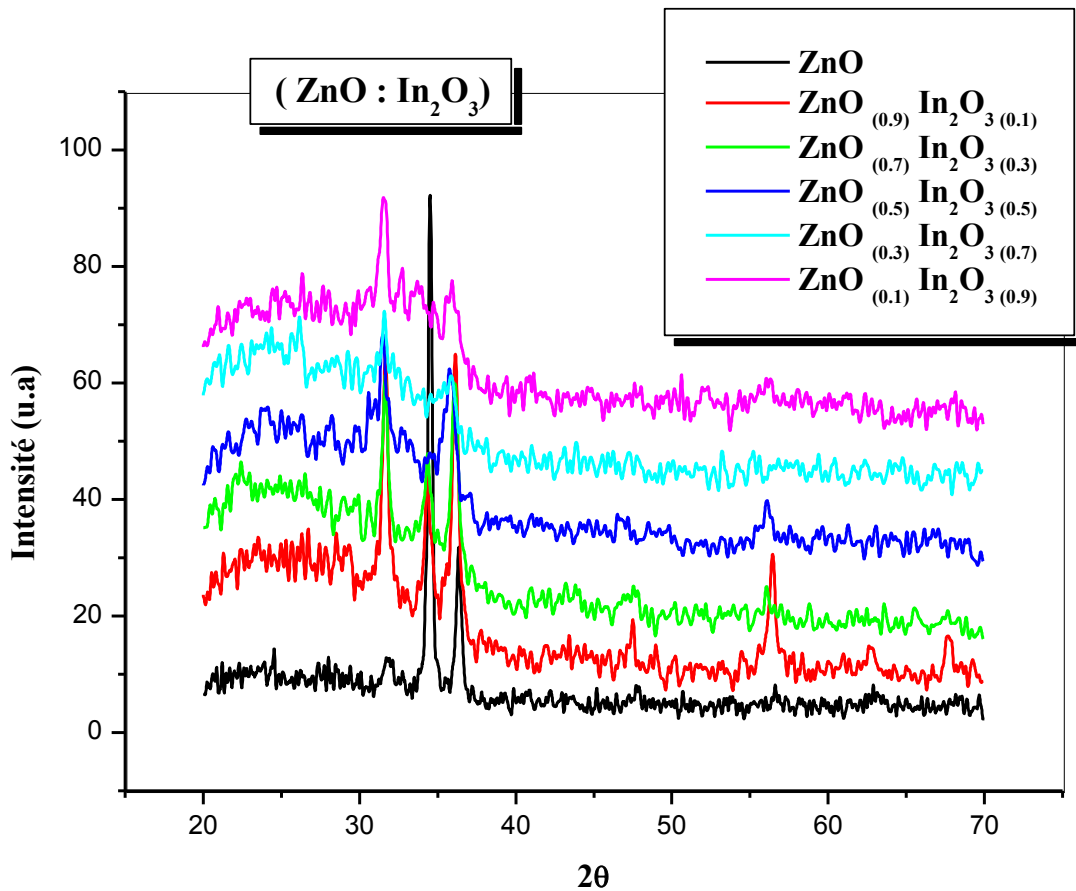


Figure III. Evolution des spectres de DRX des couches minces de la série (ZnO:In O)

Pour la figure III. , qui représente les spectres de la série (SnO :In O), 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. Par contre dans les deux premières séries les spectres obtenus sont polycristallins et d'une orientation préférentielle suivant l'axe (). Cet état cristallin influe fortement sur les propriétés électriques comme on les verra dans la partie électrique.

Dans les trois séries étudiées on remarque l'absence des alliages (ZnSnO , ZnSnO , ZnInO , ...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 ($>700^\circ\text{C}$) []; par conséquent, vu que nous avons utilisé des basses températures ; les alliages ne peuvent pas se former [,].

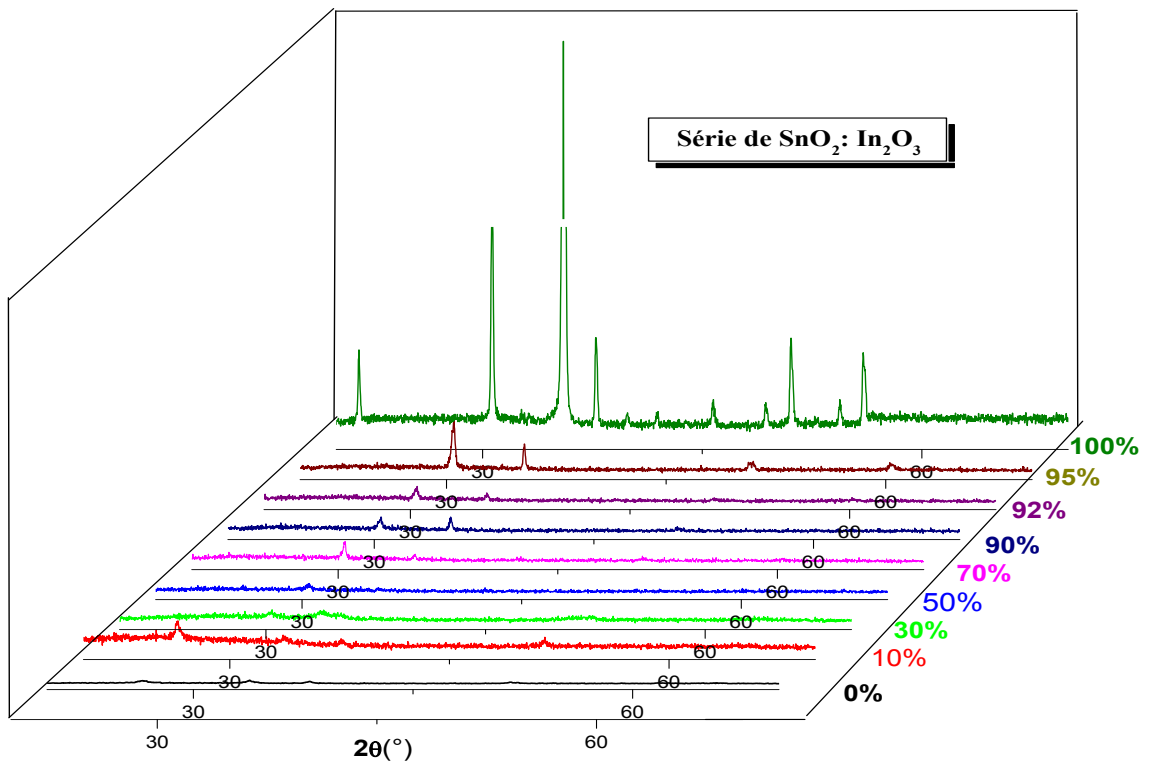


Figure III. : Evolution des spectres de DRX des couches minces de la série (SnO :In O).

Les positions angulaires $(2\theta_{hkl})_{\text{exp}}$ et $(2\theta_{hkl})_{\text{ASTM}}$ des plans (hkl) de chaque phase, ZnO, SnO , et In O sont représenté dans les tableaux suivants :

ZnO (JCPDS : -)

SnO (JCPDS : -)

In O (JCPDS: -)

Tableau. III.1. tableau récapitulatif de différentes phases de trois séries des couches déposées

| | | | | | | | | | |
|-------------------|-------|-----------------------------|------------|------------|------------|-----|-----|------|------|
| Série de ZnO:SnO | X=0.9 | $\theta_{hkl}(\text{exp})$ | , | , | | , | , | , | , |
| | | $\theta_{hkl}(\text{astm})$ | , | , | | , | , | , | , |
| | | (hkl) | () | () | | () | () | () | () |
| | | Phase | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO |
| | X=0.7 | $\theta_{hkl}(\text{exp})$ | , | | , | , | , | | |
| | | $\theta_{hkl}(\text{astm})$ | , | | , | , | , | | |
| | | (hkl) | () | | () | () | () | | |
| | | Phase | ZnO | ZnO | ZnO | SnO | ZnO | | |
| | X=0.5 | $\theta_{hkl}(\text{exp})$ | , | | , | , | , | | |
| | | $\theta_{hkl}(\text{astm})$ | , | | , | , | , | | |
| | | (hkl) | () | | () | () | () | | |
| | | Phase | ZnO | ZnO | ZnO | SnO | ZnO | | |
| | X=0.3 | $\theta_{hkl}(\text{exp})$ | , | | , | , | , | | |
| | | $\theta_{hkl}(\text{astm})$ | , | | , | , | , | | |
| | | (hkl) | () | | () | () | () | | |
| | | Phase | ZnO | ZnO | ZnO | SnO | ZnO | | |
| | X=0.1 | $\theta_{hkl}(\text{exp})$ | | , | , | | | | |
| | | $\theta_{hkl}(\text{astm})$ | | , | , | | | | |
| | | (hkl) | | () | () | | | | |
| | | Phase | ZnO | ZnO | SnO | | | | |
| | X=0 | $\theta_{hkl}(\text{exp})$ | , | | , | , | , | , | |
| | | $\theta_{hkl}(\text{astm})$ | , | | , | , | , | , | |
| | | (hkl) | () | | () | () | () | () | |
| | | Phase | SnO | SnO | SnO | SnO | SnO | SnO | SnO |
| Série de ZnO:In O | X=0.9 | $\theta_{hkl}(\text{exp})$ | | , | | , | , | , | , |
| | | $\theta_{hkl}(\text{astm})$ | , | , | | , | , | , | , |
| | | (hkl) | | () | | () | () | () | () |
| | | Phase | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO |
| | X=0.7 | $\theta_{hkl}(\text{exp})$ | | , | , | , | , | , | , |
| | | $\theta_{hkl}(\text{astm})$ | | , | , | , | , | , | , |
| | | (hkl) | | () | () | () | () | () | () |
| | | Phase | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | In O | In O |
| | X=0.5 | $\theta_{hkl}(\text{exp})$ | | , | , | | | | |
| | | $\theta_{hkl}(\text{astm})$ | | , | , | | | | |
| | | (hkl) | | () | () | | | | |
| | | Phase | ZnO | In O | ZnO | | | | |
| | X=0.3 | $\theta_{hkl}(\text{exp})$ | | , | , | | | | |
| | | $\theta_{hkl}(\text{astm})$ | | , | , | | | | |

| | | | | | | | | | |
|----------------------|---------------------------|----------------------|---------------------|-------------|-------------|------|------|------|------|
| | | $\theta_{hkl}(astm)$ | | , | , | | | | |
| | | (hkl) | | () | () | | | | |
| | | Phase | ZnO | In O | In O | | | | |
| | X=0.1 | $\theta_{hkl}(exp)$ | | , | , | , | , | | |
| | | $\theta_{hkl}(astm)$ | | , | , | , | , | | |
| | | (hkl) | | () | () | () | () | | |
| | | Phase | ZnO | In O | In O | In O | ZnO | | |
| | X=0 | $\theta_{hkl}(exp)$ | , | , | | , | , | , | , |
| | | $\theta_{hkl}(astm)$ | , | , | | , | , | , | , |
| | | (hkl) | () | () | | () | () | () | () |
| | | Phase | In O | In O | In O | In O | In O | In O | In O |
| | Série de SnO :In O | X=0.9 | $\theta_{hkl}(exp)$ | | , | , | , | | |
| $\theta_{hkl}(astm)$ | | | | , | , | , | | | |
| (hkl) | | | | () | () | () | | | |
| Phase | | | SnO | SnO | In O | In O | | | |
| X=0.7 | | $\theta_{hkl}(exp)$ | , | | , | , | , | , | |
| | | $\theta_{hkl}(astm)$ | , | | , | , | , | , | |
| | | (hkl) | () | | () | () | () | () | |
| | | Phase | In O | In O | In O | In O | SnO | SnO | |
| X=0.5 | | $\theta_{hkl}(exp)$ | , | | , | , | , | , | , |
| | | $\theta_{hkl}(astm)$ | , | | , | , | , | , | , |
| | | (hkl) | () | | () | () | () | () | () |
| | | Phase | SnO | In O | In O | In O | In O | In O | SnO |
| X=0.3 | $\theta_{hkl}(exp)$ | , | | , | , | , | , | , | |
| | $\theta_{hkl}(astm)$ | , | | , | , | , | , | , | |
| | (hkl) | () | | () | () | () | () | () | |
| | Phase | In O | In O | In O | In O | In O | SnO | SnO | |
| X=0.1 | $\theta_{hkl}(exp)$ | , | , | | , | , | | | |
| | $\theta_{hkl}(astm)$ | , | , | | , | , | | | |
| | (hkl) | () | () | | () | () | | | |
| | Phase | SnO | SnO | In O | In O | In O | | | |
| X=0.08 | $\theta_{hkl}(exp)$ | | , | , | , | | | | |
| | $\theta_{hkl}(astm)$ | | , | , | , | | | | |
| | (hkl) | | () | () | () | | | | |
| | Phase | In O | In O | SnO | SnO | | | | |
| X=0.05 | $\theta_{hkl}(exp)$ | | , | , | , | | | | |
| | $\theta_{hkl}(astm)$ | | , | , | , | | | | |
| | (hkl) | | () | () | () | | | | |
| | Phase | In O | In O | SnO | SnO | | | | |

III. . 1. Taille des grains

Comme les couches sont formées d'un composé binaire, nous avons pris en considération l'existence simultanée de deux mélanges de grains différents pour chacune des séries étudiées. La taille moyenne des grains pour chacune des deux phases qui coexistent dans nos films a été calculée en utilisant la formule de scherrer []

Pour les deux premières séries (ZnO:SnO) et (ZnO:In O), nous avons utilisé les pics (002) et (100) respectivement du ZnO. Par contre, pour la série (SnO :In O), c'est le pic (222) relatif à In O qui est pris en considération à cause de sa dominance.

Bien que cette méthode ne prenne pas en considération la contribution des contraintes dans la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction utilisé pour le calcul, elle donne une bonne estimation de la taille des cristallites et, plus particulièrement, pour les cristallites de petite taille [87]. Les résultats de la variation, en fonction de pourcentage de phase X, de la taille des grains relatifs aux trois séries les figures III. 5, III. 6 et III. .

- Sur les figures III. 5, III. 6 et III. nous présentant l'évolution de la taille des grains en fonction de pourcentage de phase X pour les trois série (ZnO:SnO), (ZnO;In O) et (SnO :In O). Pour la série (ZnO:SnO) on constate qu'à X=0.7, il y a un éclatement du ZnO en petites cristallites. Par conséquent, les cristallites de SnO , qu'ils nourrissent par l'étain libéré durant l'éclatement, augmentent avec le décroissement de X jusqu'à ce qu'ils atteignent des tailles maximales au-delà de laquelle le cycle recommence. Donc en peut dire qu'il y a une concurrence entre les deux phases présentes dans les couches. Pour la série (ZnO:In O) on remarque toujours la concurrence entre les deux phases [,]. Dans ce cas, nous avons noté que la gamme de variation de la taille des grains de ZnO est plus réduite que pour la première série.

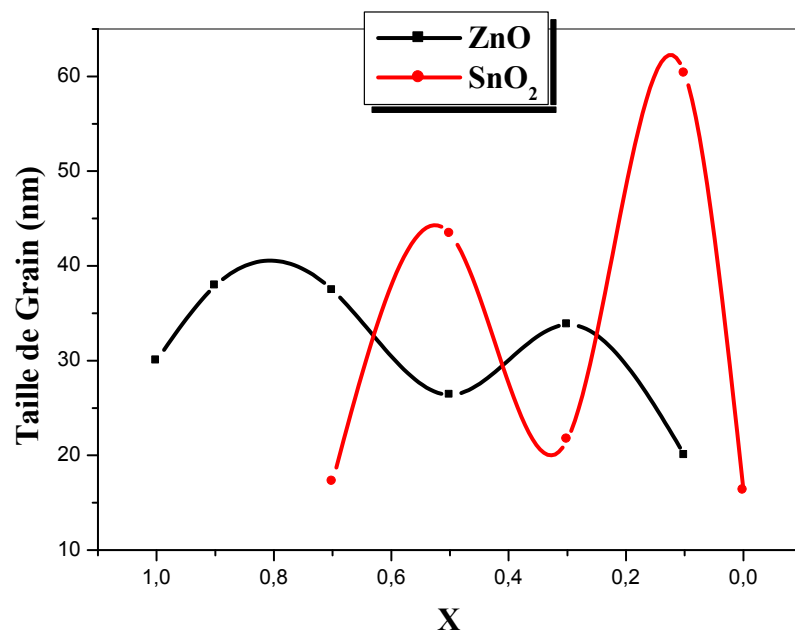


Figure III. . Variation de la taille de grains avec l'indice X dans la série de (ZnO:SnO)

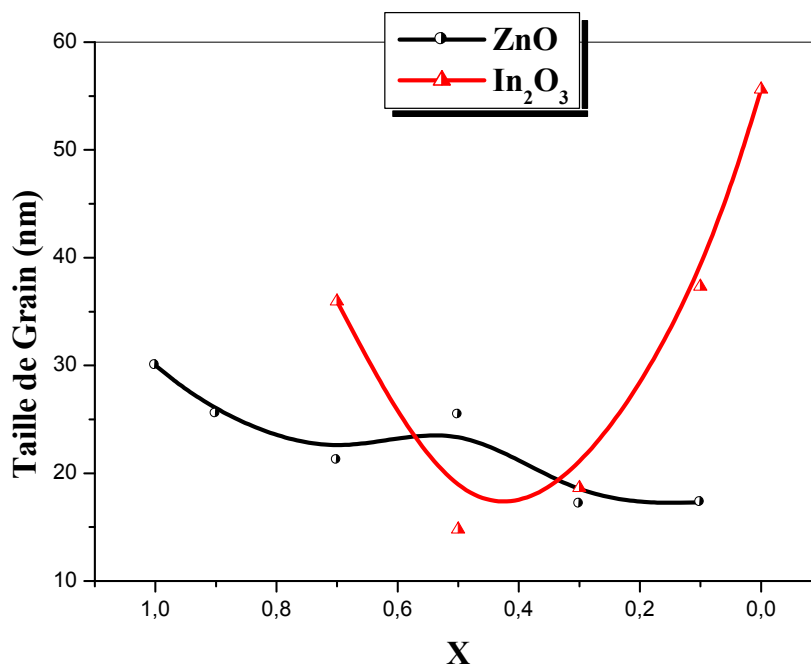


Figure III. . Variation de la taille de grains avec l'indice X dans la série de (ZnO:In O)

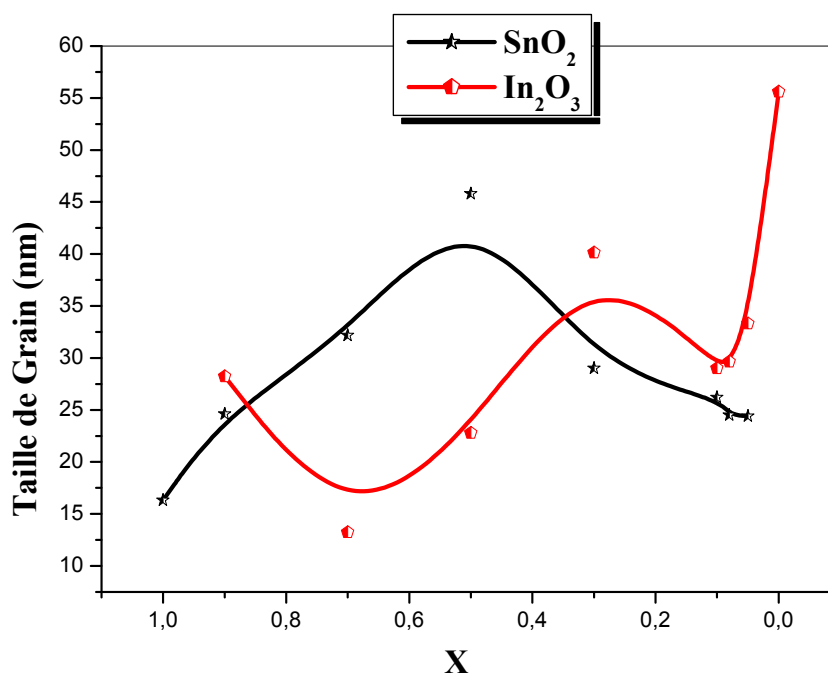


Figure III. . Variation de la taille de grains avec l'indice X dans la série de (SnO :In O)

On peut conclure que :

- La réduction de la taille des grains de la phase principale est causée par l'éclatement des cristallites de cette phase et aussi par l'émergence d'autres plans de croissance en plus des pics (002), (100) et (222) relatifs aux trois séries étudiées : (ZnO:SnO), (ZnO:In O) et (SnO :In O) respectivement. Les tailles moyennes des grains, déduites à partir des évolutions des pics, varient de 12 à 60nm. Il faut noter que les valeurs de la taille des grains des films sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature [].
- Comme il a été observé par Hirunlabh et al [] et par Bougrine et al [], il y'a une dégradation structurale des films déposés par spray lorsque le pourcentage du mélange est élevée. Cette dégradation est synonyme à la disparition de l'orientation préférentielle du réseau cristallin du film.

III. . .2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III. . . montre les images MEB pour les films (ZnO , SnO , In_2O_3 et $\text{Sn}_{(1-x)}\text{In}_x\text{O}$ (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 [,].

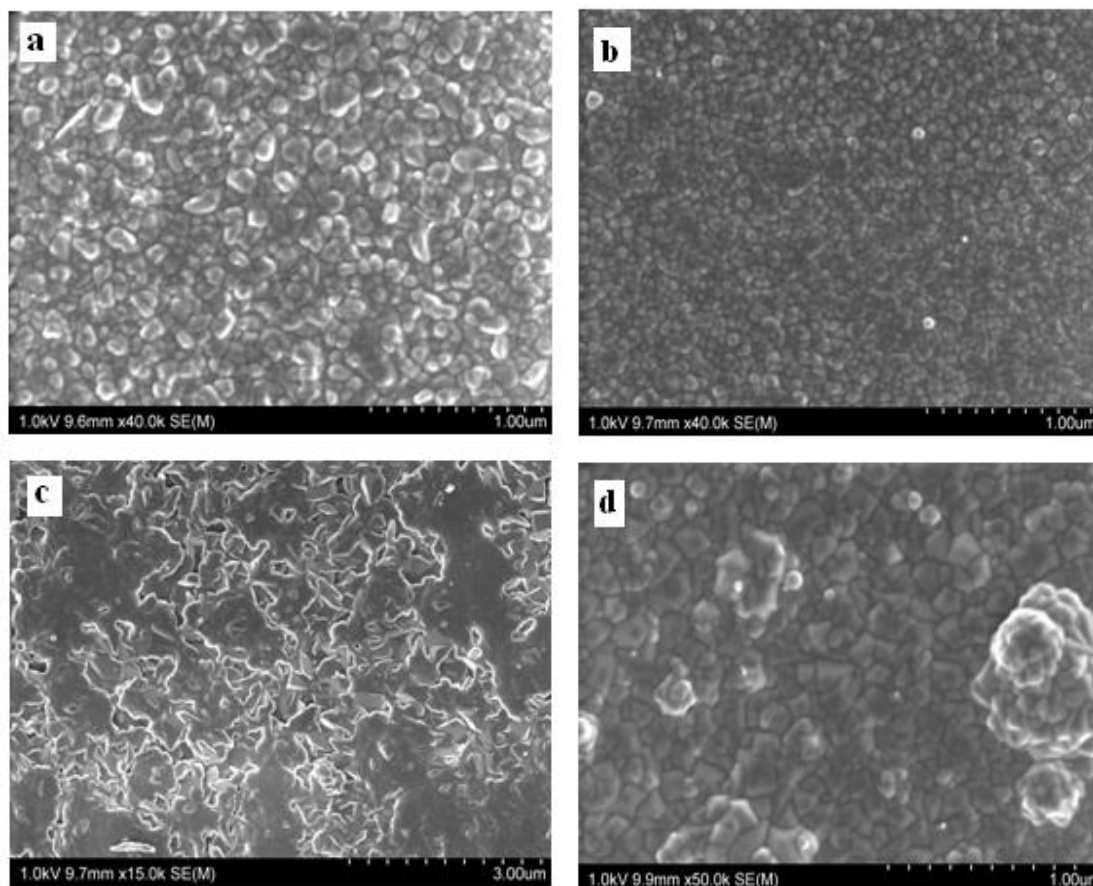


Figure III. . . Image du MEB pour différents échantillons déposés, (a) ZnO , (b) SnO , (c) In_2O_3 et (d) ITO

III. . .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.

les spectres EDS réalisés sur des films de (a) ZnO , (b) SnO , (c) In_2O_3 et (d) $\text{Sn}_{(1-x)}\text{In}_x\text{O}$ (ITO) sont représentés sur la figure III. . . Les résultats montrent la présence

des pics principaux sur tous les spectres caractérisant les éléments Zn et O du ZnO, Sn et O du SnO, In et O du InO et Sn, In et O du (ITO).

La présence des pics relatifs aux éléments Ca, C, Si, Al et Cl sont dus à la composition du substrat en verre utilisée pour les dépôts [].

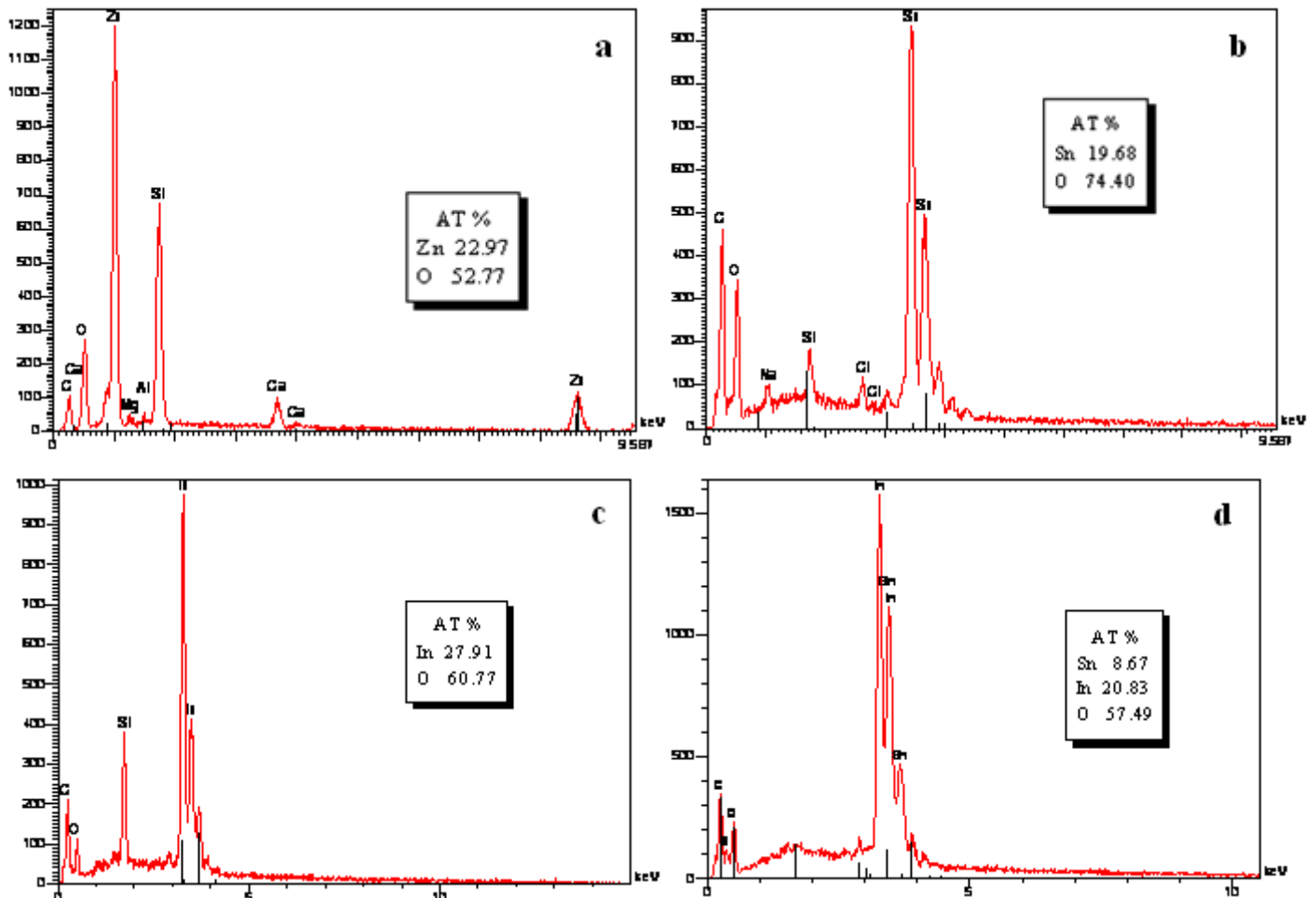


Figure III. . Spectre EDS pour différents échantillons déposés, (a) ZnO, (b) SnO, (c) InO et (d) ITO

III. . . Propriétés optiques :

Sur la figure III. , III. et III. nous avons regroupés les spectres de transmission, dans la gamme de 200 à 1200 nm, des trois séries (ZnO:SnO), (ZnO:InO) et (SnO:InO). Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions:

- région de forte transparence située entre 400 et 1200 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de à 85% suivant le type de la série. Cette valeur, rapportée par plusieurs auteurs [, ,], est identique dans les trois séries. Dans

cette gamme de longueur d'onde, on observe des franges d'interférences. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film.

- Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < \lambda_g$) dans les films des trois séries et leurs mélanges. 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.

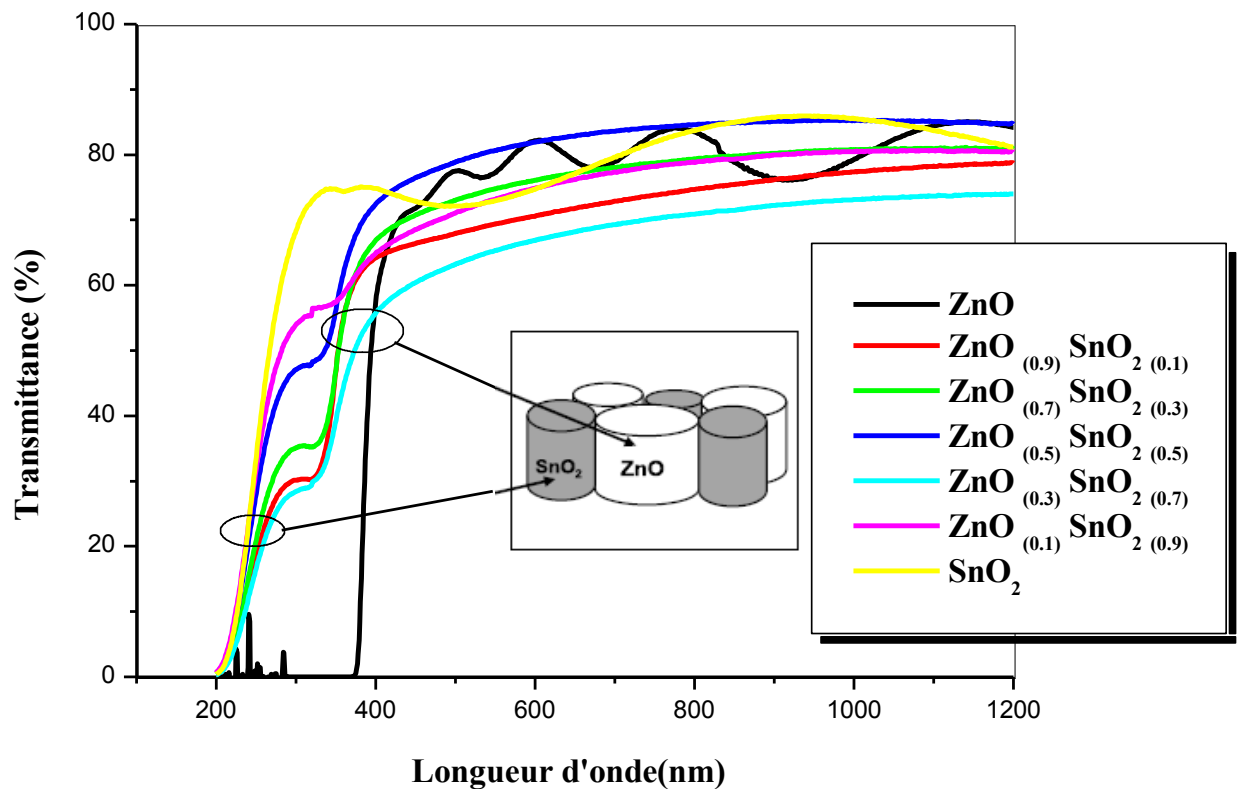


Figure III. . Variation de la transmittance des films de la série (ZnO:SnO₂)

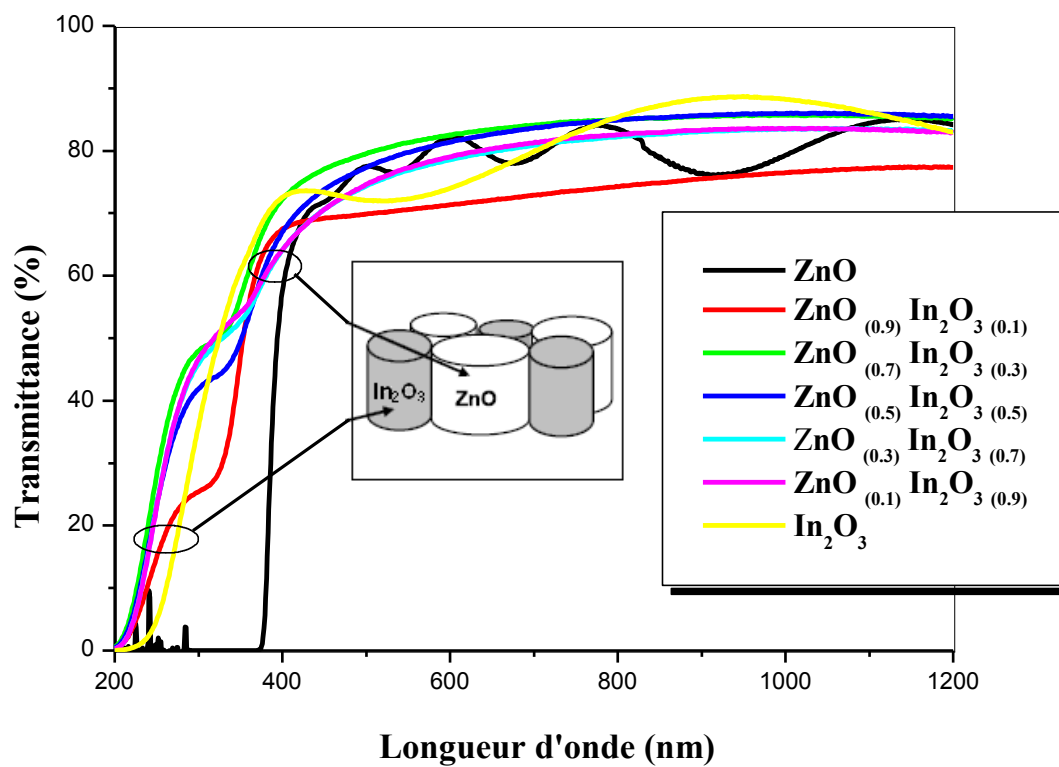


Figure III. . Variation de la transmittance des films de la série (ZnO:In O)

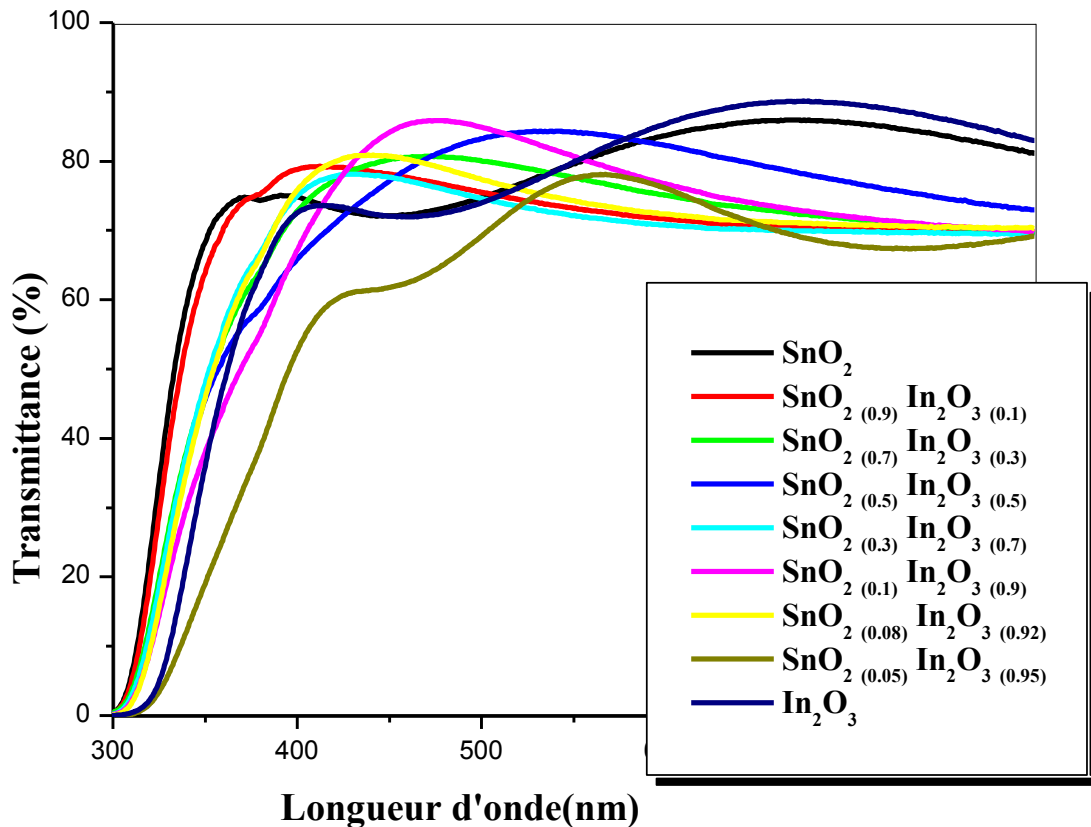


Figure III. : Variation de la transmittance des films de la série ($\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$)

A partir des variations des différentes courbes ci-dessus, on constate que :

Pour les deux séries $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ et $\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3$

- ❖ Dans les mélanges d'oxydes en présence du Zinc ($\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ et $\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3$), les spectres de transmission contiennent une bosse qui augmente suivant Y avec l'ajout du SnO_2 ou In_2O_3 . Comme le gap du ZnO est plus petit que celui du SnO_2 ou d' In_2O_3 , ces spectres sont la superposition d'un spectre de transmission d'une phase ZnO et d'un spectre d'une phase SnO_2 ou In_2O_3 . Avec l'ajout d' In_2O_3 ou SnO_2 , l'effet de la contribution de SnO_2 ou In_2O_3 augmente au détriment de ZnO . La hauteur de la bosse augmente pour coïncider enfin avec celle de l'oxyde d'étain ou d'indium comme il est montré dans la figure III. et III. . Ceci confirme la ségrégation de phase ZnO et de phases SnO_2 ou In_2O_3 comme déduit de l'analyse de XRD et

indique que les films déposés ont une structure hétérogène composée de ZnO et SnO ou In O séparent des phases [].

Pour la série SnO :In O

- ❖ Dans le cas du mélange (SnO :In O) puisque les gaps sont proche on ne voit pas ce phénomène de superposition.

III. . 1. Gap optique

Sur la figure III. , nous avons rapporté la variation du gap optique (E_g (eff)) des films pour les deux séries (ZnO:SnO) et (ZnO:In O en fonction de pourcentage de phase X. Comme on peut le voir le gap du ZnO (3.24 eV) et plus petit que celui du SnO (3.87 eV) ou d'In O (3.76 eV). Puisque le traitement des spectres des rayons X nous donne, pour chaque série, deux phases séparées, et la caractérisation optique montre une superposition de deux spectres; l'un de ZnO et l'autre de SnO ou In O , l'ajout d'un autre oxyde au ZnO a tendance à élargir le gap quelque soit la nature d'oxyde ajouté (SnO ou In O). En effet, il est bien connu, que la variation du gap est, principalement, causée par la concentration des électrons libres []. Donc dans ce cas, l'augmentation du gap optique est due essentiellement à la contribution de la phase secondaire (SnO ou In O).

Minami et al [], dans l'étude du système binaire ZnO:In O préparé par la pulvérisation cathodique, ont noté que le gap optique varie de 3,27 eV pour le ZnO pur jusqu'à , e V pour l'In O pur. Ce qu'il est comparable à notre résultat.

Pour la série de (SnO :In O) la valeur du gap d'In O est légèrement inférieure à celle du SnO . Comme nous l'avons remarqué dans la partie structurale, la phase In O devient rapidement dominante à partir de $X=0.7$, ce qui se traduit par une diminution du gap. Avec l'ajout de l'Indium, le gap augmente. Comme les valeurs des gaps des deux matériaux oxydes sont très proches, avec 3.87 eV pour le SnO₂ et 3.76 eV pour In O , ce qui a donné pour le matériau combiné des valeurs comprises entre ces deux grandeurs.

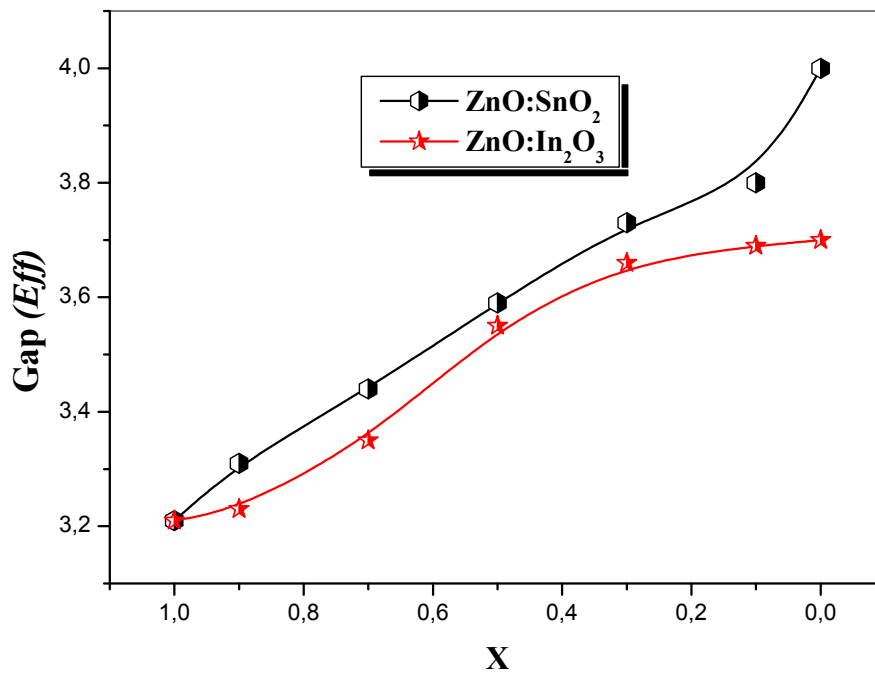


Figure III.1. Variation du gap optique des deux séries (ZnO:SnO₂) et (ZnO:In₂O₃) en fonction de pourcentage de phase X.

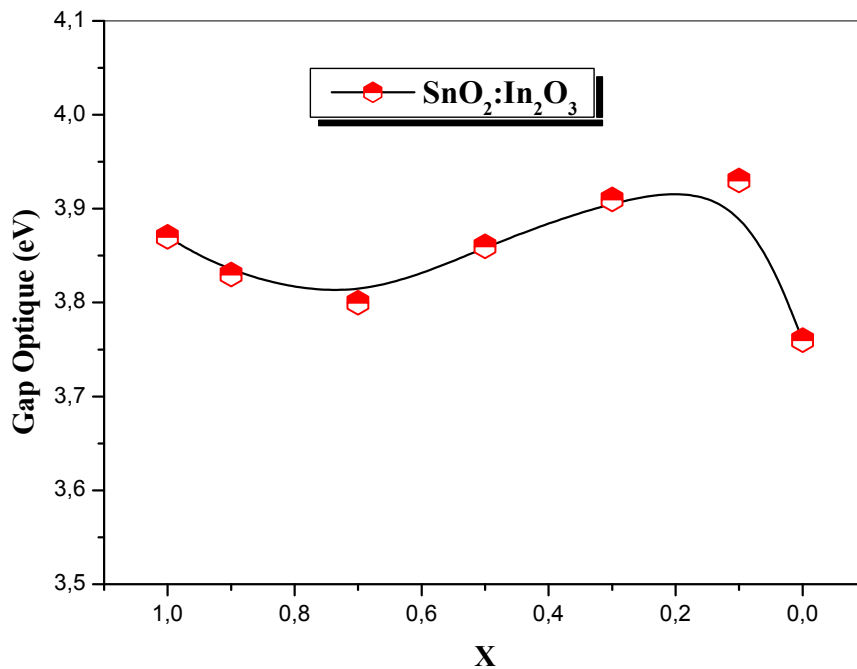


Figure III.2. Variation du gap optique de la série (SnO₂:In₂O₃) en fonction de pourcentage de phase X.

III. . . Désordre Energie d'Urbach

Nous avons calculé la largeur de queue E (Energie d'Urbach) dans les films ($\text{ZnO}:\text{In O}$), ($\text{ZnO}:\text{SnO}$) et ($\text{SnO}:\text{In O}$). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III. .

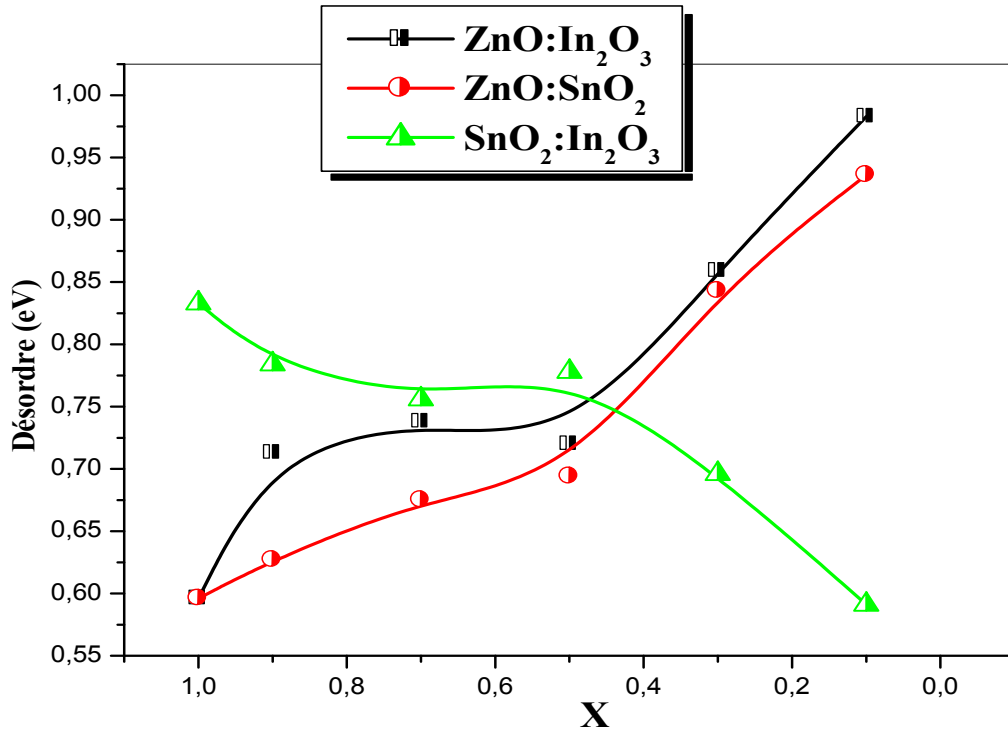


Figure III. . Variation de désordre en fonction de X dans les séries de ($\text{ZnO}:\text{SnO}$), ($\text{ZnO}:\text{In O}$) et ($\text{SnO}:\text{In O}$)

Durant la croissance du film, la température du substrat influe sur la mobilité des atomes arrivant en surface. Si la température du substrat est élevée; les atomes arrivant en surface ont suffisamment d'énergie pour se déplacer sur celui-ci et trouver un site favorable. Sur la même figure III. . comme on peut le voir, le désordre dans le film augmente avec X (1 à 0). Comme les trois ions ont des faibles taille et du même ordre ($\text{Zn} : 0,74 \text{ \AA}$, $\text{Sn} : 0,71 \text{ \AA}$ et $\text{In} : 0,81 \text{ \AA}$) []. Il est possible que dans le mélange les atomes sont insérés dans les sites interstitielles ce qui augmente ce désordre.

Contrairement à l'évolution des deux premières séries le désordre dans la troisième série ($\text{SnO}:\text{In O}$) diminue avec le pourcentage de phase X . Ce résultat est logique à cause de la substitution des atomes Sn par les atomes de In [,]. On peut donc déduire que les

films de cette série sont bien organisés au niveau microscopique par rapport au séries de ZnO:SnO et ZnO:In O .

III. . . Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO, SnO , In O et leurs alliages binaires sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications telles que les électrodes transparentes, les capteurs piézoélectriques [,]. Parmi ces propriétés on cite la conductivité électrique comme étant le paramètre le plus important dans notre travail.

III. . .1. Conductivité électrique

Nous avons étudié, à l'obscurité, la variation, avec le pourcentage de phase X (X=1 jusqu'à 0), de la conductivité électrique des trois séries (ZnO:SnO), (ZnO:In O) et (SnO :In O).

Les figures III. , III. et III. représentent la variation de la conductivité électrique des trois séries (ZnO:SnO), (ZnO:In O) et (SnO :In O) respectivement.

Dans la figure III. Nous avons représenté la variation de conductivité en fonction de pourcentage de phase de la série (ZnO:SnO). Les valeurs mesurées de la conductivité sont en bon accord avec les données de la littérature. Elles sont dans le même ordre que ceux rapportés par Ambrosini et al []. Cependant, elles sont inférieures de celles mesurées dans les films de TCO, indiquant que le mélange de ZnO:SnO ne peut pas être employé comme matériau de TCO. La variation de la conductivité par rapport au pourcentage de phase a une forme de cloche avec un minimum de $3 \times 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ situés dans la gamme de X variant de 0.3 à 0.5 % ; en revanche les oxydes purs ont de conductivité de $2 \times 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ pour ZnO et de $8 \times 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ pour SnO .

Sur la figure III. nous avons représenté la variation de conductivité en fonction de pourcentage de phase X de la série (ZnO:In O). On constate aussi qu'elles ont les mêmes allures que celles de la série (ZnO:SnO).

Pour la série (SnO :In O) les mesures effectuées pour cette série ont donné une valeur minimale égale à $8 \times 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ qui correspond le SnO pur (X=1) et une valeur maximale de $5 \times 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ correspond à X =0.05. Donc, comme on peut le voir, le SnO pur et l'In O pur ont, relativement, des faibles conductivités, mais il suffit d'ajouter de l'In O à SnO , pour

augmenter considérablement la conductivité du matériau. Ce comportement résulte du dopage de films In O par l'étain ce qui permet de produire des films ITO. Notre résultat est en bon accord avec les résultats de Valencia et al [] et celui d'Ait Aouaj et al [].

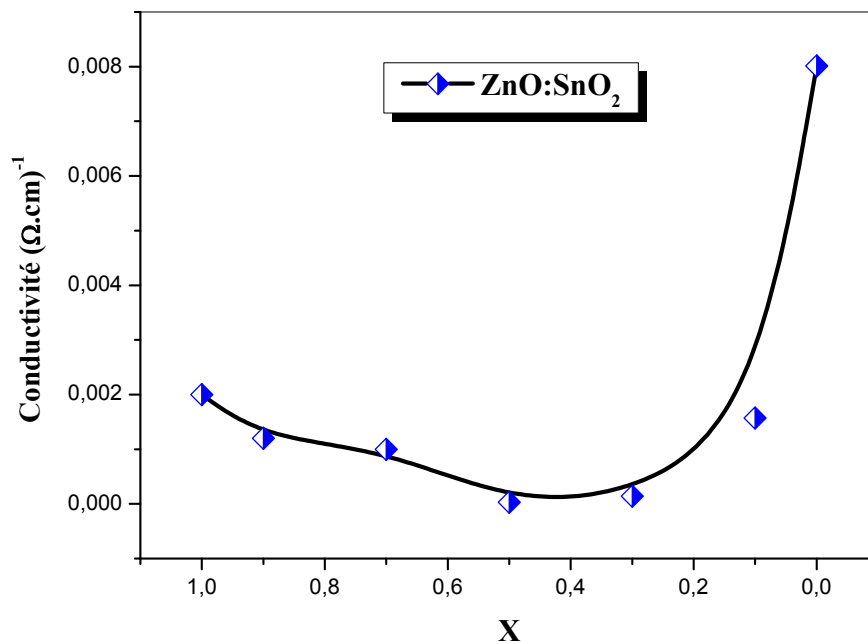


Figure III. . Variation de la conductivité électrique des Couches Minces de (ZnO:SnO)

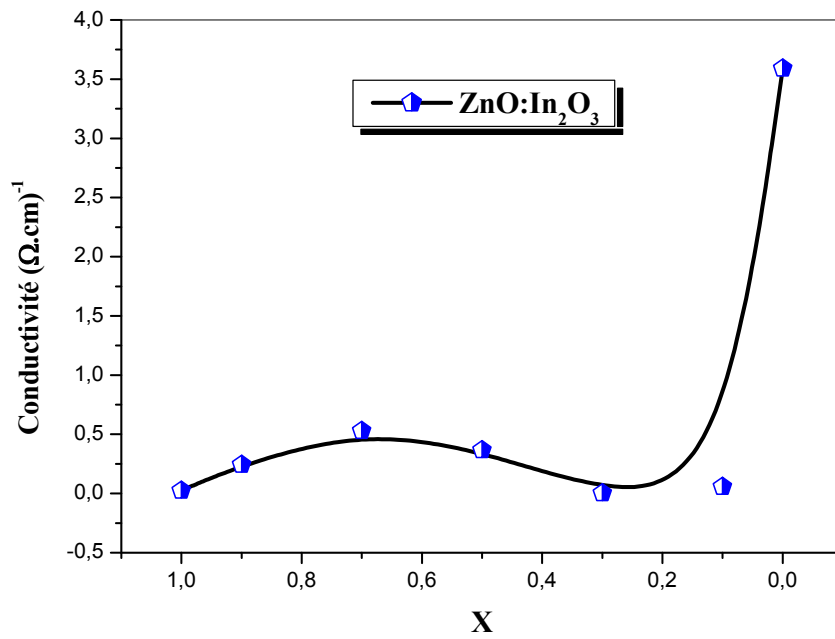


Figure III. . Variation de la conductivité électrique des Couches Minces de (ZnO:In O)

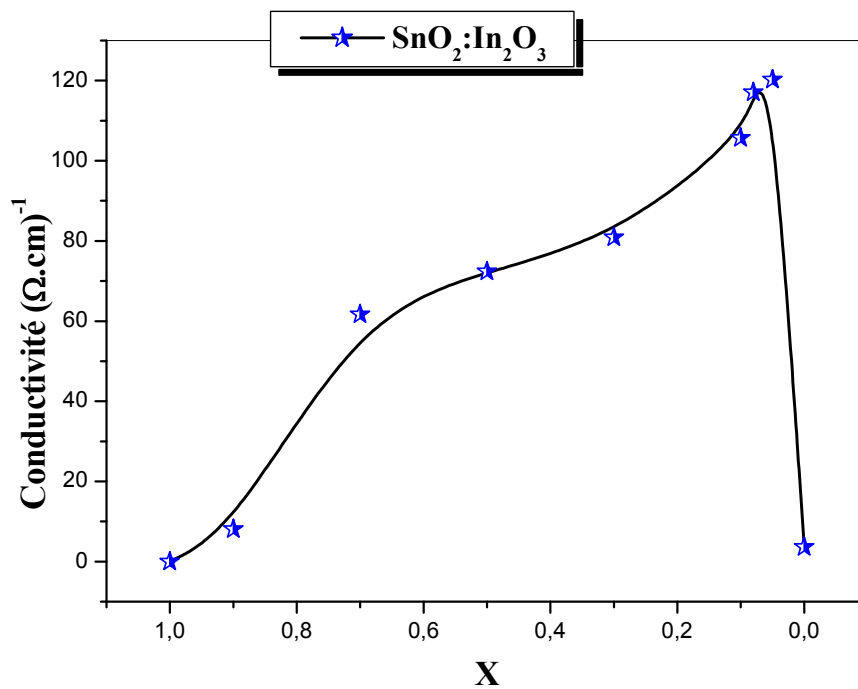


Figure III. . Variation de la conductivité électrique des Couches Minces de (SnO :In O)

Mélanges Ternaires (ZnO:SnO₂:In₂O₃)

Dans cette partie nous présentons les résultats portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces des oxydes ternaires ($\text{ZnO}:\text{SnO}:\text{InO}$). L'influence du pourcentage de phase sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des trois séries de mélange ternaires a été étudiée

III.2. 2^{ème} Partie ($\text{ZnO}:\text{SnO}:\text{InO}$)

III. .1. Cinétique de croissance

Sur la figure III. nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance des trois séries ternaires étudiés en fonction de pourcentage de phase. La différence entre le comportement des solutions utilisées est due à celle de l'enthalpie de dissociation et la nature chimique de chaque précurseur. On constate que la vitesse de croissance des films ternaires est faible dans le cas des oxyde pure (ZnO , SnO et InO), mais il suffit un rajout d'un autre oxyde, la vitesse augmente.

Nous remarquons que la vitesse de croissance la plus élevée est celle du milieu de triangle ZnO (. .) SnO (. .) InO (. .), ce résultat est en bon accord avec les travaux de Hoel et al []

La variation de la vitesse de croissance est due à la différence dans les réactions en surface lors du dépôt et aux enthalpies de dissociation de chaque solution. La vitesse de croissance varie le pourcentage de chacune des trois phases présent dans le film.

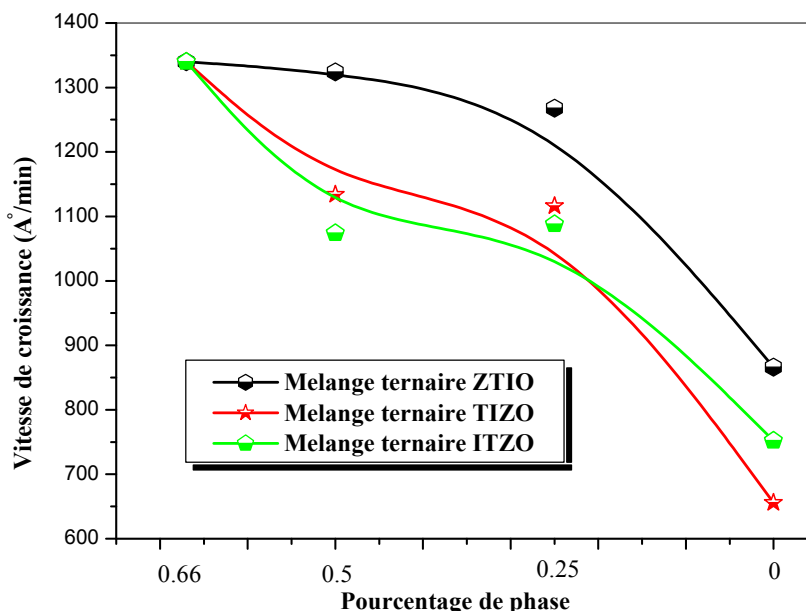


Figure III.19. Variation de la vitesse de croissance en fonction de pourcentage de phase pour les trois séries de mélange ternaires ($\text{ZnO}:\text{SnO}:\text{InO}$)

III. . . Propriétés structurales

Nous avons rapporté, sur les figures III. 20, III. 21 et III. 22, les spectres de diffractions des rayons X des trois séries ternaires ($\text{ZnO}_{(1-X)}\text{SnO}_{2(0.5X)}\text{InO}_{3(0.5X)}$), ($\text{SnO}_{2(1-X)}\text{InO}_{3(0.5X)}\text{ZnO}_{(0.5X)}$) et ($\text{InO}_{3(1-X)}\text{SnO}_{2(0.5X)}\text{ZnO}_{(0.5X)}$) respectivement, pour un indice X variant de 0 à 0.66.

A partir des spectres du rayon X. Dans l'ensemble des spectres, comme nous l'avons noté dans les série binaire on observe les pic de chaque oxyde séparé sans la présence d'alliage. D'autre part, les pics relatifs à l'oxyde de zinc sont les plus dominants. Cela est dû à la facilité de formation de ce dernier par comparaison à la phase SnO et In O . En revanche dans les alliages où l'étain et l'indium sont excédentaires les phases sont plutôt amorphes ou formé avec de très faibles cristallites.

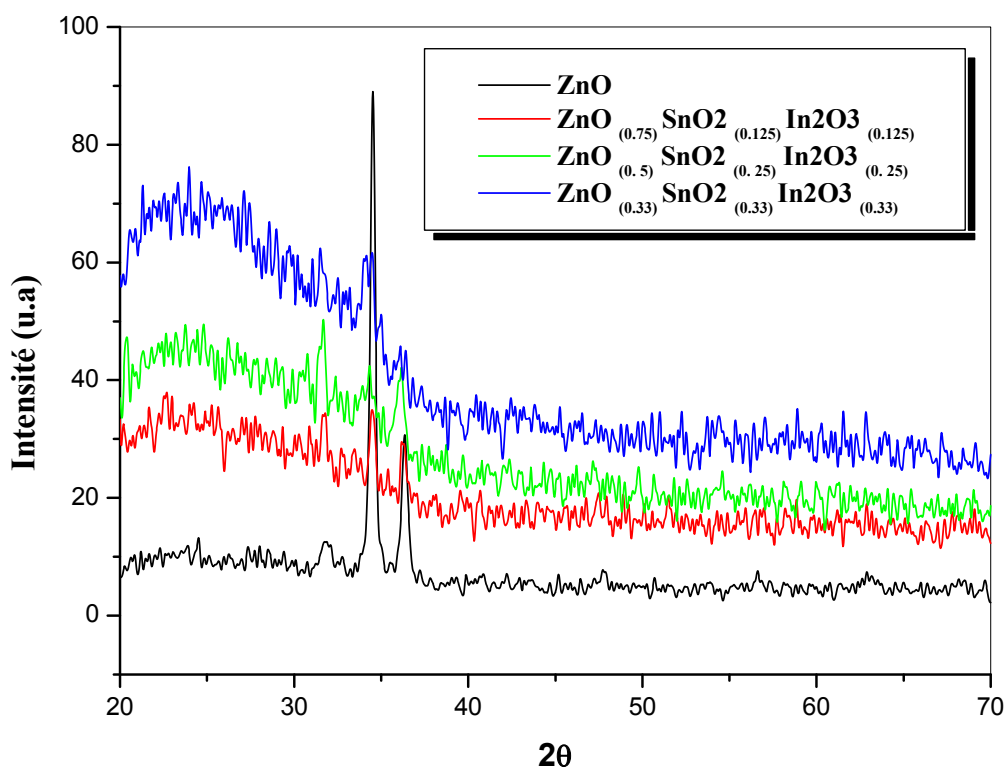


Figure III. : Spectres de DRX de mélange ternaires à base de ZnO.

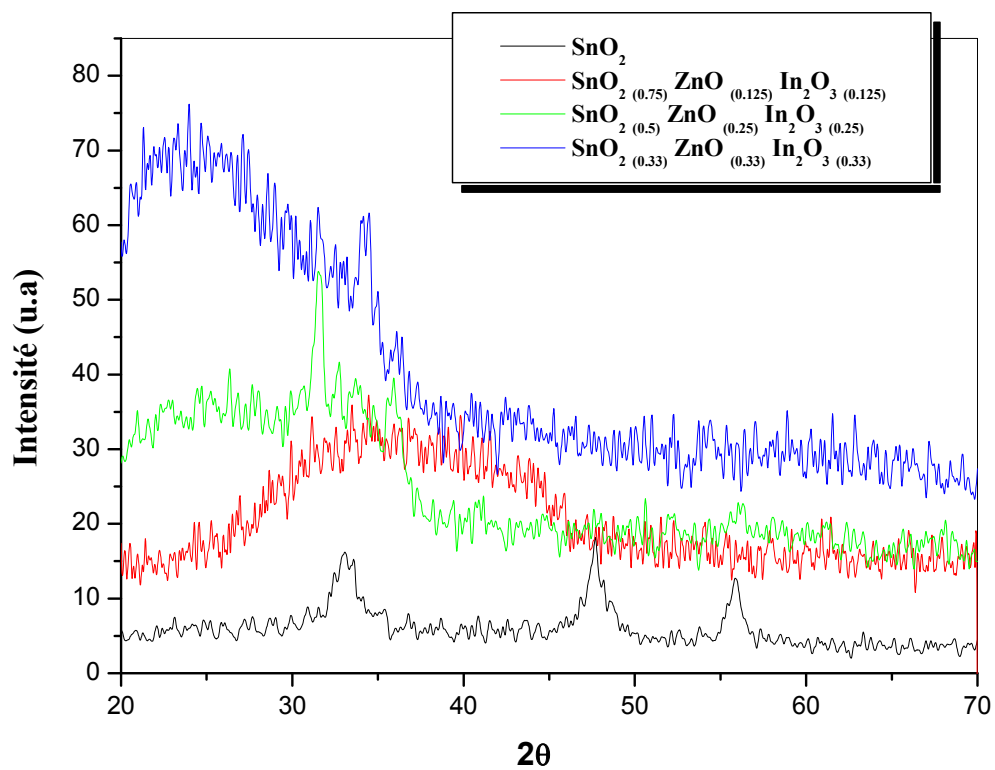


Figure III. : spectres de DRX de mélange ternaires à base de SnO .

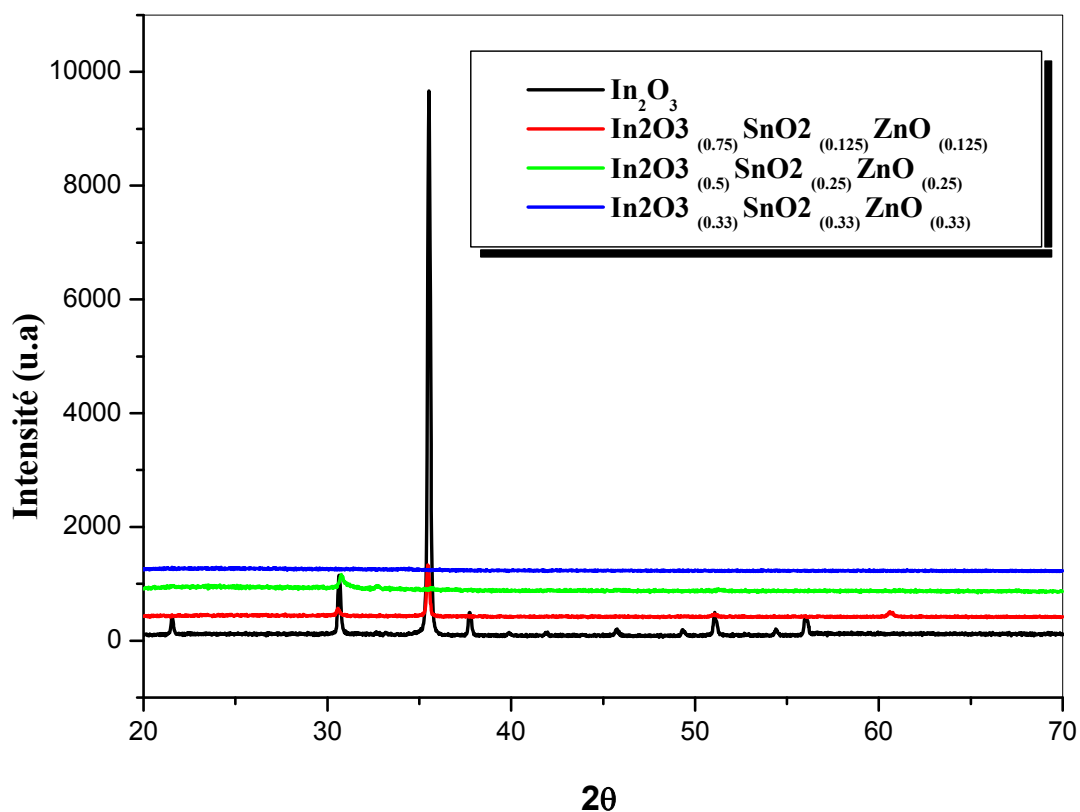


Figure III. : Spectres de DRX de mélange ternaires à base de In_2O_3 .

Dans les trois séries ternaires remarque aussi l'absence des alliages (ZnSn In O , In ZnSn O , ...etc.), les oxydes sont distincts, il y a une ségrégation des différents oxydes. Chaque oxyde se forme seul. Cependant les alliages se forme a très haute température supérieure à 700°C ($>700^\circ\text{C}$) []. Par conséquent, vu que nous avons utilisé des basses températures ; les alliages ne se forment pas [,].

Tableau. III. . tableau récapitulatif de différentes phases de trois séries de mélange ternaires (ZnO:SnO :In O)

| | | | | | | | | | |
|------------------------|------------|----------------------|------|-------------|-------------|------|-------|------------|-----|
| 1 ^{ère} série | ZnO (.) | $\theta_{hkl}(exp)$ | , | , | , | , | | | |
| | SnO (.) | $\theta_{hkl}(astm)$ | , | , | , | , | | | |
| | In O (.) | (hkl) | () | | () | () | | | |
| | | Phase | ZnO | ZnO | ZnO | SnO2 | | | |
| | ZnO (.) | $\theta_{hkl}(exp)$ | , | , | , | , | , | , | |
| | SnO (.) | $\theta_{hkl}(astm)$ | , | , | , | , | , | , | |
| | In O (.) | (hkl) | () | | () | () | () | () | |
| | | Phase | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | In O3 | SnO | |
| | ZnO (.) | $\theta_{hkl}(exp)$ | , | , | , | , | , | , | , |
| | SnO (.) | $\theta_{hkl}(astm)$ | , | , | , | , | , | , | , |
| | In O (.) | (hkl) | () | () | | () | () | () | () |
| | | Phase | In O | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | SnO | ZnO |
| 2 ^{ème} série | SnO (.) | $\theta_{hkl}(exp)$ | , | , | , | , | | | |
| | In O (.) | $\theta_{hkl}(astm)$ | , | , | , | , | | | |
| | ZnO (.) | (hkl) | () | | () | () | | | |
| | | Phase | ZnO | ZnO | ZnO | SnO2 | | | |
| | SnO (.) | $\theta_{hkl}(exp)$ | , | , | , | , | , | , | |
| | In O (.) | $\theta_{hkl}(astm)$ | , | , | , | , | , | , | |
| | ZnO (.) | (hkl) | () | () | () | () | () | () | |
| | | Phase | Sn O | ZnO | In O | In O | In O | SnO | |
| | SnO (.) | $\theta_{hkl}(exp)$ | | | | | | | |
| | In O (.) | $\theta_{hkl}(astm)$ | | | | | | | |
| | ZnO (.) | (hkl) | | | | | | | |
| | | Phase | | | | | | | |
| 3 ^{ème} série | In O (.) | $\theta_{hkl}(exp)$ | , | , | , | , | | | |
| | SnO (.) | $\theta_{hkl}(astm)$ | , | , | , | , | | | |
| | ZnO (.) | (hkl) | () | | () | () | | | |
| | | Phase | ZnO | ZnO | ZnO | SnO2 | | | |
| | In O (.) | $\theta_{hkl}(exp)$ | , | , | , | , | , | , | |
| | SnO (.) | $\theta_{hkl}(astm)$ | , | , | , | , | , | , | |
| | ZnO (.) | (hkl) | () | | () | () | () | () | |
| | | Phase | In O | In O | Sn O | In O | In O | In O | |
| | In O (.) | $\theta_{hkl}(exp)$ | , | , | , | , | | | |

| | | | | | | | | | |
|--|------------------|-----------------------------|------|-------------|------|------|--|--|--|
| | SnO (.) | $\theta_{hkl}(\text{astm})$ | , | , | , | , | | | |
| | ZnO (.) | (hkl) | () | | () | () | | | |
| | | Phase | In O | In O | In O | In O | | | |

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

La figure III. présente micrographes électroniques de balayage de la couche mince ZnO (.) SnO (.) In O (.). La morphologie de films est inhomogène composée des grains de taille variables. D'après les analyses DRX qui confirme la ségrégation des oxydes ; il est fort possible que les différents grains sont composés des différents oxydes.

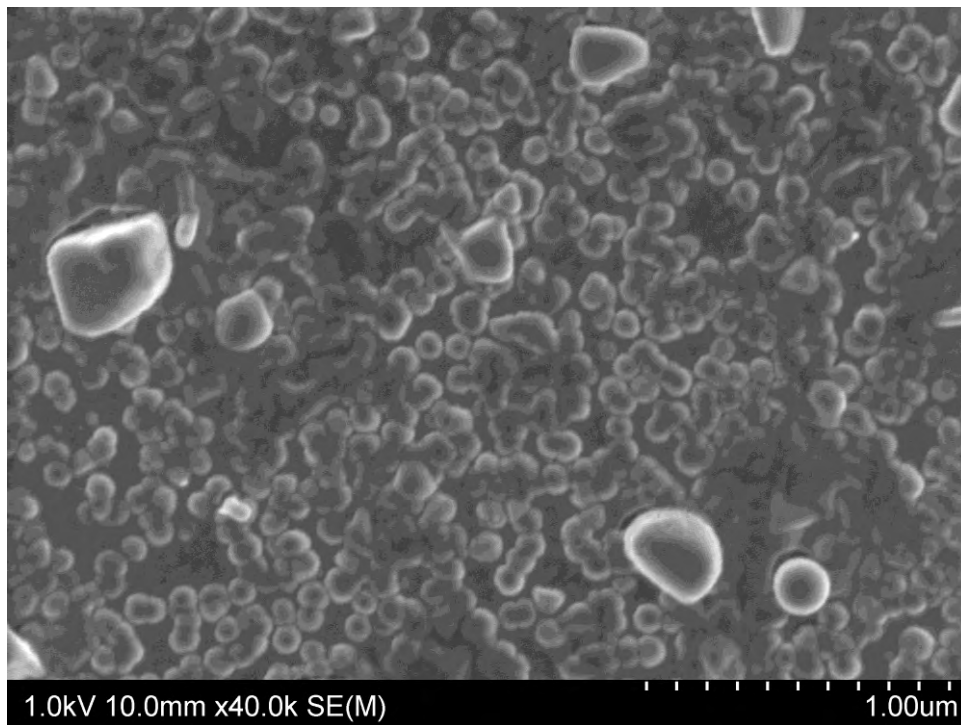


Figure III. . Image du MEB pour film mince ZnO (.) SnO (.) In O (.)

III. . . . Composition chimique

Les analyses d'EDX comme le montre la figure III. de l'échantillon ZnO (.) SnO (.) In O (.) confirme la présence des éléments Zn, Sn, In et O. Cependant les éléments de Si, Na et Cl proviennent du substrat de verre utilisé. Les pourcentages des élémentaires de Zn, Sn, In et O dans la couche mince sont énumérées dans le tableau III.3. Ces spectres prouvent que les éléments prévus existent dans la couche mince ZnO (.) SnO (.) In O (.).

Tableau. III.3. pourcentages des élémentaires de Zn, Sn, In et O dans la couche mince de mélange ternaires (ZnO:SnO :In O)

| | Zinc (wt.%) | Etain (wt.%) | Indium (wt.%) | Oxygen (wt.%) |
|----------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| ZnO:SnO :In O | . | . | . | . |

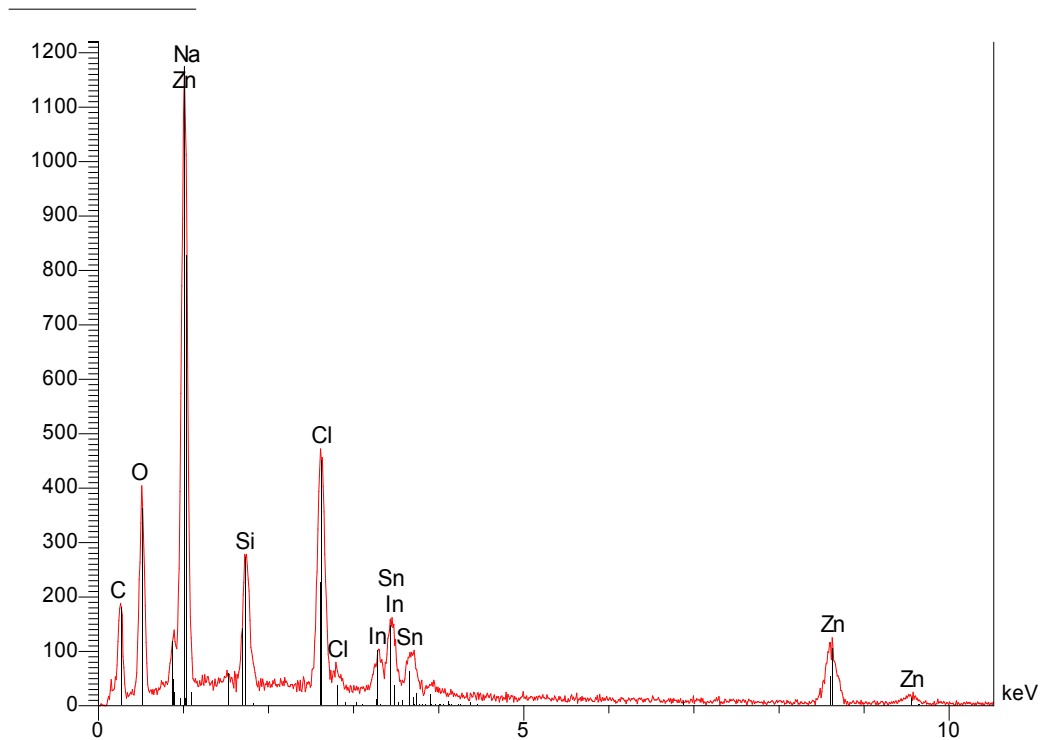


Figure III. . Spectre EDS pour film mince ZnO (.) SnO (.) In O (.)

III.2. . Propriétés optiques :

Sur la figure III. , III. et III. nous avons regroupés les spectres de transmission, dans la gamme de longueur d'onde 200 à 00 nm, des trois séries ternaires $\text{ZnO}_{(1-x)}\text{SnO}_{2(0.5x)}\text{InO}_{(1-x)}$, $\text{SnO}_{(1-x)}\text{InO}_{(0.5x)}\text{ZnO}_{(1-x)}$ et $\text{InO}_{(1-x)}\text{SnO}_{2(0.5x)}\text{ZnO}_{(1-x)}$.

On observe que la transmission augmente de 65% à 80% pour les mélanges et pour les oxydes purs. La différence dans les valeurs de la transmittance est probablement liée à l'épaisseur de la couche car les mélange ternaires ont des épaisseurs plus élevées que les

oxydes purs (figure III.). D'autre part, la présence des franges d'interférences indique que l'épaisseur de la couche est uniforme et homogène [].

On remarque que tous les films déposés ont une bonne transparence dans le visible, ce qui sert à les appliquer dans les différentes applications optoélectroniques. Un résultat similaire a été obtenu par Litty et al [] dans les nanocomposites préparés par la méthode chimique colloïdale.

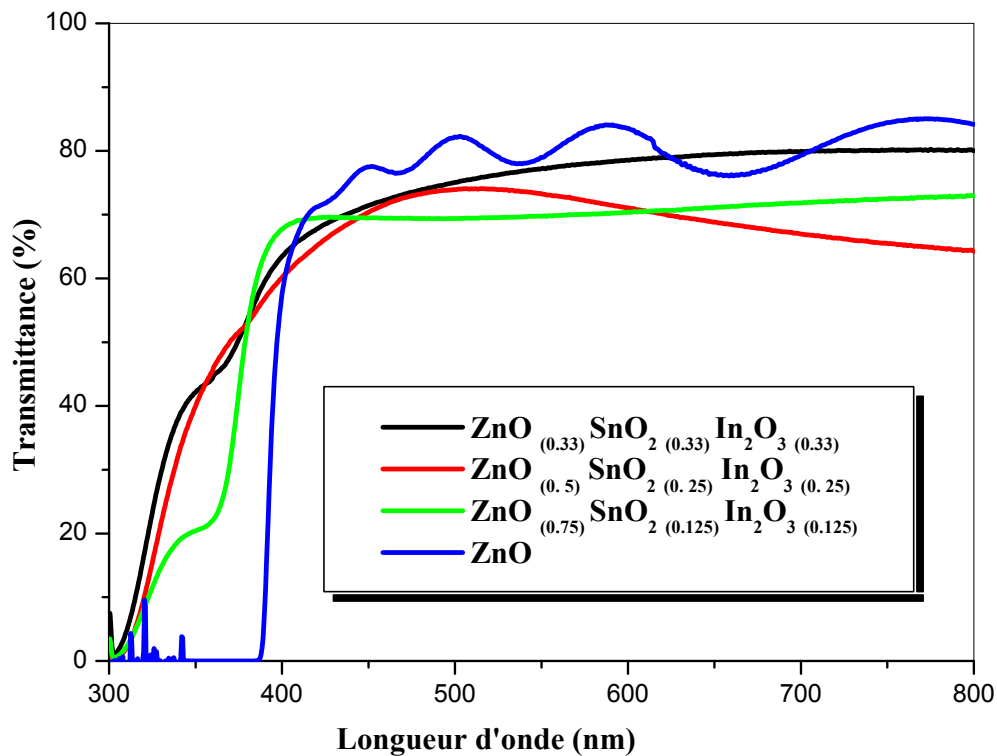


Figure III. . Variation de la transmittance des films de mélange ternaires à base de ZnO

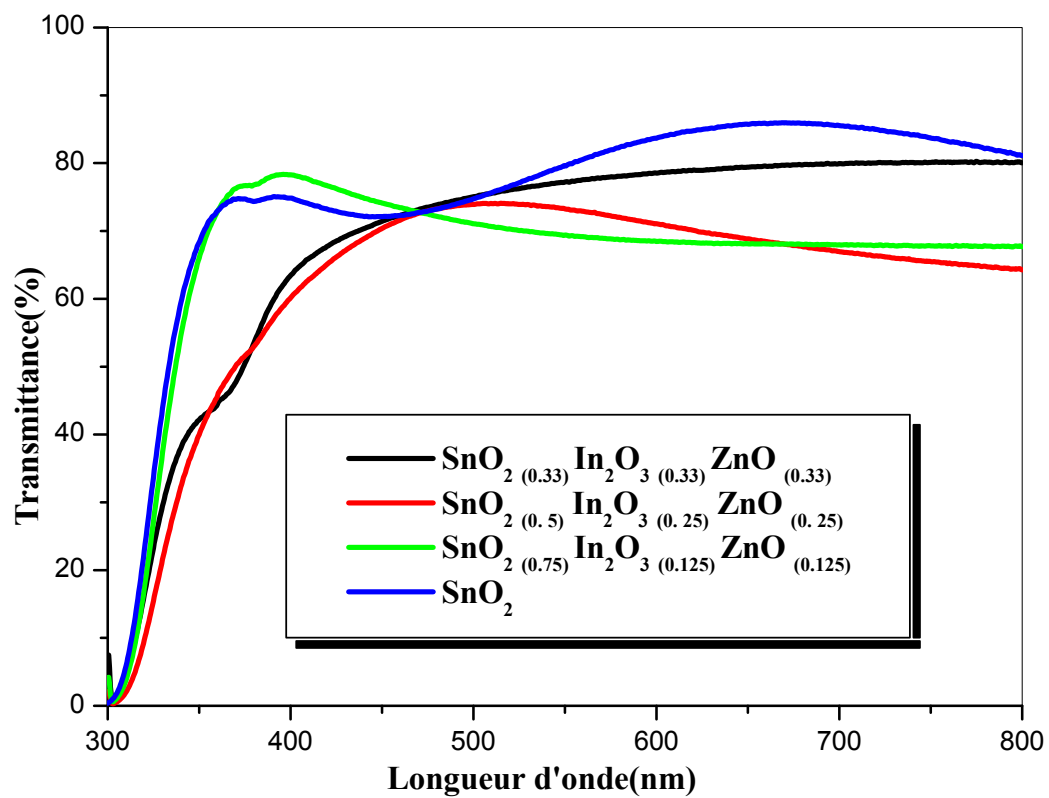


Figure III. . Variation de la transmittance des films de mélange ternaires à base de SnO

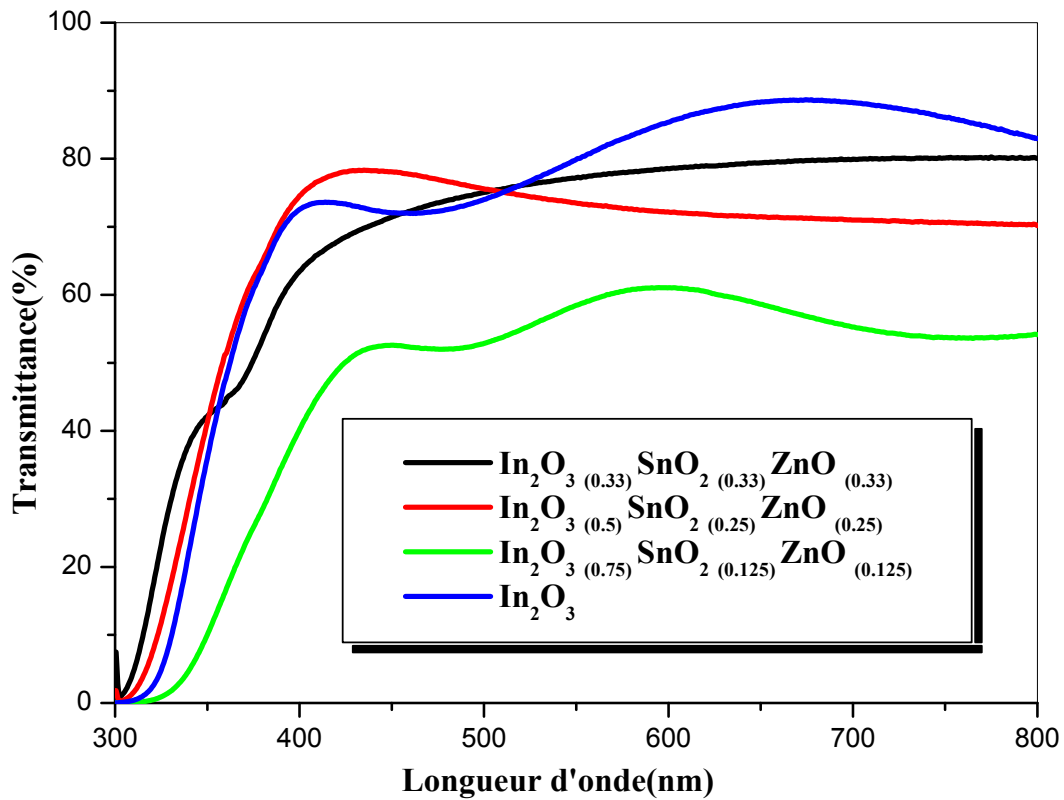


Figure III. . Variation de la transmittance des films de mélange ternaires à base de In O

III. . .1. Gap optique

Les gaps optiques ont été estimés à partir des spectres de transmission. La figure III. montre la variation de l'énergie de gap pour les trois séries (ZTIO, TIZO et ITZO). On observe une diminution de la largeur de bande de 3.9 jusqu'à . (ZnO pure) pour la série $\text{ZnO}_{(1-X)}\text{SnO}_{2(0.5X)}\text{In}_2\text{O}_{3(0.5X)}$, cette diminution due a la diminution des phases à large gap SnO_2 et In_2O_3 et l'augmentation ZnO qui a un plus faible gap que les deux autres oxydes.

Pour les deux autres séries on remarque presque une stabilité du gap optique car la différence entre le gap optique de la couche $\text{SnO}_2(0.5X)\text{In}_2\text{O}_3(0.5X)\text{ZnO}(0.5X)$ et les oxydes purs SnO_2 et In_2O_3 presque même et dominant celle du ZnO qui entre en faible proportion dans ces serie.

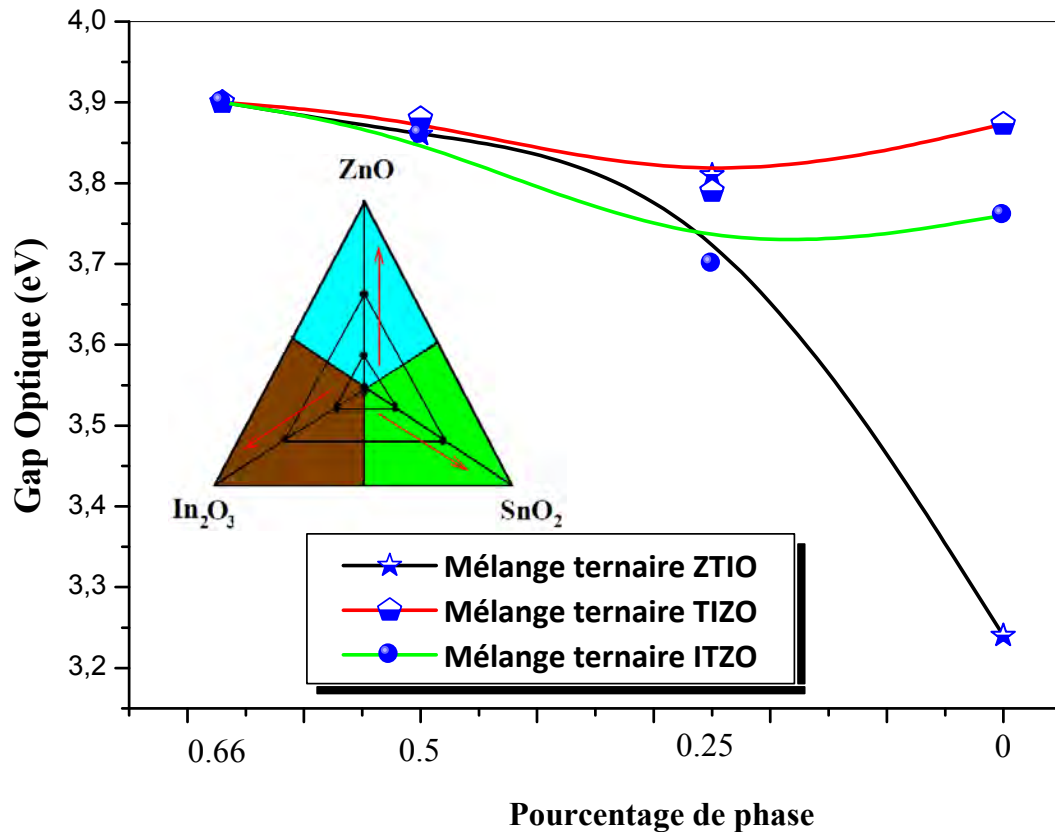


Figure III. . Variation du gap optique en fonction de pourcentage de phases pour les trois séries de mélange ternaires (ZnO:SnO :In O)

III. . . Propriétés électriques

Nous avons étudié, à l'obscurité et à la température ambiante, la variation de la conductivité électrique des trois séries des couches minces ternaires (ZnO:SnO :In O). Avec le pourcentage de phase. Les figures III. , III. et III. représentent la variation de la conductivité électrique des trois séries ternaires.

Un fait attrayant dans la variation de la conductivité est que Pour toutes les séries la caractérisation électrique montre que la conductivité des échantillons augmente avec l'accroissement du pourcentage phase sa et atteint valeur maximale de $97 (\Omega\text{cm})^{-1}$ correspond à $X=0.25$ le la couches In O (.)SnO (.)ZnO(.).

Ceci peut être expliqué par le fait qu'à faible pourcentage l'indium se comporte comme dopant pour la phase ZnO et SnO . De la même manière la présence de l'étain en

faible quantité se comporte comme dopant pour la phase ZnO et In O . Il faut rappeler que l'indium et l'étain sont largement utilisés comme dopant pour le ZnO, d'autre part l'étain est aussi utilisé comme dopant pour SnO pour produire l'ITO. De ce fait on est en présence de deux transparents conducteurs ce qui explique l'augmentation de la conductivité [].

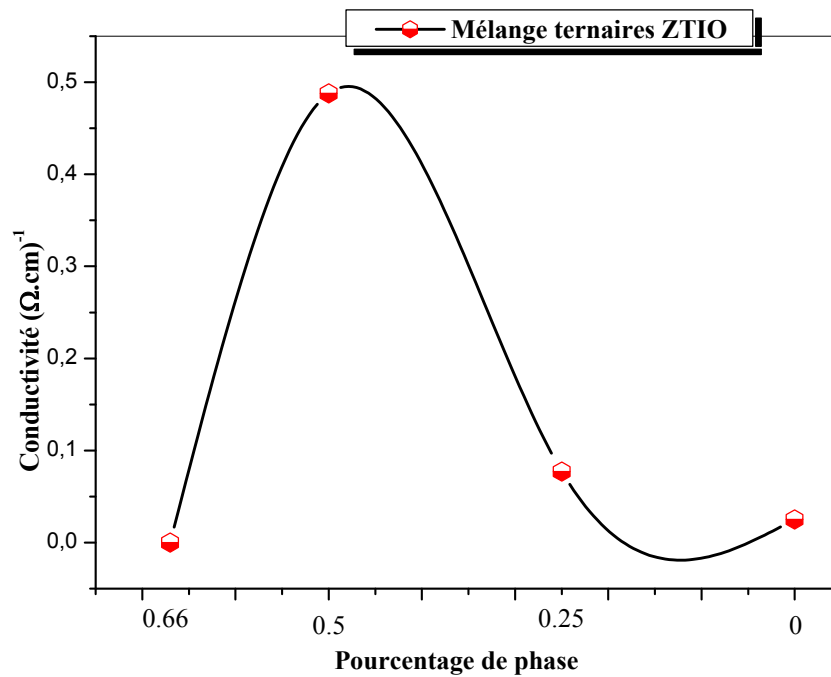


Figure III. . Variation de la conductivité électrique des Couches Minces à base de ZnO
(^{ere} Série)

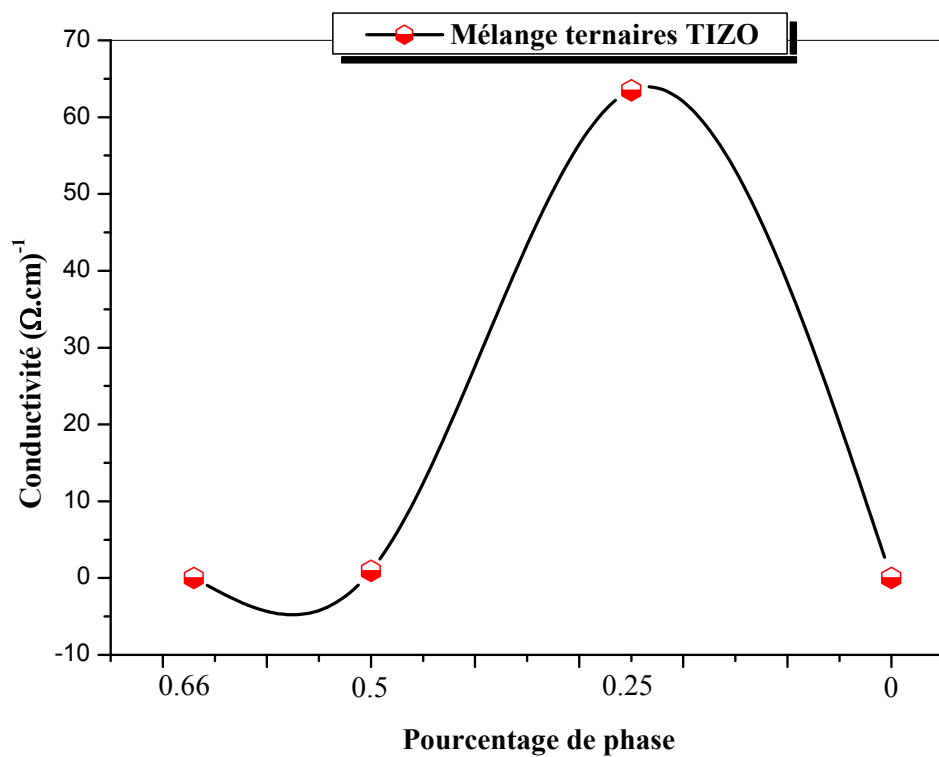


Figure III. . Variation de la conductivité électrique des Couches Minces à base de SnO
(^{ème} Série)

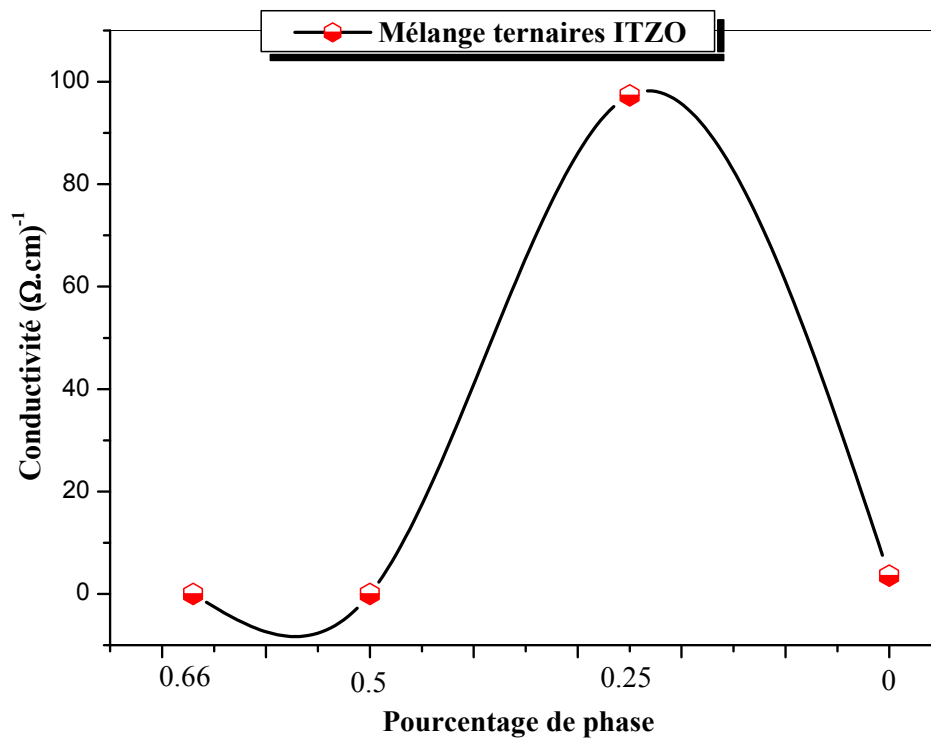


Figure III. . Variation de la conductivité électrique des Couches Minces à base d'In O
(^{ème} Série)

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse nous avons élaboré et caractérisé des électrodes en couches minces transparents et conductrices par la technique spray ultrasonique sur des substrats de verre chauffés à de température 300°C.

Nous avons caractérisé les couches minces élaborées par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) et le microscope électronique a balayage (MEB) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques et enfin la méthode des deux pointes pour déterminer les propriétés électriques de nos couches. Nous avons plus particulièrement porté notre attention sur l'influence de pourcentage de phase X dans la première et deuxième partie.

Dans la première partie de notre travail nous avons déposé trois séries (ZnO:SnO), (ZnO:In O) et (SnO :In O), et avons étudié l'influence du pourcentage de phase sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

Les résultats obtenus ont montré que les spectres de diffractions montrent que les films présentent une orientation préférentielle suivant la direction (002) du ZnO, mais qui se caractérise par la coexistence d'une autre phase (SnO ou In O). La présence de ces deux phases donne au matériau ayant un aspect amorphe dans les petits angles 2θ . La caractérisation optique sur une gamme de 200 à 1200nm a montré que nos films sont transparents avec une valeur de l'ordre de 65 à 85%. Nous avons aussi observé la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence indiquant que nos films ont des surfaces lisses et homogènes. L'allure de la transmittance entre 00 et 400nm nous a permis d'identifier la coexistence deux phases.

Dans cette dernière série (SnO :In O) nous avons noté là que l'étude des spectres de diffractions a montré que les films de cette série sont bien cristallisés et présentent une orientation préférentielle suivant la direction () de l'In O . La caractérisation optique sur

la gamme du visible a montré que nos couches ont une forte transmittance de l'ordre de 70 à 85%. Nous avons aussi observé des franges d'interférences. La caractérisation électrique a montré que la conductivité électrique augmente presque linéairement avec le pourcentage de phase X jusqu'à sa valeur maximale de $1,2 \times 10^{-7} \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ correspond à $X=0,05$.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons déposé trois séries ternaires ($\text{ZnO}_{(1-X)}\text{SnO}_{2(0.5X)}\text{In}_2\text{O}_{3(0.5X)}$), ($\text{SnO}_{2(1-X)}\text{In}_2\text{O}_{3(0.5X)}\text{ZnO}_{(0.5X)}$) et ($\text{In}_2\text{O}_{3(1-X)}\text{SnO}_{2(0.5X)}\text{ZnO}_{(0.5X)}$) et nous avons étudié aussi l'influence de pourcentage de phase sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

Les résultats obtenus ont montré que les spectres de diffractions montrent que les films présentent une orientation préférentielle suivant la direction (002) pour la série ($\text{ZnO}_{(1-X)}\text{SnO}_{2(0.5X)}\text{In}_2\text{O}_{3(0.5X)}$) indique que la phase major c'est la phase de ZnO. Pour les deux autres séries les spectres de diffractions montrent la présence des trois phases séparés (chaque oxyde forme seul), La caractérisation optique sur une gamme de 200 à 800nm a montré que nos films sont transparents avec une valeur de l'ordre de 65 à 80%. La caractérisation électrique montre que la conductivité des échantillons augmente avec l'accroissement du pourcentage phase et atteint sa valeur maximale de $97 \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ correspond à $X=0.25$ le la couches ($\text{In}_2\text{O}_{(0.75)}\text{SnO}_{(0.5)}\text{ZnO}_{(0.5)}$).

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que spray ultrasonique est une technique bien adaptée à l'élaboration des électrodes en couches minces transparents et conductrices.

Références bibliographiques

- Chelouche Salim « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », Thèse de magister, Université de Setif .
- Benramache Said « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de Doctorat, Université de Biskra (2012).
- [] Kaïs Daoudi « Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'étain obtenus par voie sol-gel », Thèse de Doctorat, Université de Lyon
- I. Saadeddin "Preparation and characterization of now transparent conducting oxides based on SnO and In O : ceramics and thin films", Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (2007).
- [] T. Ait Ahcene « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse », Thèse de magister, Université de Constantine ().
- [] F. Ynineb « Elaboration Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) », Thèse de magister, Université de Constantine
- [] M. Jubault « Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie
- D. Vaufrey « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon
- K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon
- Olivier Tosoni « Conception, élaboration et intégration d'électrodes transparentes optimisées pour l'extraction des charges dans des dispositifs photovoltaïques », Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2013).
- Y.C. Liu, J.H. Hsieh, S.K. Tung, *Thin Solid Film* 510 (2006) 32.
- Rahal Foudil « Etude Comparative des couches minces de TiO prédestines a la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différentes méthodes » Thèse de doctorat, Université de M'sila
- J. B. Mooney, S. B. Reading, *Ann. Rev. Mater. Sci.* .

- Ahmad el Hajj « Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques », Thèse de Doctorat, Université de Limoges
- [H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, *Thin Solid Films*, 27 (1993)
- H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature*
- [L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), *La Revue de Métallurgie-CIT* (2001).
- F-Josef Haug, Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technology Zurich (2001).
- Jérôme Garnier « élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et métiers metz paris
- T. Suntola, *Thin Solid Films*,
- Arnaud Fouchet « Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé », Thèse de doctorat, université de Caen
-] A. Hafdallah « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de magister, université Constantine
- S. Tricot « Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces », Thèse de Doctorat, université d'Orléans
- S. Zerkout, « Etude des propriétés des couches de TiNx et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive », Thèse de doctorat, Université de Constantine
-] Seyed Mohammad Rozati and Tohid GanjG. *American Journal of Applied Science* 2, 6
- C. Pedoussat, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse
- A Fouchet, « Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé », Thèse de doctorat, université de Caen
- N. Ito, Y. Sato, P.K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, *Thin Solid Films*, (2006)
- H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia : Institute of Physics Publishing (1995).

- M. Gaidi « Films minces de SnO dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses *in-situ* des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques », Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble
- N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58
- A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61
- Dimitri Taïnoff « Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO », Thèse de Doctorat, L'université Claude Bernard - Lyon 1
- E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 165 (1999)
- T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.* 35
- M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.* 80
- F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D : Appl. Phys.*
- Cyril Tropis " Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO ", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (
- Kohnke E.E., Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, *Phys. Chem. Solids*, 23
- K. Reimann and M., Steube, Experimental determination of the electronic band structure of SnO , *Solid State Commun.*, 105
- L. Baghriche «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique» Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine (2006).
- [Gil Vilaça «Nouveaux organostanniques photoactifs pour la photosensibilisation de dioxyde d'étain nanocristallin» Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (2002).
- L. Oliva, A. Maldonao and R. Asomoza; *Thin Solid Films*, 229 (1993) 196-
- F.Summitr, J. Marleyj, et A. Borrellni, *J.Phys. & Chem. Solids*,
- Nagasawma, et Shionoysa, *Phys. Rev. Lett.*
- W. D. Yu, X. M. Li and X. D. Gao, *Nanotechnology* 16 (2005) 2770-
- L. D. Loch, *J. of the Electrochep. Soc.*

J.L.Jacquemin, Journal de physique, Colloque C3, Supplément au n° 4, Tome 35

F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 2021–

Edwin S. Raj, K.L. Choy, *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003) 489–

M. Liess, *Thin Solid Films* 410, 183 (2002)

J. Tamaki, C. Naruo, Y. Yamamoto, and M. Matsuoka, *Sens. Actuators B* 83, 19 (2002).

S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, S. Phokha, V. Promarak, S. Seraphin. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 10

H. K. Muller, *Phys. Status Solid.* 27

A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics*. 80 (2003)

R. L. Weiher and R. P. Ley, *J. Appl. Phys.* 37

J. C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. perotin and R. Stuck, *Mater. Res. Bull*, 14

G. Huertas « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium », Thèse de doctorat, université de Bordeaux

M. Maache « Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse », Thèse de Magister, Université de Biskra

T.B. Bateman, *Applied Physics*. 33

[A. Ambrosini, A. Duarte, and K. R. Poeppelmeier, *Journal of Solid State Chemistry*. 153

A. Hafdallah, F. Ynineb, M.S. Aida and N. Attaf. *Journal of Alloys and Compounds*. 7267–

Ghomrani Fatma-Zohra «Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO :Al et ZnO :Al /TiO2 », Thèse de Doctorat, Université de Boumerdes (2012).

R. Swanepoel, *J. Phys. E*. 16

Valencia, H.Y., Moreno, L.C. and Ardila, A.M. *Microelectronics Journal*. 39

H. Gómez-Pozos, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, *Thin Films, Materials Letters*, () 1460–

S. Fay « L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires », Thèse de doctorat, école polytechnique fédérale de Lausanne (2003).

S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine

[S. M. Rozati, ISESCO Science and Technology Vision. - .

J. Maier and W. Goepel, Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline Tin (IV) oxide, *J. Solid State Chem.* 72 - .

J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech.* 3 ().

F. Ynineb, A. Hafdallah, N. Attaf and M. S. Aida, *Int. J. Nanoparticles* .

A. Moustaghfir « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc Application à la photoprotection du polycarbonate », Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal

R. Riveros, E. Romero, and G. Gordillo, *Brazilian Journal of Physics.* .

M. Nagasawa, S. Shionoya, and S. Makishima, Vapor reaction growth of SnO single crystals and their properties, *Japan. J. Appl. Phys.* 4 - .

T. Minami, *Semi Cond. Sci. Technol.* 20 - .

M. Ait Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda and M. Abd-Lefdil, *Materials Research Bulletin.* 44 - .

Litty Irimpan, V. P. N. Nampoory, and P. Radhakrishnan, *Sci. Adv. Mater.* 2 - .

Cathleen A. Hoel, Thomas O. Mason, Jean-Franc-ois Gaillard, and Kenneth R. Poepelmeier, *Chem. Mater.* 22 3569- .

Hafdallah Abdelkader, Ynineb Fayssal, Daranféd Warda, Attaf Nadhir et Aida Mohamed Salah. *Nature & Technologie n° 06/Janvier 2012. Pages 25 à 27.*

K. Kessairi « Etude physique et technologie des capteurs à gaz à base d'oxyde d'étain », Thèse de magister, université d'Oran

N. Zebbar, M.S. Aida, A. Hafdallah, O. Daranféd, H. Lekiket and M. Kechouane, *Materials Science Forum.* 609 (2009) - .

تسوي بوشخ يصال تامساعلى شكل شراىى قوش فافوقن اقل ة

ملخص :

تم حور عملنا حولت حضُر و ابراز خصائص التامسات على شكل شرائح قوش فافوة ZnO ، SnO و In O باستخدام طرقة الرش فوق الصوت ف درجة حرارة 033 °C.

فالقسم الأول لهده الذاكرة، قها ببلجاز، الت سلاسل منال شرائح لرققة لخل طئطئ من الأكلد (ZnO:SnO)، (ZnO:In O) و (SnO :In O). فالقسم الثل، قها ببلجاز الت السل منال شرائح لرققة لخل طئطئ من الأكلد (ZnO:SnO :In O) بحيث قمن لبواس قتشُر نسبها لخل ط من لامكون ات على خصائص هذال شرائح لرققة.

عولجت هذال شرائح باستخدام عدة تقن الت شخص المواد الوصف اللى و طيل شرائح تم باستخدا تم حل في حنات ألسعة السرة RX الت بئ تب أن شرائح الخاط لثطئة والشاكة ذات الأساس ZnO لهات ج ا همض ل حسب لامبتيوي (330) و لامبتيوي (033) ف اللبسلة (ZnO:In O). أما ف شرائح اللبسلة (SnO :In O) و (ZnO (0.5X) SnO₂ (0.5X) In O₃ (1-X)) ال ج ل همفضل هو (000) ل خ اصبة أكسد In O.

أكدت مطفة الضوء للمرئ وفوق الفسج (UV-Vis) لهذال شرائح بله من لاممكن ال حصول لى شرائح ج د ل شفكة من TCO، مئ شفكة من رتبة 57 إلى 57% فال مجال المرئ. ق أس ل لقال الكهية أكد أض بله لمكن ت ح ن ل اقال الكهية ل ل شرائح است عمال الخاط إلى رتبة 03^0 (Ωcm^{-1}).

للهمات لدل ل ل شرائح لرققة، TCO، ل رش فوق لصوت، DRX، الخ خصائص المرئ.

Deposit and Characterization of the Electrodes in Transparent and Conducting Thin Films

Abstract :

Our work concerns the development and the characterization of the electrodes in conducting transparent thin films: ZnO, SnO₂, In₂O₃, binary mixtures and ternary mixtures by ultrasonic spray technique at 100 °C.

In the first part of this thesis, we conducted three series of binary oxides (ZnO: SnO₂) (ZnO:In₂O₃) and (SnO₂:In₂O₃) and in the second part, we conducted three series of ternary oxide (ZnO:SnO₂:In₂O₃). We studied the influence of the mixing ratio of the components on the characteristics of films.

These films are analyzed by various techniques of characterization of materials. The structural characterization of films by analysis of the spectra of diffraction of the X-ray showed that the films of the binary and ternary mixtures containing ZnO present a preferential direction according to the plan (002) and (100) for the series (ZnO:In₂O₃). In films of the series (SnO₂:In₂O₃) and In₂O₃(1-x) SnO₂(0.5x) ZnO(0.5x) the preferential orientation is along the axis (222) of In₂O₃. The UV-Visible spectrophotometer of these films confirms that it is possible to obtain good transparent films of operating TCO with a transmittance of about 75 to 85% in the visible one. The measurement of electric conductivity also confirmed that the combination of transparent oxides can improve their conductivity up to 10⁻² (Ω cm)⁻¹.

Key words: Thin films, TCO, Ultrasonic Spray, XRD, optical Characterization.

Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices

Résumé :

Notre travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des électrodes en couches minces transparentes et conductrices: ZnO, SnO₂, In₂O₃, mélanges binaires et leurs mélanges ternaires par le technique spray ultrasonique à 300°C.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons réalisé, trois séries des oxydes binaires (ZnO:SnO₂), (ZnO:In₂O₃) et (SnO₂:In₂O₃) et dans la deuxième partie, nous avons réalisé trois séries des oxydes ternaires (ZnO:SnO₂:In₂O₃). Nous avons étudié l'influence du taux de mélange des composants sur les caractéristiques des films.

Ces couches sont analysées par diverses techniques de caractérisation des matériaux. La caractérisation structurale des films par analyse des spectres de diffraction des RX a montré que les films des mélanges binaires et ternaires à base de ZnO présentent une direction préférentielle suivant le plan (100) et (110) pour la série (ZnO:In₂O₃). Dans les films de la série (SnO₂:In₂O₃) et In₂O₃(1-x)SnO₂(0.5x)ZnO(0.5x) l'orientation préférentielle est suivant l'axe (100) de In₂O₃. Le spectrophotomètre UV-Visible de ces films confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de TCO avec une transmittance de l'ordre de 75 à 85% dans le visible. La mesure de la conductivité électrique a confirmé aussi que la combinaison des oxydes transparents peut améliorer leur conductivité jusqu'à 10⁻² Ωcm⁻¹.

Mots clés : Couches minces, TCO, Spray ultrasonique, DRX, Caractérisation optique.