

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

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

SPECIALITE : Sciences des matériaux

OPTION : Semi-conducteurs

THEME

*Contribution à l'élaboration de couches minces
d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)*

Par :

Fayssal YNINEB

SOUTENU LE :16/05/2010

Devant le jury :

Président :	B. BOUDINE	M.C Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	N. ATTAF	Prof Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	I. BOUDJADAR	M.C Université Mentouri-Constantine
	L. HADJERIS	M.C Université Oum El-Bouaghi

2009/2010



*{Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux (1)
Louange à Allah, Seigneur de l'univers (2). Le Tout Miséricordieux,
Le très Miséricordieux (3), Maître du Jour de la rétribution (4).
C'est Toi [Seul] que nous adorons, et c'est Toi [Seul] dont nous
Implorons secours (5). Guide-nous dans le droit chemin (6),
Le chemin de ceux que Tu as comblés de faveurs,
Non pas de ceux qui ont encouru Ta colère,
Ni des égarés (7).}*

Avant propos

Ce fut pour moi une grande chance que de pouvoir préparer cette thèse au laboratoire des couches minces et interfaces à l'université Mentouri-Constantine.

*Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur **N.ATTAF**, professeur à l'Université Mentouri de Constantine, qui a encadré ce mémoire, m'a accompagné au quotidien dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral.*

*Je tiens également à exprimer ma plus profonde gratitude à l'égard de Monsieur **M.S.AIDA**, professeur à l'Université Monteuri de Constantine, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour effectuer mon travail. Je le remercie de m'avoir permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions (dans tous les sens du terme !), et de m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche scientifique et le milieu des couches minces. Je le remercie également de m'avoir soutenu tout au long de ce travail et consacrer le temps nécessaire aux discussions et à la construction du manuscrit final. Qu'il soit assuré de toute ma sympathie et de ma reconnaissance de tous les beaux moments passés ensemble.*

*J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **B. BOUDINE**, Maître de conférence à l'Université de Mentouri-Constantine de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Je remercie messieurs, **I. BOUDJADAR**, maître de conférences à l'université de Mentouri-Constantine, et **L. HADJERIS**, maître de conférences à l'Université d'Oum El-Bouaghi, de m'avoir fait l'honneur accepté d'examiner mon travail.*

*Je remercie aussi mes amis avec qui j'ai partagé tant de moments de vie, heureux ou difficiles, et qui m'ont aidé à traverser certaines épreuves au cours de cette période, je pense en particulier à **KADER** (chef sans équipe !?!) et aux amis et amies du labo : **Ramzi, Adel, Tarek, Mourad, Fouzi, Laabidi, Walid, Warda, Sana, Hassiba, Lilia...***

Dédicace

Grâce au 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 travail :

- ✿ *À mes chers **parents** qui ont tout sacrifié pour moi, Grâce à vous que je suis là, et Grâce à vous que je serais loin. Vous resterez toujours dans mon cœur.*
- ✿ *À ma cher tante [**Dahbia**] et son mari [**Ahmed**] que dieu les garde et les protège. Je leurs souhaite tout le bonheur du monde, et je leurs dit : « Merci pour tous les beaux moments que j'ai partagé avec vous ».*
- ✿ *À la mémoire de mes **grands-parents** [**Ferhat et Ali**] que dieu l'ait pitié et l'ait crée dans son vaste paradis.*
- ✿ *À Tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé de près comme de loin [**Madjid, Kamel, Zami Abd lhamid, Ali, Faiza...**].*

Fayssal.



« Le monde ne sera pas détruit par ceux qui font le mal, mais par ceux qui les regardent sans rien faire. »

[Albert Einstein]

Table des matières

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	i
<p>.....</p> <p>Chapitre I : Etude bibliographique sur les films minces de TCO et les techniques de dépôt.</p> <p>.....</p>	
I.1 Couche mince	01
I.1.1 Définition d'une couche mince.....	01
I.1.2 Etapes de formation et croissance d'une couche mince.....	01
I.1.3 Classification des modes de croissance.....	02
I.1.4 Applications des couches minces.....	04
I.2 Techniques de dépôt des couches minces	06
I.2.a Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	07
I.2.a.1 Evaporation thermique.....	07
I.2.a.2 Pulvérisation cathodique.....	08
I.2.a.3 Ablation Laser.....	09
I.2.b Dépôts chimique en phase liquide.....	10
I.2.b.1 Spray pyrolytique par ultrason.....	10
I.2.b.2 Sol-Gel.....	14
I.2.c Choix de la technique de dépôt suivant les propriétés du film.....	14
I.3 Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	16
I.3.a. Enjeu économique.....	17
I.3.b. Définition d'un matériau TCO.....	19
I.3.c. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs.....	20
I.3.d. Les propriétés des TCO.....	21
I.3.d.1 Les propriétés optiques.....	21

I.3.d.2 Les propriétés électriques.....	22
I.3.d.3 Corrélation des propriétés optiques et électriques.....	24
I.3.e. Présentation des oxydes transparents conducteurs étudiés.....	25
I.3.e.1 Oxyde de Zinc (ZnO).....	26
I.3.e.1.1 Propriétés générales du ZnO.....	26
I.3.e.1.1.a propriétés cristallographiques.....	26
I.3.e.1.1.b propriétés optiques.....	29
I.3.e.1.1.c Structure électronique de bande.....	30
I.3.e.1.2 propriétés électriques.....	31
I.3.e.2 Dioxyde d'étain (SnO₂).....	32
I.3.e.2.1 Propriétés générales du SnO ₂	32
I.3.e.2.1.a propriétés cristallographiques.....	33
I.3.e.2.1.b propriétés optiques.....	34
I.3.e.2.1.c Structure électronique de bande.....	34
I.3.e.2.2 propriétés électriques.....	35
I.3.e.3 Oxyde d'indium (In₂O₃).....	36
I.3.e.3.1 Propriétés générales d'In ₂ O ₃	36
I.3.e.3.1.a propriétés cristallographiques.....	36
I.3.e.3.1.b propriétés optiques.....	38
I.3.e.3.2 propriétés électriques.....	39
I.3.f Autres oxydes transparents conducteurs (ITO, ATO, FTO).....	39
I.3.g Applications des Oxydes transparents conducteurs.....	41
I.3.g.1 Capteur à gaz.....	41
I.3.g.2 Cellules solaires.....	42
I.3.g.3 Couches protectrices ou intelligentes.....	43
I.3.g.4 Systèmes optoélectroniques.....	45

.....
Chapitre II : *Elaboration et caractérisation des films de ZnO, SnO₂ et In₂O₃ et leurs mélanges.*

II.A	Elaboration des couches minces de TCO par spray pyrolytique.....	46
II.A.1	Choix de la technique de dépôt.....	46
II.A.2	Montage expérimental utilisé.....	46
II.A.2.1	Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition.....	47
II.A.2.2	Paramètres modulables de déposition.....	48
II.A.3	Préparation des substrats.....	48
II.A.3.1	Choix du substrat de dépôt.....	48
II.A.3.2	Nettoyage des substrats.....	49
II.A.4	Préparation des solutions (précurseur).....	50
II.A.5	Déposition des couches TCO.....	52
II.B	Méthodes de caractérisation des films TCO.....	53
II.B.1	Introduction.....	53
II.B.1	Mesure de l'épaisseur.....	53
II.B.1.a	Méthode des franges d'interférence.....	53
II.B.1.b	Ellipsométrie.....	55
II.B.2	Caractérisation structurelle.....	56
II.B.2.1	Diffraction des rayons X.....	56
II.B.2.2	Détermination des propriétés structurelles.....	59
II.B.2.2.a	Détermination de la taille des cristallites.....	59
II.B.2.2.b	Détermination des contraintes.....	60
II.B.3	Caractérisation optique.....	61
II.B.3.1	Spectroscopie UV-visible.....	61
II.B.3.2	Mesure des propriétés optiques.....	62
II.B.3.2.a	Détermination du coefficient d'absorption.....	63
II.B.3.2.b	Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach...	64
II.B.4	Caractérisation électriques.....	65

II.B.4.1	Technique des deux pointes.....	65
II.B.4.2	Détermination des caractéristiques électriques.....	66
II.B.4.2.a	Mesure de la résistivité électrique.....	66
II.B.4.2.b	Calcul de l'énergie d'activation.....	68

.....
Chapitre III: Résultats et Discussions

III.1	Vitesse de croissance des films.....	69
III.2	Propriétés structurales.....	71
III.2.a	Structures et orientations.....	71
III.2.b	Taille des cristallites et contraintes.....	75
III.3	Propriétés optiques.....	83
III.3.a	Gap optique.....	88
III.3.b	Indice de réfraction.....	89
III.3.c	Désordre (Energie d'Urbach).....	90
III.4	Propriétés électriques.....	93
III.4.a	Résistivité électrique.....	93
III.4.b	Energie d'activation.....	98
III.5	Qualité de nos films TCO suivant la figure de mérite (F_m)	100
	Conclusion générale	103
	Annexe	i

Introduction générale

Introduction générale

*A*n cours de ces dernières années, l'évolution des activités humaines a entraîné une forte augmentation de la consommation d'énergie. Actuellement, ce sont les sources des énergies fossiles qui sont les plus exploitées, entraînant de grave problème de l'environnement tels que la pollution, le réchauffement de la planète et la détérioration de la couche d'ozone. Si rien n'est fait pour y remédier à cette catastrophe, les émissions de gaz à effet de serre pourraient tripler dans un demi-siècle en maximum, et entraîneraient des problèmes d'environnement dramatiques pour les prochaines générations.

Dans ce contexte, l'organisation des nations unies (ONU) et certains organismes internationales tentent de développer la conscience énergétique des populations ainsi que de promouvoir les énergies renouvelables dont fait parti l'énergie solaire.

L'énergie du soleil à l'avantage d'être disponible dans le monde entier en quantité illimitée et les cellules solaires sont l'un des principaux moyens de capter cette énergie et de la convertir directement en électricité sans pollution. Pour cela, il faut que le coût de cette conversion photovoltaïque soit, économiquement, compétitif à ceux de l'énergie conventionnelle.

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) et leurs mélanges avec des proportions différents, afin d'étudier et d'optimiser les concentrations qui permettent d'avoir une conductivité élevée et une forte transmittance.

Le choix de ces trois oxydes TCO utilisés dans notre travail est basé sur les avantages suivants :

- Ils ne sont pas toxiques.
- Ils sont très abondants sur la terre.
- Ils ont un faible prix de revient.

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, nous présentons quelques données sur les applications potentielles de ces oxydes dans la technologie.

Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration des couches minces TCO. En premier lieu, nous décrivons les conditions et la technique utilisée pour les dépôts des couches TCO pour les trois séries de mélanges binaires : [ZnO:SnO₂], [ZnO:In₂O₃] et [SnO₂:In₂O₃]. Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches.

Dans le troisième chapitre, nous exposons et discutons, en détail, les résultats de tous nos films. De, cette étude, il en résulte un résumé récapitulatif qui met en exergue la figure de mérite de tous les échantillons.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

Chapitre I

*Etude bibliographique sur les
films minces de 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 , SnO_2 , et In_2O_3 . Nous décrivons également quelques notions sur les techniques de déposition des couches minces, et en particulier la méthode de *spray pyrolytique ultrasonique*.

I.1. Couches minces

I.1.1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1, 2]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2].

I.1.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- 1) Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- 2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- 3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [3].

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes :

I.1.2.a La condensation

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatoms) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatoms pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc). Le choc peut être élastique ($E_i = E_{ac}$) ou inélastique ($E_{ac} < E_i$).

Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

I.1.2.b La nucléation

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation.

I.1.2.c La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [4].

I.1.2.d La croissance

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

I.1.3 Classification des modes de croissance

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories [5] schématiquement illustrées sur la figure I.1 (a, b, c) :

1.1.3.a La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (figure I.1.a). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

1.1.3.b La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) :

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (figure I.1.b) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

1.1.3.c La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (figure I.1.c).

Ces modes sont illustrés dans Figure I.1.

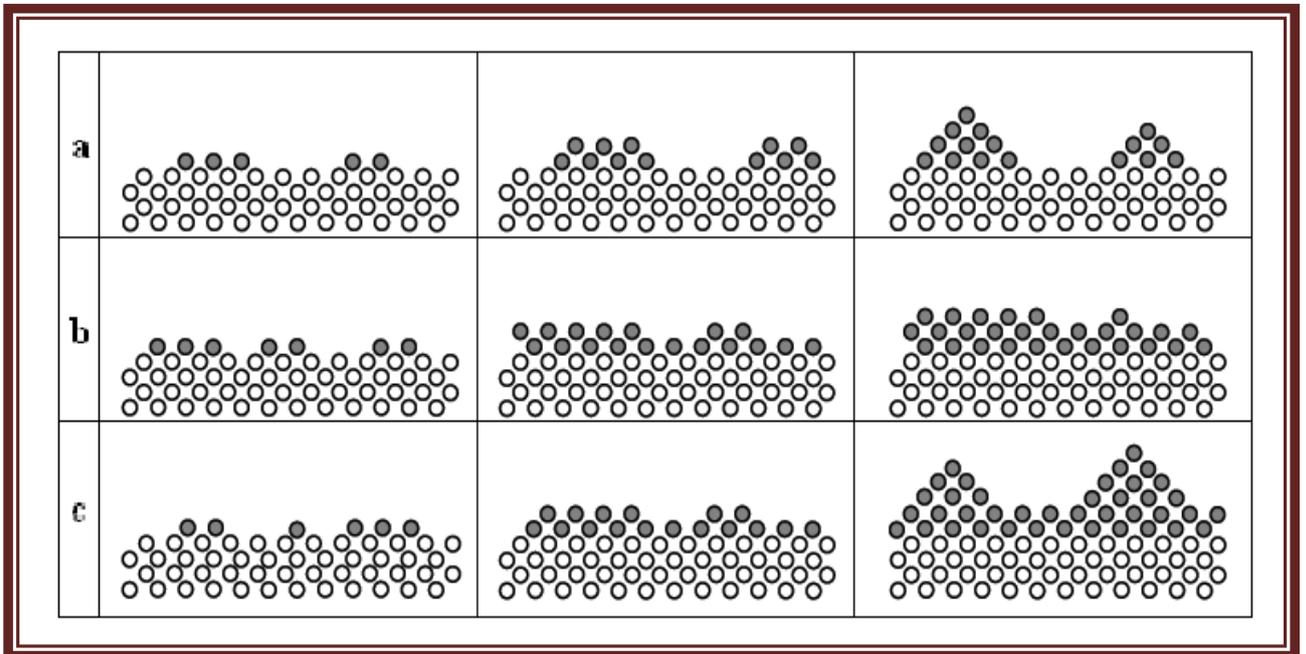


Figure I.1. Les trois modes de croissance des couches minces [5].

I.1.4. 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, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, l'optique, la protection des surfaces et la décoration. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines d'application [6] en insistant évidemment un peu plus sur ceux liés à l'instrumentation.

I.1.4.a 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 entre éléments distants d'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 techniques** : Les couches minces servent aussi beaucoup à la réalisation de dispositifs techniques très employés telles que les têtes de lecture des disques durs (couches magnétiques) de nos ordinateurs, mais aussi les têtes d'impression de nos imprimantes à jet d'encre et bien entendu les cellules solaires (constituées de couches de Si amorphe).

I.1.4.b Optique

En optique on va exploiter la technologie couche mince principalement pour deux types d'application, d'une part les couches réfléchissantes et, d'autre part, les couches au contraire anti reflet.

- **Couches réfléchissantes** : Dans le premier cas on va trouver les applications de type miroir plan ou non (par exemple : miroirs astronomiques) et surtout réflecteurs complexes telles les optiques de phare de véhicules automobiles qui sont effectivement des dispositifs métallisés sous vide et comportant 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 immédiatement après le dépôt d'aluminium. Notons que les réflecteurs automobiles sont parfois en tôle et parfois en plastique avec éventuellement un vernis en sous-couche.

- **Couches antireflets :** Les couches antireflets et/ou anti-UV sont réellement des couches minces et souvent même 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.

I.1.4.c Couches de protection

Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés, lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables pour protéger ou renforcer une surface métallique.

- **Couches anticorrosives :** On peut citer dans cette famille d'applications les pare-chocs nickelés (et non chromés comme le veut le vocabulaire populaire) : acier recouvert d'une couche d'accrochage de chrome de quelques dizaines de nanomètres recouverte d'une couche de nickel (brillant). Le nickelage est obtenu par galvanoplastie en général, mais il arrive que pour des pièces nickelées destinées à des dispositifs à hautes performances techniques (satellites) on exploite la technique de pulvérisation cathodique.
- **Surfaces dures :** On va aussi trouver des applications de dépôt en surface pour assurer non seulement une protection contre la corrosion, mais aussi un renforcement de la dureté de la surface, c'est par exemple le cas des lames de rasoir dont la surface est recouverte d'une microcouche : soit de platine, soit de titane. Certains forets sont ainsi recouverts d'une couche de titane qui leur confère une plus grande dureté avec un coût de fabrication bien moindre que s'ils étaient usinés intégralement en titane. Les outils de tour sont ainsi recouverts d'une couche de l'ordre du micron de nitrure de molybdène ou de titane.
- **Surfaces de frottement :** Inversement dans le domaine de la tribologie les techniques d'évaporation réactive ou d'implantation ionique sont susceptibles de conduire à des états de surface améliorés garants d'une diminution des frottements et donc d'une augmentation de la durée de vie de dispositifs en état de frottement permanent tels des engrenages.

I.1.4.d Décoration

Un autre aspect de la technologie couche mince est son emploi dans l'industrie de luxe pour des applications de décoration. Nous citerons les dépôts de couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires, tels les bijoux. L'intérêt est évidemment ici d'utiliser une quantité minimale

du matériau pour obtenir un effet visuel donné, via un processus de pulvérisation cathodique. En pratique on aura aussi le plus souvent une sous couche de chrome pour assurer l'adhérence de l'or sur le plastique du bouchon, pré-déposée elle aussi par pulvérisation cathodique.

I.2 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 "Sputtering". 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) [8], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [9-12], sol-gel [13-14], spin-coating [15] et dip-coating [16] emploient des solutions comme précurseurs.

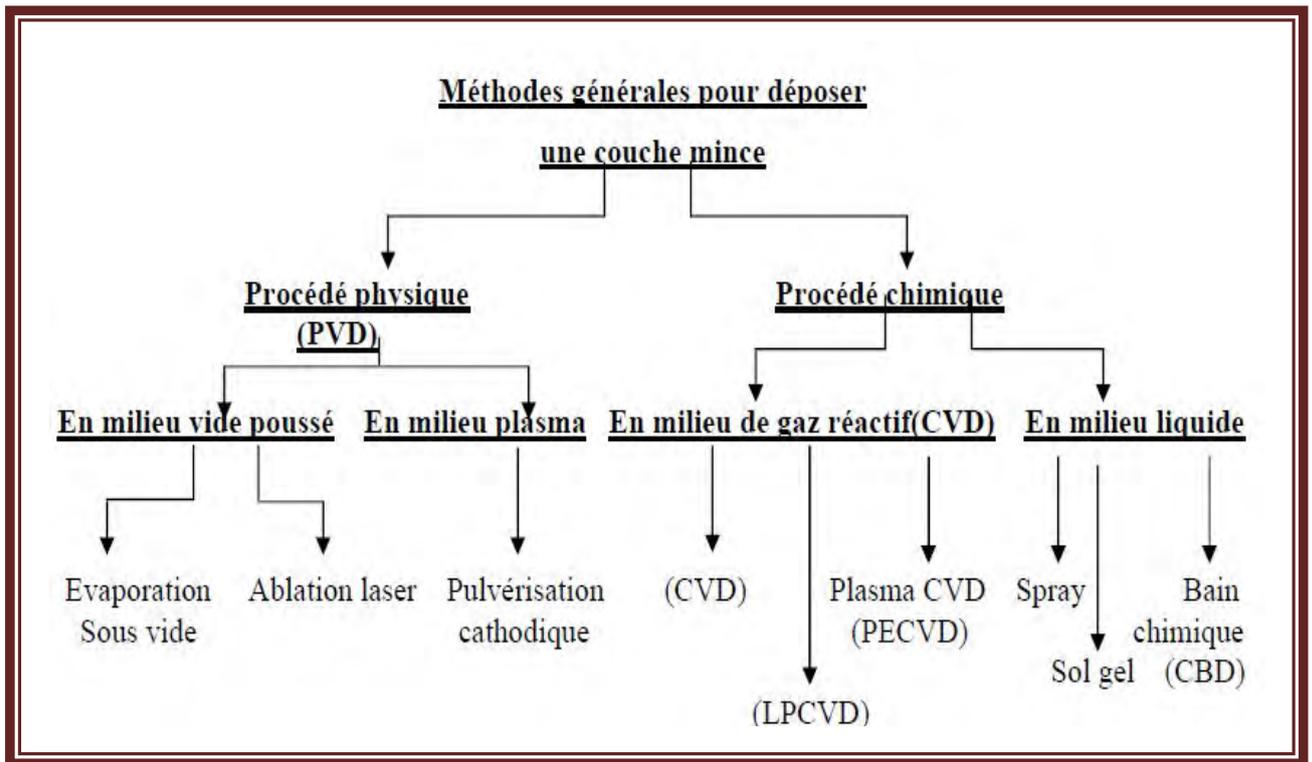


Figure I.2. Classification des procédés de dépôt de couches minces [17].

I.2.a Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

I.2.a.1 Evaporation thermique

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure I.3). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [18]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve: le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [18].

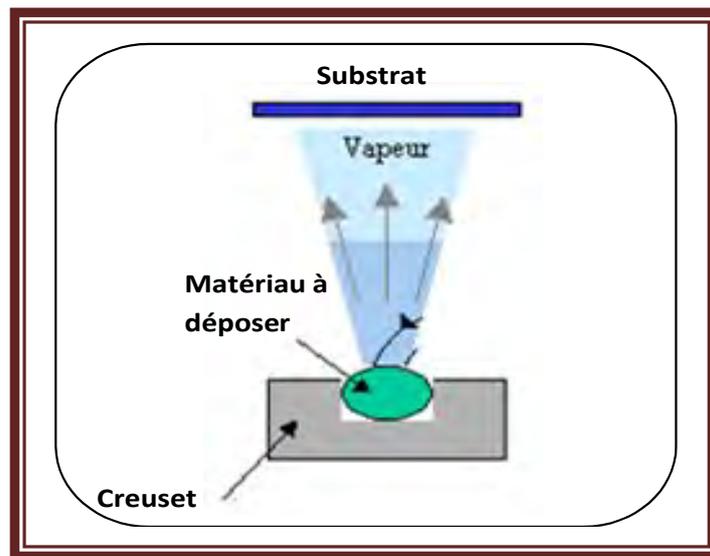


Figure I.3. Principe de l'évaporation thermique [19].

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé [19].

I.2.a.2 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont souvent ceux de l'argon que l'on mélange avec un autre gaz réactif, qui sont introduit dans la chambre à vide. L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur l'électrode porte cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon par collisions électroniques et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir. Dans le cas particulier de la formation du ZnO, nous utilisons une cible de zinc, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au Zinc pour former des molécules de ZnO. L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma. Ce phénomène se produit lors d'un dépôt de couche isolante. De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible ce qui éviterait l'arrêt de la décharge [20]. Mais pour qu'un tel procédé fonctionne, il faut que :

- la décharge soit continuellement maintenue durant toute une période de la forme d'onde AC. Cette condition est vérifiée si la fréquence est supérieure à 1 MHz. Dans ce cas, une période est plus courte que le temps nécessaire pour charger l'isolant et éteindre la décharge (temps de 1 à 10 ms). La plupart des plasmas sont générés à 13,56 MHz (fréquences réservées aux équipements industriels).
- les électrons perdus sur la surface isolante sont périodiquement régénérés. Cette condition est réalisée en régime établi, lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.
- une configuration de champ électrique créée au niveau des gaines permet aux ions d'avoir une énergie suffisante capable de pulvériser l'isolant de la cible. Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé "auto-polarisant" ou "self-bias".
- la puissance RF soit accordée à la décharge pour optimiser l'énergie transmise au plasma.

I.2.a.3 Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD)

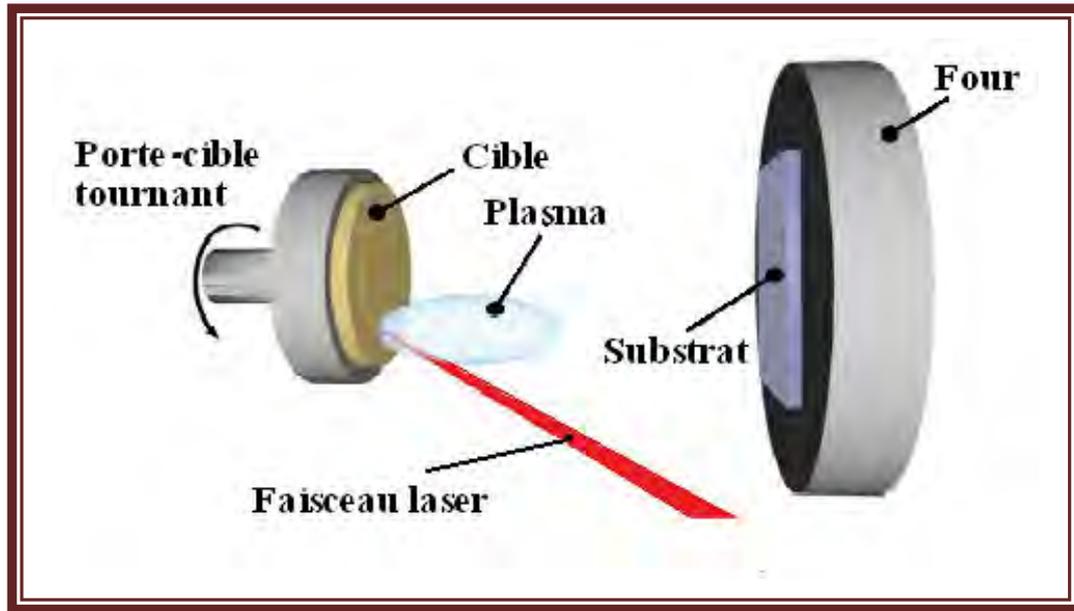


Figure I.4. Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [22].

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure (I.4) ci-dessus. La technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé.

A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm² pour les lasers de type UV [21]. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion.

Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [22].

I.2.b Dépôts chimique en phase liquide

I.2.b.1 Spray pyrolytique par ultrason

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

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

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées [23]. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la figure I.5 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température, de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

Processus I : Les gouttes de la solution sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

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

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

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

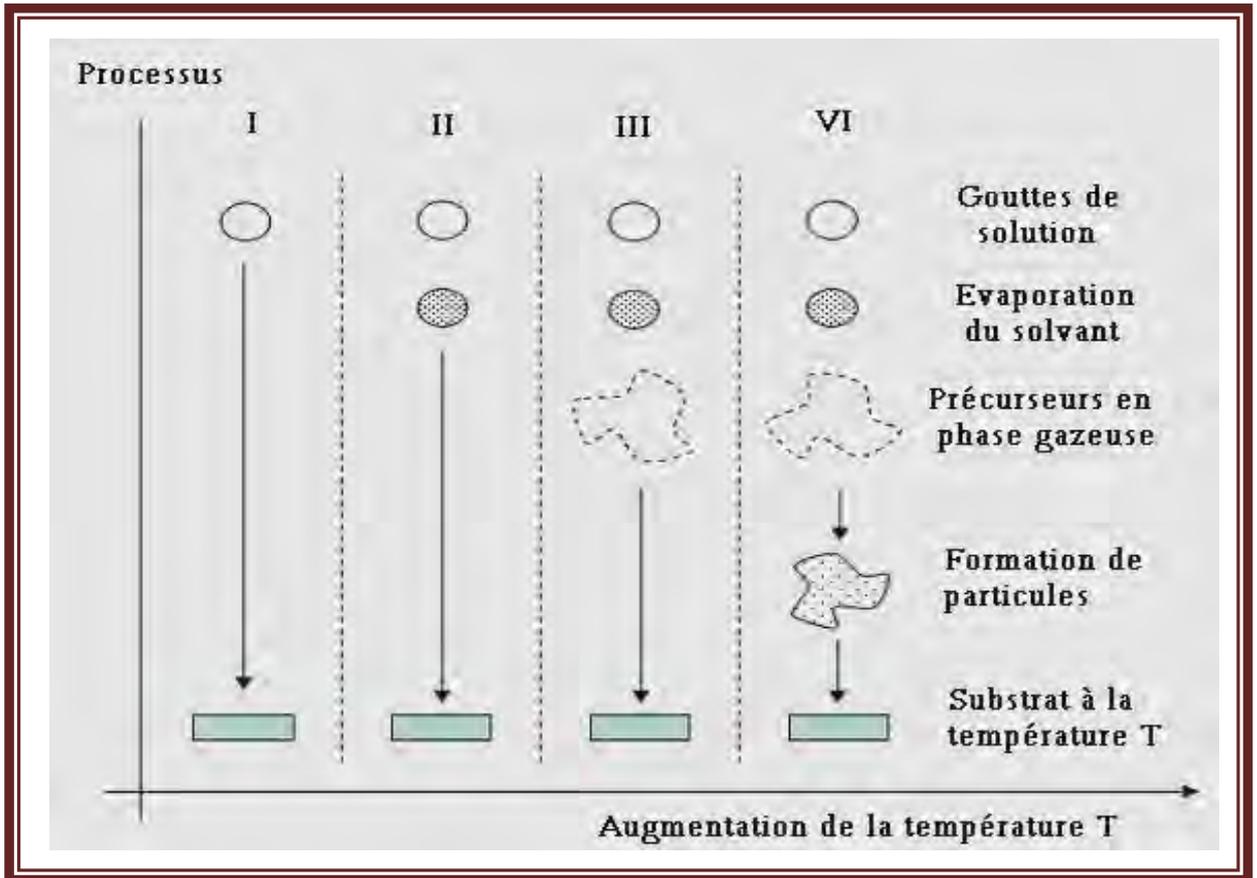


Figure I.5. Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray pyrolytique selon la température de dépôt [23].

La réaction recherchée pour ce travail est le processus I, une réaction équivalente au procédé de spray pyrolytique avec des facilités des dépôts. Cette technique de dépôt est appelée : Spray pyrolyse. Pour optimiser le processus I, une géométrie horizontale a été envisagée. La description complète de la manip de Spray ultrasonique employés est consultable au chapitre II.

I.2.b.1.1 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 [24]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [25], et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de *50 Torr* dans le cas inverse [26]. 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 [27].

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) [28-29]. La concentration globale de la solution peut être variée de *0.01* à quelque *mole /litre*. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des gouttes fluides éjectées [27].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [26].

b. Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [24, 27]. 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) [30-31], ultrasonique [29], par gravitation [26]... 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 N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [31].

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 [32]. 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.2.b.1.2 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 40µm de diamètre. Le jet arrive par gravité sur la surface des substrats qui sont chauffés, à une température comprise entre 250 et 400°C, qui permet l'activation de la réaction chimique. À ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (ZnO, SnO₂, In₂O₃...) qui se dépose sur le substrat [33].

I.2.b.2 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) [34]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- a. Le spin-coating ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
- b. 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 industriel, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue 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.2.c Choix de la technique de dépôt suivant les propriétés de film

Diverses techniques de croissance des films TCO ont été intensivement étudiées récemment. La technique de croissance joue un rôle significatif sur les propriétés du film, car le même matériau déposé par deux techniques différentes rapporte habituellement différentes propriétés physiques. C'est dû au fait que les propriétés électriques et optiques de ces films dépendent fortement de la structure, morphologie et nature des impuretés qui sont présentes. Par conséquent, il est essentiel de faire une recherche détaillée du rapport entre les propriétés de film et la méthode de dépôt. Il y a diverses méthodes pour produire la croissance des couches minces de TCO telles que la déposition en phase vapeur (CVD) [35-36], spray pyrolytique [37-38], l'évaporation sous vide [39], les techniques de dépôt par ions assistés [40-41] et la pulvérisation [42-43]. Une comparaison générale des différentes techniques de croissance, basée sur les divers paramètres de dépôt et les caractéristiques des films d'oxydes transparents conducteurs, est montrée dans le tableau I. 1.

Technique de dépôt	CVD	Spray	Pulvérisation	Électrodéposition	Évaporation
Température du substrat	Haute	Haute	Basse	ambiante	Haute
Taux de croissance	Haut	Haut	Bas	Bas	Haut
uniformité	Haute	Faible	Excellente	Excellente	Modérée
Reproductibilité	Haute	Modérée	Excellente	Excellente	Modérée
Coût	Modéré	Bas	Haut	Haut	Modéré
Conductivité électrique	Modérée-Excellente	Modérée-Excellente	Excellente	Excellente	Modérée-Excellente
Transmission	Modérée-Excellente	Modérée-Excellente	Excellente	Excellente	Modérée

Tableau I.1. Comparaison de diverses techniques de croissance utilisées pour le dépôt des couches minces [44].

Un récapitulatif du tableau I.1 nous permet de classer les diverses techniques comme suit :

- ✓ Le procédé spray pyrolyse peut être utilisé pour la croissance des films peu coûteux destinés pour des applications à grande échelle où l'uniformité n'est pas l'exigence fondamentale.
- ✓ La technique de croissance par ions assistés est particulièrement appropriée au dépôt de polystyrène comme des matériaux où le chauffage de substrat n'est pas possible.
- ✓ Pour la croissance des films de qualité reproductibles de dispositifs, la pulvérisation et la CVD ont été intensivement employées dans une forme ou dans une autre. Cependant, les taux de dépôt de méthodes de CVD sont habituellement plus grands que ceux des techniques de pulvérisation. La technique de dépôt par pulvérisation, bien que plus complexe et plus cher, reste la préférée car elle permet une meilleure commande de l'homogénéité de l'épaisseur du film en plus de sa haute qualité. En outre, la technique de pulvérisation est moins toxique que la CVD [44].

I.3 Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [45] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en Particulier: In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdInO_x , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [34].

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure I.6 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2008 [23]. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires.

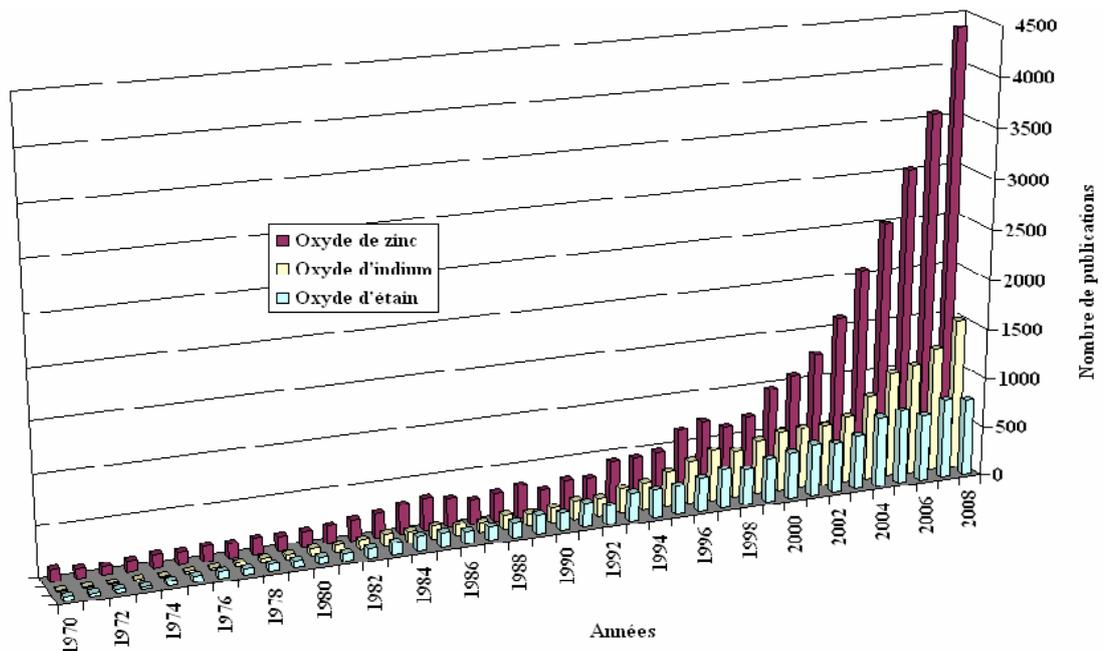


Figure I.6. Evolution du nombre de publications traitant de ZnO , In_2O_3 et SnO_2 depuis 1970 à 2008 [46].

I.3.a Enjeu économique

Du point de vue industriel, l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) est le matériau le plus utilisé. L'ITO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents conducteurs dans un futur proche selon NanoMarkets [47], une firme d'analyses d'industrielles. Les revenus de la part de ces industries devraient passer de 3.2 milliards de dollars en 2009 à plus de 8.3 milliards de dollars en 2014. Le revenu des entreprises du photovoltaïques est également englobé dans ces chiffres.

L'utilisation de l'ITO peut être hésitante au vu de l'instabilité de son prix d'achat. En conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaliser ou surpasser les performances de l'ITO. Cependant les analyses de NanoMarkets ne prévoient pas l'arrivée d'un challenge dominant de l'ITO sur le marché avant 2015. En effet, l'indium est un élément rare sur terre. Il se trouve en faible quantité dans les mines de zinc et de plomb. Il est moins répandu sur la croûte terrestre que le zinc ou l'étain. Les proportions naturelles de ces éléments dans l'écorce terrestre sont [48]:

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

De part sa rareté, son prix d'achat n'était pas très élevé car la demande du marché était très faible. Le prix de l'indium était de 70\$/kg en 2001. Désormais, la grande demande de l'industrie des écrans plats a fait envoler son prix en quatre ans jusqu'à 1000\$/kg en 2005. Cette flambée a créé un regain d'intérêt pour trouver des remplaçants à l'ITO. Mais depuis cette hausse, son prix ne fait que diminuer au point d'atteindre une baisse récente de plus de 70 % par rapport à son ancien maximum de 1000\$. En effet, en novembre 2008, le kilogramme d'indium s'achetait à 540 \$ et atteint en août 2009, le prix de 362 \$/kg.

Les fabricants de système à écran plat ne montrent aucun signe de changement dans l'utilisation de l'ITO. Sachant que ce secteur d'activité est le plus grand consommateur d'ITO, rien ne suggère le développement de solutions sans ce matériau. Seuls de nouveaux développements chez les fabricants sont recherchés pour diminuer le coût de l'utilisation de l'indium comme le recyclage de vieux écrans plats. Néanmoins, quelques signes de changement apparaissent. NanoMarkets souligne que le développement de produits tels que les OLED (Organic LED) ou les cellules solaires photovoltaïques favorise la recherche d'une alternative sérieuse à l'utilisation de l'ITO. Ils prévoient même un marché de plus de 567 millions de dollars pour 2014. À cela s'ajoute, les nanotechnologies qui, part le développement de nouveaux matériaux nanostructurés, vont pouvoir surpasser les performances de l'ITO non seulement de part sa conduction électrique et sa transparence mais

également de part son coût. Un tel marché de 331 millions de dollars de ces nouveaux matériaux est prévu pour 2014 [23].

L'une des utilisations des conducteurs transparents est l'électrode transparente des cellules solaires. Avec les enjeux environnementaux actuels, la recherche dans la conversion de l'énergie solaire en électricité s'intensifie. Le graphique de la figure I.7 montre l'évolution du rendement pour différents types de cellules depuis plusieurs décennies [23]. Grâce à des technologies telles que la triple jonction absorbant tout le spectre solaire, des rendements de plus de 35 % peuvent être atteints. Des chercheurs à l'institut Fraunhofer des systèmes à Energie solaire ont obtenu l'un des plus hauts records : un rendement de 41.1 %. Leur système associe un concentrateur solaire d'un facteur de 454 qui concentre la lumière sur une cellule multi-jonction de 5 mm² de surface. Les couches actives sont composées de la superposition de GaInP/GaInAs sur substrat de germanium. Depuis quelques décennies, l'industrie solaire est très active. Par exemple en 2006, l'industrie photovoltaïque en Allemagne a réalisé un chiffre d'affaires de l'ordre de 4 milliards d'euros et emploie près de 40 000 personnes.

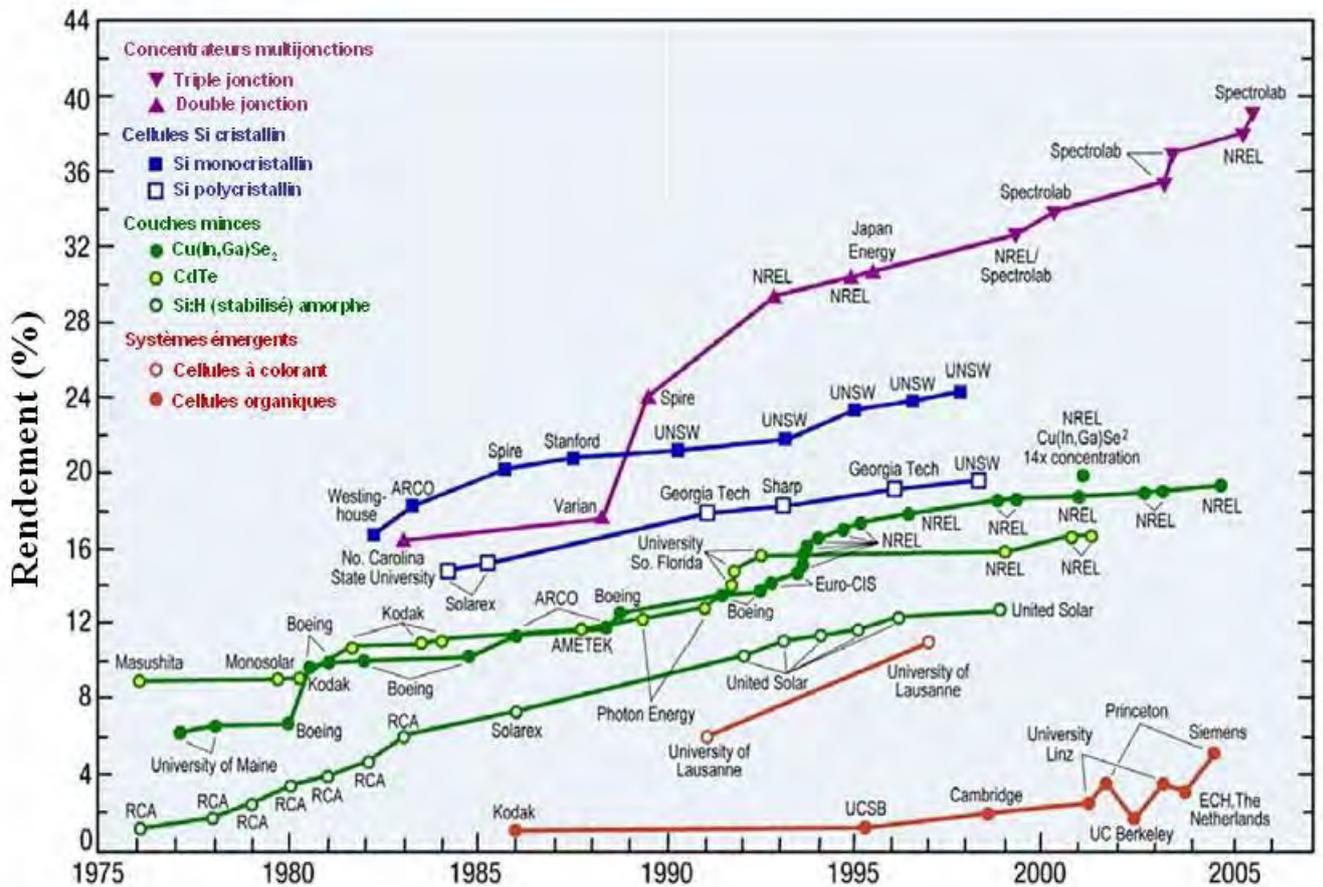


Figure I.7. Evolution du rendement de différentes cellules solaires au cours des dernières années [49].

Pour des cellules solaires compétitives, trois paramètres sont importants du point de vue de l'industriel, des phénomènes physiques et du consommateur :

- *Le coût de fabrication*
- *Le rendement*
- *La longévité*

Selon ces trois paramètres, les modules à base de silicium sont, de nos jours, les plus rentables et les plus commercialisés. En effet, avec un rendement de 15 % à 18 % et un coût abordable pour le grand public, ils possèdent une longévité de 15 à 20 ans.

De nombreuses recherches se tournent vers la courbe en rond plein orange, en bas à droite de la figure I.7 *les cellules solaires organiques*. L'utilisation de molécules ou polymères comme couches actives pouvant être déposées par spin-coating ou jet d'encre en font la technologie *la moins coûteuse*. Cependant, des efforts doivent être fournis en ce qui concerne le rendement qui est de 5 % pour les meilleures cellules avec une longévité faible due à l'oxydation des couches par l'oxygène de l'air.

L'amélioration de conducteurs transparents est une des nombreuses voies pour améliorer les cellules solaires organiques. Cette contribution permettra éventuellement l'accès à une énergie propre pour un coût compétitif.

I.3.b. Définition d'un matériau TCO

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [50]. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [50].

I.3.c Critères de choix des oxydes transparent conducteurs

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

$$Q = \sigma/A = - \{r \ln(T + R)\}^{-1} = T \cdot \sigma \cdot d \quad \dots\dots\dots (I.1)$$

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.

d [cm] épaisseur du film

Le tableau I.2 donne quelques facteurs de qualité cités dans la littérature [50], pour des TCO obtenus par CVD. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO:F) et le Cd_2SnO_4 ont les meilleurs facteurs de qualité.

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

Tableau I.2. Facteurs de qualité σ / A pour quelques TCO [50].

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 [34].

I.3.d Les propriétés des TCO

I.3.d.1 Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de SnO₂:F, est représenté à la figure I.8 par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al. [51]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) où des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres [23].

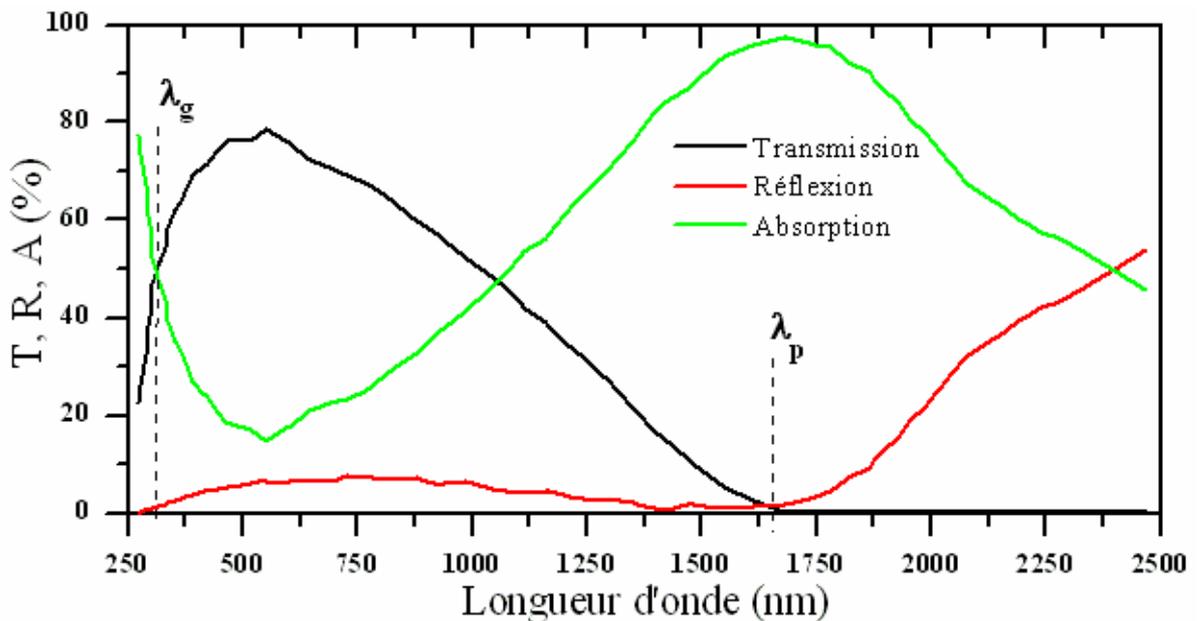


Figure I.8. Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1.14 μm d'épaisseur [51]

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou

supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p , qui est appelée longueur d'onde de plasma, nous donne la fréquence de plasma :

$$\omega_p = \frac{2\pi \cdot c}{\lambda_p} \dots\dots\dots (I.2)$$

où : c : la célérité de la lumière

Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [52].

I.3.d.2 propriétés électriques

- Conductivité :

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_v en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (formule I.3). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$.

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \dots\dots\dots (I.3)$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \dots\dots\dots (I.4)$$

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure sub-stoechiométrique. Des vacances d'oxygène notées V_O apparaissent pendant la croissance de la couche. L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, la première ionisation a une énergie de 30 meV sous BC et de 140 meV pour la double ionisation de la valence [53-54]. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles :

$\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [55] et $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [56]. De plus, des études menées par l'équipe d'A. Zunger [57] ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain

interstitiels Sn_i à la conduction de SnO_2 . Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Zn_i . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de V_O [58].

- **Dopage type n :**

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p .

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène [59] pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane [60]. Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain : ITO [61]. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que Al [62], Ga [63], In [64], etc. Il en est de même pour le SnO_2 avec des éléments tels que Sb [65], Nb, Ta [66], ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni [67], etc.

La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO [68].

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO_2 [69]. Pour ZnO , des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore [70] ou encore au lithium [71].

Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCO semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

- **Dopage type p :**

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le SnO_2 ou le ZnO sont intrinsèquement de type n . Un calcul théorique réalisé par Zhang et al. confirme cette tendance [72]. Néanmoins, depuis quelques années, de

plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages : ZnO:N [73], ZnO:Al-N [74], SnO₂:Sb [75] etc. L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut être celle des TCO à structure delafossite [76] comme CuAlO₂, une découverte de l'équipe d'Hosono [77].

I.3.d.3 Corrélations des propriétés optiques et électriques

Les paramètres optiques des TCO sont affectés par les propriétés électriques du matériau. En effet, la fréquence de plasma présentée ci-dessus n'a pas une valeur fixe mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs. Elle est définie suivant la relation :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_v \cdot q^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot m^*}} \dots\dots\dots (I.5)$$

À cette fréquence, les valeurs du coefficient de transmission et de réflexion sont égales. Ainsi, la réflexion infrarouge peut être ajustée selon la demande de l'application.

Pour un TCO typique tel que l'oxyde d'étain, la fréquence de plasma a été calculée avec une concentration de porteurs moyenne de $n_v = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La masse effective de l'électron m^* vaut $m^* = 0.3m_0$ avec m_0 la masse de l'électron au repos où ϵ_r la permittivité relative de SnO₂ vaut $\epsilon_r=9.6$ d'après Batzill [78]. Le calcul donne une longueur d'onde de plasma correspondante du SnO₂ de $\lambda_p = 5.67 \mu\text{m}$.

De même l'indice de réfraction est lié aux propriétés électriques et plus précisément à la concentration de porteurs. En combinant la relation de la fréquence de plasma et celle de l'indice de réfraction, nous avons la relation reliant les deux paramètres optiques et électriques soit $n^2 \propto (n_v/\omega^2)$. En général, l'indice de réfraction des TCO est compris entre 1.7 et 2.2 pour les longueurs d'onde du visible. Par exemple, $n = 2.1$ (à 500 nm) pour du SnO₂ non dopé déposé à 450°C [79].

Pour des TCO dopés, un changement apparaît dans la valeur de λ_g . En effet, pour de fortes concentrations de dopage, les spectres de transmission sont décalés vers les énergies les plus hautes du spectre électromagnétique, soit vers des longueurs d'onde plus basses. Ce décalage se traduit par une augmentation de la valeur du gap. Cette différence est exprimée sur la figure I.5 par la valeur de ΔE_g et s'exprime suivant la relation :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n/\pi)^{\frac{2}{3}} \dots\dots\dots (I.6)$$

Ce décalage vers les hautes longueurs d'onde est connu sous le nom d'**effet Moss-Burstein**.

I.3.e 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.3), en l'occurrence, l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO₂) et le dioxyde d'indium (In₂O₃).

Paramètre	Unité	ZnO	In ₂ O ₃	SnO ₂
Minérale	–	Zincite		Cassitérite
E _g	eV	3,4 (direct)	3,6 (direct)	3,6 (direct)
Réseau	–	Hexagonal	Cubique	Tétragonal
Structure	–	Wurtzite	Bixbyite	Rutile
Espace de groupe	–	P6 ₃ mc	Ia3	P42/nmm
a, c	nm	0,325 ; 0,5207	1,012	0,474 ; 0,319
Densité	g cm ⁻³	5,67	7,12	6,99
Mohs Hardness	[50]	4	≈5	6,5
T _{vp} (à 10 ⁻³ Pa)	°C	208	670	882
ΔH _f	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

Tableau. I.3. propriétés fondamentales des trois oxydes étudiés [80].

I.3.e.1 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 : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [81].

I.3.e.1.1 Propriétés générales du ZnO

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 de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [44].

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. [82-84].

I.3.e.1.1.a Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline $P6_3mc$. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite [85-86] ; La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont [87] : 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 Figure I.9).

- Structure hexagonale: Würtzite
- Groupe d'espace: P6₃mc
- Paramètres:
 $a=3.25 \text{ \AA}$ $c=5.12 \text{ \AA}$
 Zn^{2+} ● O^{2-} ●

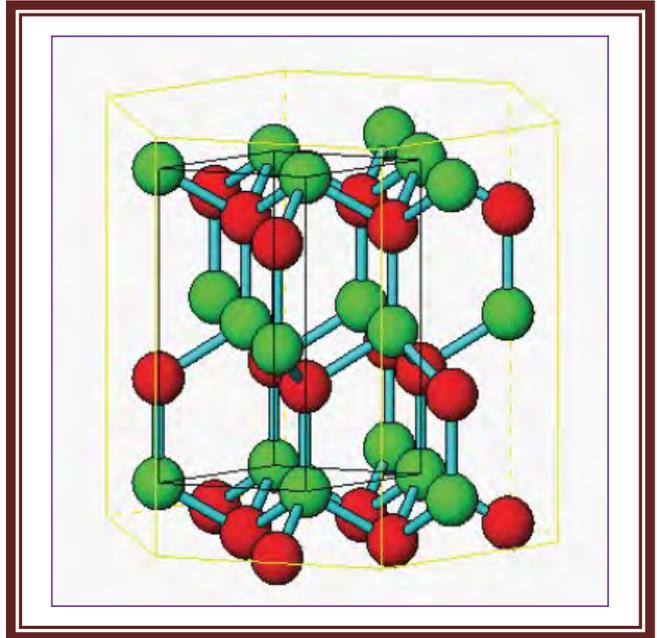


Figure I.9. Structure cristalline du ZnO [88].

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 piézoélectricité du ZnO.

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 : 4.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le coté parallèle à l'axe (oz) et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe [20]. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} . La coordonnée u est

définie par la relation suivante :

$$U = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \dots\dots\dots (I.7)$$

D'après cette relation, on remarque que le paramètre u est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h,k,l) est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \dots\dots\dots (I.8)$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \dots\dots\dots (I.9)$$

où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- Pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3c}{8} \quad \dots\dots\dots \text{(I.10)}$$

Avec $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad \dots\dots\dots \text{(I.11)}$

Et $2R_a < a \quad \dots\dots\dots \text{(I.12)}$

- Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centré (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad \dots\dots\dots \text{(I.13)}$$

Dans le tableau I.4, 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 [89], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. 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 [90].

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	Zn neutre = 1,31 Å O neutre = 0,66 Å	
	Liaison ionique	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	

Tableau I.4. Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [20].

I.3.e.1.1.b Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

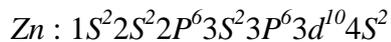
Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [91]. 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 [92-93]. 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 [94-95].

I.3.e.1.1.c 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.10 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 [33].

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.

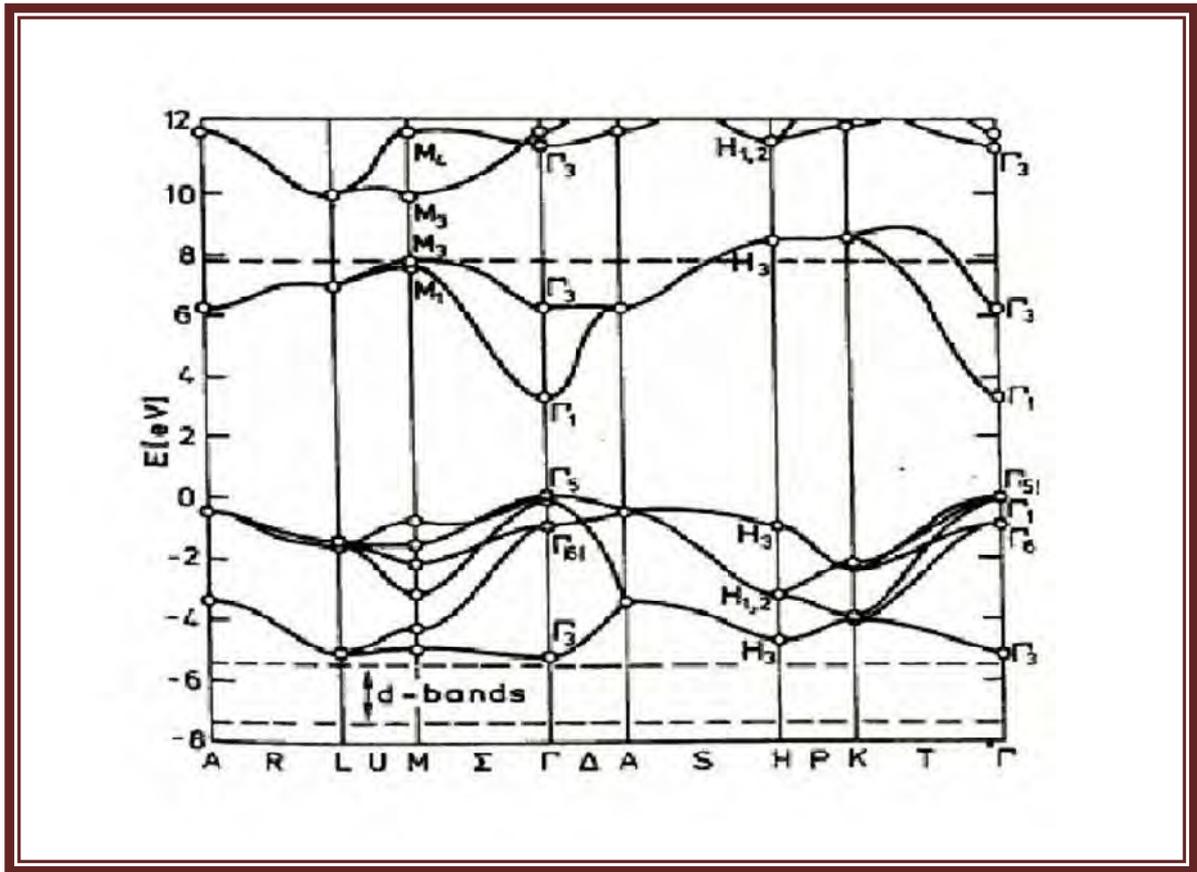


Figure I.10. Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de O^{6+} (La référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [33].

I.3.e.1.2 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).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [96] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de $3,3 \text{ eV}$, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à $3,15 \text{ eV}$ explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement $3,2 \text{ eV}$) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre $3,2$ et $3,3 \text{ eV}$.

Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) 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 $cm^2/V.S$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 cm^2/V.S$.

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



Nous notons que ce matériau peut être comme semi-conducteur dont les porteurs majoritaires sont des trous (type p). La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois en 2001 par Aoki et al [97].

I.3.e.2 Dioxyde d'étain (SnO_2)

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est sans doute le plus utilisé des oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [98-100]. 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 [101].

I.3.e.2.1 Propriétés générales de SnO_2

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 [102-103]). Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO_2 présente des ruptures de la périodicité du réseau : l'ensemble des auteurs [102, 104-105] s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO_2 , le rendant sous stoechiométrique 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...) [101].

Propriété	Valeur
Masse Molaire (g/mol)	150.70
Densité spécifique (g/cm)	6.915
Point de fusion (°C)	1630
Point d'ébullition (°C)	2330
Dureté (Moh Scale)	7.8

Tableau I.5. Propriétés physiques de SnO_2 [106]

I.3.e.2.1.a propriétés cristallographiques

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (figure I.11). 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 Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm.

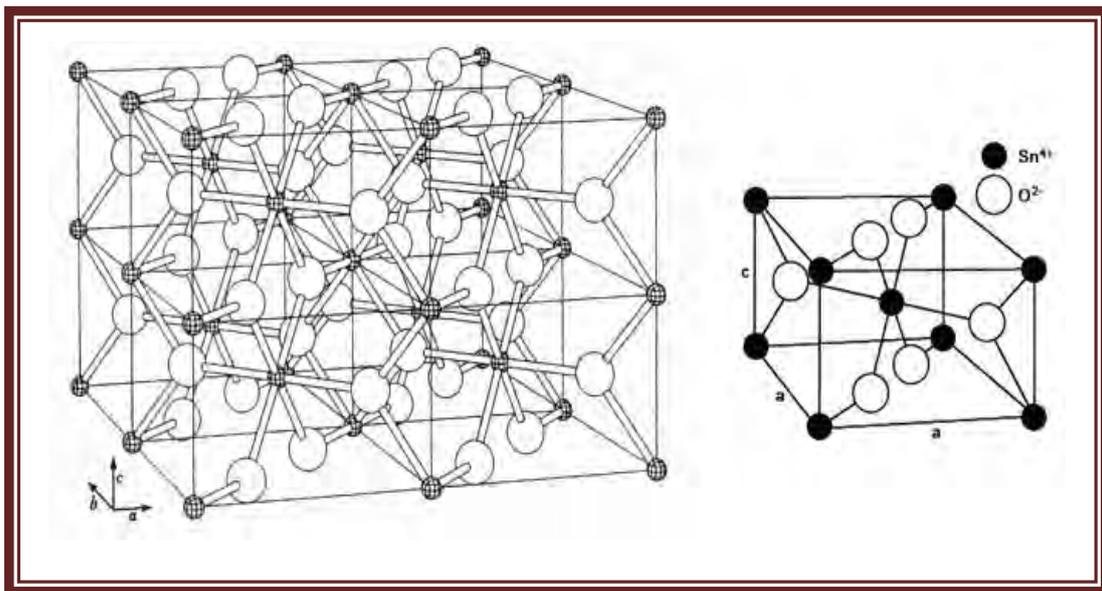


Figure I.11. Structure cristallographique de l'oxyde d'étain :

(a) La maille élémentaire

(b) La structure Rutile.

Les couches de SnO_2 déposées ont une structure polycristalline.

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 [107].

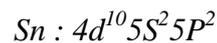
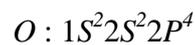
I.3.e.2.1.b propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO_2 dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E=h\nu=hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV.

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.3.e.2.1.c 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 $4d^{10}$ 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.

A cause du champ électrique du cristal, les niveaux S des cations non équivalents se séparent en Γ^{1+} et Γ^{4+} mais par des considérations de symétrie et par des mesures optiques, il a déjà été supposé que dans le SnO_2 , l'état Γ^{1+} est au dessous de l'état Γ^{4+} (Figure I.12). En 1974, J.L.Jacquemin fait un calcul par la méthode KKR (Korringa Kohn-Rostoker) pour préciser la position du minimum de la bande de conduction dans la première zone de Brillouin et confirmait les travaux d'Arai [108] qu'il avait déjà supposé en 1964 que ce minimum se trouvait en $k = 0$. Pour le niveau d'énergie du haut de la bande de valence plusieurs auteurs [109-112] affirment que le haut de la bande de valence serait du au niveau P de l'ion O^{2-} puisque la couche $2P^6$ est pleine [113].

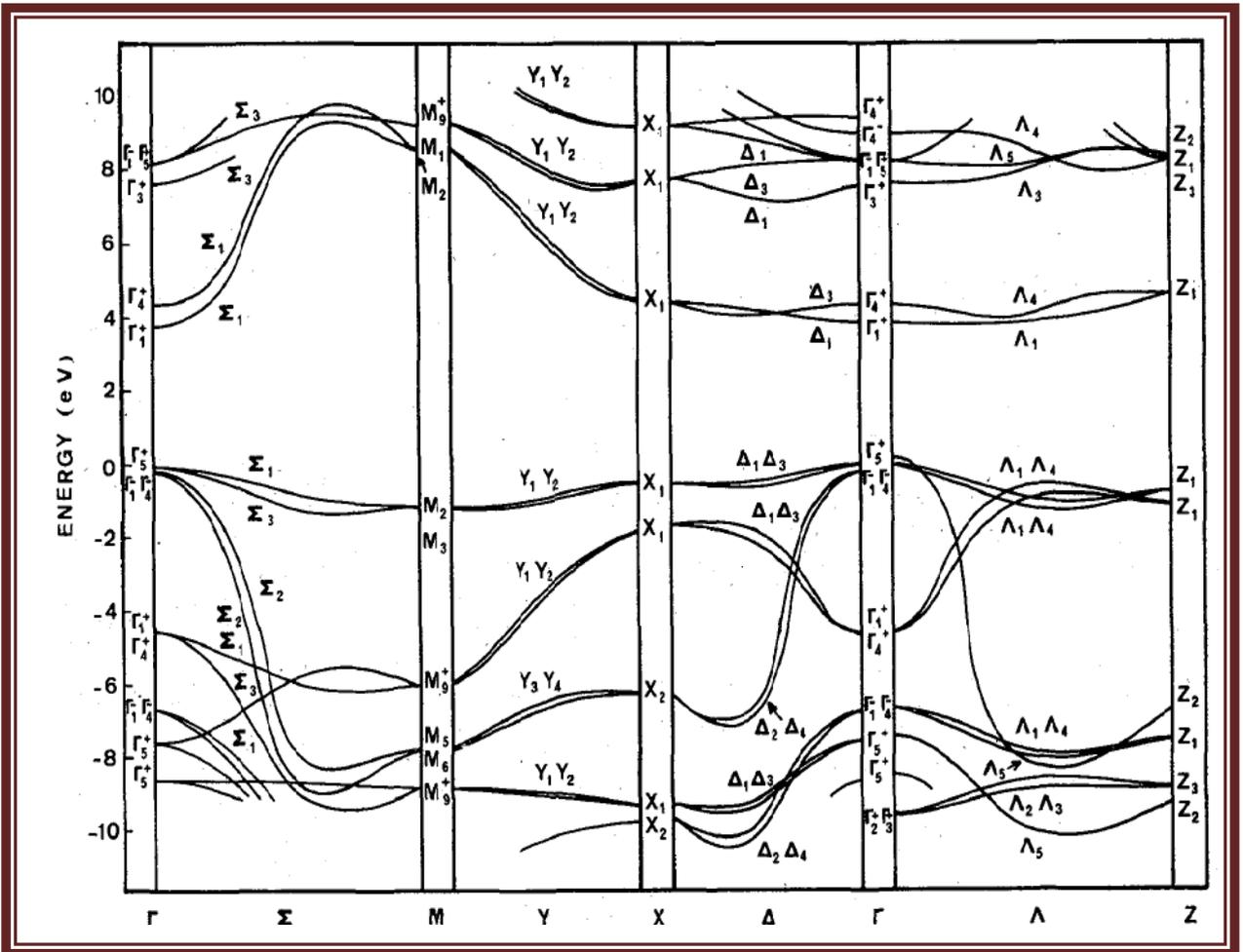


Figure I.12. La structure électronique des bandes de SnO_2 [113].

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. En lequel les électrons peuvent être excités à la bande de conduction sans aide des phonons.

I.3.e.2.2 propriétés électriques

L'oxyde d'étain SnO_2 pur, monocristallin est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.8 eV. À 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 $5.10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

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 SnO_2 déposées ont une structure polycristalline ayant un mécanisme de conduction plus complexe [107].

I.3.e.3 Oxyde d'indium (In_2O_3)

En raison de ses propriétés optiques, chimiques, et électroniques distinctives, l'oxyde d'indium attire de plus en plus l'attention dans les applications s'étendant des dispositifs optoélectroniques aux sondes chimiques. C'est sondes chimiques peuvent détecter plusieurs gaz toxiques et non toxiques tel que : O_3 [114], Co [115], H_2 [115-116], NH_3 , NO_2 [116], et Cl_2 [117].

I.3.e.3.1 Propriétés générales d' In_2O_3

L'oxyde d'indium (In_2O_3) est un important semi-conducteur de type n avec une large bande interdite directe de 3.55-3.75 eV. Il a des propriétés intéressantes telles que la haute transparence à la lumière visible, la conductivité électrique élevée et la forte interaction entre certaines molécules toxiques des gaz et ses surfaces. Ces propriétés font de lui un matériel intéressant pour une variété d'applications, y compris les cellules solaires, affichages de panneau, diodes luminescentes organiques, photocatalyseurs, verres architecturaux. D'ailleurs, In_2O_3 est un matériel important pour des capteurs de gaz à semiconducteur [118].

I.3.e.3.1.a propriétés cristallographiques

L'oxyde d'indium (In_2O_3) massif (solide cristallin) est de couleur jaune et son point de fusion est de 1913°C [119]. La densité d' In_2O_3 est de 7.12 g/cm^3 et peut cristalliser dans deux structures différentes :

a) **Structure cubique centrée** : Il s'agit d'une structure identique à celle de la bixbyite Mn_2O_3 dont la maille contient 80 atomes. Le groupe d'espace est $Ia\bar{3}$ et le paramètre de maille est $a = 1,012 \text{ nm}$.

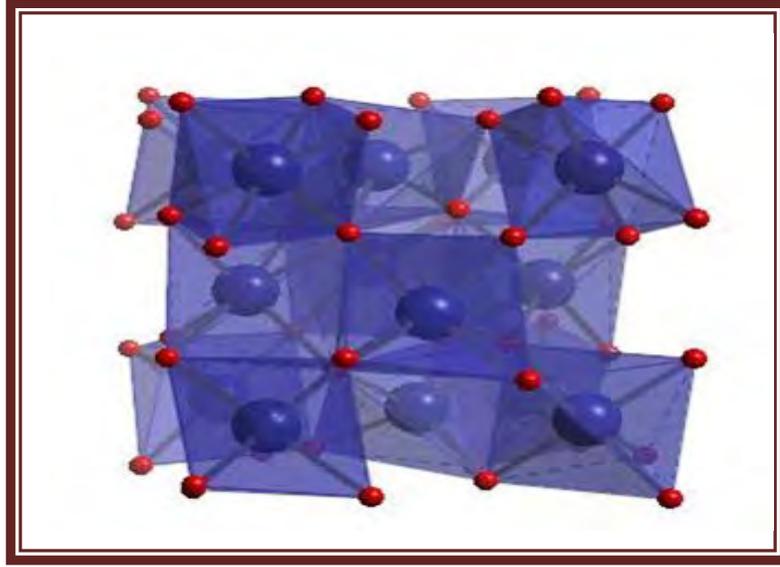


Figure I.13. Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite [34].

Les atomes d'indium sont entourés chacun de quatre atomes d'oxygène (figure I.13). La présence des sites lacunaires induit un léger déplacement ($\approx 4\%$) des cations qui les entourent.

Il existe deux types d'arrangement de ces lacunes représentés sur la figure I.14 ($1/16$ de la maille).

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

Le rapport $In1/In2 = 1 : 3$

Le tableau I.6 présente le nombre et les positions des 80 atomes formant la maille élémentaire de l'oxyde d'indium.

Nombre	Atome	X	Y	Z
8	In^{3+} (In1)	1/4	1/4	1/4
24	In^{3+} (In2)	0.4668	0	1/4
48	O^{2-}	0.3905	0.1529	0.3832

Tableau I.6. Multiplicité et positions des atomes formant la maille élémentaire de l'oxyde d'indium.

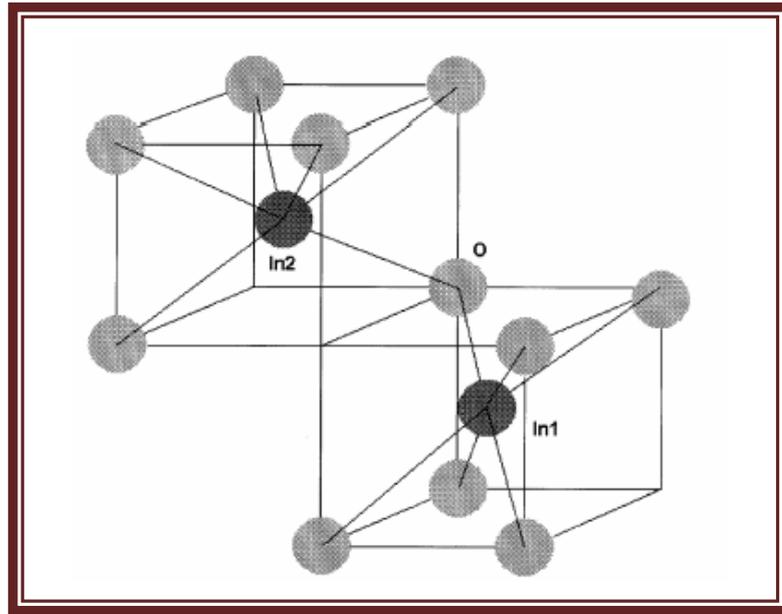


Figure I.14. In_2O_3 structure cubique (1/16 de la maille) [34].

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

b) Structure hexagonale : elle est identique à celle de l'alumine α (corindon). On l'obtient soit par ajout de dopants métalliques, soit par élaboration sous haute pression (par exemple 65 kBar et $1000^\circ C$ [34]).

I.3.e.3.1.b Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec les couches In_2O_3 (électrons de la bande de valence) peut expliquer clairement ces propriétés optiques.

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

Pan et Ma, ont trouvé une transmittance optique (T) dans la région visible et I-Rouge de l'ordre de 90% pour des films purs d' In_2O_3 déposés par l'évaporation thermique d'un mélange de SnO_2 -10% In dans un oxygène ambiant à $340^\circ C$. 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 [6] a rapporté une masse efficace $m^*=0,3m_e$ pour les électrons de conduction.

I.3.e.3.2 Propriétés électriques

In_2O_3 est un semi-conducteur de type n avec un gap direct. 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 par les références. À la température ambiante, elle varie entre 3,55 et 3,75eV. [120-121].

L' In_2O_3 en tant que conducteur transparent a une mobilité plus élevée qui varie dans la gamme $10\text{-}75 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$, avec une concentration d'électron $N \approx 10^{19} \text{-} 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, et une résistivité $\rho \geq 10^{-3} \Omega\text{cm}$ [120,122]. 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.3.f Autres oxydes transparents conducteurs

I.3.f.1 SnO_2 dopé In (ITO)

L'ITO est un semi-conducteur de type n fortement dégénéré à bande interdite directe (*gap direct*) variant entre 3.5 et 4.3 eV selon les auteurs, offrant ainsi une bonne transmission dans le domaine spectral du visible. Dans le cas où l'ITO est dégénéré, le niveau de Fermi est situé à l'intérieur de la bande de conduction (niveau E_c), son comportement est alors quasi métallique [123]. Deux causes sont à l'origine de cette dégénérescence : les lacunes d'oxygène et l'étain en substitution. La concentration des porteurs de charges d'un TCO performant est comprise entre $10^{20}\text{-}10^{21} \text{ cm}^{-3}$. La figure I.15 montre la structure parabolique des bandes d'énergie de l'oxyde d'indium non dopé et dopé à l'étain.

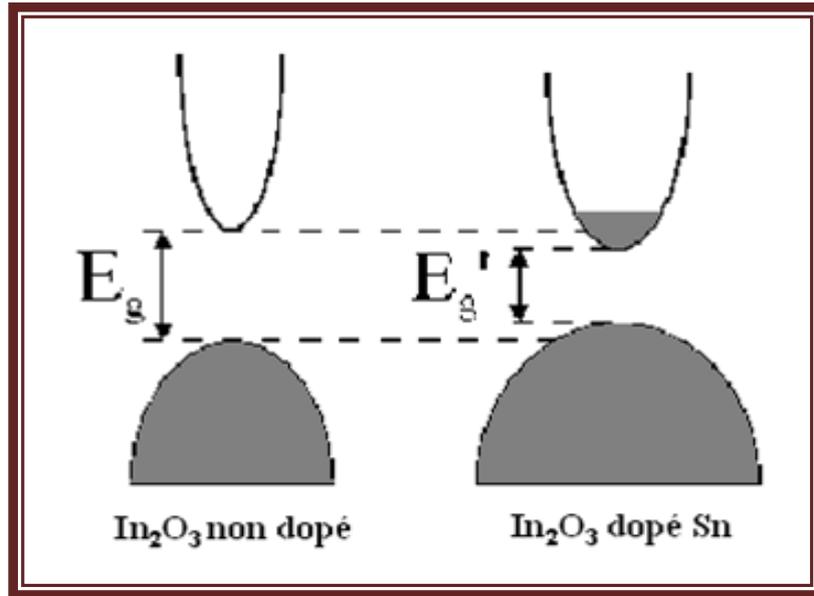


Figure I.15. Structure de bandes paraboliques de In_2O_3 non dopé et effet du dopage par l'étain (d'après Gupta et al [123]).

Après dopage, la densité des porteurs de charge augmente et on note l'apparition de nouveaux niveaux dans la bande interdite, élevant le niveau de Fermi à l'intérieur de la bande de conduction. La largeur de la bande interdite E_g diminue (Fig I.15). L'ITO présente généralement une résistivité électrique $\rho \approx 10^{-4} \Omega.cm$. Cette faible résistivité électrique est due à une importante concentration de porteurs. La conductivité électrique σ ($\sigma = Ne\mu$) dépend de la concentration N des porteurs libres et de leur mobilité μ , e étant la charge de l'électron.

Dans les TCO, N dépend d'une part de l'état d'oxydation du métal (stœchiométrie de l'oxyde) et d'autre part de la nature et de la quantité des atomes dopants introduits dans le film. Les oxydes de $E_g > 3eV$, parfaitement stœchiométriques et non dopés, se comportent comme des isolants ou alors des conducteurs ioniques [34].

I.3.f.2 SnO_2 dopé Sb (ATO)

SnO_2 dopé Sb a une plus grande taille de grain ($\approx 600\text{\AA}$) sans changement dans les paramètres de maille. Il est clair que Sb est incorporé substitutionnellement. Le dopage également affecte l'orientation préférentielle des cristallites.

Typiquement, Les films d'ATO ont une concentration de porteurs $N \geq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité $\mu \approx 15-30 \text{ cm}^2V^{-1} s^{-1}$ et une résistivité $\rho \approx 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ($R_{sh} \approx 20-100 \Omega$) avec $T \approx 80\%-90\%$. On note que Randhawa et al [6] ont rapporté de meilleurs résultats pour ces films ($\rho \approx 5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, $T \approx 95\%$), d'autre part, Shanthi et al [34] ont observé un comportement de recuit semblable à celui des films SnO_2 purs, sauf que les changements des paramètres électriques interviennent au-dessus d'une échelle beaucoup plus petite.

I.3.f.3 SnO₂ dopé F (FTO)

Les films de SnO₂ dopé fluor sont polycristallins (taille de grain, $\approx 400\text{\AA}$) et cristallisés suivant la structure rutile sans aucun changement dans le paramètre de maille. La diffraction des rayons X pour des films de SnO₂:F déposés par spray pyrolyse à différentes températures, montre une orientation préférentielle (200) parallèles au substrat.

Ces films ont généralement une haute mobilité (environ $25\text{-}50\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{ s}^{-1}$) que SnO₂ ou d'ATO. Manificier et al [122], ont rapporté une légère diminution de μ quand SnO₂ est dopé au fluor. N est typiquement environ $5 \times 10^{20} - 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ avec $\rho \approx 4.6 \times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{cm}$ et $T \approx 80\%\text{-}90\%$.

Il n'y a aucun changement de μ pour un traitement thermique dans de l'argon ou de l'air à 400°C , mais pour un traitement thermique à vide à 400°C une grande diminution de μ a été rapportée. En général, le recuit à l'air a produit seulement les changements marginaux de N , de μ et de ρ .

I.3.g Applications des Oxydes transparent conducteurs

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

I.3.g.1 Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de SnO₂ est présenté à la figure I.16 pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre **sensibilité**, **sélectivité** et **stabilité** dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [23].

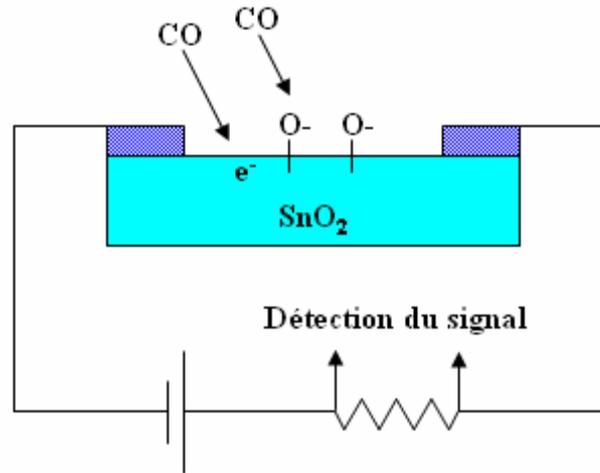


Figure I.16. Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO₂ [23].

Les TCO ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO₂ et ZnO [124]. Leur sensibilité est accrue grâce au dopage au lanthane. Des capteurs à NO₂ sont aussi réalisés avec du ZnO dopé à l'étain. Le dopage joue également un rôle important et Shishiyanu et al. montrent que le dopage étain détient la plus grande sensibilité comparé aux dopages Al, Cu ou Pd [125]. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche de SnO₂ pour détecter du CO [126]. En associant des TCO à multiéléments tels que Zn₂In₂O₅-MgIn₂O₄, l'équipe de T. Minami a obtenu un capteur à Cl₂ d'une très grande sensibilité : 7ppm [127].

Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du SnO₂ [127] ou l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de ZnO [128].

I.3.g.2 Cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration n_v : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une concentration élevée, par exemple,

augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de n_v dépend du rendement quantique de la couche active.

La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, le TCO doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable [130]. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés optico-électriques pendant au moins quinze ans.

Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un TCO à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Fortunado et al. dressent un panorama des différentes utilisations des TCO pour les cellules solaires transparentes [131]. Principalement deux types de structures sont déposés :

- L'homojunction : deux couches distinctes en contact.
- L'hétérojunction : un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs.

I.3.g.3 Couches protectrices ou intelligentes

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat Mirror films (HMF)). Chen Jie et Ge Xin-shi présentent leurs travaux sur une application de HMF avec des couches minces d'ITO [132]. Des multicouches à base de TiO₂ sont aussi étudiées pour réaliser la même fonction [133]. Le dioxyde de vanadium, quant à lui, est un matériau présentant une transition métal semi-conducteur à 68°C. Cette propriété est utilisée afin de créer des couches thermiquement actives. À basse température, la couche est un semi-conducteur avec une fenêtre optique s'étalant du visible aux infrarouges. Lorsque la température du film dépasse la température de transition, la couche a un comportement métallique et réfléchit les infrarouges. Des études sur le dopage comme pour le dopage au tungstène de cet oxyde permettraient de diminuer la

température de transition pour atteindre la température ambiante [134]. Des couches de revêtements à faible émissivité peuvent également être réalisées. Différentes associations de couches permettent de réaliser des couches anti-réflexion qui augmentent le nombre de photons atteignant la couche active d'une cellule solaire.

Les applications décrites ci-dessus sont des couches dites passives car elles utilisent les propriétés intrinsèques des couches minces de TCO. Les applications dites actives sont enclenchées principalement par un courant électrique. Par exemple, l'ITO est aussi utilisé dans le monde de l'automobile comme revêtement chauffant de rétroviseurs extérieurs par l'effet Joule.

Les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électrochromiques. Ces films peuvent être de plusieurs types. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de TCO y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO_3 [135]. Un exemple de cellule est donné à la figure I.17. D'autres chercheurs étudient ce domaine d'application [136-137].

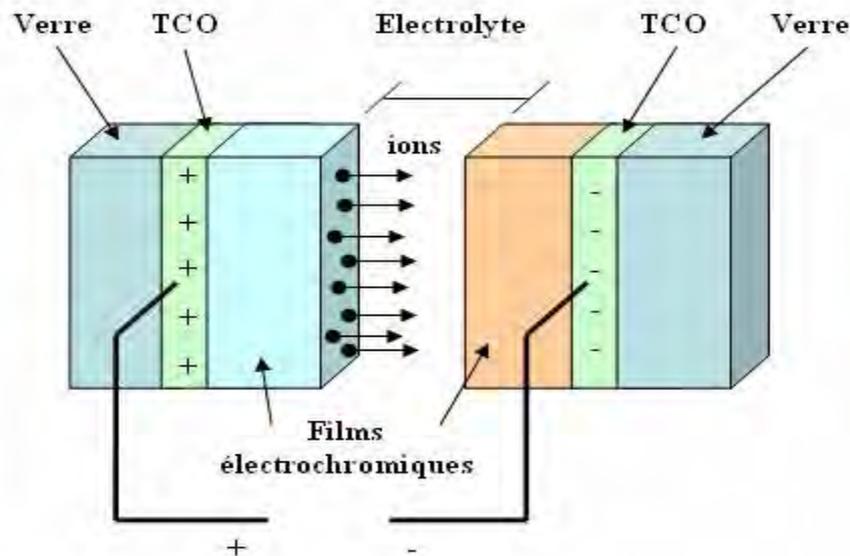


Figure I.17. Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la composant [142].

I.3.g.4 Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction $n\text{-ZnO}/p\text{-GaN}$ [138].

Grâce à l'émergence de TCO de type p , des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en TCO ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour *l'électronique transparente*.

Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction $p\text{-SrCu}_2\text{O}_2/n\text{-ZnO}$ pour construire une LED [139]. L'oxyde de zinc, comme montré ci-dessus, peut être un semi-conducteur de type p , par conséquent, des jonctions PN transparentes réalisées tout en ZnO sont envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO déposé par l'équipe de J.M. Bian montre un caractère de type p qui a permis de réaliser une jonction PN et d'avoir une émission du proche UV et du visible [140]. De nombreuses recherches sont menées sur $p\text{-ZnO}$ pour des applications en tant que LED [141].

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 (figure I.18).



Figure I.18. Quelques Applications des TCO [44].

Chapitre II

*Elaboration et caractérisation
des films de ZnO, SnO₂ et In₂O₃
et leurs mélanges.*

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition que nous avons utilisé pour élaborer les films de TCO, en l'occurrence celle d'un spray pyrolytique par ultrason. Nous décrivons aussi les diverses méthodes adoptées pour les caractérisations de leurs propriétés. Structurales, optiques, et électriques.

II.A Elaboration des couches minces de TCO par spray pyrolytique

II.A.1 Choix de la technique de dépôt

La technique de Spray ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en une multitude de petites gouttelettes (nuage) de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations [143].

II.A.2 Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université Mentouri de Constantine. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films minces, relativement homogènes, d'un matériau choisi tels que ZnO. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II.1.

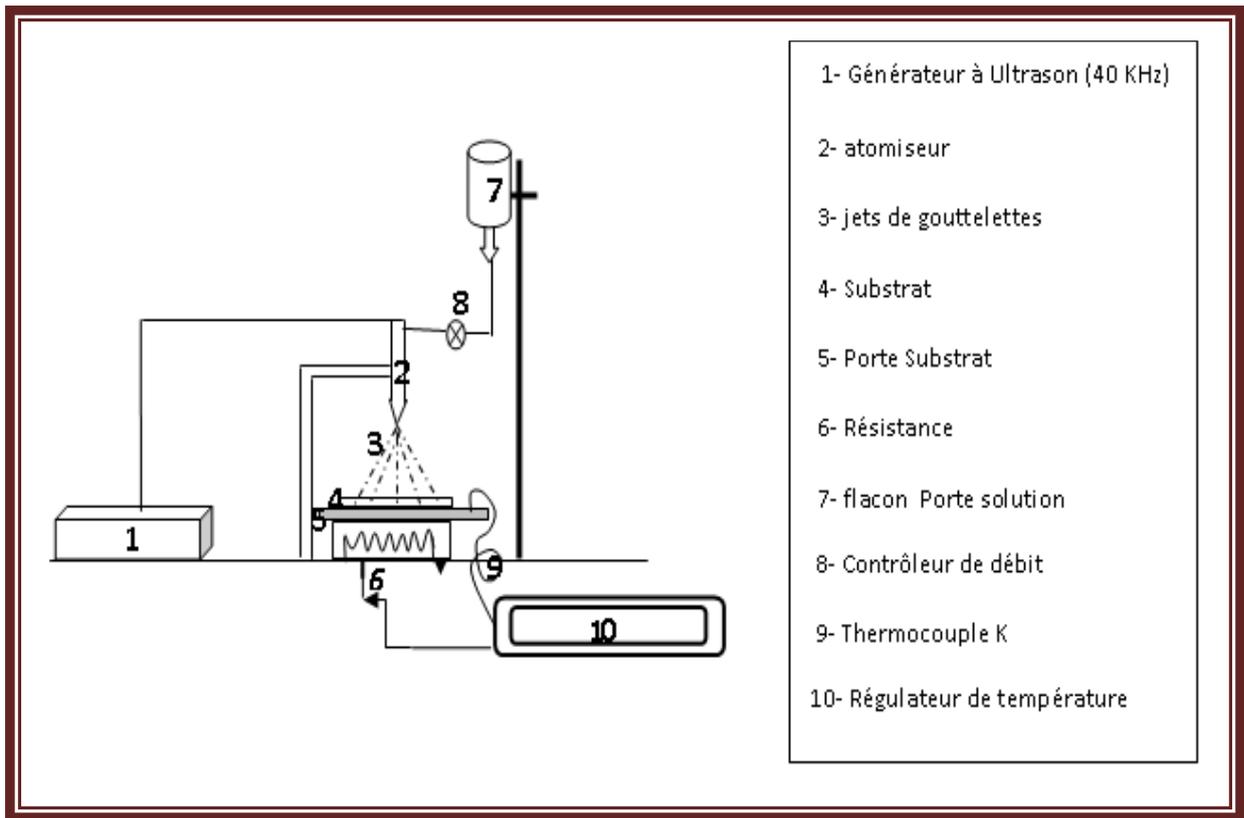


Figure II.1 : Schéma de principe du dispositif de dépôt de couches Minces par la technique de Spray Ultrasonique.

II.A.2.1 Rôle des éléments du montage dans le processus de dépôt

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray ultrasonique et son optimisation par l'étude des effets, des conditions opératoires externes de dépôt sur la qualité des films.

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 réglée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple de surface de type NiCr/Ni. La température consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 500°C.

-Un flacon porte solution : c'est un petit réservoir de la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur ultrasonique avec un faible débit qui peut être contrôlé.

-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 μm 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 (C₄H₆O₄Zn. 2H₂O), Le Chlorure d'indium (InCl₃) et Le Chlorure d'étain (SnCl₂.2H₂O). Les solutions utilisées ont une grande pureté chimique.

II.A.2.2 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 influence sur leurs propriétés.

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés physico-chimiques du précurseur fluide (ρ , μ , σ , ...), 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, et pour la même solution chimique, la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche. Dans cette technique, la variation des concentrations de la solution peut être employée pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées [6]. Le contrôle du flux de matière, relativement peu précis et difficile à ajuster, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

Dans cette étape d'optimisation de notre système nous avons fait varier presque tous les paramètres cités ci-dessus. Sauf que, d'après la référence [144], les paramètres les plus importants qui commandent la conductivité du matériau sont le dopage et la température de substrat. C'est pourquoi nous avons choisi une température de substrat fixe à 300°C, température optimale préconisée par des travaux ultérieurs [145-146] 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.3 Préparation des substrats

II.A.3.1 Choix du substrat de dépôt

Les diverses couches de ZnO, In₂O₃, SnO₂ 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.

i). Substrats en verre

Les substrats sont des lames de verre de surface carrée $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 1 mm , découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû en plus du critère économique, à deux autres raisons :

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Après le dépôt, l'échantillon (substrat+couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt (300°C) jusqu'à la température ambiante ($\sim 25^\circ\text{C}$) ce qui peut causer des tensions entre les deux matériaux constituant l'échantillon. Dans notre cas, le problème ne se pose pas car leurs coefficients de dilatation sont très proches, d'où une minimisation des contraintes sur l'interface. Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes. Ceci est lié à la contrainte compressive causée par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé. Les coefficients moyens sont [147, 145] : $\alpha_{\text{verre}} = 85.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 72.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2} = -45.10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{In}_2\text{O}_3} = -20.10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

ii). Substrats en silicium monocristallin

Ces substrats (Si) sont bien adaptés à la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, où une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Dans notre étude nous avons choisi ces substrats pour la détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie.

II.A.3.2 Nettoyage des substrats

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

Pour effectuer une étude opto-électrique des couches minces des TCO, nous avons utilisé des substrats en verre et en silicium monocristallin dans le but d'obtenir un dépôt de couches minces TCO propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

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

- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5min.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15min.
- Nettoyage par ultrasons pendant 10 minutes dans un bécher rempli de méthanol pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.

Les substrats réactifs à l'air " cas de silicium" sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique, afin d'éliminer la couche d'oxyde ainsi produite. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

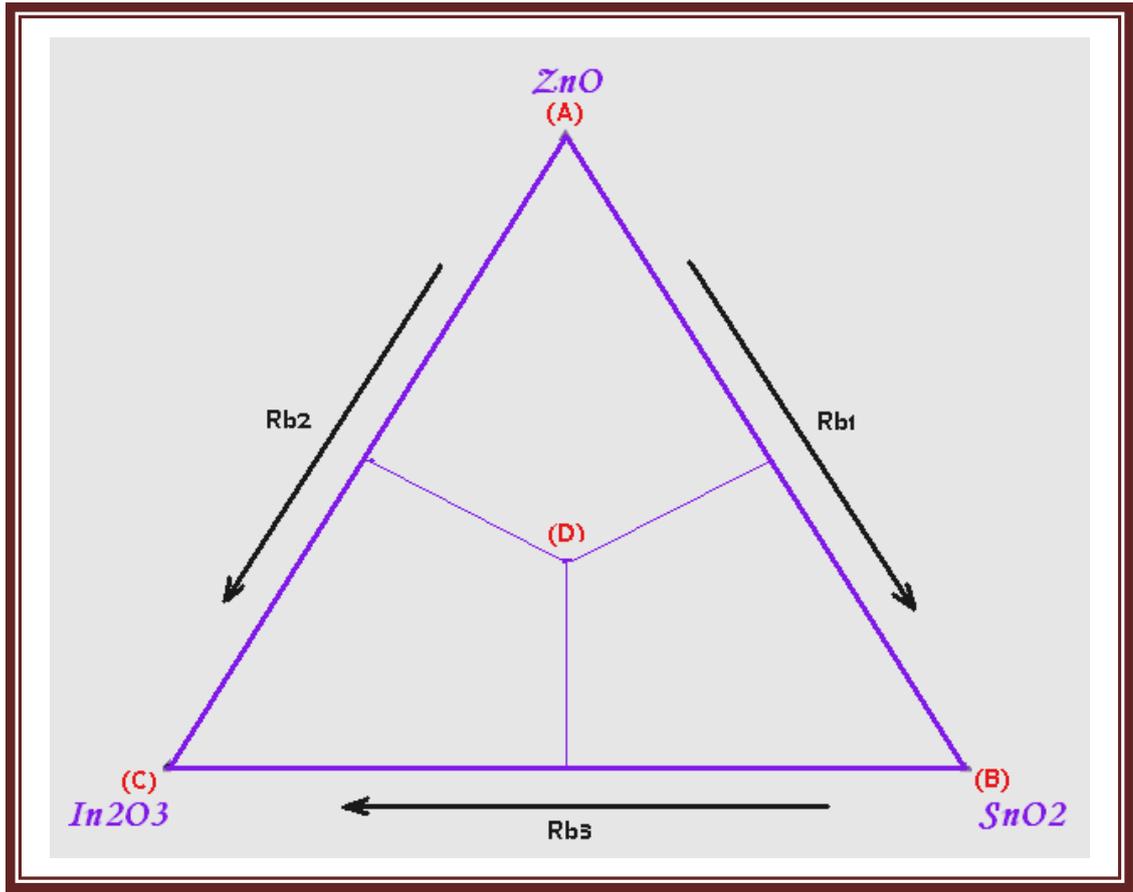
II.A.4 Préparation des solutions (précurseur)

L'objectif de ce travail est d'étudier les différentes couches élaborées à partir des mélanges binaires des matériaux représentés par le triangle [ZnO-SnO₂-In₂O₃], et d'en déduire, suivant leurs propriétés, le domaine d'application relatif à chaque cas. Pour réaliser ces couches à base de Zn, Sn et In, nous avons utilisé les précurseurs suivants :

Acétate de Zinc (C₄H₆O₄Zn.2H₂O), Chlorure d'indium (InCl₃) et Chlorure d'étain (SnCl₂.2H₂O) comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0,1 mole/l). En plus des couches minces de ZnO, SnO₂ et In₂O₃ purs, nous avons préparé trois séries de couches constituées par les mélanges de deux éléments [ZnO-In₂O₃, ZnO-SnO₂, SnO₂-In₂O₃]. Celles-ci sont représentées par les trois cotés du triangle de la figure. II.2, avec un rapport massique R_{bi}(%) variant de 0 à 100 ; tandis que la quatrième série qui constitue le mélange ternaire des trois sources en même temps [ZnO-SnO₂-In₂O₃] avec un rapport massique R_{ti}(%) qui varie de 33,33 à 100 (milieu du triangle) fait l'objet d'un complément d'étude en cours de réalisation dans notre laboratoire.

La figure. II.2 représente les quatre séries étudiées

Figure II.2 : triangle ternaire [ZnO-SnO₂-In₂O₃] qui schématis



le processus

de préparation des quatre séries de couches TCO.

Les rapports massiques R_{bi} (i=1, 2, 3) représentés dans la figure. II.2 sont définies comme suit :

$$R_{b1} = \left[\frac{m_{SnO_2}}{m_{ZnO} + m_{SnO_2}} \right], \quad R_{b2} = \left[\frac{m_{In_2O_3}}{m_{ZnO} + m_{In_2O_3}} \right],$$

$$R_{b3} = \left[\frac{m_{In_2O_3}}{m_{SnO_2} + m_{In_2O_3}} \right]$$

Toutes les séries des couches étudiées sont effectuées avec les conditions expérimentales suivantes : t=5 min, T_{sub} = 300°C, d = 4 cm, Fréquence ultrasonique (F.U.S) = 30 KHz. Et les conditions variables représentées dans le tableau. II.1.

Série	1 (A → B)	2 (A → C)	3 (B → C)
-------	-----------	-----------	-----------

Type de couche du mélange	ZnO/SnO ₂	ZnO/In ₂ O ₃	SnO ₂ /In ₂ O ₃
Rapport de mélange :	R _{b1} =0-10-30-50-70-90-100	R _{b2} =0-10-30-50-70-90-100	R _{b3} =0-10-30-50-70-90-92-
R _{bi} (%)			95-100

Tableau. II.1 : tableau récapitulatif des différents taux des mélanges binaires des 3 séries de couches TCO déposées.

II.A.5 Dépôt des couches TCO

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions selon le tableau II.1. 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°C choisie pour les dépôts. Lorsque cette dernière est atteinte, on fixe le débit de la solution, la fréquence de l'onde sonore et le type de pulsation. Dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues.

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 Méthodes de caractérisation des films TCO

II.B.1 Introduction

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des films TCO déposés sur des substrats en verre, par spray Ultrasonique. Dans ce but, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de plusieurs facteurs de dépôt tels que : La température de dépôt, le temps de dépôt, la distance bec-échantillon... etc. C'est dans ce contexte que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisation.

-Les caractérisations des films de TCO élaborés s'appuient sur les méthodes suivantes :

- l'ellipsométrie pour l'étude des propriétés optiques et l'estimation des épaisseurs.
- La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes.
- La spectroscopie UV-visible pour la mesure de la transmittance dans la gamme de longueur d'onde [200-800] nm et d'en déduire la valeur du gap optique.
- La technique des deux pointes pour les mesures électriques [I(V), ρ , E_a].

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

II.B.1 Mesure de l'épaisseur

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

II.B.1.a Méthode des franges d'interférences

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences. Cette technique repose sur la connaissance des interfranges dans les spectres de transmission dans le visible et proche infrarouge [33].

Les mesures et les techniques d'analyse sont comme suit.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure II.3

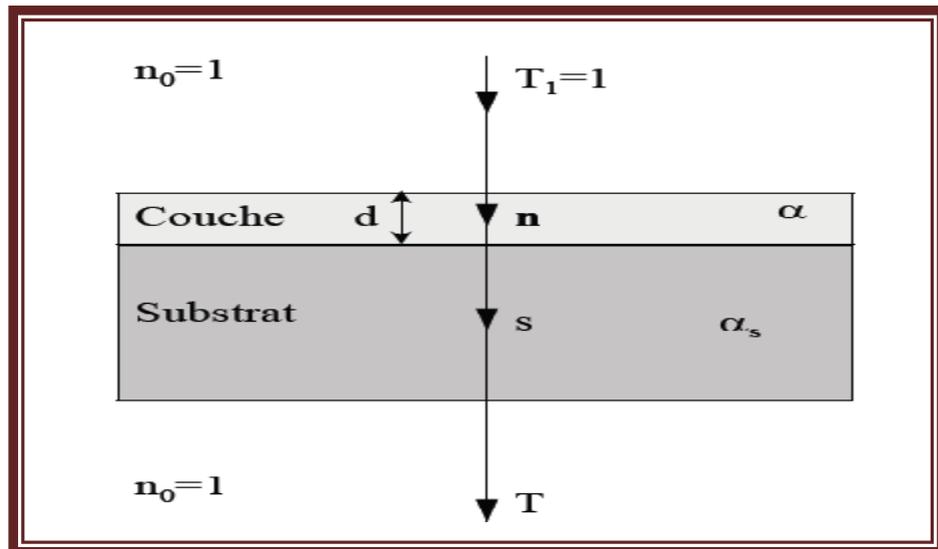


Figure II.3 : système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieure à celle de couche d , a un indice de réfraction s et un coefficient d'absorption $\alpha_s = 0$. L'indice de l'air est $n_0 = 1$, T est la transmission, α est le coefficient d'absorption du film, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement. Si l'épaisseur d est uniforme, les phénomènes d'interférences donnent lieu à un spectre en transmission avec ondulations tels que celui présenté sur la figure II.4

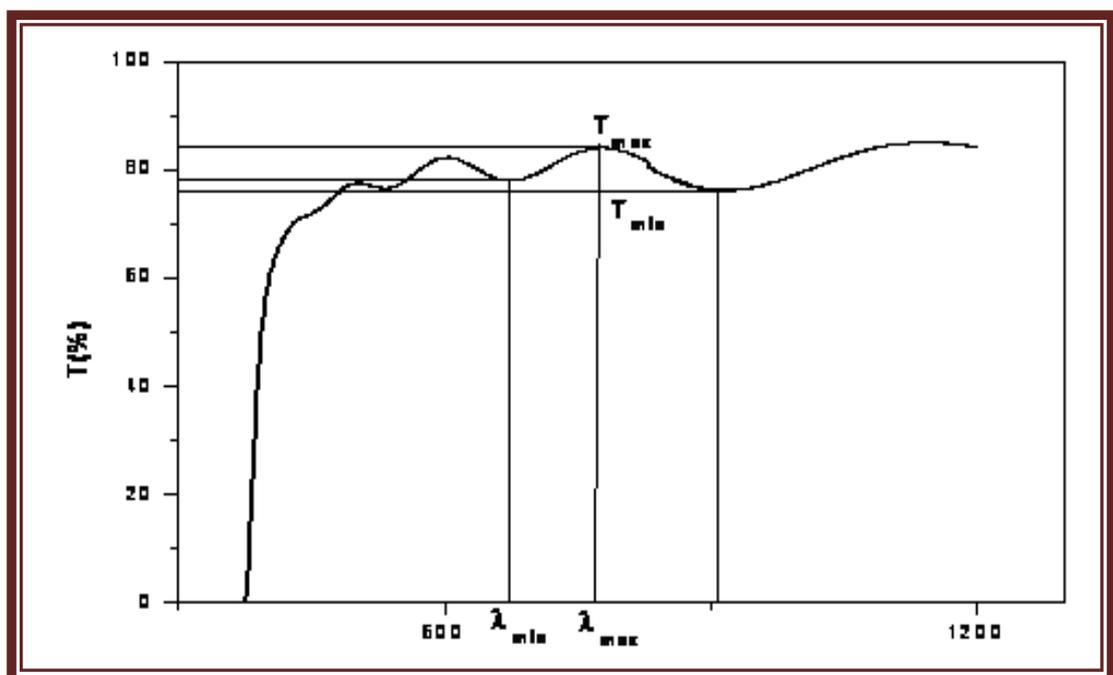


Figure II.4: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

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

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

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots\dots\dots (\text{II.1})$$

où n_1 et n_2 sont tirés de la relation :

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

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

$$N_{12} = 2s \cdot \left[\frac{(T_M - T_{m12})}{T_M \cdot T_{m12}} \right] + \left(\frac{s^2 + 1}{2} \right) \dots\dots\dots (\text{II.3})$$

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.b Ellipsométrie

L'Ellipsométrie (figure II.5) est une technique d'analyse optique qui repose sur l'interaction d'un faisceau laser avec la surface de l'échantillon. L'appareil est constituée d'une source à laser (He-Ne ; $\lambda=6328\text{\AA}$), d'un polariseur, d'un analyseur, un compensateur, un filtre et un détecteur. On peut fixer l'angle d'incidence du faisceau laser à 30,50, ou 70°. Une fois l'appareil est mis en marche, on fixe les bras du polariseur et de l'analyseur sur l'angle 70°, puis on déplace l'échantillon pour que le rayon réfléchi soit bien centré sur l'orifice de l'analyseur, on manœuvre les tambours du polariseur et de l'analyseur pour avoir une extinction maximale du rayon réfléchi au niveau du détecteur, et on relève les azimuts de l'appareil, un logiciel (ELIPSO-AUTOST) est utilisé pour calculer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction [33].

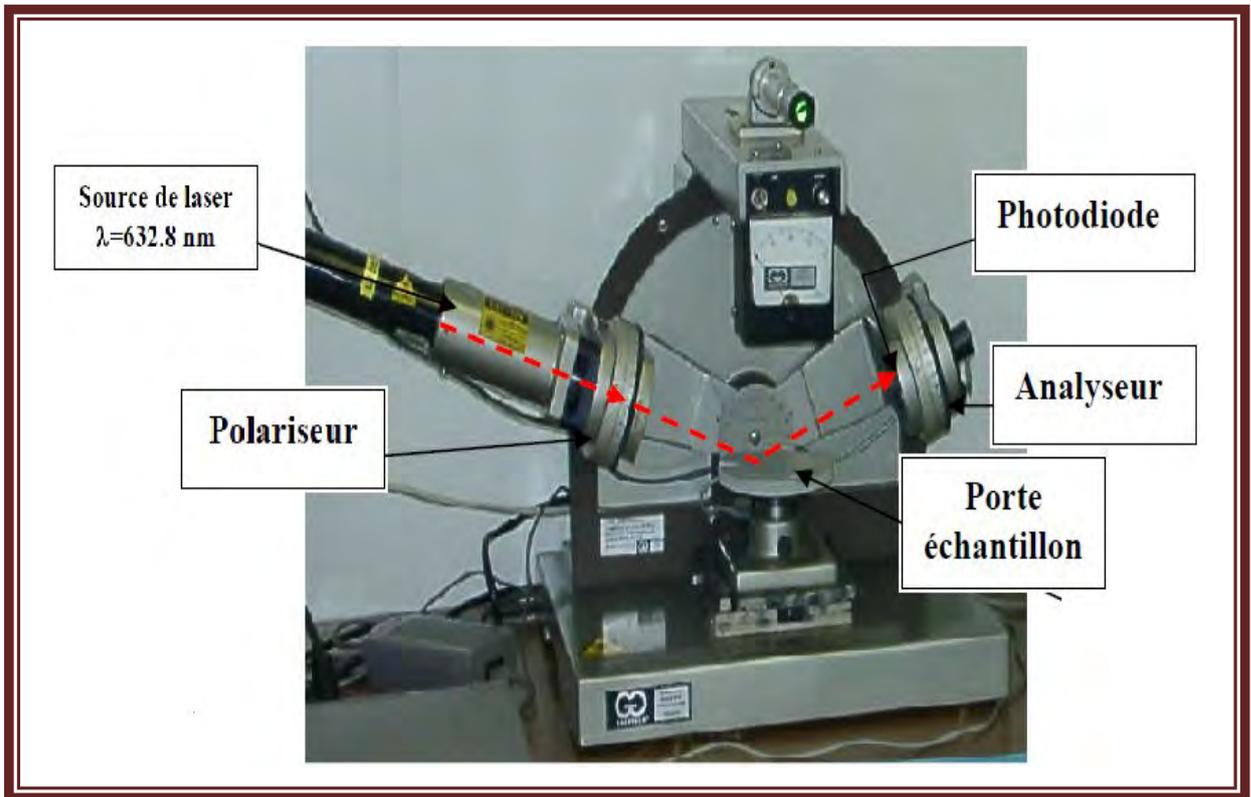


Figure II.5 : Ellipsomètre de type Controlab (He-Ne $\lambda=6328\text{\AA}$).

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) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées.

Principe d'analyse

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II.6.a). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \dots\dots\dots (II.4)$$

avec :

$d_{(hkl)}$: Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réfraction.

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

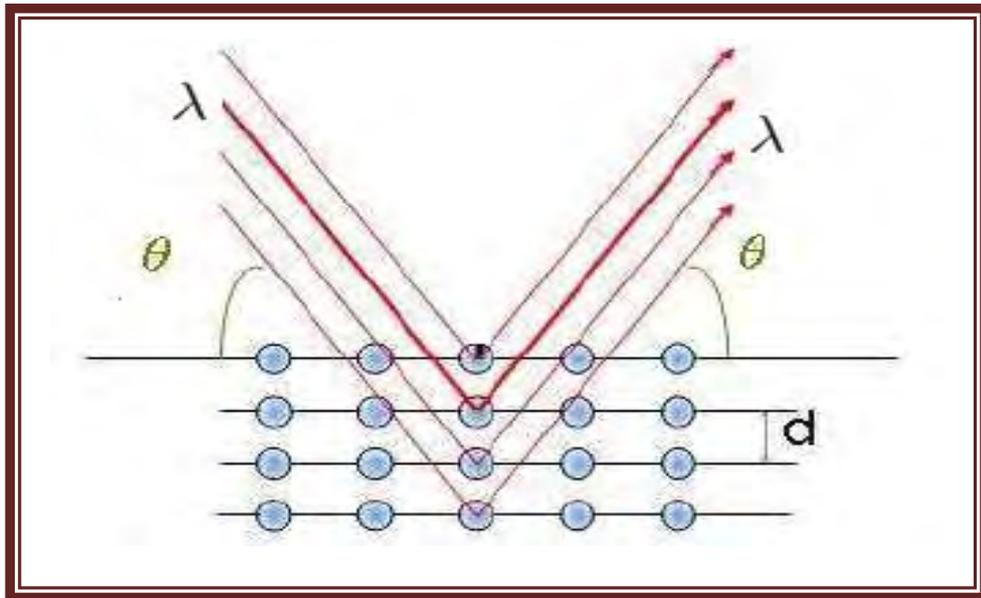


Figure II.6.a : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [88].

La relation de Bragg comporte trois paramètres : d_{hkl} , θ et λ . Le terme d_{hkl} est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX [17] :

- ✓ θ fixé, λ variable : la méthode de LAUE.
- ✓ λ fixé, θ variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.

Nos spectres de DRX sont effectués à l'aide d'un goniomètre θ - 2θ (BRUKER – AXS type D8) et en utilisant pour la radiation X la raie K_{α} d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu K_{\alpha}} = 1,54056 \text{ \AA}$). Les conditions initiales utilisées dans le diffractomètre pour caractériser nos échantillons sont :

$2\theta_{hkl}$ de 20° à 70° , $V = 30 \text{ Kv}$, $I = 25 \text{ mA}$ et le pas est $0,003 (^{\circ}/S)$.

Le schéma de l'appareillage est présenté dans la figure II.6.b.

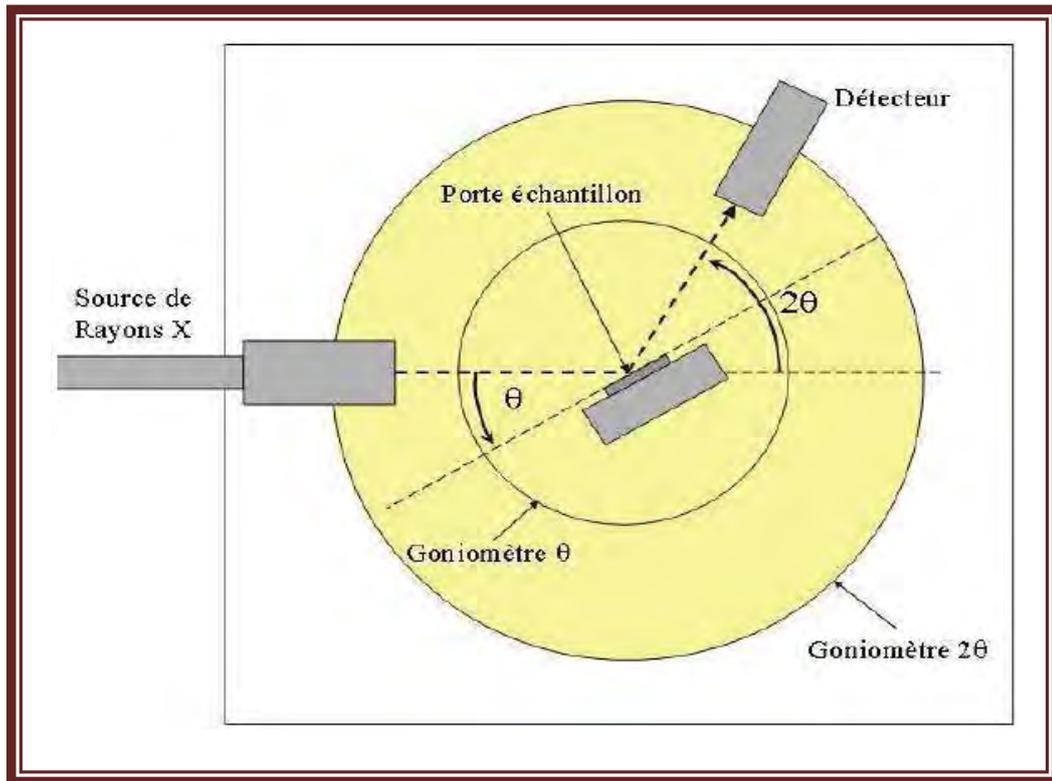


Figure II.6.b : Principe d'une diffraction à deux cercles [88].

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode de diffraction à deux cercles, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances interréticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présenté sur la Figure. II.6.c [148]. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

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.

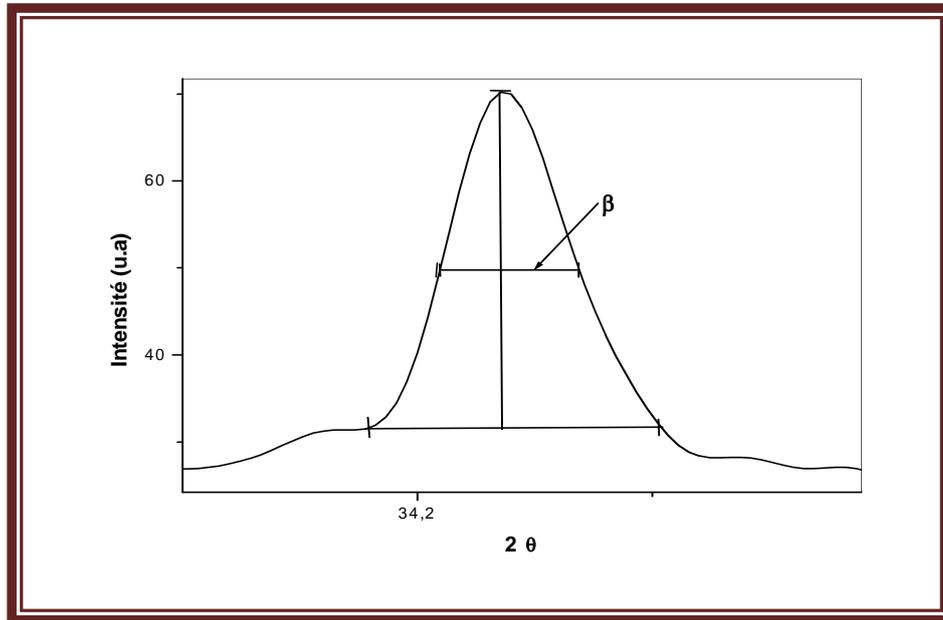


Figure II.6.d: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

II.B.2.2.b Détermination des contraintes

Les contraintes, ce 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. [20].

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

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \dots\dots\dots \text{(II.6)}$$

Les constantes d'élasticité de certains matériaux (de SnO₂ et d'In₂O₃) n'est pas disponible dans la littérature et comme les déformations varient d'une manière proportionnelle

avec les contraintes nous avons utilisé les déformations pour expliquer la variation des contraintes dans nos films TCO.

La densité de dislocation " δ ", le nombre de cristallites " N " par unité de surface et les contraintes " ε " ont été calculés par les formules suivantes, respectivement [151] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad N = \frac{d}{D^3} \quad \varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4} \dots\dots\dots (\text{II.7})$$

où " d " est l'épaisseur du film, " D " est la taille des cristallites.

II.B.3 Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et 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 [17] :

- 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.3.1 Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.7.a, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible et proche de l'infrarouge (200-800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil

d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [145-146].

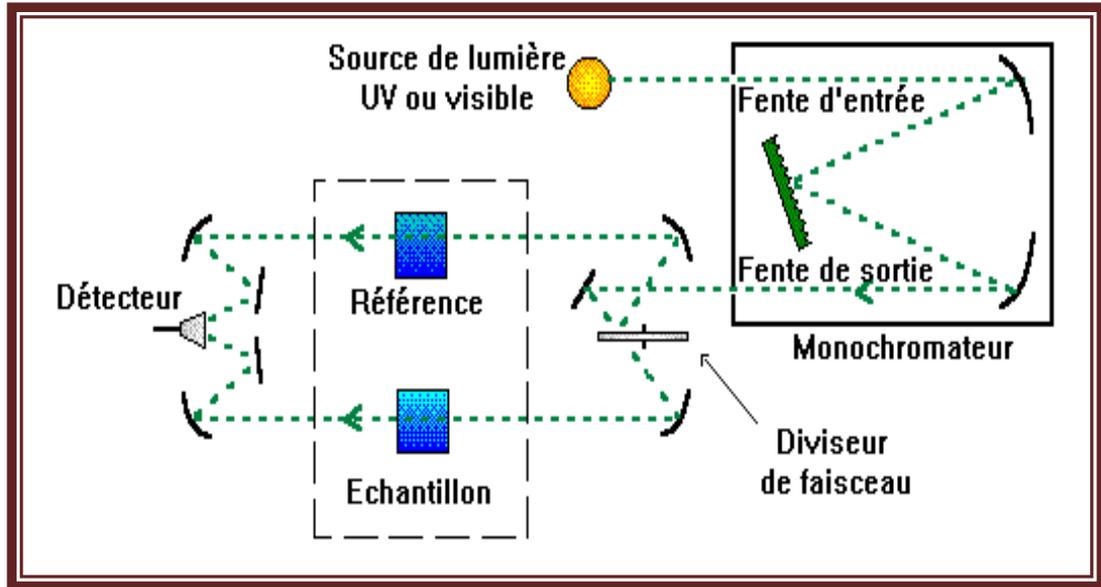


Figure II.7.a : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II.B.3.2 Mesure 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 [81].

Nous avons utilisé la méthode de Swanepoel [152] 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 de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) 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 $\lambda = 200$ à 800 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 $\lambda \text{ (nm)}$.

Sur la figure II.7.b, nous avons rapporté une allure typique d'un spectre obtenu dans l'un de nos films :

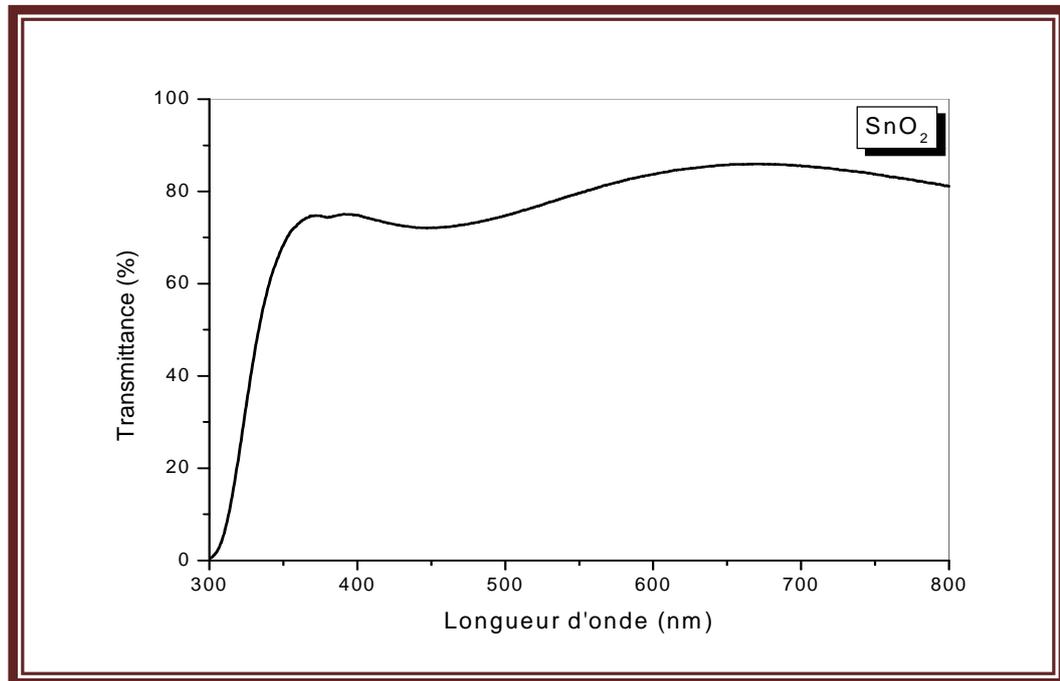


Figure II.7.b: Spectre typique de transmittance d'une couche mince de TCO déposée par spray ultrasonique.

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 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.3.2.a 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 [17] :

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (II.8)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad \text{et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots (II.9)$$

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 réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

II.B.3.2.b 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 [153-154] :

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \dots\dots\dots (II.10)$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A)}$) et que l'on prolonge la partie linéaire

de α^2 jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g . (Figure II.7.c) :

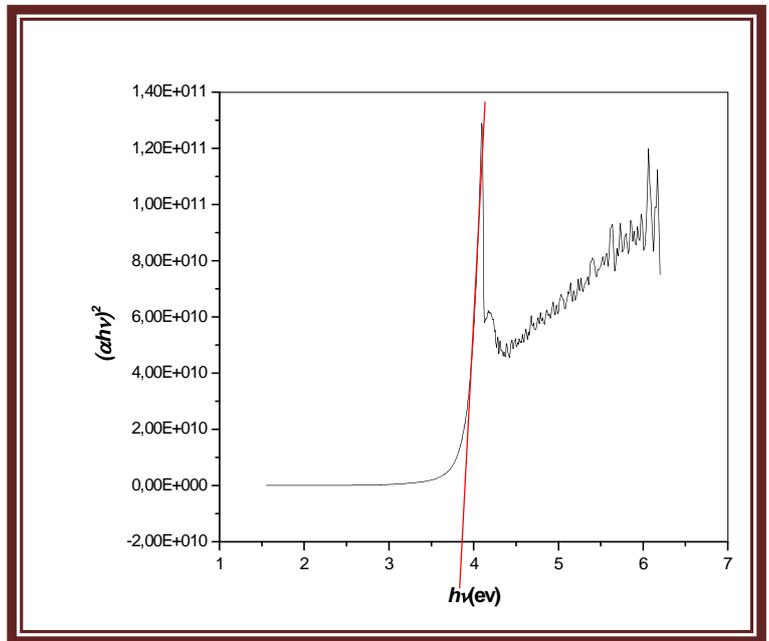


Figure II.7.c : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO.

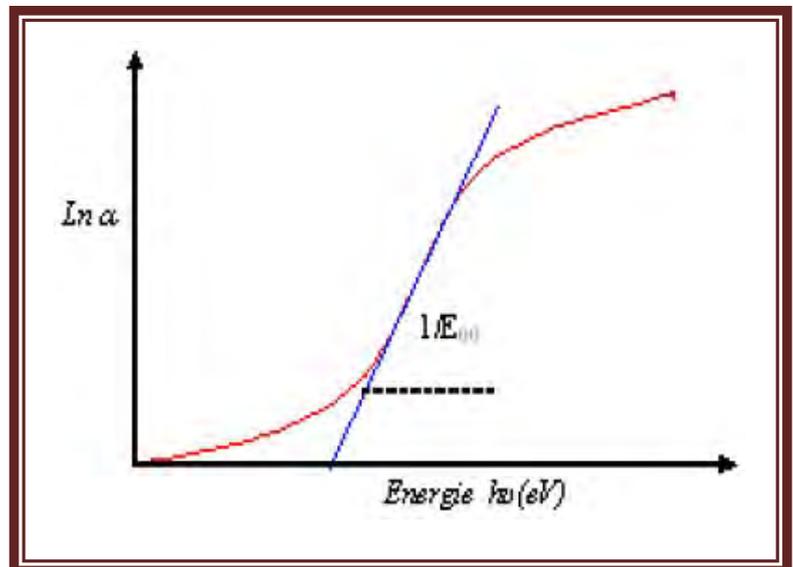
Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [155]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots \text{(II.11)}$$

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} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots\dots\dots \text{(II.12)}$$

Figure II.7.d : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO.



II.B.4 Caractérisation électriques

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

II.B.4.1 Technique des deux pointes

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes 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. Ces dernières, dans un

même plan, donnent une structure appelée coplanaire; sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation (Edward sputter coter S 150B) deux électrodes métalliques en or séparées par une distance interélectrodes valant 2mm (figure II.8.a.b). Une tension variable (V) appliquée sur l'échantillon créant ainsi un courant (I) mesuré à l'aide d'un KEITHLEY 617 qui permet de mesurer des faibles courants.

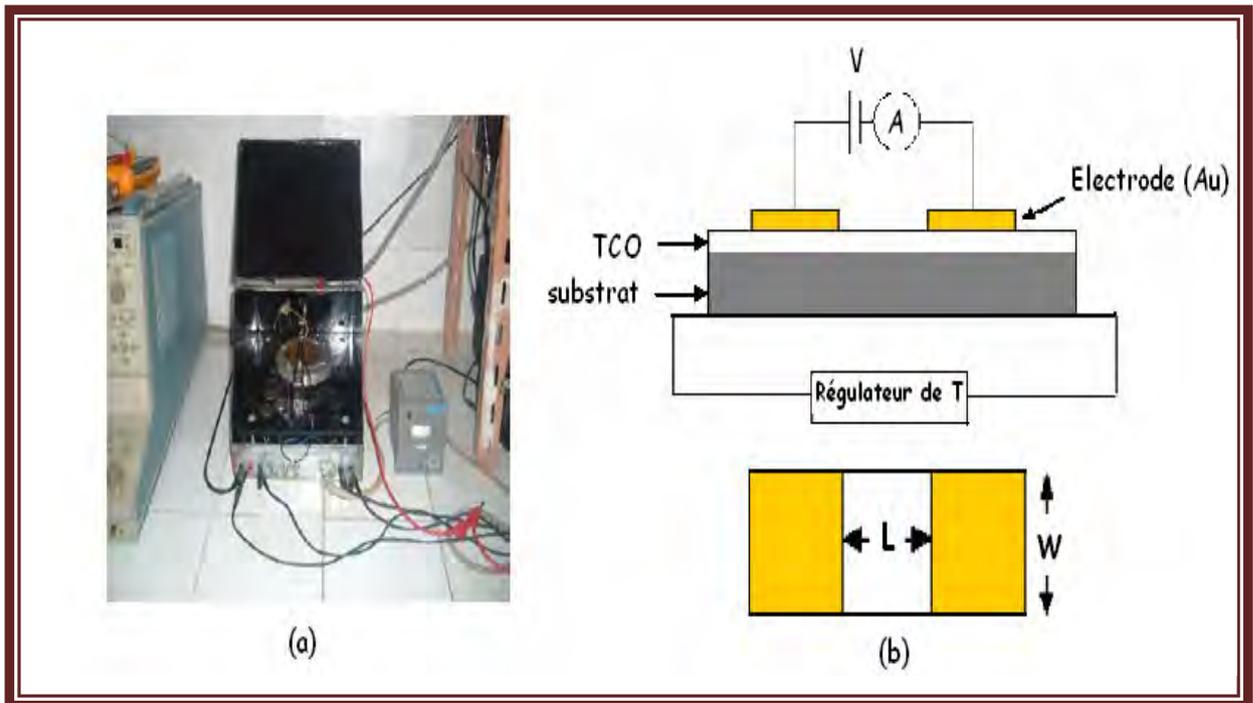


Figure II.8 :(a) : Système des deux pointes, réalisé au LCMI (Université de Constantine).

(b) : principe de mesure électrique par la technique des deux.

II.B.4.2 Détermination des caractéristiques électriques

II.B.4.2.a Mesure de la résistivité électrique

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

$$V = R \cdot I \dots\dots\dots (II.13)$$

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

Tenant compte de la géométrie (distance inter-électrodes L , l'épaisseur d et la section de la couche conductrice S), La résistivité ρ est reliée à ces paramètres par la relation suivante:

$$\rho = R \left(\frac{S}{L} \right) = R \left(\frac{w \cdot d}{L} \right) \dots\dots\dots \text{(II.14)}$$

ρ : la résistivité électrique du film.

R : la résistance.

w : la largeur de l'électrode

d : épaisseur du film à caractériser

L : distance entre les deux électrodes

S : la section de la couche conductrice.

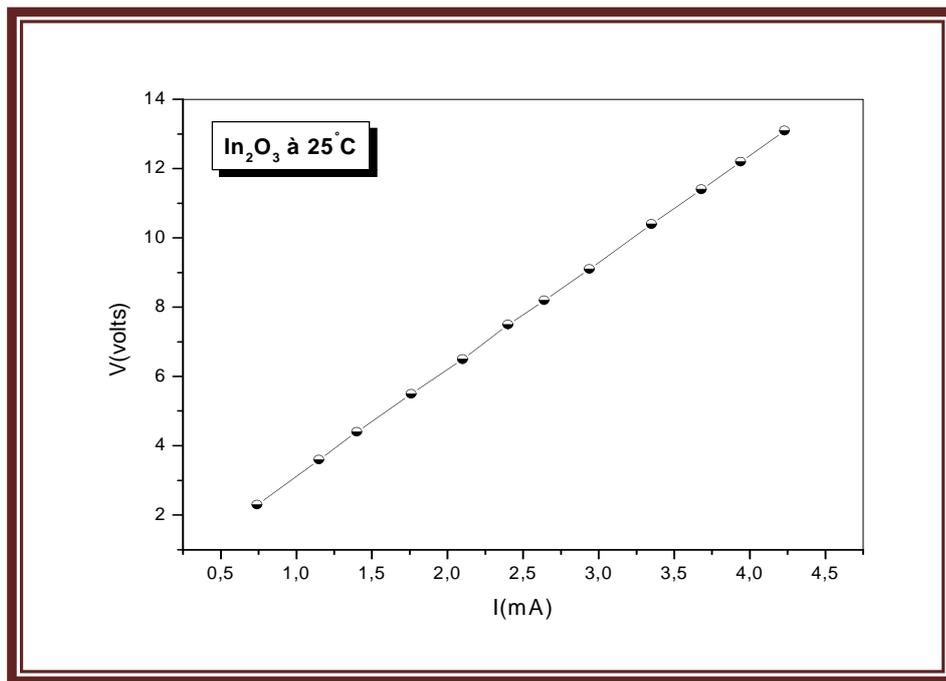


Figure. II.8.c : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

II.B.4.2.b Calcul de l'énergie d'activation

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

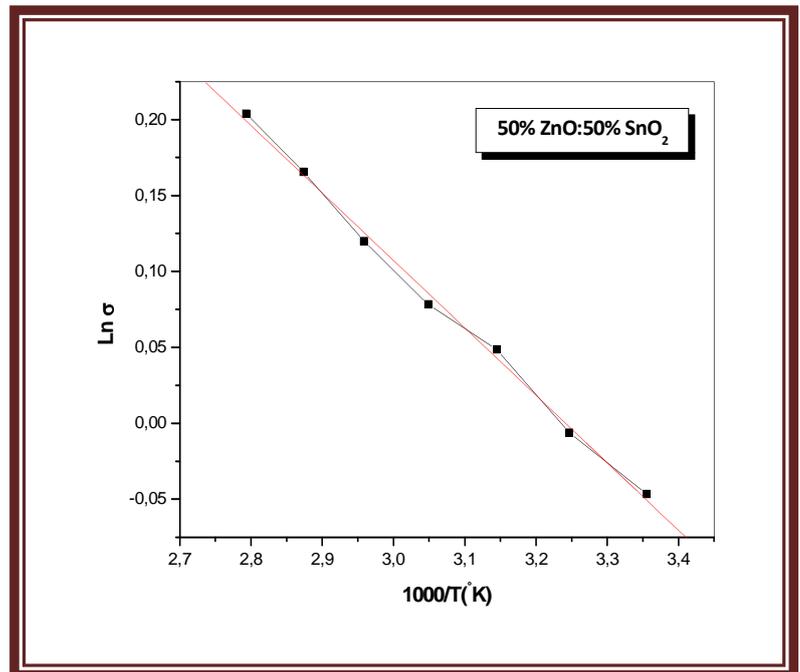
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \dots\dots\dots \text{(II.15)}$$

E_a : est l'énergie d'activation (eV).

k : constante de Boltzmann ($k = 1,38.10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 8,61.10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$).

L'énergie d'activation E_a est déterminée en variant la température de l'échantillon de 25-85°C avec un pas de 10°C. Nous avons déterminé la conductivité pour chaque température, suivant la relation donnée dans le paragraphe précédent. 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.8.d).

Figure. II.8.d : Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour la détermination de l'énergie d'activation.



Chapitre III

Résultats et Discussions

Dans le cas de déposition par spray la cinétique de croissance est obtenue par un processus thermochimique qui résulte d'une réaction pyrolytique, s'effectuant à l'air libre, d'une solution chimique pulvérisée sur une surface chauffée. Les mécanismes réactionnels dépendent du type des précurseurs, la surface du substrat et de l'énergie mise en jeu (température). Dans ce chapitre, nous décrivons en détails l'influence de la variation du taux de concentration massique R_{bi} sur les caractéristiques structurales, optiques et électriques des trois séries de couches minces des mélanges TCO élaborées: [ZnO:SnO₂, ZnO:In₂O₃, SnO₂:In₂O₃].

III.1 Vitesse de croissance des films

Sur la figure III.1 nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance en fonction du rapport R_{bi} ($i=1, 2, 3$). On constate que la vitesse de croissance des films est toujours élevée dans le cas d'un seul oxyde, mais il suffit de rajouter un autre oxyde pour voir une réduction de la vitesse.

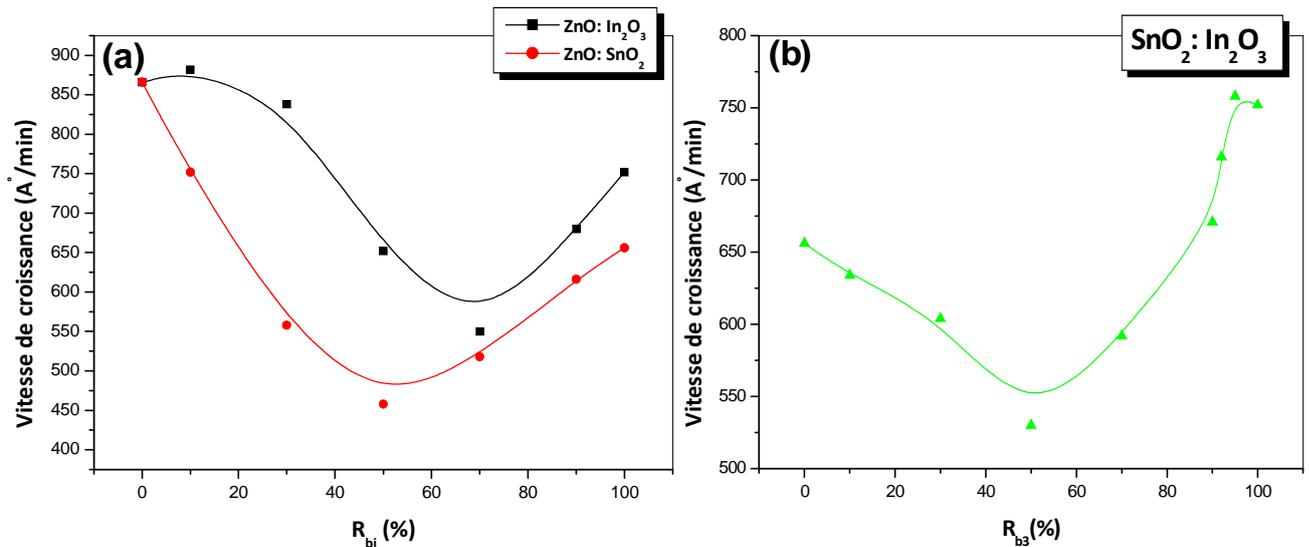


Figure III.1 : Variation de la vitesse de croissance de : (a) séries à base de ZnO ([ZnO:SnO₂] et [ZnO:In₂O₃]), (b) série de [SnO₂:In₂O₃] avec le rapport de la concentration R_{bi} ($i=1, 2, 3$).

Dans le cas des oxydes purs, nous remarquons que la vitesse de croissance la plus élevée est celle du ZnO, celle du In₂O₃ est moyenne tandis que celle du SnO₂ est la plus faible. Ce résultat peut être expliqué par la différence entre les énergies de formation des trois oxydes [156] : 3,6 eV pour le ZnO, 4,8 eV pour In₂O₃ et 6 eV pour SnO₂ et aussi par l'électronégativité entre l'oxygène et les trois éléments; Zn, Sn et In [157] : 1,9 [Zn-O], 1,8

[In-O] et 1,7 [Sn-O]. L'ensemble de ces données montrent bien que la vitesse de croissance est plus élevée dans l'oxyde qui a une plus faible énergie de formation, ce qui se traduit par une facilité de formation. D'autre part les films TCO hybrides composés de [ZnO:In₂O₃] exigent l'énergie de formation la plus faible, inversement à ceux composés de [SnO₂:In₂O₃] qui demandent une énergie beaucoup plus importante.

Dans le cas d'un mélange entre deux oxydes (figure.III.1.a et b), l'allure générale de la vitesse de croissance est en forme de U, composée de deux parties. La première partie montre une diminution avec R_{bi} jusqu'à un minimum situé entre 50% et 70%, tandis que la seconde partie est un accroissement de la vitesse. Les évolutions dans les deux phases peuvent être, grossièrement, approximées par des lois quasi-linéaires. On donne les approximations suivantes :

- **Cas de ZnO:SnO₂** : le minimum est obtenu à 50% avec $V_{b1\min} = 458 \text{ \AA /min}$.

$$\text{Si } R_{b1} < 50\% : V_{b1d} = -8.134 R_{b1} + 864,713 \quad \text{..... (III.1)}$$

$$R_{b1} > 50\% : V_{b1c} = 4.054 R_{b1} + 247,796 \quad \text{..... (III.2)}$$

- **Cas de ZnO:In₂O₃** : le minimum est aux environs de 70% avec $V_{b2\min} = 550 \text{ \AA /min}$.

$$\text{Si } R_{b2} < 70\% : V_{b2d} = -4.388 R_{b2} + 857.219 \quad \text{..... (III.3)}$$

$$R_{b2} > 70\% : V_{b2c} = 6.7 R_{b2} + 80 \quad \text{..... (III.4)}$$

Une étude similaire a été effectuée sur des films déposés par pulvérisation à partir de cibles différentes. Il a été trouvé que les concentrations dans les films sont différentes des concentrations dans les cibles. Les résultats de la microanalyse données par Qiu et Shih [86] sur l'effet du dopage de ZnO par (Sn) et (In) ont montré que les concentrations dans les films [Sn/ZnO] sont approximativement égales à celles des cibles mais les films [In/ZnO] ont révélés un contenu plus faible que celui de la cible.

La comparaison de nos résultats à ceux de Qiu et Shih [86] montrent que la cinétique de croissance de Zn et Sn sont très proches quelque soit la source et la technique utilisée, tandis que la croissance de In est plus faible que celle de Zn.

Tout en gardant la même allure, nous remarquons que la variation de la vitesse de croissance, dans le cas de $[\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3]$ (figure.III.1.b), est légèrement affecté par le rapport du mélange des deux constituants. Elle est minimale à 50% avec une valeur de $530 \text{ \AA} / \text{min}$.

$$\text{Pour } R_{b3} < 50\% : V_{b3d} = -2.427 R_{b3} + 660.61 \quad \dots\dots\dots \text{(III.5)}$$

$$\text{et pour } R_{b3} > 50\% : V_{b3c} = 4.67 R_{b3} + 282.931 \quad \dots\dots\dots \text{(III.6)}$$

La variation de la vitesse de croissance avec l'accroissement du rapport R_{bi} est due essentiellement aux énergies de formation des deux phases présentes, de leurs proportions dans le film et à l'orientation du plan de croissance. Par exemple, là-où les deux phases ont une direction de croissance du ZnO suivant l'axe $[100]$ qui est parallèle à la surface du substrat, la vitesse est minimale [156].

III.2 Propriétés structurales

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être effectuée par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction des RX.

III.2.a Structures et orientations

Nous avons rapporté respectivement, sur les figures III.2, III.3, III.4, les spectres de diffractions des rayons X des trois séries étudiées $[\text{ZnO}:\text{SnO}_2]$, $[\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3]$, et $[\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3]$, pour un rapport R_{bi} variant de 0% à 100% (où $i=1, 2, 3$). Dans l'ensemble des films, nous avons observé une orientation préférentielle $[002]$ relative à la phase wurtzite de ZnO pour les deux premières séries et $[222]$ pour la troisième série et qui correspond à la phase In_2O_3 . Nous avons remarqué que l'intensité du pic préférentiel varie avec le rapport R_{bi} .

Pour les figures III.2 et III.3 qui représentent les spectres des séries $[\text{ZnO}:\text{SnO}_2]$ et $[\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3]$, nous notons que :

-Pour les faibles concentrations du rapport R_{b1} (ou R_{b2}), le pic relatif à l'orientation $[002]$, observé autour de 34° , est le plus intense, puis diminue progressivement avec la croissance de R_{b1} (ou R_{b2}) pour devenir du même ordre que les pics des autres orientations. Ce résultat confirme que le plan (002) qui est parallèle à l'axe c , donc normale à la surface libre de l'échantillon, est le plan qui nécessite la plus faible énergie de formation de ZnO [158]. On note aussi, pour une concentration de 10%, l'apparition des pics (102) , (110) et (103) de la

phase ZnO correspond au $2\theta = 47,43^\circ, 56,51^\circ, 62,77^\circ$ respectivement pour les deux séries. Cependant, on note l'absence des pics relatifs aux phases In_2O_3 et SnO_2 ainsi que les phases des alliages tels que $\text{Zn}_x\text{In}_y\text{O}_z$ et $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{O}_z$. Ceci suggère que les oxydes d'indium et d'étain sont présents en phase amorphe entre les grains de ZnO ou bien les atomes d'indium et d'étain se comportent comme dopant du film ZnO. Le fait qu'à 10 % du mélange les films ZnO ne sont plus texturés (perte d'orientation préférentielle et apparition de plusieurs pics) confirme l'effet du dopage plutôt que la présence de l'oxyde d'étain et d'indium en phase amorphe. Il faut rappeler que plusieurs auteurs qui ont travaillé sur le dopage du ZnO par Al, In, ont rapporté la transition de la structure de leur film d'une structure dotée d'une orientation préférentielle vers une structure non texturée avec plusieurs pics dans le cas d'un fort dopage [33, 44, 73,81].

-Pour les fortes concentrations, 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 faible concentration du rapport R_{b1} (ou R_{b2}) favorise une croissance normale à la surface du substrat, mais pour les concentrations élevées la croissance du film se fait de manière tridirectionnelle. Ceci montre que le taux de concentration dans le film (rapport R_{b1} ou R_{b2}) influe beaucoup sur la cinétique de croissance des films. En revanche, à forte concentrations, au delà de 10%, on constate l'émergence des pics relatifs à l'oxyde d'étain et d'indium. Les intensités des pics relatifs à ces phases augmentent progressivement avec l'augmentation du rapport du mélange (Voir tableaux dans l'annexe B).

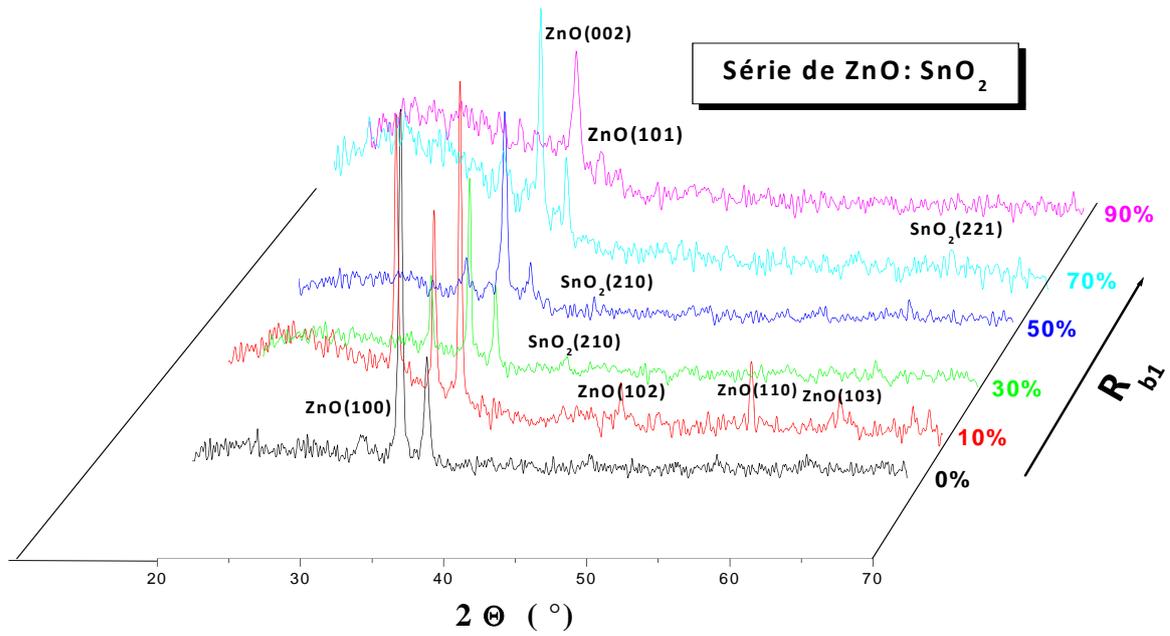


Figure III.2 : Evolution des spectres de DRX des couches minces de la série [ZnO:SnO₂].

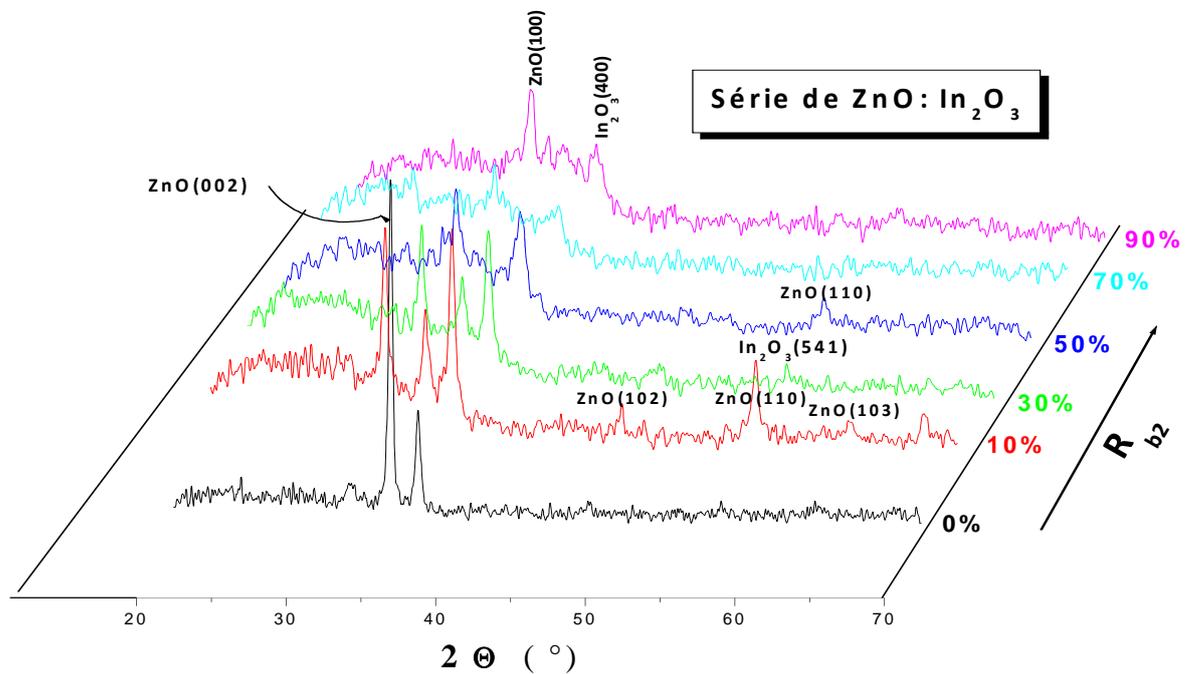


Figure III.3 : Evolution des spectres de DRX des couches minces de la série [ZnO:In₂O₃].

D'autre part nous notons l'apparition d'une bosse dans les spectres DRX qui apparaît vers les faibles angles de diffraction, dès que qu'on passe au composé binaire. La formation de cette bosse est la signature de la présence d'une phase amorphe dans le réseau. La largeur de cette bosse s'accroît avec l'accroissement du mélange. Ceci suggère que les phases du SnO_2 et In_2O_3 sont présentes à l'état amorphe d'une manière dominante.

Pour la figure III.4, qui représente les spectres de la série $[\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3]$, nous notons que les spectres de cette série sont, relativement, bien cristallisés et qu'ils contiennent une orientation préférentielle suivant l'axe $[222]$ située à $2\theta = 30,5^\circ$ de In_2O_3 . La formation de cette phase est favorisée par rapport à la phase SnO_2 à cause de sa relative faible énergie de formation. Les films de cette série sont mieux cristallisés que les séries précédentes où l'on a remarqué un comportement parfois amorphe. Cet état cristallin dû peut être au faible taux de solubilité d'un élément dans la matrice de l'autre. Cette structure influe fortement sur les propriétés électriques comme il sera développé dans la partie électrique.

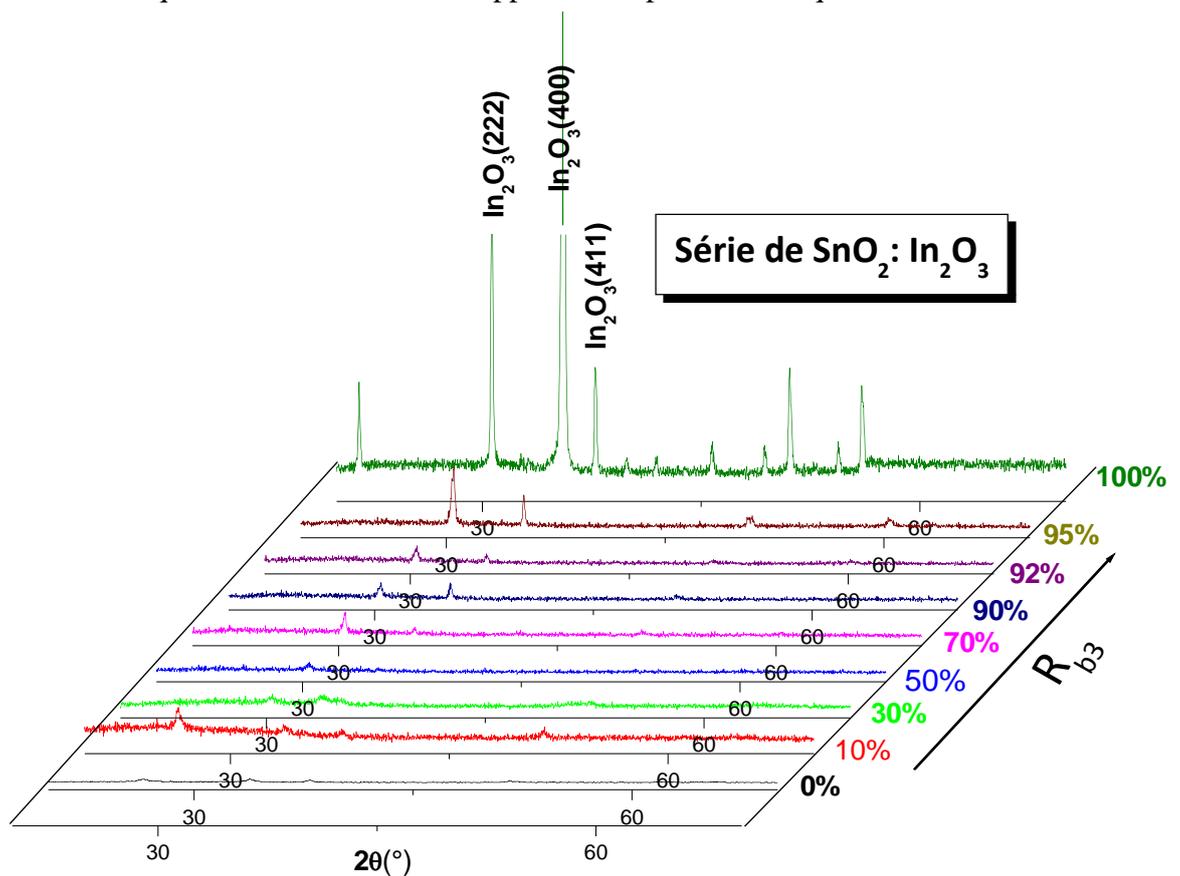


Figure III.4 : Evolution des spectres de DRX des couches minces de la série $[\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3]$.

Une simple analyse de ces spectres montre l'absence d'oxyde d'alliage du genre Zn_xSn_yO , Zn_xIn_yO ou Sn_xIn_yO mais nous n'avons noté que la formation des oxydes purs. Ceci suggère que les films sont formés de phase hétérogène de deux oxyde et qu'il sera aussi confirme par les mesure optiques. Dans une récente étude [159], il a été montre que les alliages de ces éléments se forment à des hautes températures à partir de $1700\text{ }^\circ\text{C}$ or dans notre cas la température du substrat est de $300\text{ }^\circ\text{C}$ d'où l'absence de ces phases. Pour plus de précision, l'ensemble des positions angulaires $(2\theta_{hkl})_{\text{exp}}$ et $(2\theta_{hkl})_{\text{ASTM}}$ des plans (hkl) de chaque phase, ZnO, SnO₂, et In₂O₃ sont regroupé sous forme des tableaux dans l'annexe II.

Dans les films composés d'un mélange binaire de deux oxydes différents la cinétique de croissance est favorisé par l'oxyde qui a la plus faible énergie de formation, en l'occurrence l'oxyde de Zinc. Au cours de la croissance, l'étape de nucléation de ZnO se produit plutôt que les autres oxydes ce qui entrave la nucléation des autres phases de In₂O₃ et SnO₂, d'où l'apparition de la phase amorphe de ces derniers comme il a été mentionné auparavant.

III.2.b Taille des grains et contraintes

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille moyenne des cristallites "D", la densité des dislocations "δ", le nombre de cristallites "N" par unité de surface et les contraintes "ε" dans les films de TCO. L'exploitation des pics de diffraction pour la détermination de la taille de cristallite est largement utilisée, en revanche, les grandeurs tels que la densité des dislocations; le nombre des cristallites par unité de surface et les contraintes sont nouvellement utilisées par Prabahar et al [151] en se basant sur les travaux de S.Ray [160].

Comme nos couches sont formées d'un composé binaire, nous avons pris en considération l'existence simultanée de deux types de grains différents pour chacune des séries étudiées. La taille moyenne des cristallites pour chacune des deux phases qui coexistent dans nos films a été calculée en utilisant la formule de scherrer [149-150].

La densité de dislocations "δ", le nombre de cristallites "N" par unité de surface et les contraintes "ε" ont été calculés par les relations de la formule II.7 [151].

En réalité la contrainte " ε " ainsi calculée est une grandeur sans unité, qui est proportionnelle aux contraintes structurales bien connues causées par la distorsion du réseau. Généralement, les contraintes dans les films sont calculées à partir du décalage (Δd) de l'interplan par rapport à sa valeur (d_0) dans le cas monocristallin. Ce décalage est estimé à partir de la position du pic de diffraction. Cette méthode exige la connaissance des constantes d'élasticité C_{ij} de chaque phase. Comme les valeurs de ces constantes ne sont pas toujours disponibles dans la littérature (C_{ij} de SnO_2 et d' In_2O_3), on a recours à autres approches pour l'estimation de la contrainte du film, comme le rapport $\varepsilon = \Delta d / d_0$. Cette méthode donne aussi une bonne estimation de la densité des dislocations, de la taille des cristallites, de la contrainte et du nombre des cristallites, surtout, pour les cristallites de petite taille [161].

Pour calculer les propriétés structurales de l'ensemble des séries étudiées [$\text{ZnO}:\text{SnO}_2$], [$\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3$] et [$\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$] nous avons sélectionné les deux pics les plus intenses relatifs à chacune des phases formant la couche.

Les variations, en fonction du rapport massique des composants, du pourcentage de chaque phase, de la taille des cristallites, des contraintes, de la densité des dislocations et du nombre des cristallites, relatifs aux trois séries, sont étudiées dans les prochaines parties.

a) Séries à base de ZnO :

Dans les deux séries ($[\text{ZnO}:\text{SnO}_2]$ et $[\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3]$), nous avons observé, d'après la Figure III.5 (a, b), que la phase ZnO, obtenue à partir du rapport entre les intensités des pics, est la phase la plus dominante (de 0 à 90% pour la série $[\text{ZnO}:\text{SnO}_2]$ et de 0 à 70% pour celle de $[\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3]$) dans nos couches. Cette dominance reflète la quantité cristallisée de chaque élément dans le film. Ces résultats confirment une fois de plus que la structure cristalline dans

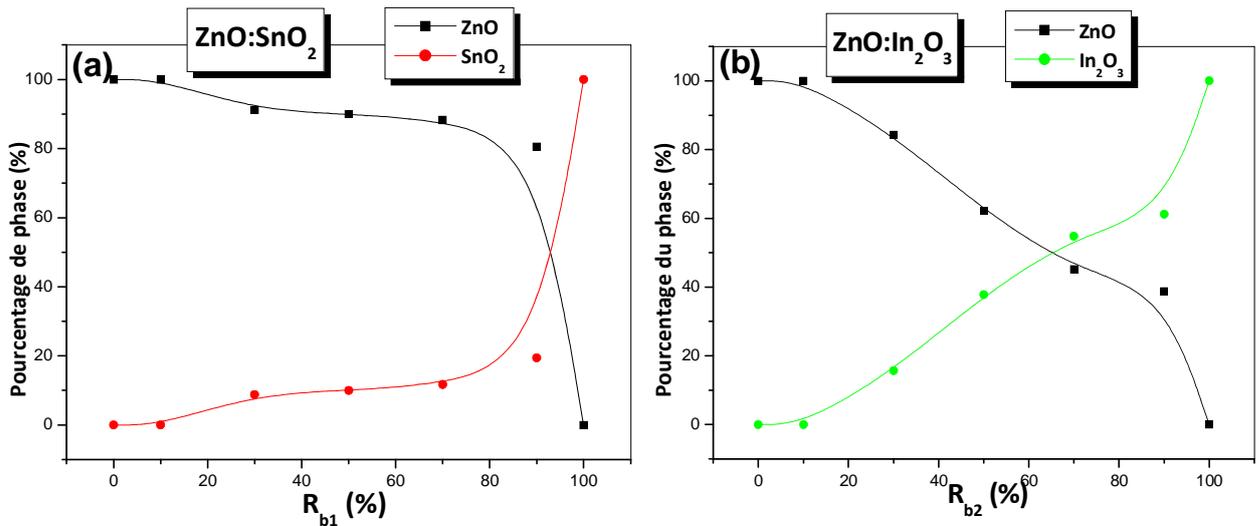


Figure III.5 : Variation de pourcentage des phases dans les séries :(a) $[\text{ZnO}:\text{SnO}_2]$ et (b) $[\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3]$ avec le rapport R_{bi} .

nos films est tributaire de l'énergie de formation de chaque phase. En conséquence, la phase qui a l'énergie de formation la plus faible se cristallise en grande quantité dans le film où l'effet du mélange est négligeable.

Par contre, la taille des cristallites de la phase dominante et même de la phase secondaire (SnO_2 ou In_2O_3) est variable avec le rapport massique R_{bi} . Cette variation est due à plusieurs facteurs qui entrent en jeu, tel que : les contraintes (ϵ), la densité des dislocations (δ) et même le nombre des cristallites (N) dans chaque phase. Les courbes des variations de tous ces derniers facteurs et de la taille des cristallites avec le rapport massique R_{bi} ($i=1, 2$) sont représenté dans les figures III.6 et III.7.

- **Série de [ZnO:SnO₂] :**

Dans cette série, et d'après la figure III.6, on constate que :

- Pour un rapport R_{b1} inférieur à 30%, nous n'avons détecté qu'une phase cristalline relative au ZnO, avec une taille de cristallites croissante avec R_{b1} , tandis que la phase de SnO₂ est formée à l'état amorphe. Cette augmentation, due aux faibles contraintes internes (entre les grains de ZnO), faibles densités de dislocations et nombre de cristallites dans les films.
- Pour un rapport $R_{b1}=30\%$ (seuil de solubilité de Sn dans la structure de ZnO), il y a apparition de la phase (SnO₂) avec une faible taille de cristallites d'environ 12 nm, mais d'une forte contrainte de $20,5 \times 10^{-4}$, et d'une forte densité des dislocations (34×10^{-4} traits/nm²), et aussi d'un grand nombre de cristallites ($8,5 \times 10^{-2}$ nm⁻²).

Au-delà de 30%, on constate des évolutions alternées des cristallites relatives aux deux phases de la couche. La réduction de la taille des cristallites d'une phase (ZnO) est simultanément accompagnée par une augmentation de la taille des cristallites de l'autre phase (SnO₂). Voiles et al. [162] ont observés l'éclatement des cristallites de ZnS après le recuit. Boudine [163] a observé aussi le même phénomène lors de son étude des films de NaCl dopés en CdS. Ceci nous emmène à dire qu'au delà de 30%, le SnO₂ exerce une forte contrainte sur les grains de ZnO (cette forte contrainte agit comme force externe), provoquant ainsi son éclatement en plusieurs petits cristallites, ce qui permet aux cristallites de SnO₂ de croître facilement avec le rapport R_{b1} , jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille maximale, au-delà de laquelle le phénomène inverse se produit et vice versa (50%, 70%, 90%). Ces alternances dans les évolutions des deux tailles montrent la présence d'une concurrence entre les deux phases présentes dans nos couches. On note également que les tailles moyennes des cristallites varient dans le domaine (20-37 nm) pour ZnO et (12-60 nm) pour SnO₂.

Il faut noter, que la réduction de la taille des cristallites peut être causée par l'émergence d'autres plans de croissance au détriment de l'orientation choisie pour le calcul de la taille des cristallites tel que (100) et (101) du ZnO. Les variations des contraintes (ϵ), de la densité de dislocations (δ) et du nombre des cristallites (N) dans chaque phase sont montrées sur les figures III.6 (b, c, d). Ces variations sont inversement proportionnelles à la puissance de la taille des cristallites.

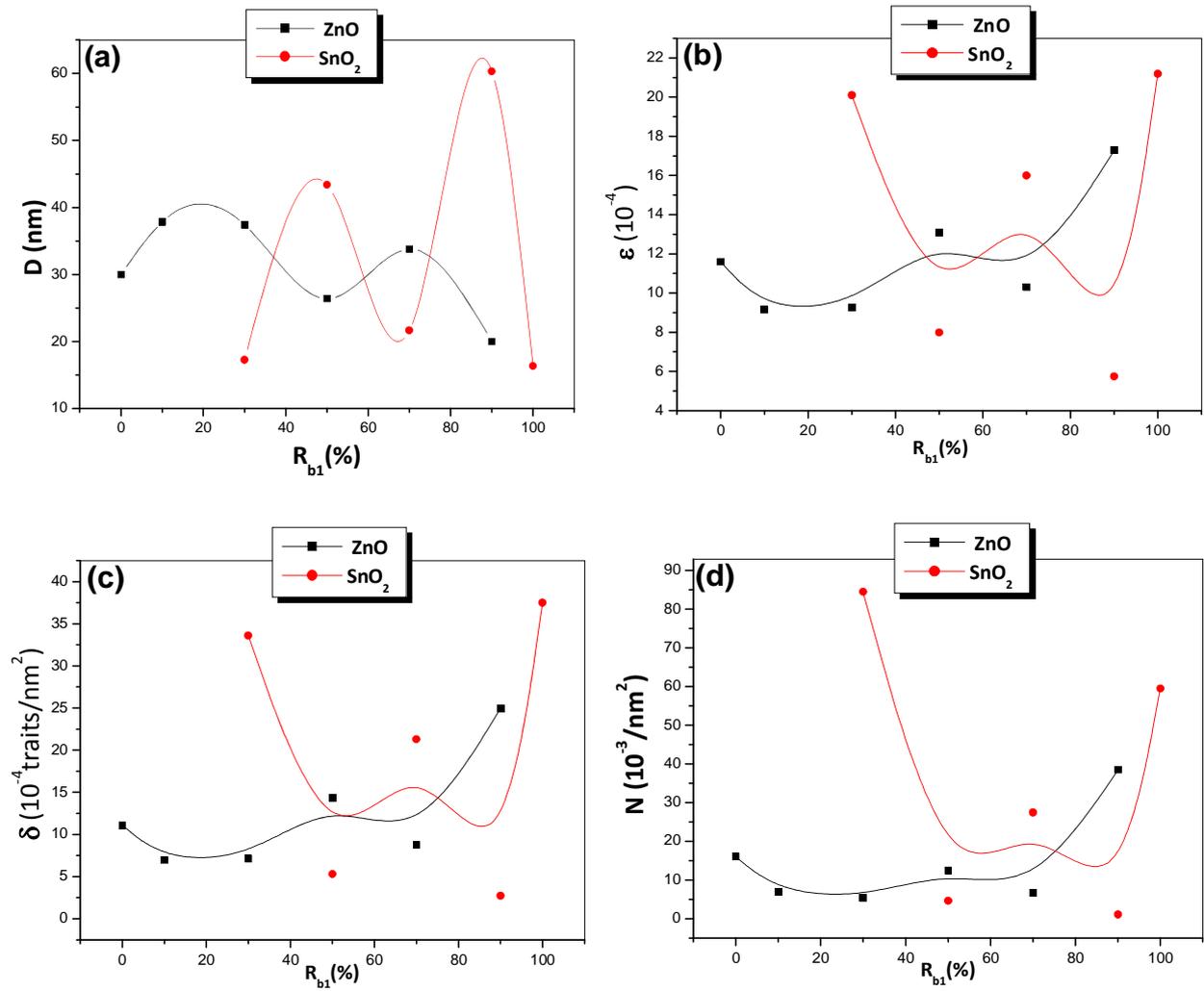


Figure III.6 : Variation de: (a) la taille des cristallites, (b) contraintes, (c) la densité des dislocations, (d) nombre des cristallites, avec le rapport R_{b1} dans la série de $[\text{ZnO}:\text{SnO}_2]$.

- **Série de [ZnO:In₂O₃] :**

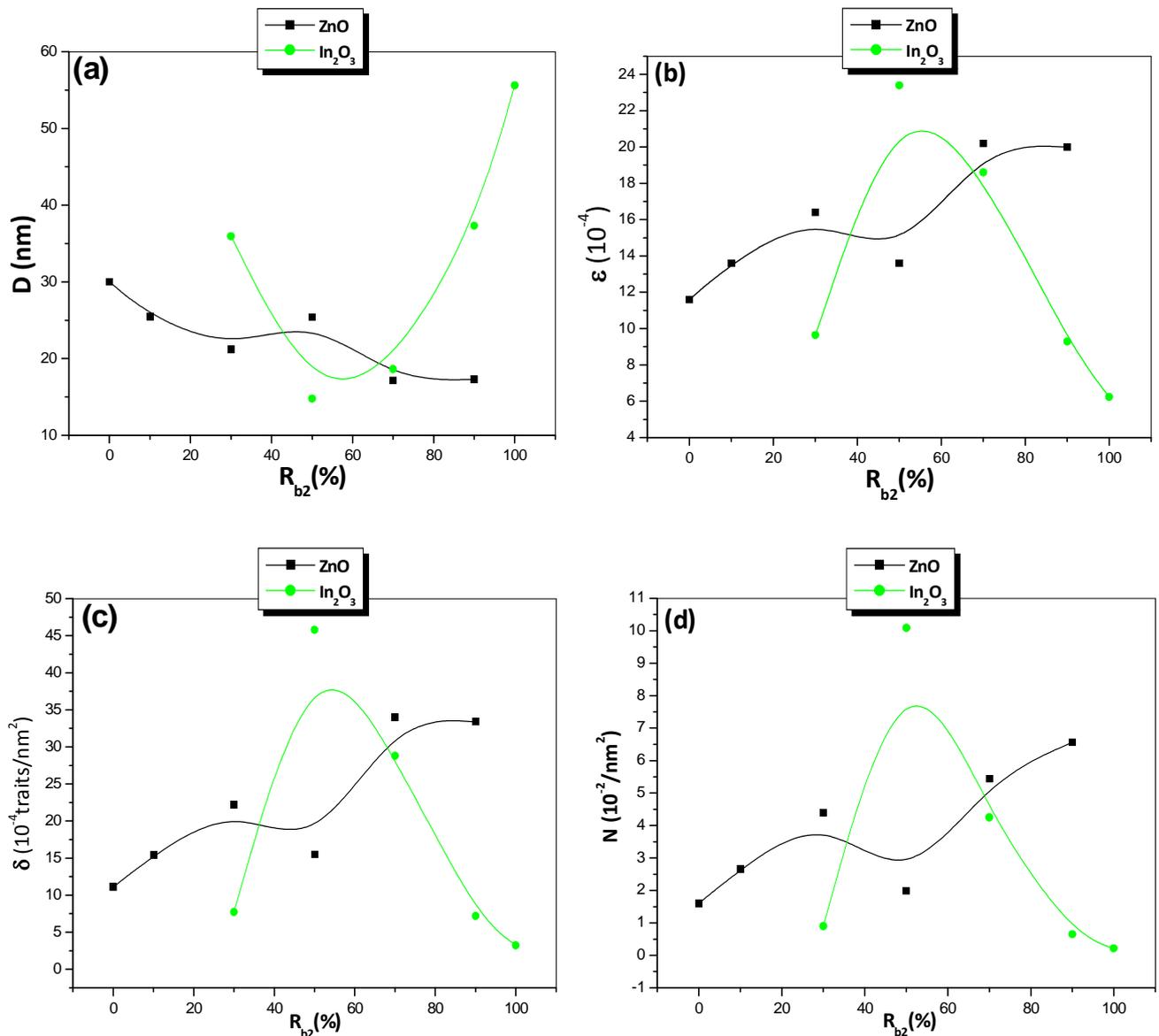


Figure III.7 : Variation de: (a) la taille des cristallites, (b) contraintes, (c) la densité des dislocations, (d) nombre des cristallites, avec le rapport R_{b2} dans la série de [ZnO:In₂O₃].

D'après la figure III.7, on remarque un phénomène analogue à celui de la série [ZnO:SnO₂]. Les cristallites des deux phases (ZnO et In₂O₃) évoluent de manière opposée. Ce type d'évolution confirme une fois de plus le phénomène de la concurrence entre les deux phases [162-163].

Dans ce cas, nous avons noté que les gammes des variations des tailles de cristallites sont 17-30 nm pour le ZnO et 40-55 nm pour In₂O₃.

b) Série de $[\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3]$:

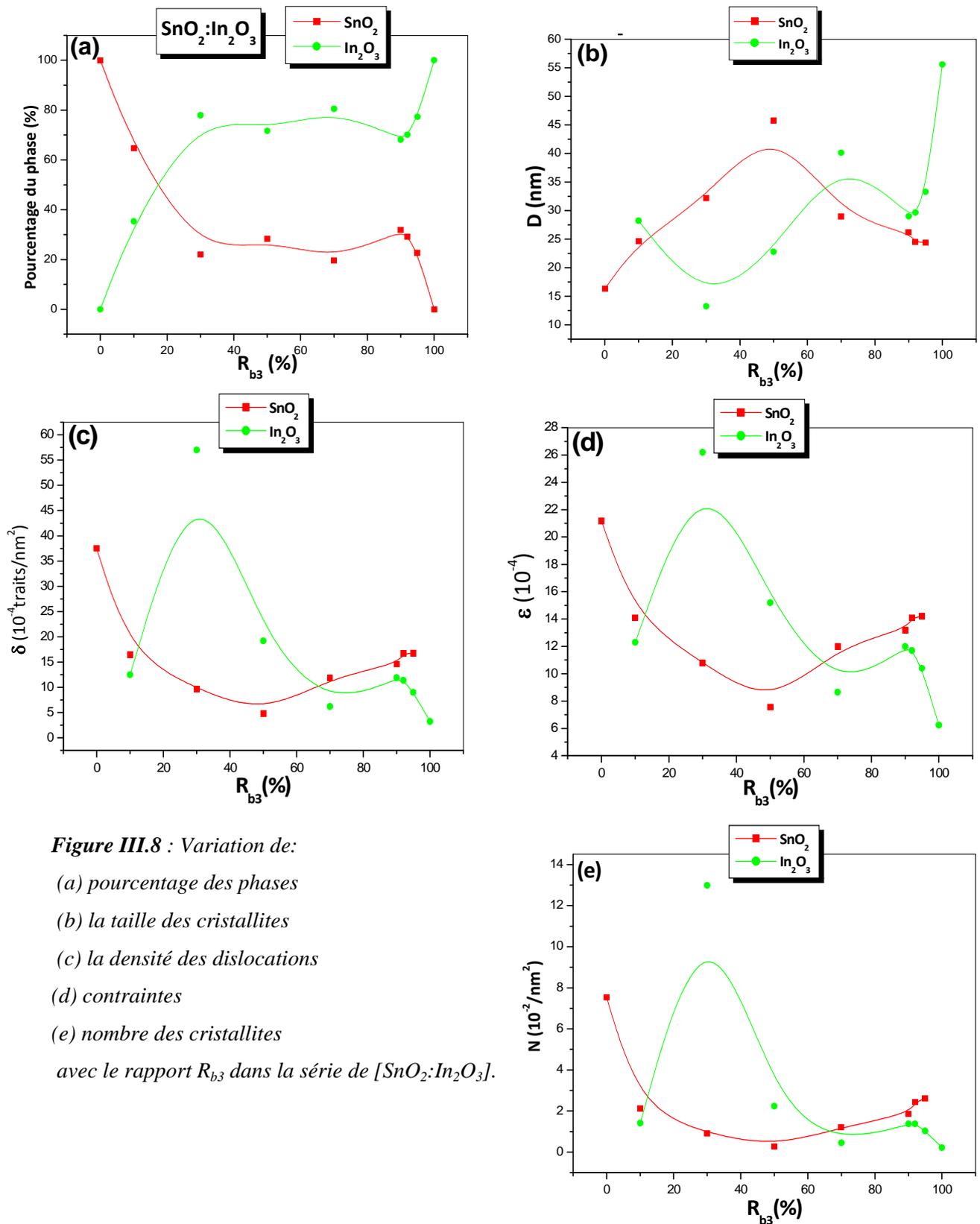


Figure III.8 : Variation de:

(a) pourcentage des phases

(b) la taille des cristallites

(c) la densité des dislocations

(d) contraintes

(e) nombre des cristallites

avec le rapport R_{b3} dans la série de $[\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3]$.

Dans cette série, et indépendamment du taux R_{b3} , nous remarquons, à partir de la Figure.III.8.a, la coexistence des deux phases cristallines. Ceci est justifié par les spectres DRX qui n'ont révélés aucune phase amorphe. En effet, la cristallisation des deux phases peut être expliquée par les énergies de formation qui sont proches aboutissant ainsi à la formation simultanée des cristallites des deux oxydes. Cependant, au-delà de 30% la phase In_2O_3 demeure la plus dominante et le SnO_2 reste toujours comme phase secondaire. Les évolutions des tailles de cristallites des deux phases montrées sur la figure.III.8.b s'expliquent par l'état des contraintes internes et externes (Fig.III.8.d), la densité des dislocations (Fig.III.8.c) et nombre des cristallites (Fig.III.8.e) dans chaque phase. Ces paramètres ont un comportement similaire à ceux des séries précédentes (la concurrence entre les deux phases). Pour tous les mélanges de cette série, la grandeur des tailles de grains restent comprise entre 16 nm et 56 nm.

Notons ici que, les tailles moyennes de cristallites des trois séries, déduites à partir des évolutions des pics, varient de 12 à 60 nm. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature [164].

Comme résultats d'ensemble, on peut conclure par :

- La phase SnO_2 reste toujours la phase secondaire dans le film composé de SnO_2 avec l'un des autres matériaux ZnO ou In_2O_3 .
- La réduction de la taille des cristallites 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 : R_{b1} , R_{b2} et R_{b3} respectivement.
- Comme il a été observé par Van Heerden et al [165] et par Bougrine et al [166], 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.3 Propriétés optiques

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique. Sur les figures III.9, III.10 et III.11 nous avons regroupés les spectres de transmission, dans la gamme de 200 à 800 nm, des films des trois séries de mélanges binaires R_{b1} , R_{b2} , R_{b3} respectivement. De plus, chaque figure représente des taux différents du rapport R_{bi} . Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions:

- Une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 70 à 85% suivant le type de la série. Cette valeur, rapportée par plusieurs auteurs [167], confère aux couches minces des trois TCO et leurs mélanges, le caractère de transparence dans le visible. Dans cette gamme de longueur d'onde, on observe des franges d'interférences dans des films élaborés. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film. Ce résultat indique que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et de surfaces lisses.
- Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films des trois TCO 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. D'autre part, on observe, avec l'augmentation de pourcentage du rapport R_{bi} , un décalage du seuil d'absorption vers les grandes énergies. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau [149]. Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap ΔE_g , exprimée par la relation suivante [168] :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n/\pi)^{\frac{2}{3}} \dots\dots\dots \text{(III.7)}$$

où h , m^* et n sont respectivement la constante de Planck, la masse effective des porteurs et la concentration des électrons libres.

Cette relation montre que la variation du gap est, principalement, causée par la concentration des électrons libres. Par conséquent, les films préparés avec une température de

substrat de 300 °C et différents pourcentages du rapport R_{b1} contiennent une concentration élevée d'électrons libres [169] ce qui est, comme il sera montré dans la suite de ce chapitre, en parfait accord avec la variation de leur gap optique et leur conductivité électriques.

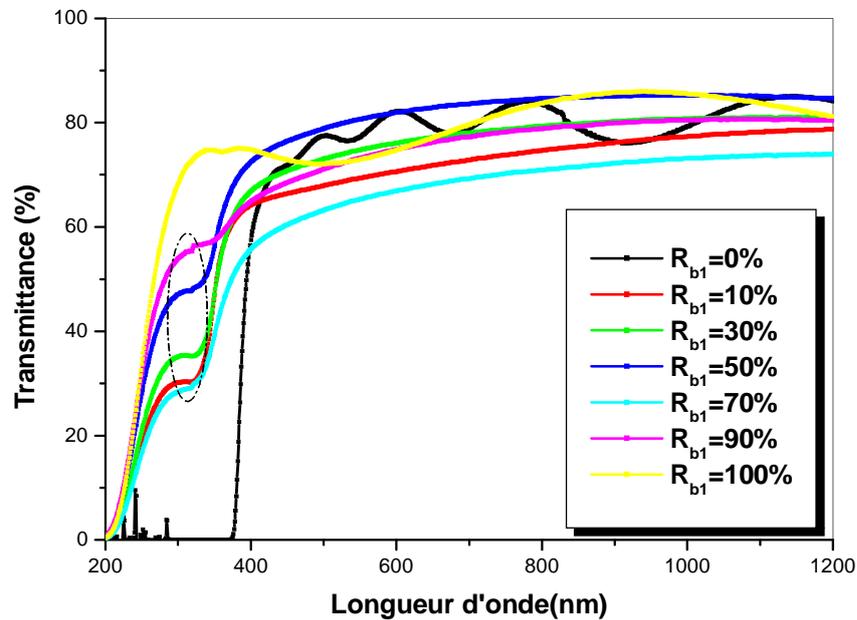


Figure III.9 : Variation de la transmittance des films de la série $[ZnO:SnO_2]$ pour différents R_{b1} .

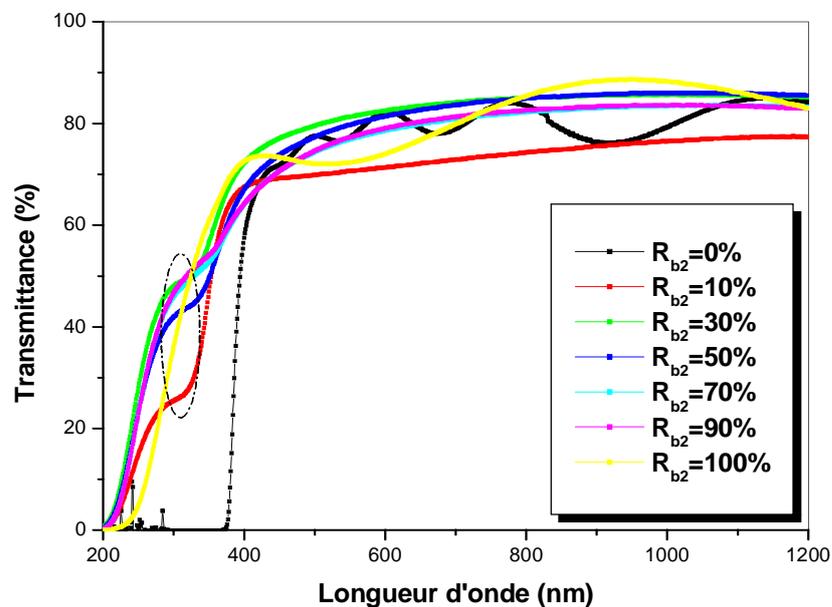


Figure III.10 : Variation de la transmittance des films de la série $[ZnO:In_2O_3]$ pour différents R_{b2} .

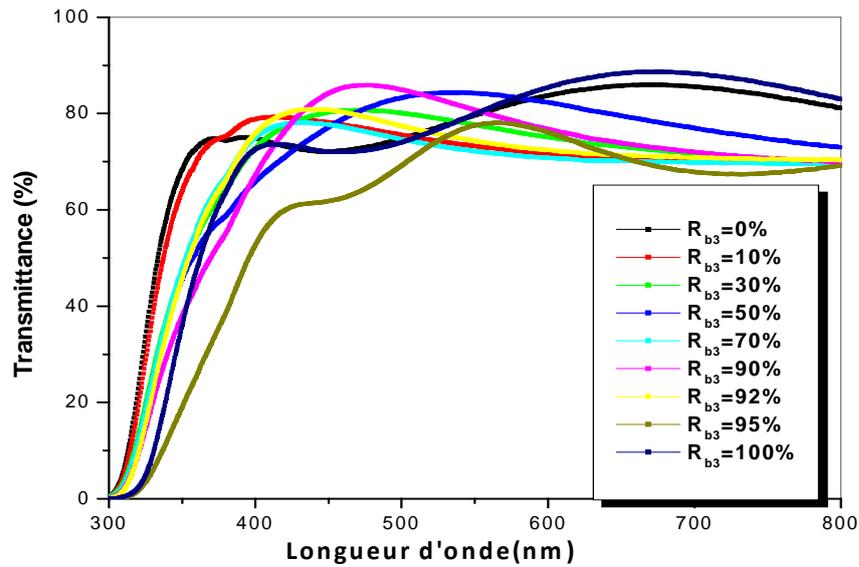


Figure III.11 : Variation de la transmittance des films de la série $[SnO_2:In_2O_3]$ pour différents R_{b3} .

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

- ❖ Dans les mélanges d'oxydes en présence du Zinc ($[ZnO:SnO_2]$ et $[ZnO:In_2O_3]$), les spectres de transmission contiennent un pallier 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 ou Sn , l'effet de la contribution de SnO_2 ou In_2O_3 augmente au détriment de ZnO . La hauteur du pallier augmente pour coïncider enfin avec celle de l'oxyde d'étain ou d'indium comme il est montré dans la figure III.9 et III.10.
- ❖ Dans le cas du mélange $[SnO_2:In_2O_3]$ puisque les gaps sont proches on ne voit pas ce phénomène de superposition (figure III.11).

♣ Modèle de structures de nos TCO mixtes

Les résultats de transmittance sont en parfait accord avec ceux du DRX ou nous n'avons observé aucune phase d'un alliage à base des deux oxydes autre que les oxydes simples qui coexistent. La structure des films est une structure hétérogène composée d'une phase ZnO et In₂O₃ ou SnO₂ séparées en forme colonnaire. Par ailleurs, si les phases sont superposées ou réparties aléatoirement dans le volume le spectre de transmission sera alors celui de la phase la plus absorbante du film (celle du ZnO dans notre cas) et l'on n'observera pas le pallier de transition situé dans les fortes énergies.

Durant la mesure de la transmittance de nos couches, quand la lumière arrive sur le film, chaque phase transmet la lumière incidente et absorbe suivant son gap. À faible taux les colonnes de In₂O₃ ou SnO₂ sont faibles donc la partie transmise par celles-ci est faible, mais en augmentant le taux du mélange le nombre de colonnes de In₂O₃ ou SnO₂ (ou leur taille) augmente. Ce qui justifie le décalage vers le haut de l'intensité du pallier pour arriver en fin à la transmission du SnO₂ ou In₂O₃ pur. Donc la valeur de la transmittance à 400 nm correspond au ZnO et celle de 300 nm (la valeur de la transmittance du pallier) correspond au SnO₂ ou In₂O₃ (il ne faut pas oublier que les gaps du SnO₂ et In₂O₃ sont plus larges que celui du ZnO).

Pour vérifier le pourcentage réel des constituant présent dans nos couches, nous introduisons un nouveau paramètre R_{Ti} ($i=1, 2$) qui est la concentration de Sn (ou In) dans le film [170], Cette proportion est exprimée par le rapport de transmittance de chaque phase aux longueurs d'ondes 300 nm (SnO₂ ou In₂O₃) et 400 nm (ZnO).

$$R_{Ti} = (T_{(300)}/T_{(400)}) \dots\dots\dots (III.8)$$

La figure.III.12 représente la variation du rapport R_{Ti} en fonction du rapport R_{bi} (proportion de SnO₂ ou In₂O₃ dans la solution). On constate que les allures générales de ces deux courbes, dans le domaine de variations R_{b1} et R_{b2} variant de 10 à 90%, sont quasi-linéaires, avec les approximations suivantes :

- Cas du ZnO:SnO₂: $R_{T1} = 0,36412 R_{b1} + 42,12451$ (III.9)
- Cas du ZnO:In₂O₃: $R_{T2} = 0,38096 R_{b2} + 43,18799$ (III.10)

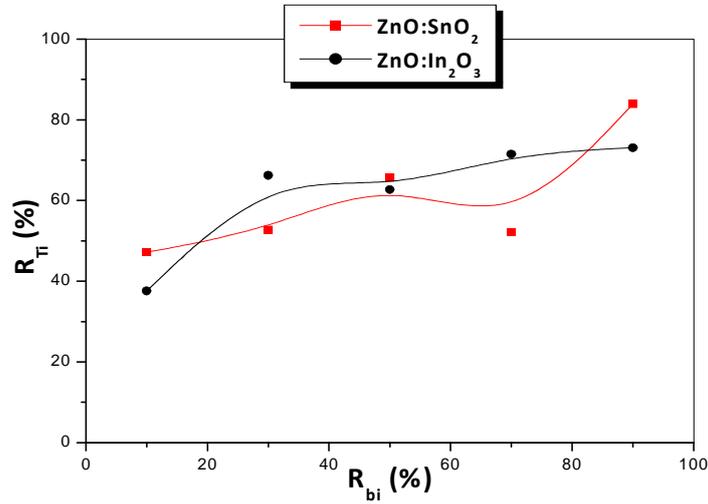


Figure III.12 : Evolution du rapport de transmittance $R_{Ti}=(T_{(300)}/T_{(400)})$ avec le rapport $R_{bi}(\%)$ des deux série [ZnO:SnO₂] et [ZnO:In₂O₃].

Les films sont composés de deux phases séparées; une phase de ZnO et l'autre de In₂O₃ (ou SnO₂). Pour vérifier le type de la structure : si elle est une structure colonnaire alternée (isotrope) ou aléatoire (anisotrope), nous avons déposé des contacts en or au centre et sur un cercle comme sur le schéma.1. suivant :

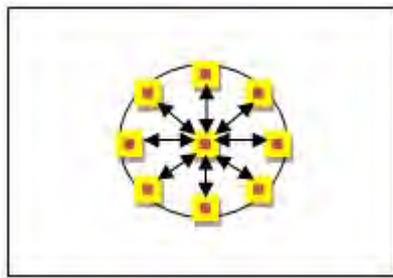


Schéma.1.

Nous avons mesuré le courant entre le centre et tous les points du cercle et nous avons trouvé le même ordre de grandeur du courant. Donc nous pouvons dire que nos échantillons ont une structure colonnaire alternée (isotrope) comme montré dans le schéma suivant (Figure.III.13) :

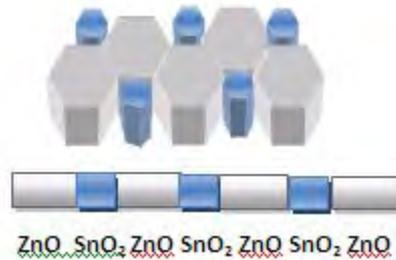


Figure.13 : Schéma explicatif d'une coupe de la structure isotrope d'un TCO [ZnO:SnO₂].

III.3.a Gap optique

Sur la figure III.14, nous avons rapporté la variation du gap optique des films des trois séries avec le taux R_{bi} . Comme on peut le voir, dans les deux séries à base de ZnO ([ZnO:SnO₂] et [ZnO:In₂O₃]), le gap des films augmente avec l'ajout de In₂O₃ ou SnO₂ à partir de 3.27 eV qui correspond à celle du ZnO pur vers 3.9 eV qui est celle du In₂O₃ ou SnO₂. L'élargissement du gap est brusque au faible taux R_{bi} (jusqu'à 10%) jusqu'à 3.7 eV, puis continue plus lentement à fort taux R_{bi} pour arriver à la valeur de 3.93 eV à 90% du mélange. Notre résultat est en parfait accord avec les travaux de Minami [171]. Ce dernier a rapporté, dans une étude du système binaire [ZnO:In₂O₃] préparé par la pulvérisation cathodique, que le gap optique varie de 3,27 eV pour le ZnO pur jusqu'à 3,77 eV pour l'In₂O₃ pur.

Pour la série de [SnO₂:In₂O₃] la valeur du gap d'In₂O₃ est légèrement inférieure à celle du SnO₂. Comme nous l'avons remarqué dans la partie structurale, la phase In₂O₃ devient rapidement dominante à partir de 30%, Comme les valeurs des gaps des deux oxydes purs sont très proches, avec 3.87 eV pour le SnO₂ et 3.76 eV pour In₂O₃, le gap du matériau mixte prend des valeurs intermédiaires.

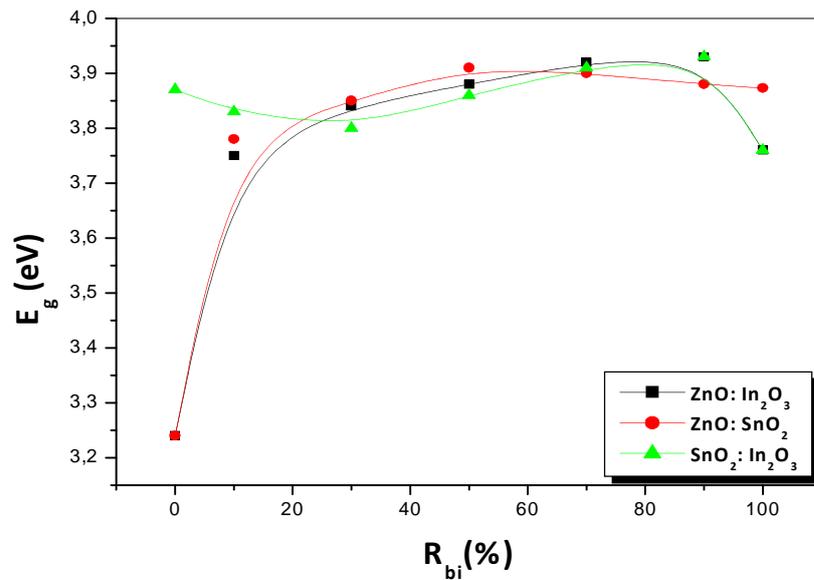


Figure III.14 : Variation du gap des films des mélanges binaires avec la concentration du rapport R_{bi} .

III.3.b Indice de réfraction

L'évolution, en fonction de la concentration du rapport R_{b1} , des indices de réfractons des films minces de [ZnO:SnO₂] et montrée sur la figure III.15. La courbe montre que l'indice de réfraction diminue avec la concentration du rapport R_{b1} . l'indice de réfraction varie de 2,1 pour ZnO jusqu'à 1,48 pour SnO₂. D'autres auteurs ayant travaillé sur les oxydes purs [92-93, 79] ont trouvés que l'indice de réfraction de ZnO peut avoir des valeurs comprises entre 1,7 et 2,2 tandis que celui de SnO₂ déposé à 450 °C est égal à 2,1, mesure effectuée à 500 nm. Nos valeurs sont aussi comparables à celles trouvées par M. Mihailovic et al. [174] et Y.C. Liu et al. [175] qui sont de l'ordre de 1,6 à 2,1.

Il est aussi probable que la réduction de l'indice de réfraction peut être attribuée à l'augmentation de la concentration des porteurs libres dans les films. Okuyama et Mazon et al. [172-173] ont trouvé que l'indice de réfraction est en rapport inverse avec la concentration des porteurs libres. L'augmentation des atomes de Sn dans les films peut être une source d'électrons libres vu sa valence triple par comparaison à celle du Zn qui a une valence double.

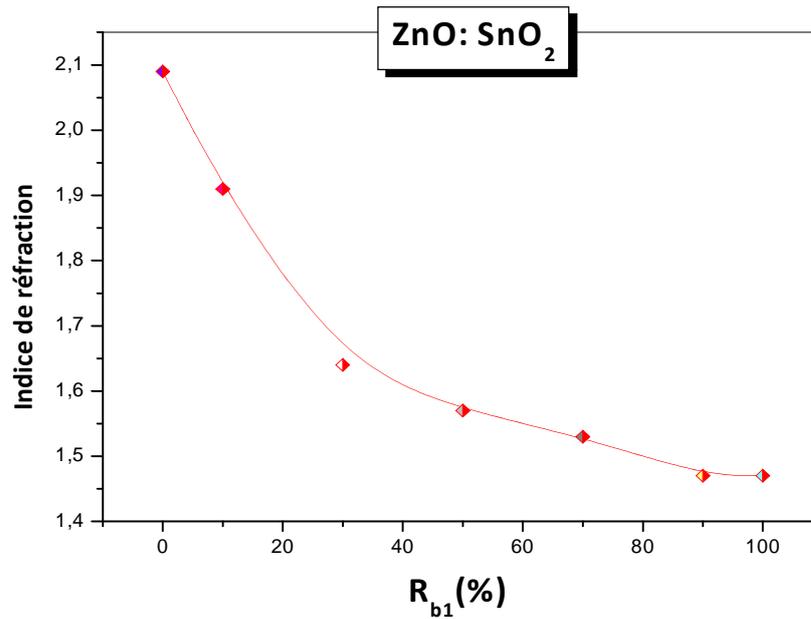


Figure III.15 : Variation de l'indice de réfraction de la série [ZnO:SnO₂] en fonction de la concentration du rapport de R_{b1} .

III.3.c Désordre (Energie d'Urbach)

Le spray ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons Zn-O, Sn-O, et In-O. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par E_v et E_c du réseau cristallin seront étendus. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure III.16). Par ailleurs, la largeur de queue appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre.

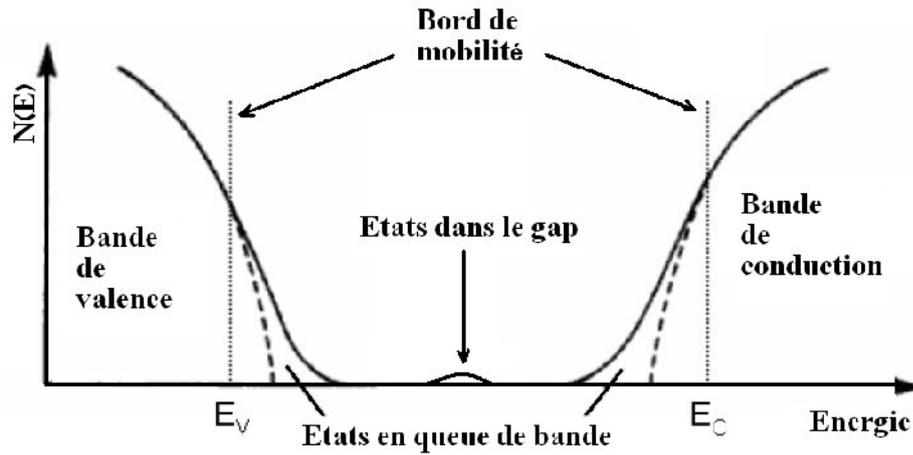


Figure III.16 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [176].

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empêtrer.

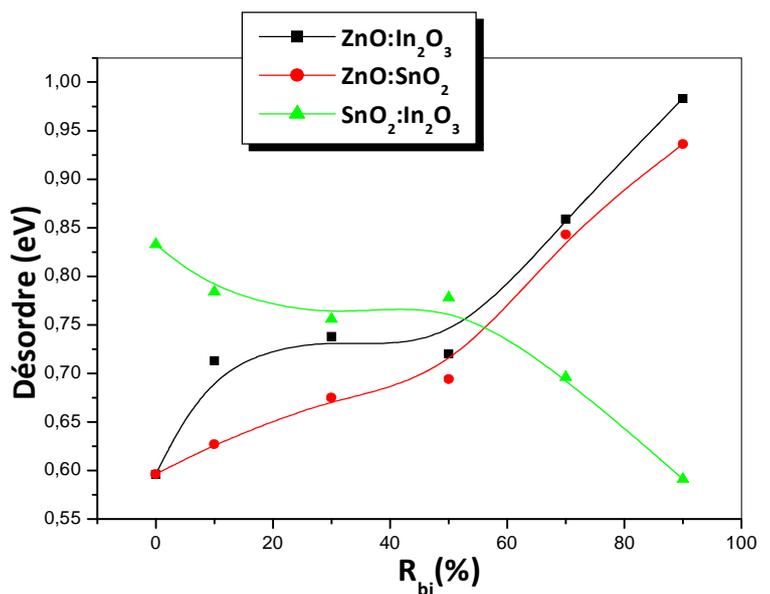
Il est donc possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Le coefficient d'absorption est lié au désordre par la loi [33] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_{00}) \dots\dots\dots (III.11)$$

où (E_{00}) correspond à la largeur de queue de bande qui caractérise le désordre.

Nous avons calculé la largeur de queue E_{00} dans les films des trois séries. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.17.

Figure III.17 : Variation de désordre en fonction du rapport R_{bi} dans les trois séries $[ZnO:SnO_2]$, $[ZnO:In_2O_3]$ et $[SnO_2:In_2O_3]$.



Pour les deux séries à base de ZnO, on peut le voir que le désordre des films augmente avec le pourcentage R_{bi} (0 à 90%) comme on a déjà vu dans la partie structurale que la cristallisation de SnO_2 et In_2O_3 dans le ZnO apparaît au delà de 30%. D'après le modèle de structure proposé ci-dessus, les films sont composés de ZnO et SnO_2 ou In_2O_3 noyés dans une matrice amorphe qui est à l'origine de l'augmentation du désordre dans les films. Ceci est aussi confirmé par l'accroissement de la bosse caractéristique de la phase amorphe observée dans les spectres DRX. Cette phase amorphe peut avoir comme origine la différence dans les cinétiques de croissance des deux phases ZnO d'une part (rapide à cause de sa faible énergie de formation) et SnO_2 ou In_2O_3 d'autre part (plus lente à cause de leurs relativement larges énergies de formations).

Contrairement à l'évolution des deux premières séries le désordre dans la troisième série [$\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$] diminue avec le rapport R_{b3} . Ce résultat montre que les cinétiques de croissance des deux phases sont similaires ce qui provoque une cristallisation simultanée. Ce résultat est clairement montré dans les spectres DRX de la série 3 qui présentent une structure bien ordonnée des couches où la phase amorphe est inexistante. Il est aussi possible que le désordre peut être causé par les contraintes dans les grains des deux phases présentes dans le réseau. En effet, d'après le calcul précédent nous avons noté un accroissement des contraintes dans les grains de ZnO avec le taux R_{bi} . Par conséquent, il est fort probable que l'origine du désordre vient de la phase ZnO. Les autres phases exercent une pression sur celle du ZnO, ceci suggère que la phase ZnO est moins rigide que les deux autres où le volume de la maille élémentaire ZnO est plus petit que les deux autres [177] : $V_{\text{ZnO}}=0,04761 \text{ nm}^3$, $V_{\text{SnO}_2}=0,07174 \text{ nm}^3$, $V_{\text{In}_2\text{O}_3}=1,03643 \text{ nm}^3$.

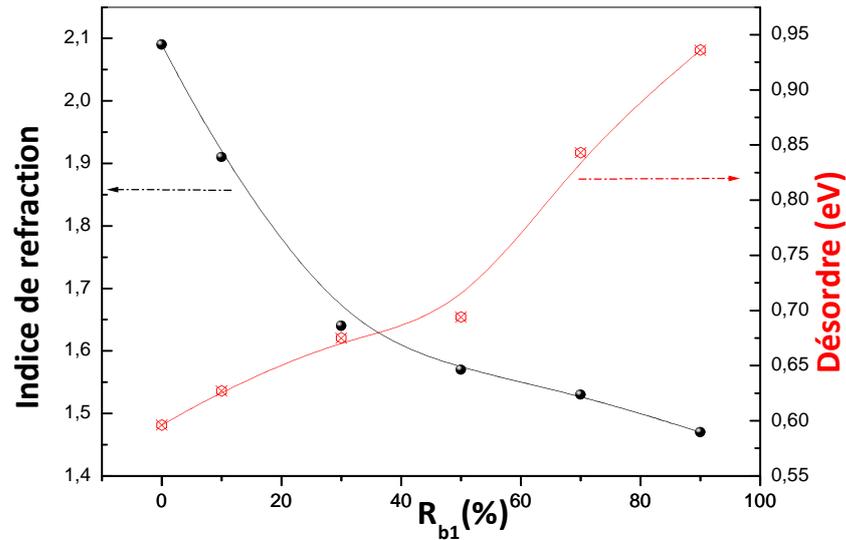


Figure III.18 : variation du désordre et d'indice de réfraction en fonction du rapport R_{b1} pour la série $[ZnO:SnO_2]$.

III.4 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO, SnO_2 , In_2O_3 et leurs mélanges binaires sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications telles que les cellules solaires, les capteurs à gaz et les écrans plats. Parmi ces propriétés on cite la résistivité électrique comme étant le paramètre le plus important dans notre travail.

III.4.a Résistivité électrique

Nous avons étudié, à l'obscurité, la variation, avec le rapport R_{bi} ($i=1, 2, 3$), de la résistivité électrique des couches minces ZnO, SnO_2 , In_2O_3 ainsi que leurs mélanges binaires. On peut diviser l'interprétation de la résistivité électrique en deux parties :

a) **Partie 1** : les séries à base de ZnO ($[ZnO:SnO_2]$ et $[ZnO:In_2O_3]$) :

Nous avons rapporté sur la figure.III.19 la variation de la résistivité électrique des deux séries à base de ZnO, avec le rapport R_{bi} .

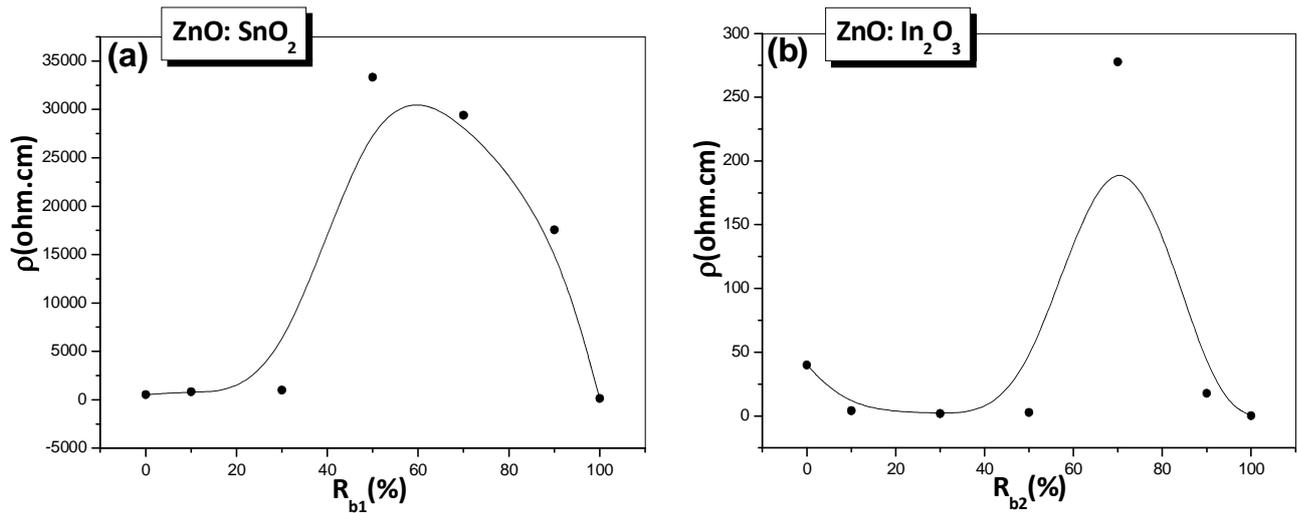


Figure.III.19 : Evolutions de la résistivité électrique, pour les deux séries : (a) : $[\text{ZnO:SnO}_2]$ et (b) : $[\text{ZnO:In}_2\text{O}_3]$, avec le rapport R_{bi} .

D'après la figure III.19, on observe des évolutions analogues pour les deux séries en forme d'une cloche avec un maximum de $3,3 \times 10^4$ (Ωcm) située à 50% du mélange $[\text{ZnO:SnO}_2]$ et $2,7 \times 10^3$ (Ωcm) située à 70% du mélange $[\text{ZnO:In}_2\text{O}_3]$. Nos mesures ont montrées des résistivités faibles des oxydes purs, de l'ordre de 5×10^2 (Ωcm) pour ZnO, $1,2 \times 10^2$ Ωcm pour SnO_2 et $0,27$ Ωcm pour In_2O_3 .

Ces valeurs de la résistivité sont de même ordre que celles des travaux effectuées sur des films de la série $[\text{ZnO:0-30\%Sn}]$, par Bagheri-Mohagheghi et al [178], et sur la série $[\text{ZnO:In}_2\text{O}_3]$, par Minami [179] déposés par spray pyrolyse.

La résistivité du matériau est contrôlée par la microstructure du film, en l'occurrence la taille et les joints de grains. Dans le cas d'un mélange binaire, la proportion de la phase cristalline et la taille des cristallites sont les principaux paramètres qui contrôlent le transport électrique dans le matériau. En effet, nous avons noté une résistivité maximale à 50% dans le cas $[\text{ZnO:SnO}_2]$, ce qui correspond à la dominance de la phase ZnO (90%) avec la plus faible taille de grain ($D=26\text{nm}$), d'autre part, pour le mélange $[\text{ZnO:In}_2\text{O}_3]$ la résistivité maximale est obtenue à 70% de R_{b2} ce qui correspond à un matériau d'égale proportion (45% de ZnO et 55% de In_2O_3) mais avec de faibles taille des cristallites pour les deux phases de l'ordre 18 nm pour chacune des phases. On rappelle que lorsque la taille des cristallites diminue le nombre de joints de grains augmente ce qui engendre une augmentation de la résistivité.

Comme il a été proposé précédemment, la structure de nos films est une alternance entre les phases distinctes de ZnO et de SnO₂ ou (In₂O₃). Donc on peut modéliser la résistivité de nos films comme étant la superposition de trois résistivités celles des deux phases et du joint de grains, qui s'exprime comme suit :

$$\rho_{\text{mesuré}} = \rho_g + \rho_{jg} \dots\dots\dots \text{(III.12)}$$

où :

$\rho_{\text{mesuré}}$: la résistivité mesurée du film.

ρ_{jg} : la contribution des joints de grains dans la résistivité des films.

ρ_g : la résistivité des grains des deux phases constituant le film.

La résistivité des grains des deux phases cristallines disposées en série (d'après les résultats optiques) est calculée à partir des relations suivantes :

Cas de [ZnO:SnO₂] on pose $\rho_{g1} = x_{b1}\rho_{\text{SnO}_2} + (1 - x_{b1})\rho_{\text{ZnO}} \dots\dots\dots \text{(III.13)}$

Cas de [ZnO:In₂O₃] on pose $\rho_{g2} = x_{b2}\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} + (1 - x_{b2})\rho_{\text{ZnO}} \dots\dots\dots \text{(III.14)}$

où x_{b1} et x_{b2} sont les proportions de chaque phase dans le film.

Dans les figures III.20.a. et III.21.a. nous avons représenté les courbes correspondantes à la résistivité mesurée et celle des grains de la série [ZnO:SnO₂] et [ZnO:In₂O₃] respectivement. Par application d'une simple soustraction (relation III.16) on arrive à estimer la résistivité effective des joints de grains présente dans chaque film. Les résultats de ce modèle sont rapportés sur les figures III.20.b. et III.21.b. On constate qu'effectivement, la résistance effective des joints de grains est maximale à $R_{b1} = 50\%$ pour la première série et à 70% pour la seconde série. Ces résultats sont en accord avec l'évolution des tailles des cristallites dans les deux cas. En effet, à ces taux de 50% et 70% , correspondent aux tailles des cristallites les plus faibles et par conséquent à un nombre plus élevé des joints de grains.

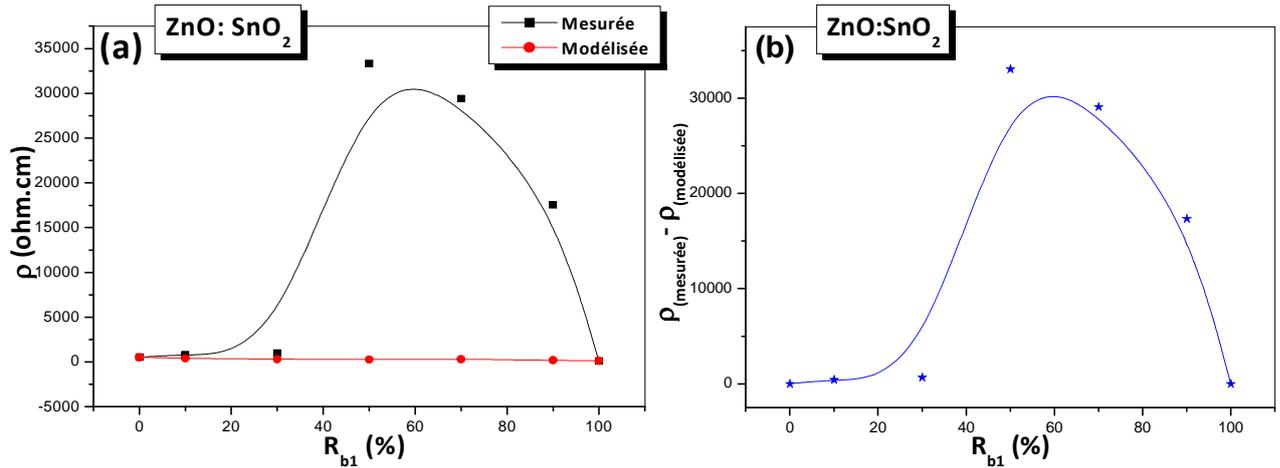


Figure III.20 : Variation de: (a) la résistivité mesurée et modélisée, (b) la résistivité des joints de grains avec le rapport R_{b1} dans la série [ZnO:SnO₂].

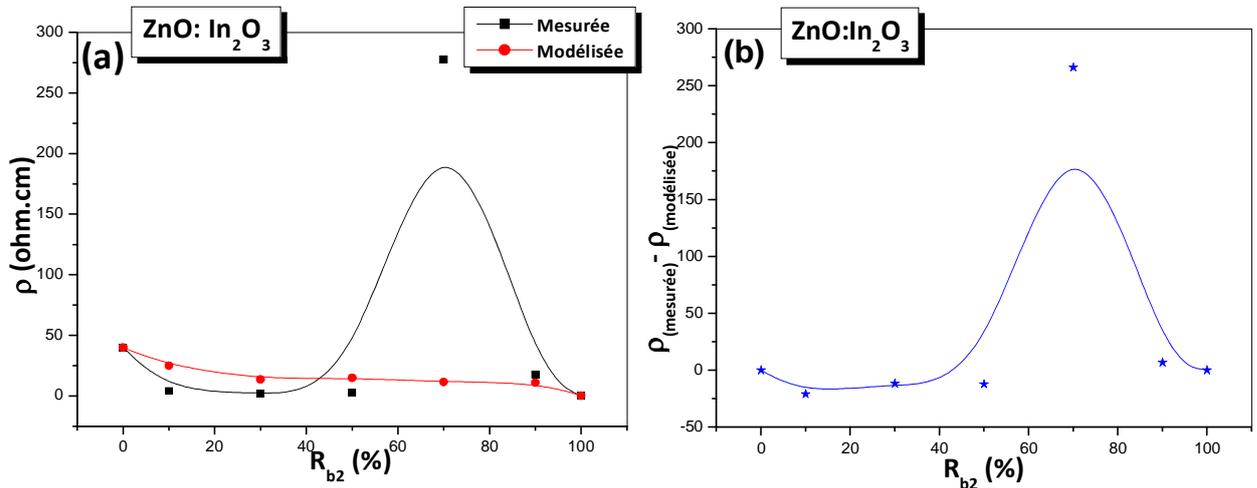


Figure III.21 : Variation de: (a) la résistivité mesurée et modélisée, (b) la résistivité des joints de grains avec le rapport R_{b2} dans la série [ZnO:In₂O₃].

Donc, on peut expliquer l'effet des joints de grains dans nos films pour les deux séries de [ZnO:SnO₂] et de [ZnO:In₂O₃], comme suite [23] :

Le joint de grains est une structure complexe constituée de quelques couches d'atomes en désordre. Ces liaisons, incomplètes entre les atomes, induisent un grand nombre de défauts qui sont des pièges pour les charges libres. Ces pièges deviennent électriquement chargés après la capture d'électrons libres et créent une barrière d'énergie potentielle. Cette barrière réduit la mobilité des charges libres bougeant d'une cristallite à une autre et par conséquent, augmentent la résistivité électrique du film (figure.III.22).

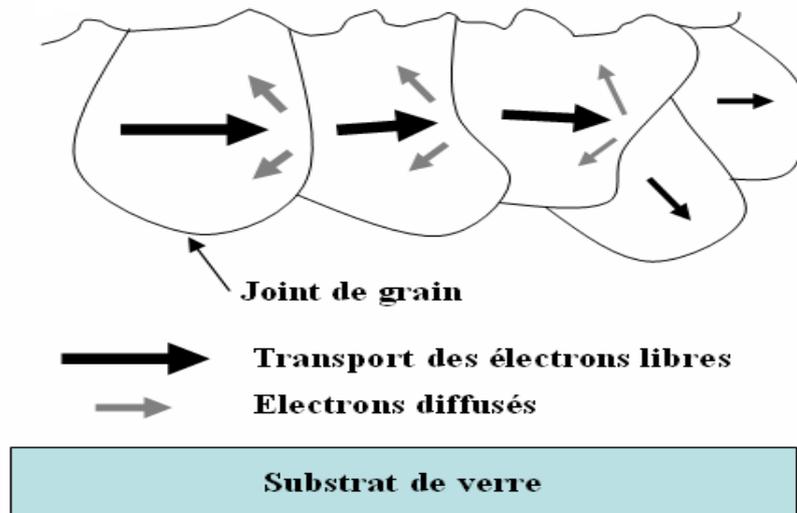


Figure.III.22. Schéma illustratif du comportement des joints de grains dans les films des séries $[ZnO:SnO_2]$ et $[ZnO:In_2O_3]$ [23].

Partie 2 : La série de $[SnO_2:In_2O_3]$

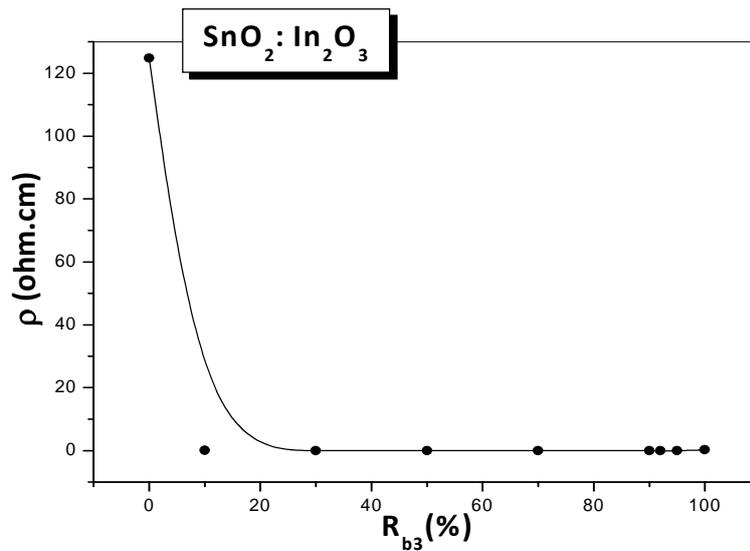


Figure III.23 : Variation de la résistivité électrique en fonction du rapport R_{b3} pour la série de $[SnO_2:In_2O_3]$.

Dans la figure III.23, nous avons représenté la variation de la résistivité dans la série $[SnO_2:In_2O_3]$ avec le taux du mélange R_{b3} . On constate qu'il a une évolution quasi-linéaire dans l'intervalle [10%-100%] suivant l'équation :

$$\rho = -9,3832 \times 10^{-4} R_{b3} + 0,08604 \quad \dots\dots\dots \text{(III.15)}$$

On note aussi que la résistivité électrique des oxydes purs SnO₂ et In₂O₃ est un peu grande (1,2×10² (Ωcm) pour SnO₂ et 0,27 (Ωcm) pour In₂O₃), mais l'ajout d'In au SnO₂ diminue la résistivité considérablement jusqu'à une valeur minimale de 8,3×10⁻³ (Ωcm) à R_{b3}=95% (une diminution de l'ordre de 10⁻⁵). Ces faibles valeurs de la résistivité sont fortement corrélées avec le bon état cristallin des couches observé par les spectres des RX. Ceci confirme la large utilisation de l'oxyde d'étain dopé indium noté souvent ITO (indium tin oxide) comme couche transparente conductrice. Le problème posé par l'ITO est la cherté de l'indium et sa non disponibilité, ce qui motive la recherche d'un matériau alternatif tel que les couches ZnO dopé Al (AZO).

III.4.b Energie d'activation

L'énergie d'activation n'est autre que la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction ($E_a = E_c - E_F$). Par conséquent, une réduction de l'énergie d'activation se traduit par un rapprochement du niveau de Fermi de la bande de conduction, ceci a pour conséquence une augmentation de la concentration des électrons libres dans cette bande d'où la réduction de la résistivité. L'énergie d'activation est déduite de la mesure de la conductivité à différentes températures.

a) Série de [ZnO:SnO₂] :

Sur la figure.III.24 nous avons rapporté l'influence du rapport de concentration R_{b1} sur l'énergie d'activation de la conductivité électrique pour la série de [ZnO:SnO₂].

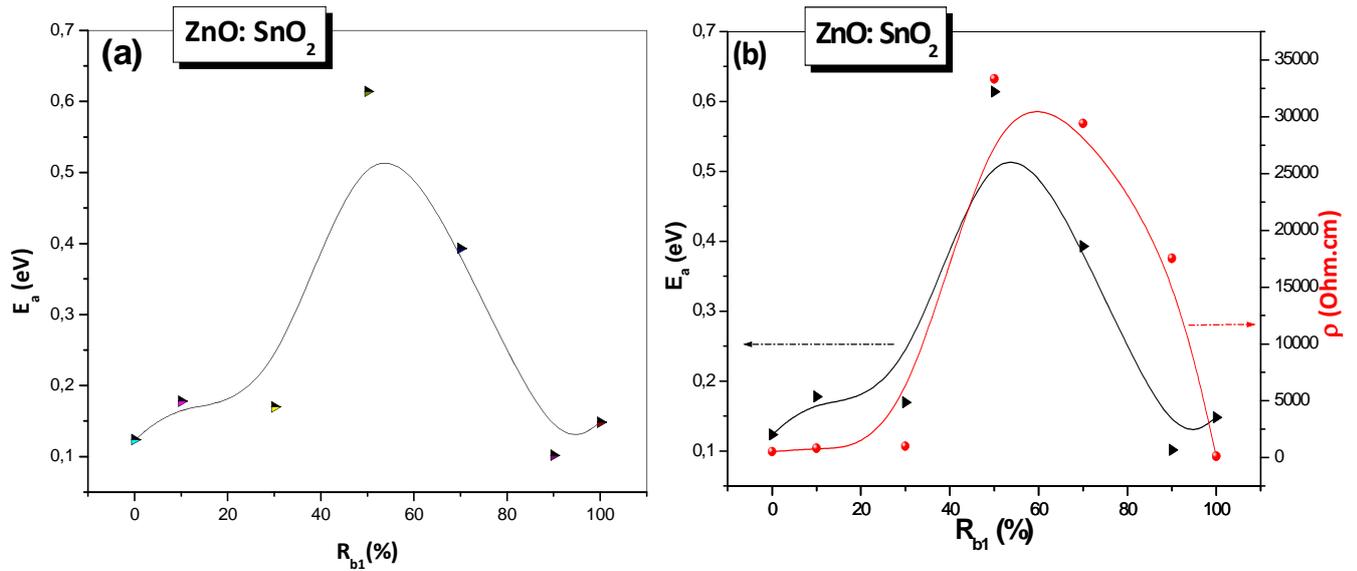


Figure.III.24 : Evolution de l'énergie d'activation avec le rapport R_{b1} , pour la série [ZnO:SnO₂].

D'après cette figure, on constate que la courbe de l'énergie d'activation est sous forme d'un gaussienne avec une valeur maximale de 0,614 eV. Cette valeur, obtenue à $R_{b1} = 50\%$, est très petite devant celle de la moitié du gap, ce qui indique que les films sont du type n . En effet, il est généralement admis que les couches minces de ZnO et de SnO₂ sont nativement du type n . On remarque sur la même figure que l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du rapport de concentration R_{b1} varie de même manière que la résistivité électrique. Etant donné qu'à 50% la contribution de la résistance des joints de grains est dominante, par conséquent, l'énergie d'activation de 0.6 eV correspond donc à la hauteur de la barrière des joints de grains. Par contre, de 50% à 100%, c'est l'inverse, une diminution de l'énergie d'activation qui se traduit par une diminution de la résistivité électrique (Fig.III.24.b).

b) Série de [ZnO:In₂O₃] :

Nous avons rapporté sur la figure.III.25, la variation de l'énergie d'activation en fonction du rapport de concentration R_{b2} de la série [ZnO:In₂O₃].

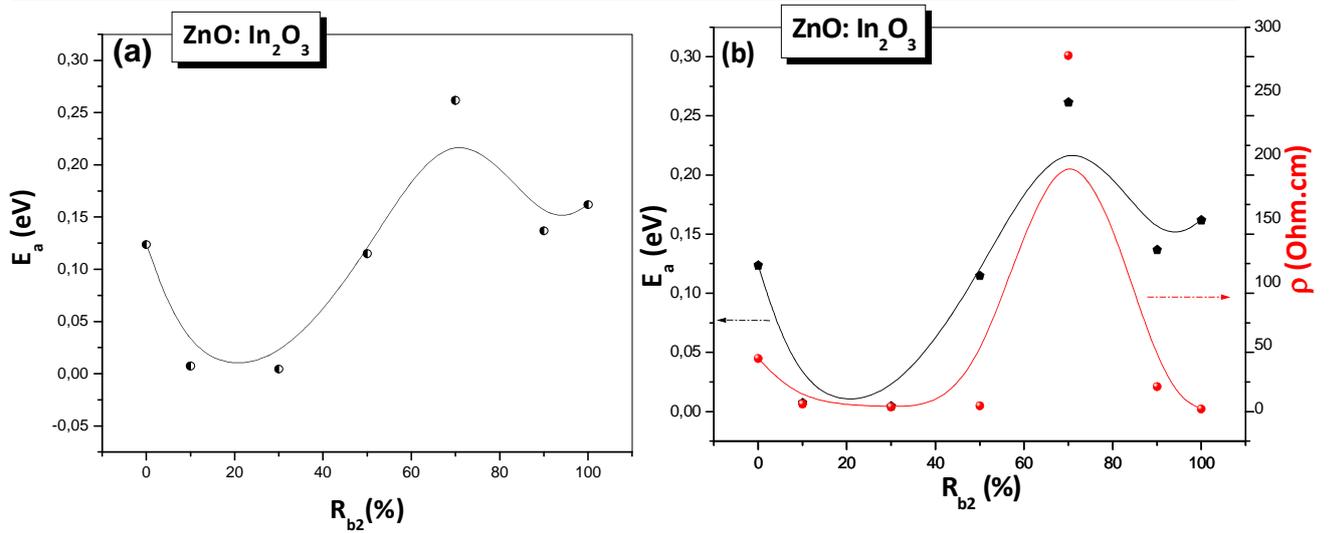


Figure.III.25 : Evolution de l'énergie d'activation avec le rapport R_{b2} , pour la série $[ZnO:In_2O_3]$.

D'après cette figure, on note que les énergies d'activation de ZnO et d' In_2O_3 et de leurs mélanges sont comprises entre 0,01 et 0,27 eV. Ces valeurs sont, relativement, inférieures à celles de la série $[ZnO:SnO_2]$ à cause de la haute densité des dislocations. Ces énergies sont très faibles devant celle de la moitié du gap, ce qui confirme que toutes nos couches sont de type n . L'évolution de la courbe de l'énergie d'activation est la même que celle de la résistivité électrique. Cette évolution est influée beaucoup par la microstructure des couches (la densité des électrons, la densité des dislocations...).

III.5 Qualité de nos films TCO suivant la figure de mérite (F_m)

Un bon matériau TCO peut être sélectionné sur la base de trois critères fondamentaux se résumant sur une bonne transmittance du rayonnement visible et une grande conductivité électrique tout en prenant en considération l'épaisseur du film. L'association de ces trois paramètres est, à notre avis, le meilleur critère de choix d'un oxyde transparent conducteur connu sous le nom de Figure de mérite. Pour effectuer cette étude nous avons considéré ce facteur, défini ci-dessous (relation III.20) comme étant le produit de la transmittance (T%) par la conductivité (σ) par l'épaisseur du film [86]. L'étude de ce paramètre est essentielle pour déterminer les conditions expérimentales permettant de produire un bon TCO.

$$F_m = \sigma \times T \times d \dots \dots \dots (III.16)$$

Dans notre cas, nous avons représenté l'évolution de la transmittance et de la conductivité électrique en fonction du taux de mélange R_{bi} pour les trois séries, et nous avons, également, calculé la figure de mérite F_m pour l'ensemble.

La figure III.26 représente la variation de la transmittance, de la conductivité électrique et de la figure de mérite avec le taux du mélange R_{bi} , des trois séries [ZnO:SnO₂] (a et b), [ZnO:In₂O₃] (c et d), et [SnO₂:In₂O₃] (e et f).

Dans tout les cas on constate que la variation de la transmittance est très faible relativement à celle de la conductivité. D'après ces courbes, on note que le mélange ZnO/SnO₂ donne des films avec des médiocres figures de mérite. Cependant l'alliage ZnO/In₂O₃ permet d'améliorer la figure de mérite par rapport à ceux du ZnO pur et du mélange binaire ZnO/SnO₂. En revanche, nous avons une meilleure figure de mérite dans les alliages SnO₂/ In₂O₃ avec une valeur maximale de l'ordre de $354,80.10^{-3} (\Omega^{-1})$ obtenue à R_{b3} égal à 95 %. Ceci confirme la supériorité de ce dernier et la large utilisation de l'Indium Tin Oxyde (ITO) comme oxyde transparent conducteur dans les structures optoélectroniques.

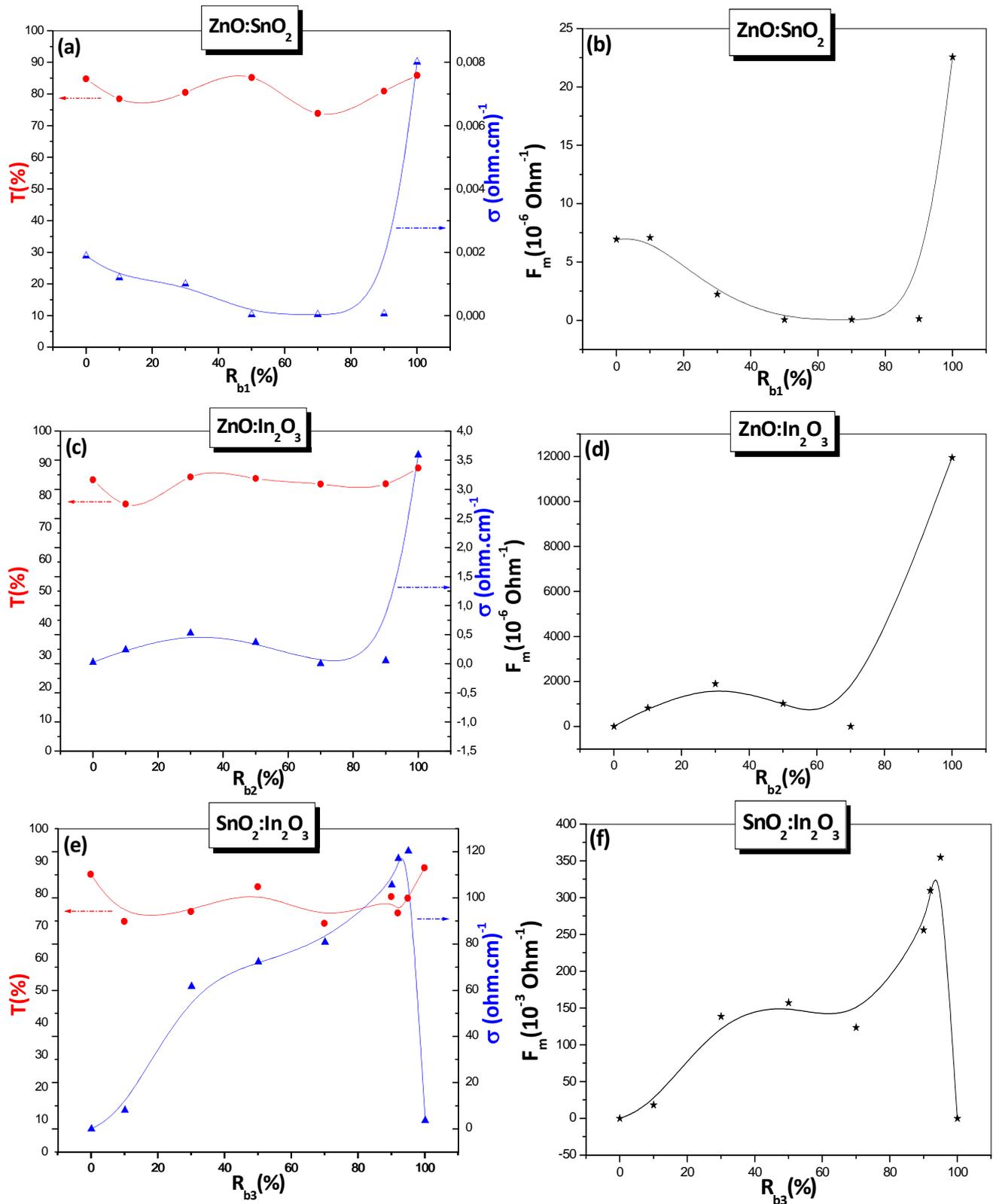


Figure III.26 : Evolution de : (a) la transmittance et la conductivité électrique, (b) la figure de mérite avec le rapport R_{bi} .

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre étude a porté sur la déposition et la caractérisation des couches minces TCO à base de la composition de trois oxydes purs formant les sommets du triangle [ZnO-SnO₂-In₂O₃] élaborées par le technique spray ultrasonique.

Dans la première partie de notre travail nous avons élaboré deux séries de couches à base de ZnO ([ZnO:SnO₂] et [ZnO:In₂O₃]), et avons étudié l'influence du pourcentage de la composition en poids, donné par le rapport R_{bi} ($i=1, 2$), sur la cinétique de croissance, les propriétés structurales, optiques et électriques.

Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de croissance qui est élevée pour un seul oxyde diminue avec le rapport R_{bi} . Les spectres de diffractions X montrent que les films présentent une phase cristalline d'orientation préférentielle suivant la direction [002] du ZnO qui coexiste avec une autre phase pratiquement amorphe de SnO₂ ou In₂O₃. Ceci est dû à l'énergie de formation de chaque phase. De plus, nous n'avons détecté aucune phase d'un alliage de type $Zn_xSn_yO_z$.

La caractérisation optique sur une gamme de 200 à 800nm a montré que nos films sont transparents avec une valeur de l'ordre de 75 à 85%. Nous avons également observé la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence indiquant que nos films de TCO purs ont des surfaces lisses et homogènes. L'allure de la transmittance entre 300 et 400 nm a montré l'existence de deux phases différentes relatives à chaque TCO.

Ces résultats ont été exploités pour proposer un modèle physique simple qui décrit l'effet des grains et des joints de grains sur les propriétés électriques dans nos films. La caractérisation électrique a donné une forte résistivité qui diminue avec R_{bi} jusqu'à sa valeur minimale à 100% SnO₂ ou 100% In₂O₃.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons déposé la troisième série de TCO [SnO₂:In₂O₃] et avons étudié aussi l'influence du pourcentage du rapport R_{b3} sur la cinétique de croissance, les propriétés structurales, optiques et électriques.

Dans cette dernière série, nous avons noté que la vitesse de croissance est inférieure à celles des deux autres séries. 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 [222] de l' In_2O_3 . La caractérisation optique sur la gamme du visible a montré que nos couches ont une forte transmittance de l'ordre de 75 à 80%. Nous avons aussi observé des franges d'interférences. La caractérisation électrique a montré que la résistivité électrique diminue presque linéairement avec le rapport R_{b3} jusqu'à sa valeur minimale de $8,3 \times 10^{-3}$ (Ωcm) qui correspond à $R_{b3}=95\%$.

Ce travail nous a permis d'identifier, à partir du triangle $[\text{ZnO-SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3]$, les points des compositions qui correspondent aux figures de mérite $F_m = (\sigma \times T \times d)$ élevées d'un TCO. Ce dernier paramètre peut être un guide de choix des concentrations appropriées des trois composants suivants les propriétés désirées. À la lumière de ce travail, la meilleure figure de mérite est obtenue avec le dernier mélange $[\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3]$, ce qui justifie du choix judicieux de l'ITO opté dans l'industrie.

Afin de compléter cette étude, en vue d'identifier les autres paramètres des couches minces TCO fabriquées à partir des éléments de ce triangle, nous projetons d'effectuer ce qui suit :

- Effectuer des mesures d'observations de la morphologie des couches par MEB, de la rugosité de surface par AFM et surtout d'étudier la structure et le mode de croissance par MET.
- Les mesures par effet Hall : qui permettent de connaître la résistivité et surtout de déterminer la densité et la mobilité des porteurs dans les films. Il devient alors possible de lier les propriétés structurales et électriques.
- Explorer l'influence des autres paramètres de dépôt : Pour la technique de spray on peut faire varier la molarité, la température du substrat et le temps de dépôt.
- Elaborer des couches analogues par une autre méthode afin de comparer l'effet de la technique sur les propriétés des couches.

*Références
bibliographiques*

Bibliographie

- [1] www.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [2] 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, (1992).
- [3] H, Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [4] W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12, 1285, (1977).
- [5] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, "Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials" William Andrew publishing, (2004).
- [6] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102 (1986).
- [7] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi a,148, 485 (1995).
- [8] T. Suntola, Thin Solid Films 1, 216, 84 (1992).
- [9] J. Aronovich, A. Ortiz, and R.H. Bube and J. Vac. Sci. Technol., 16, 994 (1979).
- [10] S.A. Stidenikin, N. Golego and M.J. Cocivera, Appl. Phys., 84, 2287 (1998).
- [11] A. Bougrine, M. Addou, A. El Hichou, A. Kachouane, J. Ebothé, M. Lamrani and L. Dghoughi, Phys. Chem. News, 13, 36 (2003).
- [12] D. Perednis, and L.J. Gauckler, J. of Electroceramics, 14, 103 (2005).
- [13] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids, 121, 1- 3, 294 (1994).
- [14] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, MF, materials today, (2004).
- [15] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, J. Electrochem. Soc., 12, 140, 3555 (2003).

- [16] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, *Thin Solid Films*, 1, 201, 97, (1991).
- [17] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine, (2009).
- [18] L. Tomasini, (SOLLAC, Groupe Usinor), *LaRevue de Métallurgie - CIT Avril*, (2001).
- [19] M. Khechba « Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier », Thèse de magister, université Constantine, (2008).
- [20] Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [21] P. Schaaf *Prog. Mater Sci.* 47 p1–161, (2002).
- [22] 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, (2008).
- [23] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [24] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech.*, Vol.3, No.2, July, (1998).
- [25] S. Zerkout, « Etude des propriétés des couches de TiNx et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive », Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [26] G. K. Wehner, *Phys.Rev.*, pp.690, (1971).
- [27] C. Pedoussat, « Modélisation auto-cohérente de la pulvérisation cathodique dans les décharges luminescentes basse pression », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).
- [28] A. Zozime, C. Vermeulin, *Revue phys. Appl.* 23, 1825-1835, (1988).

- [29] De la Torre Y Ramos J, « Etudes des propriétés opto-électroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si », Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [30] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167, 243-246, (2000).
- [31] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57, 573-579, (2002).
- [32] F-Josef Haug, «High efficiency thin-film passivated silicon solar cells and modules- THIFIC: Thin film on crystalline Si», Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [33] A. Hafdallah « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de magister, université Constantine, (2007).
- [34] 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 1, (2002).
- [35] K.B. Sundaram and G.K Bhagavat *Thin Solid Films* 35-78, (1981).
- [36] K. B. Sundaram, and G. K. Bhagavat, *Thin Solid Films* 18-41, (1983).
- [37] J. B. Mooney, S. B. Reading, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 12- 81, (1982).
- [38] J. B. Mooney, S. B. Reading, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 27- 49, (1985).
- [39] P. Nath, R. F. Bunshah, *Thin Solid Films* 63-69, (1980).
- [40] R. P. Howson, M. I. Ridge, *Thin Solid Films* 77-119, (1981).
- [41] J. C. C. Fan, *Appl. Phys. Lett.* 34 -515, (1979).
- [42] J. F. Smith, A. J. Aronson, D. Chen, W.H. Class, *Thin Solid Films* 72-469, (1980).
- [43] S. Onishi, M. Eschwel, W. C. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 38-419, (1981).
- [44] I. Saadeddin, "Preparation and characterization of now transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂O₃: ceramics and thin films", thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2007).
- [45] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, *Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 426, Pittsburg, page 399, (1996).

- [46] www.scopus.com.
- [47] www.nanomarkets.net.
- [48] R.L. David, Handbook of Chemistry and Physics 85ème édition: CRC Press, Boca Raton, Floride. (2005).
- [49] www.nrel.gov
- [50] D. Vaufrey, « Réalisation d’OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [51] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Applied Surface Science, 249, p. 183–196, (2005).
- [52] P. Drude, Ann. Phys. 3, p. 369, (1900).
- [53] C.G. Fonstad, R.H. Rediker, Journal of Applied Physics, 42(7), p. 2911-2918, (1971).
- [54] S. Samson, C.G. Fonstad, Journal of Applied Physics, 44(10), p. 4618-4621, (1973).
- [55] D. Raviendra and J.K. Sharma, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 46(8), p. 945-950, (1985).
- [56] E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68(7), p. 1380-1389, (2007).
- [57] C. Kiliç and A. Zunger, Physical Review Letters, 88(9), p. 955011-955014, (2002).
- [58] A. Janotti and C.G. Van De Walle, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 76(16), (2007).
- [59] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E. Fortunato, and R. Ganesan, Solar Energy Materials and Solar Cells, 93(1), p. 92-97, (2009).
- [60] M.F.A.M. Van Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, D.S. Ginley, and M.P. Taylor, Applied Physics Letters, 87(3), p. 1-3, (2005).
- [61] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, Journal of Applied Physics, 83(5), p. 2631-2645, (1998).
- [62] K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, Journal of Applied Physics, 81(12), p. 7764-7772, (1997).
- [63] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, Thin Solid Films, 427(1-2), p. 401-405, (2003).
- [64] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, Vacuum, 64, p. 281–285, (2002).

- [65] C. Terrier, J.P. Chatelon, and J.A. Roger, *Thin Solid Films*, 295(1-2), p. 95-100, (1997).
- [66] Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, *ACS Nano*, 3(6), p. 1373-1378, (2009).
- [67] G. Korotcenkov, S.D. Hana, *Materials Chemistry and Physics*, 113, p. 756–763, (2009).
- [68] M. Jiang, X. Liu, *Applied Surface Science*, 255, p. 3175–3178, (2008).
- [69] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H.A. Ramazaniyan, *Journal of Applied Physics*, 83(2), p. 1049-1057, (1998).
- [70] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, and M.G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(10), p. 1779-1782, (2005).
- [71] A. Ortiz, C. Falcony, J.A. Hernandez, M. Garcia, and J.C. Alonso, *Thin Solid Films*, 293(1-2), p. 103-107, (1997).
- [72] S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(7), p. 0752051-0752057, (2001).
- [73] T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, *Applied Physics Letters*, 86(11), p.1-3, (2005).
- [74] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 85(15), p. 31–34, (2004).
- [75] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, *Acta Materialia*, 57(1), p. 278-285, (2009).
- [76] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A.W. Sleight, *International Journal of Inorganic Materials*, 3(3), p. 265-270, (2001).
- [77] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature*, 389, p. 939–942, (1997).
- [78] M. Batzill, U. Diebold, *Progress in Surface Science*, 79, p. 47–154, (2005).
- [79] D. Davazoglou, *Thin Solid Films*, 302, p. 204-213, (1997).
- [80] K. Ellmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34-3097, (2001).
- [81] A. Moustaghfir «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).
- [82] N. Ito, Y. Sato, P.K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 99-496, (2006) .
- [83] C. A. Pan, T. P. Ma, *J. Electron. Mater.* 10-43, (1981).

- [84] W. Siefert, *Thin Solid Films* 121-275, (1984).
- [85] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58, 938 (2004).
- [86] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing (1995).
- [87] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38, 1349 (2002).
- [88] 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, (2006).
- [89] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [90] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61, 15019, (2000)
- [91] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [92] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348, 165 (1999)
- [93] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, 35, 1193 (2000).
- [94] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80, 3518 (2002).
- [95] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31, L71 (1998).
- [96] V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83, 5447, (1998).
- [97] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *physica status solidi b*, 229, 2, 911 (2001).
- [98] G. Heiland, *Sensors and Actuators*, 2, 343, (1982).
- [99] T. Seiyama, A. Kato, K. Fukiishi et M. Nagatini, *Anal. Chem*, 34, 1502, (1962).
- [100] K. Takahata, *T. Sci (Kodansha,Tokyo)*, 1, 39, (1988).
- [101] M. Gaidi « Films minces de SnO₂ 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, (1999).
- [102] Kohnke E.E, *Phys. Chem. Solids*, 23, 1557-1562, (1962).

- [103] K. Reimann and M., Steube, Solid State Commun., 105, 649-652, (1998).
- [104] J. Maier and W. Goepel, J. Solid State Chem., 72, 293-302, (1988).
- [105] M. Nagasawa, S. Shionoya, and S. Makishima, Japan. J. Appl. Phys., 4, 195-202, (1965).
- [106] K. Kessairi « Etude physique et technologie des capteurs à gaz à base d'oxyde d'étain », Thèse de magister, université d'Oran, (2003).
- [107] E. Dupuy, DEA Energétique Physique Rapport de stage, INP Grenoble et ENSPG, (2003).
- [108] T. Arai, J. Phys. Soc. Japan 15, 916, (1960).
- [109] F. Summitr, J. Marleyj, et A. Borrellni, J.Phys. & Chem. Solids 25, 1465, (1964).
- [110] Nagasawma, et Shionoysa, Phys. Rev. Lett. 21, 1070, (1968).
- [111] T. Agekyanv, Opt. Spektrosk. 29, 741, (1970).
- [112] L. D. LOCH, J. of the Electrochem. Soc. 110, 1081, (1963).
- [113] J. L. Jacquemin, Journal de physique, Colloque C3, Supplément au n°4, Tome 35, page C3-255, Avril (1974).
- [114] E. Gagaoudakis, M. Bender, E. Douloufakis, N. Katsarakis, E. Natsakou, V. Cimalla, and G. kiriakidis, Sens. Actuators B 80, 155 (2001).
- [115] W. Chung, G. Sakai, K. Shimano, N. Miura, D. Lee, and N. Yamazoe, Sens. Actuators B 46, 139 (1998).
- [116] M. Liess, Thin Solid Films 410, 183 (2002)
- [117] J. Tamaki, C. Naruo, Y. Yamamoto, and M. Matsuoka, Sens. Actuators B 83, 19 (2002).
- [118] S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, S. Phokha, V. Promarak, S. Seraphin. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 10, No. 3, P. 161-165, March (2008).
- [119] www.webelements.com.
- [120] H. K. Muller, Phys. Status Solidi, 27, 723, (1968).
- [121] R. L. Weiher and R. P. Ley, J. Appl. Phys, 37, 299, (1966).

- [122] J. C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. perotin and R. Stuck, *Mater. Res. Bull.*, 14, 163, (1979).
- [123] L. Gupta, A. Mansingh and P. K. Srivastava, *Thin Solid Films*, 176, 33, (1989).
- [124] I. Stambolova, K. Konstantinov, *Materials Chemistry and Physics*, 63, p. 104-108, (2000).
- [125] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu,, *Sensors and Actuators B*, 107, p. 379-386, (2005).
- [126] A. Salehi, M. Gholizade, *Sensors and Actuators B*, 89, p. 173-179, (2003).
- [127] T. Miyata, T. Hikosaka, T. Minami, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 69(1), p. 16-21, (2000).
- [128] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 3(2), p. 147-155, (1991).
- [129] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, and C.L. Lin, *Applied Physics Letters*, 84(18), p. 3654-3656, (2004).
- [130] A.F. Aktaruzzaman, G.L. Sharma, L.K. Malhotra, *Thin Solid Films* 198 (1-2), pp. 67-74, (1991).
- [131] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C.Paine, *Conducting Oxides for Photovoltaics*, *MRS Bulletin*, vol. 32, (2007).
- [132] C. Jie, G. Xin-shi,, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 55, p. 323-329, (1998).
- [133] P. Jin, L. Miao, *Applied Surface Science*, 212-213, p. 775-781, (2003).
- [134] Z. Peng, Y. Wang, Y. Du, D. Lu, and D. Sun, *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2), p. 537-540, (2009).
- [135] G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, *Journal of Materials Chemistry*, 17(2), p. 127-156, (2007).
- [136] D.R. Rosseinsky and R.J. Mortimer, *Advanced Materials*, 13(11), p. 783-793, (2001).
- [137] P.R. Somani and S. Radhakrishnan, *Materials Chemistry and Physics*, 77(1), p. 117-133, (2003).
- [138] J.Y. Lee, J.H. Lee, H. Seung Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, and H.S. Lee, *Thin Solid Films*, 517(17), p. 5157-5160, (2009).
- [139] H. Ohta, K.-I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, *Applied Physics Letters*, 77(4), p. 475-477, (2000).

- [140] J.Z. Zhao, H.W. Liang, J.C. Sun, J.M. Bian, Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P. Liang, Y.M. Luo, and G.T. Du, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(19), (2008).
- [141] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nature Materials*, 4(1), p. 42-45, (2005).
- [142] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, *MRS Bulletin*, 25(8), p. 58-65, (2000).
- [143] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université Montpellier II, France, (2002).
- [144] N. Attaf « Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si : H », thèse de doctorat d'état, université Constantine, (2003).
- [145] M. Maâche « Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse », Université de Biskra, (2005).
- [146] 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, (2006).
- [147] <http://pagesperso-orange.fr/smart2000/tressailage.htm>.
- [148] J. Jacque Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5*, 4, 1655-1660, (1989).
- [149] L. A. Goodman, *RCA Rev*, 35, 613, (1974).
- [150] C. M. Lampert *Sol. Energy Mater*, 6-11, (1981).
- [151] S. Prabakar, M. Dhanam, *Journal of Crystal growth* 285, 41-48, (2005).
- [152] R. Swanepoel, *J. Phys. E* 16, 1214, (1983).
- [153] T. Gungor, H. Tolunay., *J. Non-Cryst. Solids*. 282, 197-202, (2001).
- [154] T. Gungor, H. Tolunay, *Turk J Phys*. 26, 269 – 275, (2002).
- [155] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics*. 80 438-445, (2003).
- [156] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, « Transparent Conductive Zinc Oxide, Basics and Applications in Thin Film Solar Cells », *Springer Series in Materials Science* 104, (2007).
- [157] http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89chelle_de_Pauling

- [158] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167, 243-246, (2000).
- [159] Steven P. Harvey, Kenneth R. Poeplmeier, and Thomas O. Mason, *J. Am.Ceram.Sac*, 91[11] 3683-3689, (2008).
- [160] S. Ray, R. Banerjee, A. K. Baraua, *Jpn. J. of Appl. Phys.* 19, 1889, (1980).
- [161] A. Neiderhofer, P. Nesladek, H.D. Mannling, K. Moto, S. Veprek and M. Jille, *Surf. Coat.Technol*, 120-121, 179, (1999).
- [162] Y. Han, E. Todd Voiles, L.S. Chumbley, Y. Han, M. Akinc; *J. Am. Ceram. Soc.* 77 12, 31-53, (1994).
- [163] B.Boudine, « Elaboration et caractérisation des matrices cristallines ou amorphes dopés par les agrégats de semi-conducteurs », thèse de doctorat d'état, université de Constantine, (2005).
- [164] J. Jacque Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5*, 4, 1655-1660, (1989).
- [165] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103* 9-15, (2003).
- [166] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics* 80, 438-445, (2003).
- [167] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H.Fischer, *Appl. Phys. Lett* ; 80, 18-35, (2002).
- [168] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar *Materials Sciences and Engineering B103*, 9-15, (2003).
- [169] I. Ozeroy, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, *Applied Surface Science* 212-213, 349-352, (2003).
- [170] A. Bougrine, M. Addou, A. Kachouane, J. C. Cérnède, M. Morsli, *Materials Chemistry and Physics* 91, 247-252, (2005).
- [171] Minami. T, *SemiCond. Sci. Technol.* 20. S35-S44, (2005).
- [172] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).

- [173] K. Okuyama, I.Wuled Lenggorro, Chemical Engineering Science 58, 537-547, (2003).
- [174] M. Mihailovic, A.-L. Henneghien, S. Faure, P. Disseix, J. Leymarie, A. Vasson, D.A. Buell, F. Semond, C. Morhain, J. Zuniga Pérez, Physical Review B **78**, 235323, (2008).
- [175] Y.C. Liu, J.H. Hsieh, S.K. Tung, Thin Solid Film 510, 32, (2006).
- [176] Jérôme Damon-Lacoste, «Vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/C-Si. Rôle prépondérant de l'hydrogène », Thèse de doctorat, Ecole polytechnique de Grenoble, (2007).
- [177] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Maille_\(cristallographie\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Maille_(cristallographie))
- [178] M.M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi, Thin Solid Films 441, 238-242, (2003).
- [179] T. Minami, Semicond. Sci.Technol. 20, S35-S44, (2005).
- [180] Lansdown A.B.G, Food and Chemical Toxicology. Vol. 29, no. 1, p. 57-64. (1991).
- [181] <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn0955.html>
- [182] <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn1377.html>
- [183] <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0057.html>
- [184] Cahiers de notes documentaires-Hygiène et sécurité du travail-N°178, 1^{er} trimestre, (2000).



Contribution to the development of thin films transparent conducting oxides (TCO)

Summary:

Our work concerns the development and the characterization of the conducting transparent oxides thin films of: ZnO, SnO₂ and In₂O₃, and their mixtures by the ultrasonic technique spray at 300°C.

In the first part of this thesis, we realized, in addition to pure oxides, a series of deposit containing ZnO by using the mixtures of: [ZnO:SnO₂] and [ZnO:In₂O₃]. In the second part, we realized another serie of oxides [SnO₂:In₂O₃]. In the two parts we studied the influence of the rate mixture of components on the characteristics of films. These films are analyzed by various characterization techniques of materials. The structural characterization of films by analysis of the spectra of X-ray diffraction showed that the films based on the mixtures and containing ZnO present a preferential direction according to the plan (002) for the R_{b1} series and (100) for the R_{b2} series. In films of the series [SnO₂:In₂O₃] 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 TCO with a transmittance of about 75 to 85% in the visible range. The measurement of electric resistivity also confirmed the decrease of the electrical resistivity with mixtures to a value of 10⁻³ (Ω.cm).

Key words: *Thin films, TCO, Ultrasonic spray, DRX, Optical characterization, Electrical resistivity.*

المساهمة في ترسيب شرائح رقيقة شفافة و ناقلة للكهرباء

(TCO)

ملخص:

يتمحور عملنا حول تحضير و إبراز خصائص الشرائح الرقيقة للأكاسيدات الناقلة و الشفافة ZnO, SnO₂ و In₂O₃ و خللائها باستخدام طريقة الرش فوق الصوتي في درجة حرارة 300 °C.

في القسم الأول لهذه المذكرة, قمنا بإنجاز, بالإضافة إلى الأكاسيدات النقية, سلسلة من الشرائح الرقيقة ذات الأساس ZnO باستعمال الخلائط [ZnO:SnO₂] و [ZnO:In₂O₃]. في القسم الثاني, قمنا بإنجاز سلسلة أخرى من [SnO₂:In₂O₃], و في كلا القسمين قمنا بدراسة تأثير نسبة الخليط من المكونات على خصائص الشرائح الرقيقة.

هذه الشرائح عولجت باستخدام تقنيات عدة لتشخيص المواد. الوصف البنيوي للشرائح تم باستخدام تحليل منحنيات الأشعة السينية RX التي بينت بأن شرائح الخلائط ذات الأساس ZnO لها اتجاه مفضل حسب المستوي (002) في السلسلة R_{b1} و المستوي (100) في السلسلة R_{b2}. أما في شرائح السلسلة [SnO₂:In₂O₃] الاتجاه المفضل هو (222) الخاص بأكسيد In₂O₃.

مطيافية UV-Vis لهاته الشرائح أكدت بأنه من الممكن الحصول على شرائح جيدة الشفافية من TCO, مع شفافية من رتبة 75 إلى 85 % في المجال المرئي. قياس المقاومة الكهربائية أكد أيضا بأنه يمكن تخفيض المقاومة الكهربائية للشرائح باستعمال الخلائط إلى رتبة 10⁻³ (Ωcm).

الكلمات الدالة: الشرائح الرقيقة, TCO, الرش فوق الصوتي, DRX, الوصف الضوئي, المقاومة الكهربائية.

Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)

Résumé :

Notre travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO): ZnO, SnO₂ et In₂O₃ et leurs mélanges par la technique spray ultrasonique à 300°C.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons réalisé, en plus des oxydes purs, une série de dépôt à base de ZnO en utilisant les mélanges: [ZnO:SnO₂] et [ZnO:In₂O₃]. Dans la deuxième partie, nous avons réalisé une autre série de [SnO₂:In₂O₃]. Dans les deux parties 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 à base de ZnO présentent une direction préférentielle suivant le plan (002) pour la série R_{b1} et (100) pour la série R_{b2}. Dans les films de la série [SnO₂:In₂O₃] l'orientation préférentielle est suivant l'axe (222) 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 résistivité électrique a confirmé aussi que la combinaison des oxydes transparents peut diminuer leur résistivité jusqu'à 10⁻³ (Ωcm).

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

Annexe A

Annexe A

Revue générale des propriétés électriques et optiques pour quelques TCO

Les propriétés électriques et optiques des films de TCO dépendent fortement de la concentration de dopant et des différents paramètres de croissance, généralement considéré dans différentes techniques de dépôt, comme : température de substrat, épaisseur de film, recuit thermique, débits de gaz, composition des solutions de jet, puissance de pulvérisation, ...etc. Le tableau I.3 récapitule les propriétés électriques et optiques de quelques films avant de TCO. Il montre comment des propriétés électriques et optiques, de ces films, sont affectées par des techniques de dépôt utilisées dans des conditions autres qu'optimales [44].

Matériau	Technique de dépôt	Conductivité électrique ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Concentration des porteurs (cm^{-3})	Mobilité ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Transmittance (région visible)	Réflexion (région infrarouge)	Référence
$\text{Cd}_2\text{SnO}_{4-x}$	Pulvérisation	1.1×10^2	2.0×10^{19}	–	83	–	[17]
$\text{Cd}_2\text{SnO}_{4-x}$	Pulvérisation	2.0×10^3	5.0×10^{20}	40	>80	80	[18]
$\text{Cd}_2\text{SnO}_{4-x}$	Pulvérisation	2.0×10^3	5.0×10^{20}	22	93	–	[19]
$\text{Cd}_2\text{SnO}_{4-x}$	Pulvérisation	6.5×10^3	1.0×10^{21}	–	85	90	[20-21]
$\text{In}_2\text{O}_{3-x}$	Evaporation thermique	5.0×10^3	4.0×10^{20}	70	>90	–	[25]
$\text{In}_2\text{O}_{3-x}$	Evaporation Réactive	5.0×10^2	3.5×10^{19}	25-60	–	–	[28]
$\text{In}_2\text{O}_{3-x}$	Spray	6.0×10^3	4.2×10^{19}	89.7	–	–	[26]
$\text{In}_2\text{O}_{3-x}$	Pulvérisation	3.0×10^3	3.6×10^{20}	–	–	–	[27]
$\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Zn}$	Pulvérisation	2.9×10^3	7.65×10^{20}	–	–	–	[24]
$\text{In}_2\text{O}_3 : \text{F}$	CVD	3.5×10^3	–	–	>85	–	[22]
$\text{In}_2\text{O}_3 : \text{F}$	Ion plating	5.7×10^3	3.2×10^{21}	11	–	–	[23]
SnO_{2-x}	Pulvérisation	1.6×10^2	1.3×10^{20}	7.72	95	–	[39]
$\text{SnO}_2 : \text{F}$	Spray	2.0×10^3	4.6×10^{20}	27.7	>80	90	[36]
$\text{SnO}_2 : \text{Sb}$	Spray	5.0×10^2	2.0×10^{20}	15	80	–	[37]
$\text{SnO}_2 : \text{As}$	CVD	6.0×10^3	9.0×10^{20}	45	90	–	[35]
$\text{SnO}_2 : \text{Sb}$	Pulvérisation	5.0×10^2	3.0×10^{20}	10	80	–	[38]

Matériau	Technique de dépôt	Conductivité électrique ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Concentration des porteurs (cm^{-3})	Mobilité (cm.v.s^{-1})	Transmittance (région visible)	Réflexion (région infrarouge)	Référence
ITO	Sol-Gel	3.0×10^1	–	–	–	–	[34]
ITO	CVD	5.0×10^3	1.0×10^{21}	10	90	–	[31]
ITO	Evaporation Réactive	1.6×10^3	7.0×10^{20}	15	–	–	[30]
ITO	Evaporation par faisceau e^-	4.1×10^3	8.0×10^{20}	30	90	>80	[29]
ITO	Pulvérisation	2.7×10^3	7.0×10^{20}	24.5	–	–	[32]
ITO	Pulvérisation	–	–	–	95	90	[33]
ZnO : In	Spray	1.0×10^3	2.2×10^{20}	24	–	–	[41]
ZnO : In	Pulvérisation	5.0×10^1	7.0×10^{19}	1.9	>80	–	[42]
ZnO : Al	Pulvérisation	1.0×10^2	4.7×10^{20}	1.47	90	–	[40]

Tableau I.3. Propriétés électriques et optiques des différent TCO [44].

Annexe B

Annexe B**Résultats des analyses structurales****1. Série de [ZnO:SnO₂] (R_{b1}):****R_{b1}=0% : ZnO (JCPDS : 36-1451)**

2θ_{hkl}(exp)	31,721	34,525	36,372	47,810	56,659	62,933
2θ_{hkl}(astm)	31,770	34,422	36,253	47,539	56,603	62,864
(hkl)	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)
Phase	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO

R_{b1}=10% : ZnO (JCPDS : 36-1451)

2θ_{hkl}(astm)	31,770	34,422	36,253	47,539	56,603	62,864	67,963	69,100
2θ_{hkl}(Exp)	31,732	34,406	36,197	47,436	56,510	62,778	67,852	68,980
(hkl)	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(112)	(201)
Phase	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO

R_{b1}=30% : ZnO (JCPDS : 36-1451), SnO₂ (JCPDS : 41-1445)

2θ_{hkl}(exp)	31,690	34,385	36,190	41,066	62,835
2θ_{hkl}(astm)	31,770	34,422	36,253	41,304	62,864
(hkl)	(100)	(002)	(101)	(210)	(103)
Phase	ZnO	ZnO	ZnO	SnO ₂	ZnO

R_{b1}=50% : ZnO (JCPDS : 36-1451), SnO₂ (JCPDS : 41-1445)

2θ_{hkl}(exp)	31,681	34,366	36,122	40,657	62,689
2θ_{hkl}(astm)	31,770	34,422	36,253	40,777	62,864
(hkl)	(100)	(002)	(101)	(210)	(103)
Phase	ZnO	ZnO	ZnO	SnO ₂	ZnO

$R_{bI}=70\%$: ZnO (JCPDS : 36-1451), SnO₂ (JCPDS : 41-1445)

$2\theta_{hkl}(\text{exp})$	31,870	34,410	36,241	63,168	67,906
$2\theta_{hkl}(\text{astm})$	31,770	34,422	36,253	63,540	67,963
(hkl)	(100)	(002)	(101)	(221)	(112)
Phase	ZnO	ZnO	ZnO	SnO ₂	ZnO

$R_{bI}=90\%$: ZnO (JCPDS : 36-1451), SnO₂ (JCPDS : 41-1445)

$2\theta_{hkl}(\text{exp})$	34,452	36,195	69,177
$2\theta_{hkl}(\text{astm})$	34,422	36,253	69,231
(hkl)	(002)	(101)	(311)
Phase	ZnO	ZnO	SnO ₂

$R_{bI}=100\%$: SnO₂ (JCPDS : 46-1088)

$2\theta_{hkl}(\text{exp})$	26,594	33,844	37,989	51,696	61,884	65,896
$2\theta_{hkl}(\text{astm})$	26,600	33,800	37,800	51,800	61,800	65,800
(hkl)	(110)	(101)	(200)	(211)	(310)	(301)
Phase	SnO ₂	SnO₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂

2. Série de [ZnO:In₂O₃] (R_{b2}):**R_{b2}=10%: ZnO** (JCPDS: 36-1451)

2θ _{hkl} (exp)	31,656	34,396	36,145	47,444	56,450	62,770	67,743
2θ _{hkl} (astm)	31,770	34,422	36,253	47,539	56,603	62,864	67,963
(hkl)	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(112)
Phase	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO

R_{b2}=30%: ZnO (JCPDS: 36-1451), In₂O₃ (JCPDS: 06-0416)

2θ _{hkl} (exp)	31,629	34,394	36,117	47,559	56,046	58,793	63,581
2θ _{hkl} (astm)	31,770	34,422	36,253	47,539	56,603	58,191	63,355
(hkl)	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(541)	(444)
Phase	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃

R_{b2}=50%: ZnO (JCPDS: 36-1451), In₂O₃ (JCPDS: 06-0416)

2θ _{hkl} (exp)	31,558	35,766	56,159
2θ _{hkl} (astm)	31,770	35,464	56,603
(hkl)	(100)	(400)	(110)
Phase	ZnO	In ₂ O ₃	ZnO

R_{b2}=70%: ZnO (JCPDS: 36-1451), In₂O₃ (JCPDS: 06-0416)

2θ _{hkl} (exp)	31,533	42,241	57,143
2θ _{hkl} (astm)	31,770	41,841	57,565
(hkl)	(100)	(332)	(620)
Phase	ZnO	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃

R_{b2}=90%: ZnO (JCPDS: 36-1451), In₂O₃ (JCPDS: 06-0416)

2θ _{hkl} (exp)	31,558	32,686	33,679	35,859	56,207
2θ _{hkl} (astm)	31,770	32,61	33,100	35,464	56,603
(hkl)	(100)	(110)	(321)	(400)	(110)
Phase	ZnO	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃	ZnO

R_{b2}=100%: In₂O₃ (JCPDS: 06-0416)

2θ _{hkl} (exp)	21,564	30,653	35,516	37,737	39,908	42,001	45,768	49,316	51,086	54,417	56,013
2θ _{hkl} (astm)	21,498	30,580	35,466	37,685	39,818	41,845	45,691	49,268	51,037	54,370	55,990
(hkl)	(211)	(222)	(400)	(411)	(420)	(332)	(431)	(521)	(440)	(600)	(611)
Phase	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃	In₂O₃	In ₂ O ₃							

3. Série de [SnO₂:In₂O₃] (R_{b3}):**R_{b3}=10%:** SnO₂ (JCPDS: 41-1445), In₂O₃ (JCPDS: 06-0416)

2θ _{hkl} (exp)	26,433	33,734	37,604	51,478
2θ _{hkl} (astm)	26,610	33,800	37,684	51,035
(hkl)	(110)	(101)	(411)	(440)
Phase	SnO₂	SnO ₂	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃

R_{b3}=30%: SnO₂ (JCPDS: 41-1445), In₂O₃ (JCPDS: 06-0416)

2θ _{hkl} (exp)	30,322	33,827	37,306	52,197	64,42	66,872
2θ _{hkl} (astm)	30,579	33,100	37,684	52,712	64,719	65,939
(hkl)	(222)	(321)	(411)	(433)	(112)	(301)
Phase	In ₂ O ₃	In₂O₃	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃	SnO ₂	SnO ₂

R_{b3}=50%: SnO₂ (JCPDS: 41-1445), In₂O₃ (JCPDS: 06-0416)

2θ _{hkl} (exp)	25,938	30,445	35,343	38,969	52,746	60,393	65,357
2θ _{hkl} (astm)	26,611	30,579	35,464	39,817	52,712	60,674	65,939
(hkl)	(110)	(222)	(400)	(420)	(433)	(622)	(301)
Phase	SnO ₂	In₂O₃	In ₂ O ₃	SnO ₂			

R_{b3}=70%: SnO₂ (JCPDS: 41-1445), In₂O₃ (JCPDS: 06-0416)

2θ _{hkl} (exp)	22,634	30,43	35,215	42,298	45,244	50,823	60,36
2θ _{hkl} (astm)	21,497	30,579	35,464	41,844	45,689	51,781	61,872
(hkl)	(211)	(222)	(400)	(332)	(431)	(211)	(310)
Phase	In ₂ O ₃	In₂O₃	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃	SnO ₂	SnO ₂

R_{b3}=90%: SnO (JCPDS: 13-0111), In₂O₃ (JCPDS: 06-0416)

2θ _{hkl} (exp)	23,471	24,951	30,443	35,241	50,828
2θ _{hkl} (astm)	23,986	24,870	30,579	35,464	51,035
(hkl)	(110)	(111)	(222)	(400)	(440)
Phase	SnO	SnO	In₂O₃	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃

R_{b3}=92%: SnO₂ (JCPDS: 41-1445), In₂O₃ (JCPDS: 06-0416)

2θ _{hkl} (exp)	30,43	35,215	50,750	60,236
2θ _{hkl} (astm)	30,579	35,464	51,781	61,872
(hkl)	(222)	(400)	(211)	(310)
Phase	In₂O₃	In ₂ O ₃	SnO ₂	SnO ₂

R_{b3}=95%: SnO₂ (JCPDS: 41-1445), In₂O₃ (JCPDS: 06-0416)

2θ _{hkl} (exp)	30,47	35,33	50,811	60,404
2θ _{hkl} (astm)	30,579	35,464	51,781	61,872
(hkl)	(222)	(400)	(221)	(310)
Phase	In₂O₃	In ₂ O ₃	SnO ₂	SnO ₂

Annexe C

Annexe C**Propriétés fondamentales des sources utilisées****1. Acétate de Zinc [Zn(C₂H₃O₂)₂·2H₂O]**

La fiche présente [180], donne les différentes propriétés physiques et chimiques de l'acétate de zinc, et les préventions qu'il faut prendre en cas d'utilisation :

Numéro CAS : 557-34-6.

Apparence : Solide cristallin, blanc.

Odeur : à odeur d'acide acétique.

Formule moléculaire brute : Zn(C₂H₃O₂)₂·2H₂O.

Masse molaire moléculaire : 219,38 (g/mole).

Densité : 1,735 g/ml à 20 °C.

Point de fusion : 237,00 °C.

Solubilité dans l'eau : 434,00 g/l à 20 °C.

Stabilité : Ce produit est instable dans les conditions suivantes:

Lorsqu'il est chauffé jusqu'à sa décomposition, il émet des fumées toxiques de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone et d'oxyde de zinc.

Incompatibilité : Ce produit est incompatible avec ces substances:

Les alcalins et leurs carbonates, les oxalates, les phosphates, les sulfures.

Conséquences éventuelles sur la santé (Toxicologie) :

Absorption : Ce produit est absorbé par les voies digestives.

Effets aigus : Irritation de la peau et des yeux; les poussières peuvent irriter le nez et la gorge, toux ou difficultés respiratoires; par analogie avec les sels solubles de zinc: si ingéré: brûlures de la bouche et de la gorge, vomissements, diarrhée, hémolyse, hématurie, anurie, dommages hépatiques accompagnés de jaunisse, hypotension, collapsus et convulsions.

Effets chroniques : le contact répété avec des solutions aqueuses de sels de zinc peut causer des réactions érythémateuses ou granulomateuses chez certains individus.

Premiers secours :

- Rincer abondamment les yeux avec de l'eau et consulter un médecin.
- Laver la peau au savon et à l'eau.
- En cas d'inhalation des vapeurs ou des poussières, amener la personne dans un endroit aéré.



- En cas d'ingestion, faire boire une grande quantité d'eau.
- Faire vomir la personne si elle est consciente, appeler un médecin.



2. Dichlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

La présente fiche [181], donne les différentes propriétés physiques et chimiques de du dichlorure d'étain dihydraté, et les préventions qu'il faut prendre en cas d'utilisation :

Numéro CAS : 7772-99-8.

Apparence : Cristaux incolores ou Blancs.

Formule moléculaire : $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Masse molaire moléculaire : 225,63 (g/mole).

Densité : 3,95g/m³ à 20 °C.

Point de fusion : 246,8 °C.

Point d'ébullition : 652 °C.

Solubilité dans l'eau : 90 g/100 ml à 20 °C.



Conséquences éventuelles sur la santé Toxicologie :

Risque d'inhalation: Une contamination dangereuse de particules en suspension dans l'air peut être rapidement atteinte par dispersion.

Danger chimiques : La substance se décompose en chauffant fortement, produisant des gaz toxiques et corrosifs. La substance est un réducteur fort et réagit avec les oxydants comme les nitrates, les peroxydes et les bases.

Ingestion : Nocif en cas d'ingestion, peut effectuer des douleurs abdominales, la diarrhée, les Nausées et les vomissements.

Contact avec les yeux : La substance est irritante pour les yeux et les voies respiratoires, il peut provoquer une rougeur et des douleurs.

Préventions :

- Aspiration locale ou protection respiratoire.
- Gants de protection.
- Lunettes de protection fermées ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.

- Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.



3. Trichlorure d'indium (InCl_3)

La présente fiche [182], donne les différentes propriétés physiques et chimiques du trichlorure d'indium, et les préventions qu'il faut prendre en cas d'utilisation :

Numéro CAS : 10025-82-8.

Apparence : Cristaux Jaunâtres, Hygroscopiques

ou poudre blanche.

Formule moléculaire : InCl_3 .

Masse molaire moléculaire : 221,2 (g/mole).

Densité : 3,46g/m³ à 20 °C.

Point de fusion : 586 °C.

Point de sublimation : 500 °C.

Solubilité dans l'eau : Très soluble.

Conséquences éventuelles sur la santé (Toxicologie) :

Risque d'inhalation: L'évaporation à 20°C est négligeable; une concentration dangereuse de particules en suspension dans l'air peut cependant être atteinte rapidement par dispersion, surtout sous forme de poudre.

Dangers chimiques : La substance se décompose en chauffant fortement, produisant des fumées toxiques et corrosives. Réagit avec les acides forts.

Effets des expositions de courte durée: La substance est corrosive pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. L'inhalation de la substance peut causer un œdème pulmonaire.

Effets des expositions prolongées ou répétées: La substance peut avoir des effets sur les reins, entraînant une insuffisance rénale. Les tests chez l'animal montrent que cette substance peut entraîner des malformations chez le nouveau-né.

Préventions :

- Observer une hygiène stricte! -Eviter l'exposition des femmes (enceintes).
- Aspiration locale ou protection respiratoire. -Gants de protection. -Vêtements de protection.



- Lunettes de protection fermées ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.
- Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail. -Se laver les mains avant de manger.



4. Le méthanol : Alcool méthylique (CH₄O/CH₃OH)

La présente fiche [183], donne les différentes propriétés physiques et chimiques du méthanol, et les préventions qu'il faut prendre en cas d'utilisation :

Numéro CAS : 67-56-1.

Apparence : Liquide incolore.

Odeur : d'odeur caractéristique.

Formule moléculaire : CH₃OH.

Masse molaire moléculaire : 32,0 (g/mole).

Point de fusion : - 98 °C.

Point d'ébullition : 65 °C.

Densité relative (eau=1) : 0,79.

Solubilité dans l'eau : miscible.

Tension de vapeur à 20 °C : 12,3 KPa.

Densité de vapeur relative (air=1) : 1,1.

Densité relative du mélange air/Vapeur à 20 °C (air=1) : 1,01.

Température d'auto-inflammation : 464 °C.

Limites d'explosivité en volume% dans l'air : 5,5-44.

Conséquences éventuelles sur la santé (Toxicologie) :

Dangers physiques : Les vapeurs se mélangent bien à l'air et des mélanges explosifs se forment rapidement.

Dangers chimiques : Réagit violemment avec les oxydants en provoquant des risques d'incendie et d'explosion.



Risques d'inhalation : Une contamination dangereuse de l'air est rapidement atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20°C.

Effets des expositions de courte durée : La substance est irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central, entraînant une perte de conscience. L'exposition par ingestion peut entraîner la cécité et la mort. Les effets peuvent être retardés.

Effets des expositions prolongées ou répétées : Un contact répété ou prolongé avec la peau peut causer une dermatite. La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central, entraînant des maux de tête persistants ou récidivants et des troubles de la vue.

Préventions :

- Pas de flammes nues, pas d'étincelles et interdiction de fumer et pas de contact avec les agents oxydants.
- Système en vase clos, ventilation, équipement électrique et éclairage protégés contre les explosions. Ne pas employer d'air comprimé pour remplir, vider ou manipuler. Employer des outils antidéflagrants.
- Eviter l'exposition des adolescents et des enfants !
- Ventilation. Aspiration locale ou protection respiratoire.
- Gants de protection et vêtements de protection.
- Lunettes de protection fermées ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.
- Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.



5. L'acide Fluorhydrique : Le fluorure d'hydrogène (HF)

La présente fiche [184], donne les différentes propriétés physiques et chimiques de l'acide fluorhydrique, et les préventions qu'il faut prendre en cas d'utilisation :

Numéro CAS : 7647-01-0.

Apparence : Liquide incolore et volatil.

Odeur : d'odeur irritante.

Formule moléculaire : HF.

Masse molaire moléculaire : 20,01 (g/mole).

Point de fusion : - 83,40 °C.

Point d'ébullition (à la pression atmosphérique) : 19,50 °C.

Densité (à 0 °C) : 1,002.

Densité de vapeur/air : 0,7



Propriétés chimiques :

Le fluorure d'hydrogène est un composé stable à pouvoir réactif élevé, polymérisant facilement. Il est l'un des acides minéraux les plus forts. Il réagit vivement avec l'eau. En présence d'humidité, ses vapeurs produisent d'abondantes fumées blanches. Il attaque, la silice et les silicates (donc le verre); au cours de cette réaction, il se forme de l'hexafluorosilicate d'hydrogène, très volatil et corrosif. En absence d'eau, il n'attaque ni l'acier, ni le nickel, l'aluminium ou le cuivre. En revanche, ses solutions aqueuses attaquent la plupart des métaux avec dégagement d'hydrogène (réaction très violente avec les alcalins et les alcalinoterreux) ; seuls le platine, l'or, l'argent, le mercure ne sont pas attaqués. Les polymères fluorés résistent bien à l'action du fluorure d'hydrogène (téflons). Le polyéthylène et le polystyrène ne résistent qu'aux solutions aqueuses diluées. L'acide réagit violemment avec les bases fortes anhydres ou en solutions concentrées.

Risques toxiques :

L'acide fluorhydrique forme dans les tissus de l'organisme de nombreux sels parmi lesquels seuls le fluorure de calcium et le fluorure de magnésium sont relativement insolubles et stables, les autres étant solubles et dissociables, libérant l'ion fluor qui reste disponible pour poursuivre son action chimique sur les tissus. Très diffusible, l'ion fluor traverse la peau, les tissus sous-jacents, puis les couches profondes en provoquant la nécrose par liquéfaction et même la corrosion des os.

Du point de vue métabolique, son avidité pour le calcium entraîne des hypocalcémies parfois gravissimes (état de choc, voire décès). La rapidité d'intervention, lors d'un contact avec l'acide, est parfois contrariée du fait du caractère douloureux des brûlures qui n'apparaît qu'après un certain temps (de 30 min à quelques heures parfois, selon la dilution de la solution). La pénétration de l'acide est rapide tant qu'il n'est pas neutralisé et surtout, dès qu'il a franchi l'épiderme et le derme : la nécrose est alors inévitable et nécessite la dissection des tissus. C'est pourquoi l'urgence des soins en cas de contact cutané avec cet acide est primordiale. Le risque d'absorption accidentelle par la bouche est particulièrement grave, les brûlures digestives locales se compliquant d'un risque général du fait du piégeage du calcium sanguin.

Premiers secours :

a) En cas de projection dans les yeux :

- Lavage immédiat de l'œil atteint, paupières écartées, durant 15 min à grande eau.
- Pas de collyre, mais éventuellement un soluté isotonique aux larmes.
- Adresser le brûlé immédiatement à l'hôpital le plus proche (urgences ou ophtalmologie) en précisant la nature de l'agent chimique responsable de la brûlure.

b) En cas de projection sur la peau :

- En cas de contact cutané avec HF, il faut en priorité enlever les vêtements souillés et laver à grande eau pendant 15 min au moins. Cette étape est essentielle.
- En cas d'atteinte corporelle jugée importante (plus de 20 cm²), on pourra pendant ce lavage prévenir l'hôpital le plus proche.
- Appliquer ensuite sur la brûlure un gel au gluconate de calcium à 2,5 % jusqu'à disparition de la douleur.
- On peut également faire des applications glacées de solution d'ammonium quaternaire pour calmer la douleur et désinfecter la brûlure.
- Si la superficie de la brûlure excède 20 cm², donner des comprimés ou ampoules buvables au gluconate de calcium.

c) En cas d'absorption accidentelle par la bouche :

- Ne pas faire vomir.
- Prévenir les pompiers pour une hospitalisation rapide.
- Ne rien boire sauf en cas d'attente (Long trajet); prévoir la prise de calcium à 5 % dans de l'eau (ampoules, comprimés).

- Si l'intoxiqué est inconscient, le mettre en position latérale de sécurité, surveiller le pouls et la respiration.

Prévention :

Elle passe par l'information des usagers : l'acide fluorhydrique est un acide corrosif, son utilisation comporte les mêmes risques que tous les acides corrosifs avec, en plus, une affinité pour le calcium sérique. De plus, la douleur ressentie de façon immédiate avec d'autres agents corrosifs purs ou dilués, peut apparaître tardivement lors d'une atteinte.

- Stockage de faibles quantités (quelques litres de solution au plus), dans un local ventilé adéquat, en récipient inerte (pas de verre).
- Douches et robinets à grand débit, fontaines oculaires obligatoires près du poste.
- Protection individuelle obligatoire : lunettes étanches, gants à manchette résistants à HF, bottes, tablier en PVC.
- Manipulations sous hotte (sorbonne) bien ventilée, derrière un écran. La hotte sera prévue en matériau compatible avec l'utilisation d'HF (pas de vitres en verre), utiliser de faibles quantités à la fois.
- Ne pas fumer pendant les manipulations.
- Aucun travail ne devrait être accompli à mains nues, même avec des solutions très diluées.