

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tebessi - Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie
Département: Sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Science de la matière
Filière: Physique
Option: Physique des matériaux



Thème :

Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO:In₂O₃ déposées par spray pyrolyse

Présenté par:
Abdelli Samir
NAR Alima

Devant le jury:

Radhia BOUKHALFA	MCA	Président	Université Larbi Tebessi - Tébessa
Abdelkader HAFDALLAH	MCA	Rapporteur	Université Larbi Tebessi - Tébessa
Abdelhamid FERDI	MCB	Examineur	Université Larbi Tebessi - Tébessa

Date de soutenance : 15/06/2020

Note : Mention :

Remerciements

*Je remercie tout d'abord **Dieu** le grand puissant qui m'a éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.*

*Le travail présenté réalisé dans le cadre de ce mémoire de Master a été réalisé sous la direction de Docteur **Hafdallah Abdelkader** Maître de conférences **A** au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa.*

Je le remercie de m'avoir fait confiance, de m'avoir guidé dans mon travail et surtout pour m'avoir fait profiter de ses connaissances et compétences mutuelles. Je le remercie également pour leur disponibilité tout au long de ce travail, son soutien et sa qualité humaine toujours précieux qui m'a aidé à mener à bien ce mémoire.

*Je tien à exprimer mes sincères remerciement à Dr. **Boukhalfa Radhia** Maître de Conférence **A** à l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, pour l'intérêt qu'il a Porté a mon travail en me faisant l'honneur de présider le jury de ma soutenance.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Dr. **Ferdi Abdelhamid** Maître de Conférence **B** à l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, de m'avoir fait l'honneur en acceptant d'examiner mon travail.*

toutes les sincères reconnaissances, gratitudes et remerciements vont à mes très chers parents et à ma précieuse famille.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier également mes amis et collègues et pour leur soutien et leurs conseils.

Samir et Alima

dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes parents

A ma femme et à ma jeune fille

A mes frères et soeurs

A mes amis

"La recherche, c'est comme une boîte de chocolats, on ne sait jamais sur quoi on va tomber"

Adapté de Forrest Gump

Table de matières

Table de matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les couches minces	
I.1. Définition d'une couche mince	4
I.2. Techniques de dépôt	5
I.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	5
I.2.1.1. L'évaporation sous vide	6
I.2.1.2. La pulvérisation cathodique	7
I.2.1.3. Ablation laser	8
I.2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur CVD	8
I.2.2.1. Sol gel	8
I.2.2.2. Pyrolyse par Spray	10
I.3. Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)	11
I.3.1 L'oxyde de zinc	12
I.3.1.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde de zinc	12
I.3.1.2. Propriétés optiques de l'oxyde de zinc	13
I.3.1.3. Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc	14
I.3.2. Oxyde d'indium In₂O₃	15
I.3.2.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'indium	15
I.3.2.2. Propriétés optiques de l'oxyde d'indium	17
I.3.2.3. Propriétés électriques de l'oxyde d'indium	18
I.4. Applications des oxydes transparents conducteurs	18
I.4.1. Les Cellules solaires	18
I.4.2. Les Générateurs d'électricité	19
I.4.3. Systèmes optoélectroniques	20
Chapitre II : Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO	
II.1. la technique de spray pyrolyse	22
II.1.1. Définition	22
II.1.2. Principe de la technique	23
II.1.3. Montage expérimental utilisé	24
II.2. Procédure expérimentale	25
II.2.1. Préparation des substrats	25

Liste des Figures

Figure .I.1 : Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts de ZnO	5
Figure. I.2 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.	6
Figure I.3: Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.	8
Figure I.4: Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.	9
Figure I.5 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.	10
Figure I.6: Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In ₂ O ₃ et SnO ₂ depuis 1990 à 2013.	11
Figure I.7: Photographie d'un cristal naturel de zincite .	12
Figure I.8: Structure cristalline du ZnO.	12
Figure I.9: Transmission d'un film d'oxyde de zinc sans et avec recuit pour différentes températures .	13
Figure I.10: Présentation du gap de l'oxyde de zinc .	15
Figure I.11: Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite.	16
Figure I.12: In ₂ O ₃ structure cubique (1/16 de la maille).	17
Figure I.13: Schéma d'une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p .	19
Figure I.14: Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO .	20
Figure I.15: Quelques Applications des TCO.	21
Figure II.1: Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.	23
Figure II.2 : Le dispositif complet de la technique de spray pyrolyse utilisé pour obtenir.	24
Figure II.3 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.	28
Figure II.4 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de couche mince de ZnO.	29
Figure II.5 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe De diffraction des rayons X	30
Figure II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	31
Figure II.7 : Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.	32
Figure II.8: Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.	34
Figure II.9 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.	35

Figure II.10 : Détermination du gap optique d'énergie $Zn_{(0.5)} In_{(0.5)} O$.	36
Figure II.11 : 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.	37
Figure III.1 : La variation de la vitesse de croissance en fonction des pourcentages de phase.	39
Figure III.2 : Variation de la transmittance en fonction de longueur d'onde.	40
Figure III.3 : La variation du gap optique en fonction des pourcentages de phase.	41
Figure III.4 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.	42
Figure III.5 : La variation du désordre en fonction des pourcentages de phase.	43
Figure III.6 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO, $Zn_{0.5} In_{0.5} O$ et In_2O_3 .	44
Figure III.7 : Evolution de la taille des grains en fonction des pourcentages de phase.	46

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Quelques propriétés cristallographiques de l'oxyde de zinc sous la forme Würtzite	13
Tableau I.2 : regroupe quelques propriétés optiques de ZnO	14
Tableau I.3 : Multiplicité et positions des atomes formant la maille élémentaire de l'oxyde d'indium .	16
Tableau II.1 : les conditions expérimentales d'élaboration des ZnO:In ₂ O ₃ couches minces	27
Tableau III.1 : Les valeurs d'épaisseurs de nos couches minces.	38

Liste des symboles

Nomenclature

TCO	Oxyde transparents conducteurs
(h,k,l)	Plans réticulaire
d_{hkl}	Distance inter réticulaire
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
ITO	Oxyde d'indium dopé étain
d	l'épaisseur
E_g	Gap optique
E_{00}	Désordre
α	Coefficient d'absorption
T	Transmittance
D	taille des grains
B	Largeur à mi-hauteur
n	Indice de réfraction du film
S	Indice de réfraction du substrat
θ	L'angle de diffraction en degrés
λ	Longueur d'onde du faisceau de rayon X
M	Molarité
$h\nu$	L'énergie d'un photon
α	coefficient d'absorption

Introduction générale

Conclusion générale

Les couches minces ZnO:In₂O₃ ont été déposées par la technique de spray pyrolyse, sur des substrats de verre chauffés (300 °C) et à différents pourcentage de phase (ZnO, Zn_{0.5}In_{0.5}O et In₂O₃), en utilisant pour la pulvérisation la solution de l'acétate de zinc et chlorure d'indium en tant que précurseur dissout dans le méthanol avec une concentration de 0,1 mol/l. On a fait une étude sur l'influence de pourcentage de phase sur les propriétés structurale et optiques des couches déposées.

Nous avons caractérisé les couches minces ZnO:In₂O₃ par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale et la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques. Nous avons plus particulièrement porté notre attention sur l'effet de pourcentage de phase dans le film.

L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que les films (ZnO et Zn_{0.5}In_{0.5}O) déposés ont une orientation préférentielle selon la direction (002), ce résultat confirme que la phase majoritaire est de ZnO, ceci confirme la ségrégation de phase ZnO et de phases In₂O₃.

Le spectrophotomètre UV- Visible confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents avec une transmittance de 70 à 85% dans le visible. Les valeurs des énergies de bande interdite sont déterminées à partir des spectres de transmission. Elles sont trouvées de 3,2 à 3,75 eV. L'augmentation de la largeur de la bande interdite avec le pourcentage de phase due à l'augmentation des porteurs libres. La diminution d'énergie d'Urbach se traduit par la l'augmentation du gap optique.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la technique spray pyrolyse est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces TCO de bonne qualité.

Chapitre I

Généralités sur les couches minces

Dans ce chapitre on commencera dans un premier temps par quelques données générales sur les couches minces, puis on décrira quelques notions sur leurs techniques de déposition. On exposera ensuite d'une façon succincte les propriétés générales de l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde d'indium In_2O_3 . Nous parlerons de ces structures cristallographiques, ces structures électroniques, des bandes et ces propriétés électriques et optiques et quelque application.

I.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 qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites (les surfaces) 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 et plus cet effet de bidimensionnalité sera prononcé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même si, parfois, il arrive que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction. [7]

I.2. Techniques de dépôt:

Les techniques utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution *Figure I.1*. Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel , spin-coating et dipcoating emploient des solutions comme précurseurs. [8]

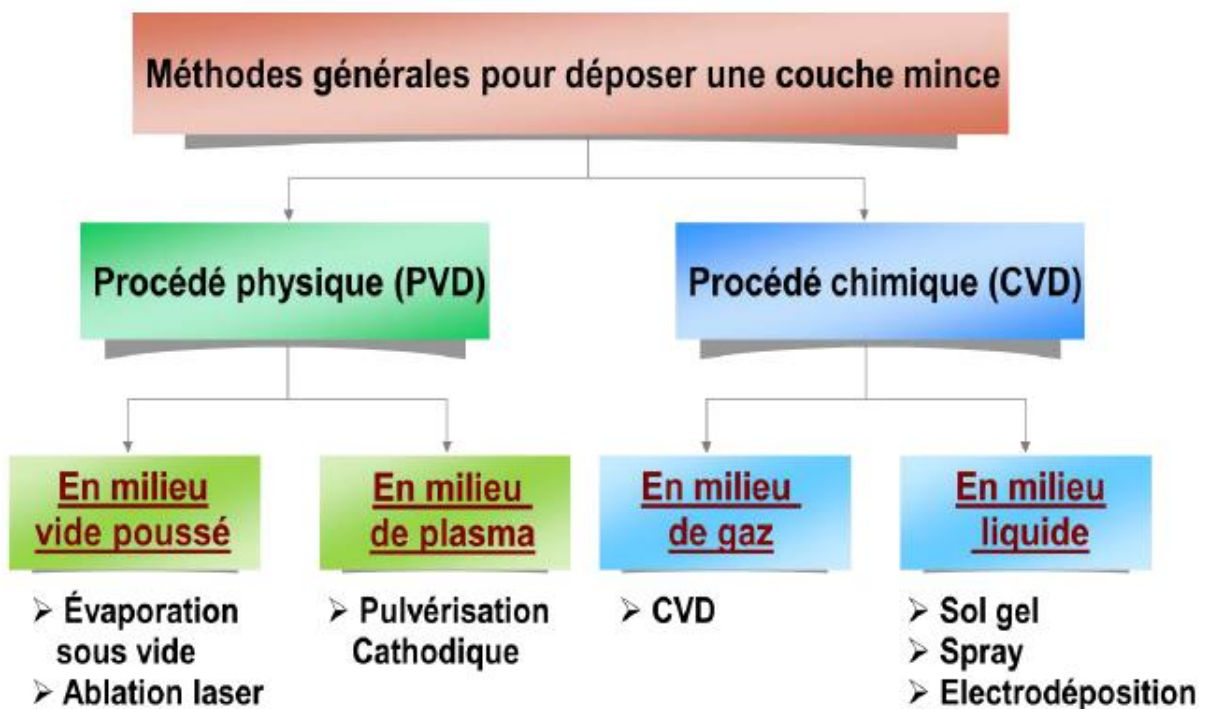


Figure .I.1 : Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts de ZnO

I.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- ✓ la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),

- ✓ le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- ✓ le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

I.2.1.1. L'évaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique qui consiste à évaporer le matériau à déposer

en le chauffant à une température supérieure à sa température de fusion. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir *Figure I.2*. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples comme :

- ✓ chauffage par effet joule à l'aide d'un filament réfractaire,
- ✓ chauffage par induction d'un champ magnétique,
- ✓ chauffage par bombardement électronique canon à électron et par laser [9].

L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse [10].

La vitesse de dépôt par évaporation dépend:

- ✓ de la température de la source,
- ✓ de la distance entre le creuset et le substrat,
- ✓ du coefficient de collages espèces évaporées sur le substrat [11].

Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute.

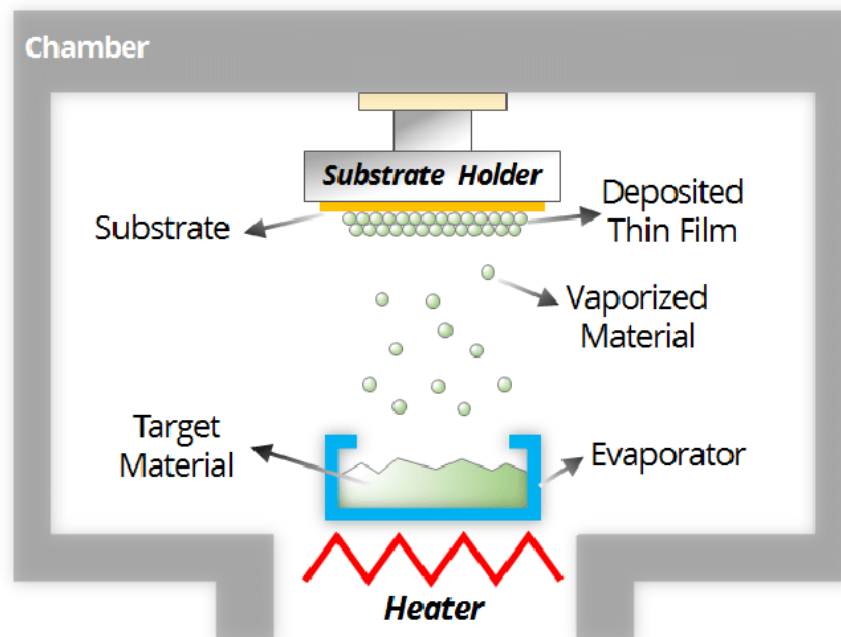


Figure. I.2 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

I.2.1.2. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (MS pour le terme anglais Magnetron Sputtering) est une méthode physique de déposition en phase vapeur communément utilisée pour le dépôt de films.

Le principe, résumé en *Figure I.3*, consiste à éjecter des atomes de la cible et à condenser ces atomes à la surface du substrat. Le matériau à déposer se présente sous forme d'une cible plane circulaire. Un gaz neutre (généralement l'Argon) avec ou sans gaz réactif (azote, oxygène, acétylène...) est ensuite introduit dans l'enceinte du bâti de pulvérisation préalablement sous vide.

L'application d'une différence de potentiel négative de l'ordre de la centaine de volt produit une décharge entre les électrodes conduisant à l'ionisation des atomes du gaz neutre, à leurs accélérations vers la cathode (c'est à dire la cible) et donc à la formation de plasma. Les ions Ar^+ sont alors attirés par la cathode et leur énergie acquise est libérée lors de leur impact à la surface de la cible. Cela entraîne l'éjection d'atomes de la cible (par transfert de quantité de mouvement) en direction du substrat (anode). Un courant additionnel peut être appliqué afin d'accélérer les particules dans le plasma.

Les principaux paramètres intervenants sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la tension d'accélération et la température du substrat. Cette méthode de dépôt se caractérise par un taux de déposition élevée. La plume du plasma a une large ouverture angulaire d'expansion ce qui permet d'obtenir des dépôts homogène sur de plus grande surface comparé à la PLD. Cette méthode est compatible avec tout type de matériaux solides (conducteur ou isolant). Cette technique est par exemple utilisée pour réaliser les revêtements optiques [12].

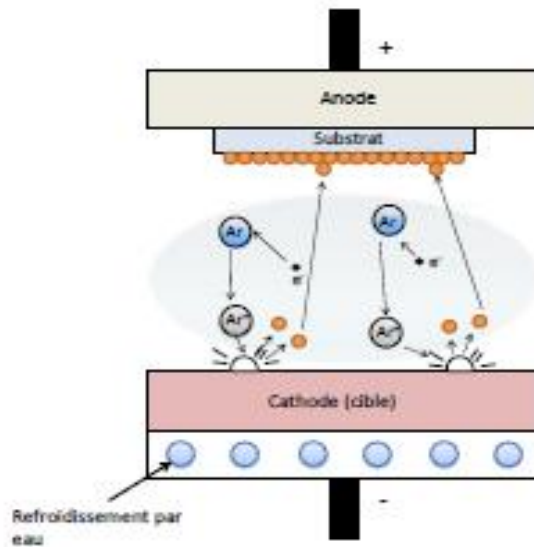


Figure I.3: Schéma du principe de la pulvérisation cathodique

I.2.1.3. Ablation laser

Technique plus récente, l'ablation laser est de plus en plus utilisée pour le dépôt des couches minces chalcogénures. Elle présente l'avantage de garder une stoechiométrie proche de celle de la cible. Son principe est qu'un laser pulsé vient bombarder le matériau cible constitué du matériau à déposer. Lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et va se déposer sur un substrat chauffé placé en face.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en oeuvre, un transfert stoechiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas des matériaux complexes, enfin, une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts. Le principal inconvénient de cette technique concerne la formation fréquente de gouttelettes nuisant à l'état de surface des films. On peut noter également une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur. [13].

I.2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur CVD:

I.2.2.1. 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) [14]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

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

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

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

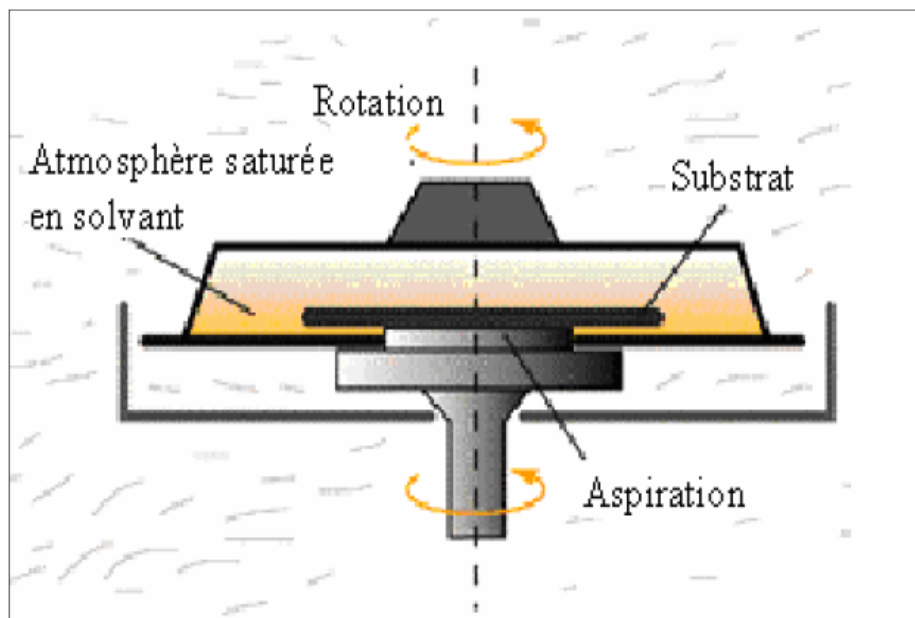


Figure I.4: Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.

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.2.2.1. Pyrolyse par Spray

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, Les revêtements en céramique et les poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire.

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse:

- ✓ jet d'air : le liquide est exposé à un jet d'air
- ✓ ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaire pour l'atomisation fine)
- ✓ électrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé)

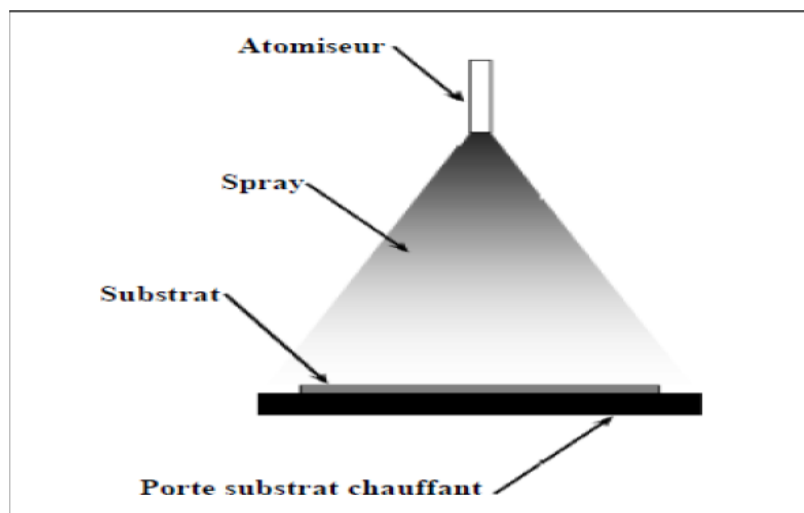


Figure I.5. : Diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

I.3 Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [15] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en Particulier: In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (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 [16].

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 [17]. 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.

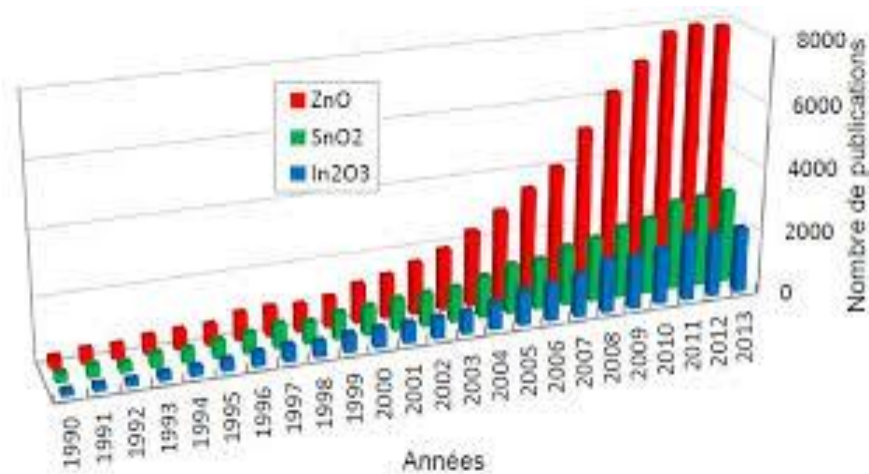


Figure I.6. Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In_2O_3 et SnO_2 depuis 1990 à 2013

I.3.1 L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un matériau binaire parmi la famille des oxydes transparents conducteurs, très abondant sur terre, ses composants sont non toxique stable dans un plasma d'hydrogène, grande stabilité thermique [18], avec un grand facteur électromécanique d'accouplement et un bas constant diélectrique. L'oxyde de zinc diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [19]. Il a été étudié dans les années 70, le premier film de ZnO réalisé par pulvérisation en 1965.

I.3.1.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur cristallisant dans un réseau de symétrie hexagonale. Cette propriété a pu être déterminée dès la fin du 19^{ème} siècle à partir du faisceau des normales des surfaces de cristaux naturels de zincite **Figure I.7** [20].



Figure I.7 : Photographie d'un cristal naturel de zincite [20].

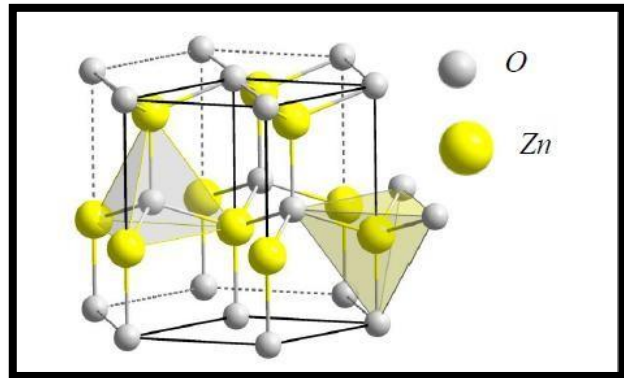


Figure I.8: Structure cristalline du ZnO [20].

En effet, la figure obtenue après projection stéréographique de l'ensemble des normales des faces est compatible avec la symétrie l'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6mm, Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Würtzite [21,22], 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'oxygènes [21,22] **Figure I.8**.

Il y a aussi des propriétés structurale principales de l'oxyde de zinc, sont regroupées dans le Tableau I.1 [20].

Tableau I.1: Quelques propriétés cristallographiques de l'oxyde de zinc sous la forme Würtzite [24].

Propriété	Valeur
Phase stable à 300 K	Würtzite
Paramètres de maille à 300 K (nm)	a=b=0,32495 nm, c=0,52069 nm
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	a ₀ : 6,5 10 ⁻⁶ , c ₀ : 3,0 10 ⁻⁶
Densité volumique à 300 K	5.675 g/cm ³
Point de fusion	1975 °C

I.3.1.2. Propriétés optiques de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau transparent dans le spectre visible et proche infrarouge *Figure I.9*, son indice de réfraction varie entre 1,8 et 2,2. Il présente une absorption aux environs de 360 nm, longueur d'onde dans l'ultraviolet, ce qui explique la valeur du gap des films minces de ce matériau [23].

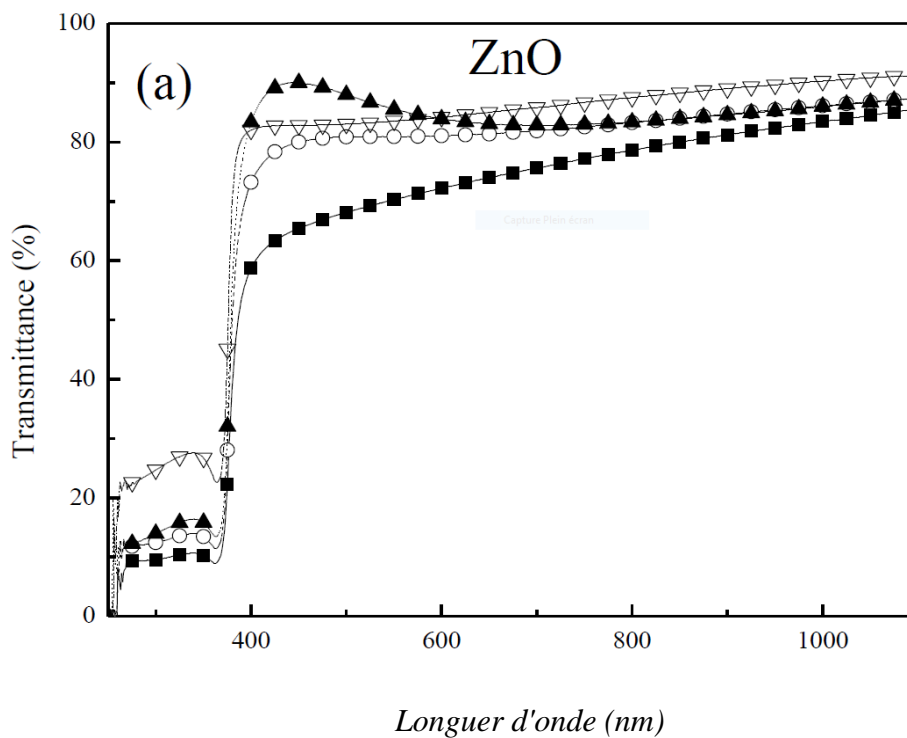


Figure I.9 : Transmission des films d'oxyde de zinc .

En plus des propriétés de transparence de l'oxyde de zinc, ce matériau présente aussi la propriété de luminescence. Sous l'effet d'un faisceau lumineux d'énergie supérieure au gap du ZnO, l'oxyde de zinc émet des photons. Ces photons ont généralement une longueur d'onde de l'ordre de 550 nm correspondant à la lumière verte [23].

Le tableau I.2 regroupe quelques propriétés optiques de ZnO [20].

Tableau I.2. Quelques propriétés optiques de l'oxyde de zinc [24]

Propriété	Valeur
Transmittance dans le visible (%)	80-90
Indice de réfraction à 560 nm	1.8–2.2
Coefficient d'absorption (cm^{-1})	10^4
Largeur de la bande excitonique (meV)	60
Gap optique (eV)	3.3

I.3.1.3. Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc

On rappelle que les structures électroniques de l'oxygène et de zinc sont [21-22]:
 Zn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. O: $1s^2 2s^2 2p^4$.

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s de zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO [21-22].

L'oxyde de zinc présente un gap direct **Figure I.10**; ceci est dû au fait que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent sur le même point de l'espace des k (k étant le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin) [23].

La conduction électrique de l'oxyde de zinc est due à la présence des atomes de zinc dans des sites interstitiels ainsi qu'aux lacunes d'oxygène. Par ailleurs, le Zn stœchiométrique est un isolant. Le dopage permet d'améliorer la conductivité électrique de ce matériau. L'oxyde de zinc est un TCO qui peut avoir un dopage type p ou type n [23].

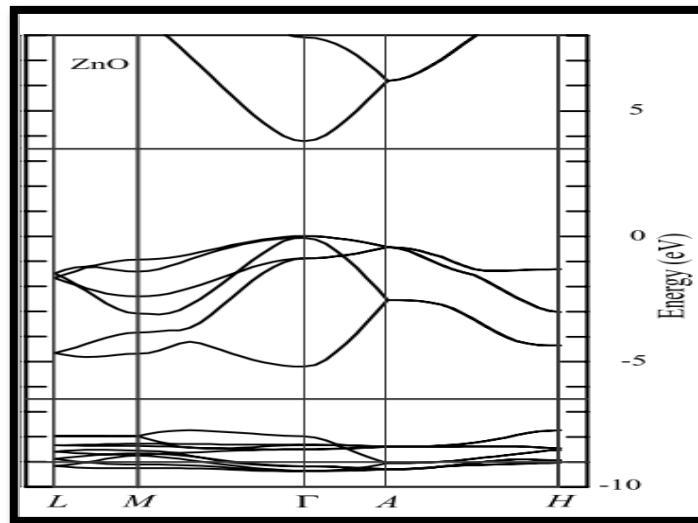


Figure I.10: Présentation du gap de l'oxyde de zinc [23].

I.3.2. 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 [25], Co [26], H_2 [26-27], NH_3 et NO_2 [28].

I.3.2.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'indium

L'oxyde d'indium (In_2O_3) massif (solide cristallin) est de couleur jaune et son point de fusion est de 1913°C [29]. 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_3 et le paramètre de maille est

$$a = 1,012 \text{ nm.}$$

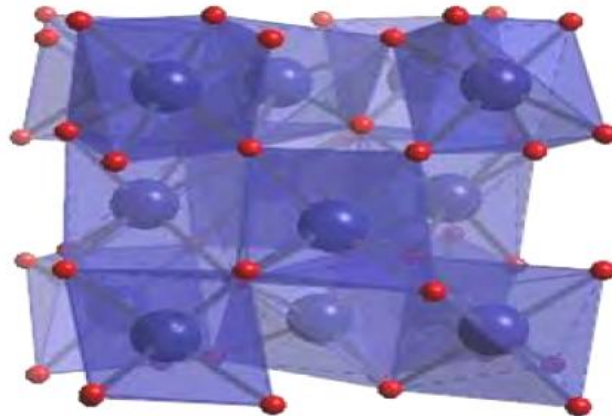


Figure I.11. Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite

Les atomes d'indium sont entourés chacun de quatre atomes d'oxygène **Figure I.11**. 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.12** ($1/16$ 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.

Tableau I.3 Multiplicité et positions des atomes formant la maille élémentaire de l'oxyde d'indium.

<i>Nombre</i>	<i>Atome</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
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

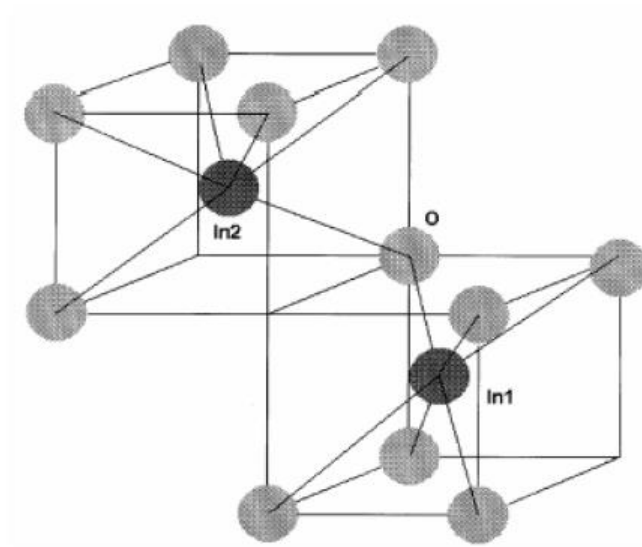


Figure I.12. In_2O_3 structure cubique (1/16 de la maille)

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

b) Structure hexagonale : elle est identique à celle de l'alumine α (corindon). On l'obtient soit par ajout de dopants métalliques, soit par élaboration sous haute pression (par exemple 65 kBar et 1000°C [30]).

I.3.2.2. Propriétés optiques de l'oxyde d'indium

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°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 [31] a rapporté une masse efficace $m^*=0,3m_e$ pour les électrons de conduction.

I.3.2.3. Propriétés électriques de l'oxyde d'indium

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 stoechiométrie (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. [32-33].

L' In_2O_3 en tant que conducteur transparent a une mobilité plus élevée qui varie dans la gamme $10^{-75} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$, avec une concentration d'électron $N \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, et une résistivité $\rho \geq 10^{-3} \Omega\text{cm}$ [33,34]. 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.4. Applications des oxydes transparents 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.4.1. Les Cellules solaires

Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des nanofils de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs en dopant ces nanofils avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules **Figure I.13** [30].

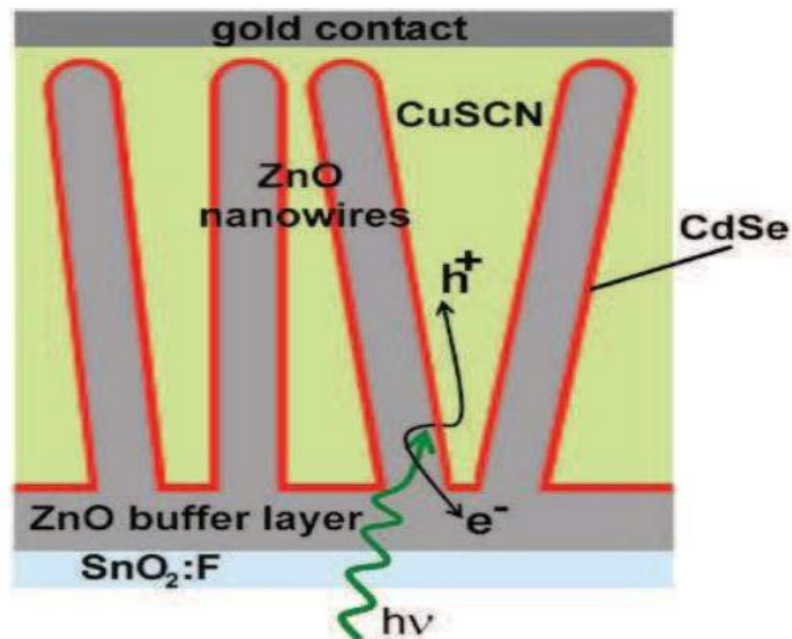


Figure I.13. Schéma d'une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p [30].

I.4.2. Les Générateurs d'électricité

Une autre application des nanofils de ZnO est la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique en se servant de leurs propriétés piézoélectriques. Ce type de procédés peut recouvrir la surface de fibres de Kevlar avec lesquelles on pourrait tisser une nouvelle génération de vêtements dans le but de récupérer l'énergie des mouvements corporels. Les propriétés piézoélectriques des nanofils de ZnO sont aussi exploitées dans le cas des nanogénérateurs de courant piézoélectriques, et ceci par la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique, grâce à la déformation aisée de ces nanofils **Figure I-14**[31].

Ces applications ont ouvert un nouveau domaine de recherche nommé la piézotronique qui étudie le couplage des propriétés semi-conductrices et piézoélectriques de certains matériaux.

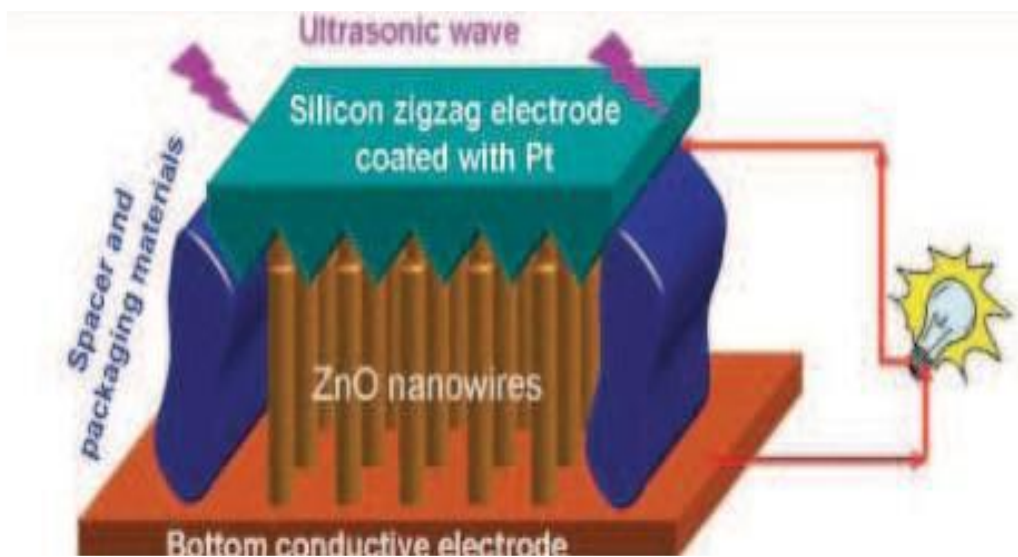


Figure I.14. Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO [31].

I.4.3 Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction n-ZnO/p-GaN [32].

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-SrCu₂O₂/n-ZnO pour construire une LED. 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. De nombreuses recherches sont menées sur p-ZnO pour des applications en tant que LED [33].

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.15.**



Figure I.15. Quelques Applications des TCO [34].

Chapitre II
Elaboration et
caractérisation des couches
minces TCO

Après avoir présenté un bref historique sur l'oxyde de zinc et les techniques utilisées pour préparer les couches minces de ce dernier, nous avons intéressé dans cette partie à exposer le dispositif du dépôt dans notre étude pour déposer les couches minces de ZnO:In₂O₃, ensuite nous rapporterons les méthodes de caractérisation structurale et optique des échantillons étudiés. Dans notre travail, nous avons utilisé la technique de spray pyrolyse, pour les raisons suivantes :

- ✓ C'est une méthode attractive pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface.
- ✓ C'est une technique simple et peu coûteuse et économique.
- ✓ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ✓ C'est une méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules solaires : l'aspect rugueux de couches obtenues par cette méthode permet de piéger la lumière [33]

Et cette technique nous allons travailler plus dans les prochaines étapes.

II.1 la technique de spray pyrolyse

II.1.1. Définition

La technique "spray" a été proposée pour la première fois par Chamberlin et Skarman en 1963. Elle fut utilisée avec succès pour le dépôt de films de CdS. Elle a, ensuite, été adaptée pour l'élaboration de plusieurs matériaux tels que (Cd, Zn) Sn, CuInS₂, FeS₂ ainsi que pour l'obtention de films minces d'oxydes transparents et conducteurs (SnO₂, ZnO, NiO...) [34]. La méthode de spray pyrolyse repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer sur un substrat chauffé *Figure II.1*. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les éléments (volatiles) de la solution en surface et seront immédiatement éliminés, il reste le composé à former. "Spray pyrolyse" est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : spray et pyrolyse:

- "spray" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.
- "pyrolyse" vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé .La

température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [35]. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 torrs.

Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à la préparation de couches minces, de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. Différentes couches minces de In_2O_3 et ZnO dopé ou non dopé, ont été préparées avec succès par la technique de spray pyrolyse [36]. On emploie dans ce cas des solvants, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates,

Respectivement, de zinc ou de nickel. Le dissolvant employé peut être l'eau distillée, l'alcool (le méthanol), ou un mélange méthanol-eau. La concentration globale de la solution est variée de 0.01 à quelque moles/litre. Dans la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelquefois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ce qui permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [35].

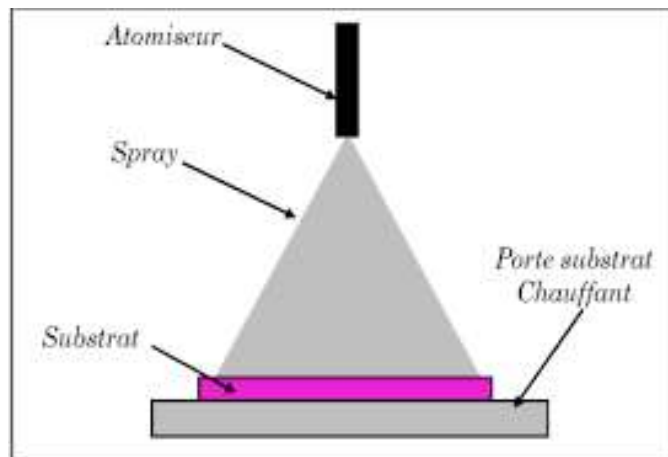


Figure II.1 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

II.1.2. Principe de la technique

Le principe de la méthode de spray pyrolyse (ou pyrolyse en spray ou aussi pulvérisation pyrolytique) consiste à pulvériser mécaniquement une solution de précurseurs chimiques sur des substrats disposés sur un porte substrat chauffé. Après la pulvérisation de la

solution, il se produit une réaction chimique sur la surface chaude (substrat), qui permet d'obtenir une couche mince après évaporation des éléments de la réaction (éléments volatiles).

Dans notre travail, nous avons étudié l'influence de pourcentage de phase sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO:In₂O₃. Les différentes couches ont été élaborées sur substrats en verre chauffés à température de 300 °C. La durée de dépôt est 5 minutes.

II.1.3. Montage expérimental utilisé

En effet, le dispositif expérimental de cette technique est construit à partir des éléments simples *Figure II.2*.

Les principaux éléments du montage sont :

- ✓ Dans notre travail, nous avons utilisé deux types de solution source : acétate de zinc (C₄H₆O₄Zn. 2H₂O) et chlorure d'indium (InCl₃). La solution utilisée a une grande pureté chimique.
- ✓ Une bouteille cylindrique de verre transparent (porte solution)



Figure II.2 : *Le dispositif complet de la technique de spray pyrolyse utilisé pour obtenir nos couches minces de ZnO:In₂O₃*

Cette méthode présente de nombreux avantages [37]:

- ✓ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- ✓ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.
- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✓ La composition durant le dépôt peut être contrôlée comme il est possible de réaliser des couches d'épaisseurs et de compositions uniformes.
- ✓ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ✓ Les couches minces préparées par cette technique sont de haute et bonne qualité.
- ✓ Une excellente adhérence.
- ✓ C'est une technique très peu coûteuse et économique.
- ✓ On peut effectuer des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.

Ce sont tous ces avantages qui nous ont motivés à sélectionner ce procédé d'élaboration pour réaliser notre travail. Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu, tel que la nature de précurseur, la nature de solvant, la concentration de la solution, la nature du substrat, la température de dépôt, la distance bec-substrat, le débit de pulvérisation,...etc .

II.2. Procédure expérimentale

Les couches minces de ZnO:In₂O₃ utilisées dans le cadre de ce travail, ont été déposées sur un substrat de verre par procédé pyrosol. Cette technique est basée sur la pulvérisation d'un aérosol contenant un précurseur organométallique. Ce procédé permet d'obtenir des dépôts bien adhérents, transparents et de bonne qualité cristalline. [38]

II.2.1. Préparation des substrats

Les propriétés structurales de la couche à déposer sont fortement liées à la nature du substrat. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, un substrat monocristallin de silicium par exemple, ou un substrat conducteur comme l'ITO (indium tin oxyde).

II.2.1.1. Choix du substrat de dépôt

Le choix du verre comme substrat de dépôt est dû aux raisons suivantes :

- Leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.
- Son coefficient de dilatation thermique et très proche de celui du ZnO ($\alpha_{\text{verr}} = 10^{-6} \text{ k}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \cdot 10^{-6} \text{ k}^{-1}$) de manière à favoriser une bonne adhérence et minimiser les contraintes thermiques à l'interface couche substrat [2].
- Raisons économiques : moins coûteux et disponible

II.2.1.2. 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, à l'oeil, 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). Le mode opératoire du nettoyage des substrats que nous l'avons choisi est le suivant :

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Lavage dans le méthanol à température ambiante.
- ✓ Séchage à l'aide d'un séchoir.

II.2.2. Préparation des solutions

Dans ce travail, nous avons utilisé les précurseurs suivants : l'acétate de zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et chlorure d'indium (InCl_3), comme des matériaux sources que nous avons dissous dans du méthanol avec concentration de solution. Nous avons préparé de couches minces de ZnO, $\text{Zn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}$ et In_2O_3 . Les conditions de préparation des couches sont présentées dans le *tableau II.1*.

Tableau II.1: *les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces ZnO:In₂O₃*

Précurseurs	Concentration de solution (M)	Temps de dépôt (min)	Température de substrat (°C)	Distance Bec-Substrat (cm)	Pourcentage de phase (%)
Acétate de zinc et Chlorure d'indium	0.1	5	300	20	$0 \leq X \leq 1$

II.2.3. Dépôt des couches

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes : On place les substrats au-dessus d'un porte substrat et pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (300°C). Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère nos échantillons.

II.3. Méthodes de caractérisation

Comme il est connu, que les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses, le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales et optiques des films ZnO:In₂O₃ déposés sur des substrats en verre, par spray pyrolyse. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux.

La caractérisation des couches ZnO:In₂O₃ s'appuie sur des méthodes fortes variées :

- ✚ La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale.
- ✚ La spectrophotométrie UV- VIS pour la caractérisation optique.

II.3.1 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.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la DRX. En plus de la qualité et la nature cristallines des couches, elle permet de mesurer le coefficient de texture, la taille des grains, les paramètres de mailles, et l'évaluation des contraintes. La DRX consiste à diriger un faisceau monochromatique de rayons X sur un matériau polycristallin. Une partie du faisceau est réfléchiée par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase pour interférer de manière constructive et être ensuite mesurées par le détecteur. Ceci est illustré sur la *figure II.3*

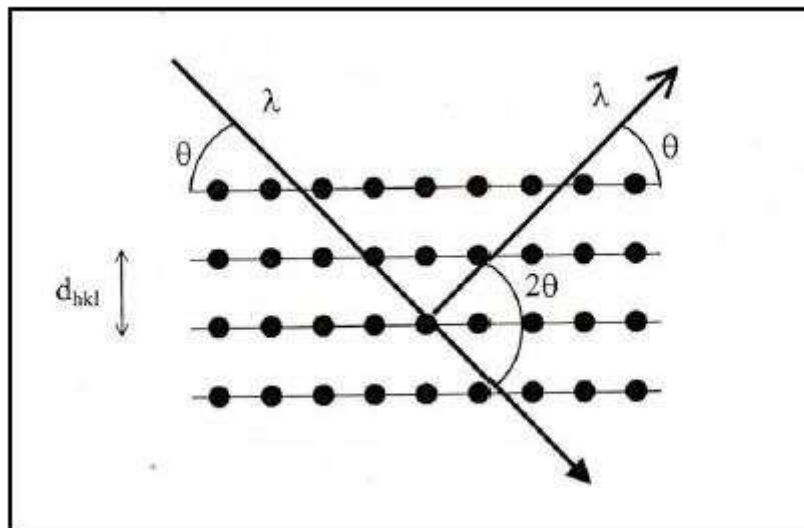


Figure II.3 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [39]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots (II.1)$$

d_{hkl} : Distance interréticulaire séparant les plans de même famille (hkl).

λ : Longueur d'onde de rayonnement X incident ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ correspondant à la raie K_{α} du cuivre).

n : L'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl).

θ : L'angle de diffraction

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.

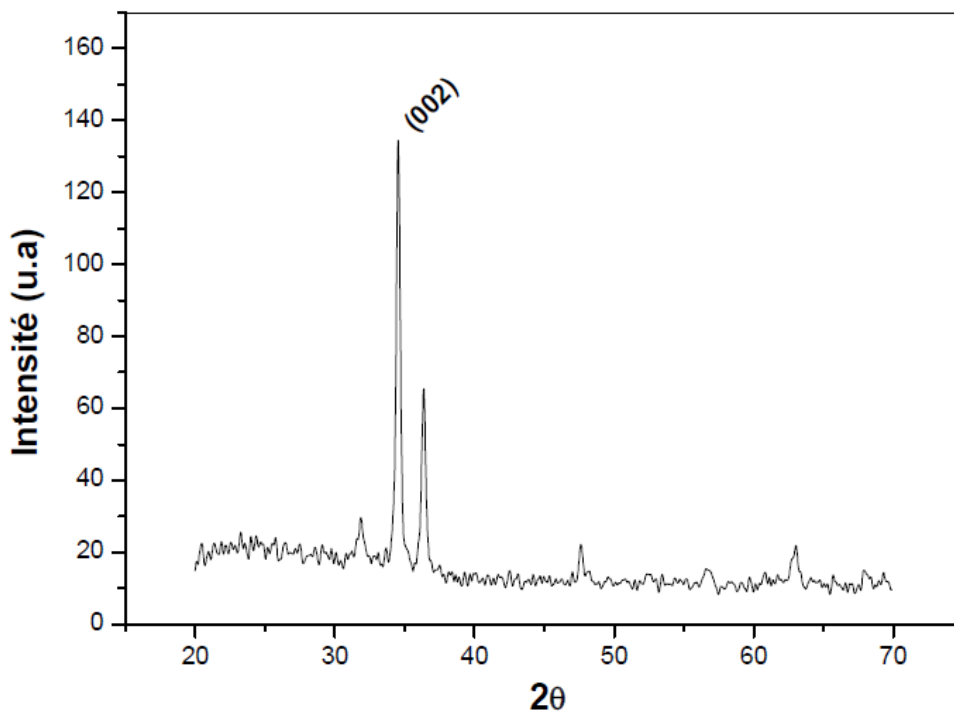


Figure II.4 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de couche mince de ZnO.

II.3.1.2. Détermination des propriétés structurales

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites. Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction.

II.3.1.2.1. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [2]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta_{hkl})} \dots\dots\dots (II.2)$$

Ou :

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

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ **Figure.II.5**.

θ: est l'angle de diffraction en degrés.

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

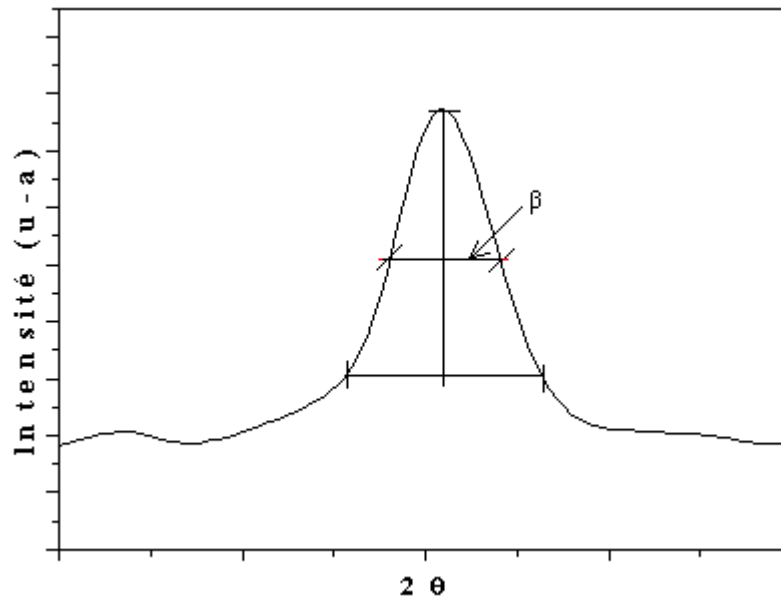


Figure II.5 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X

II.3.2. 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.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.
- 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'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

II.3.2.1. La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la *figure II.6*, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-1100nm). En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique, le désordre et l'indice de réfraction.

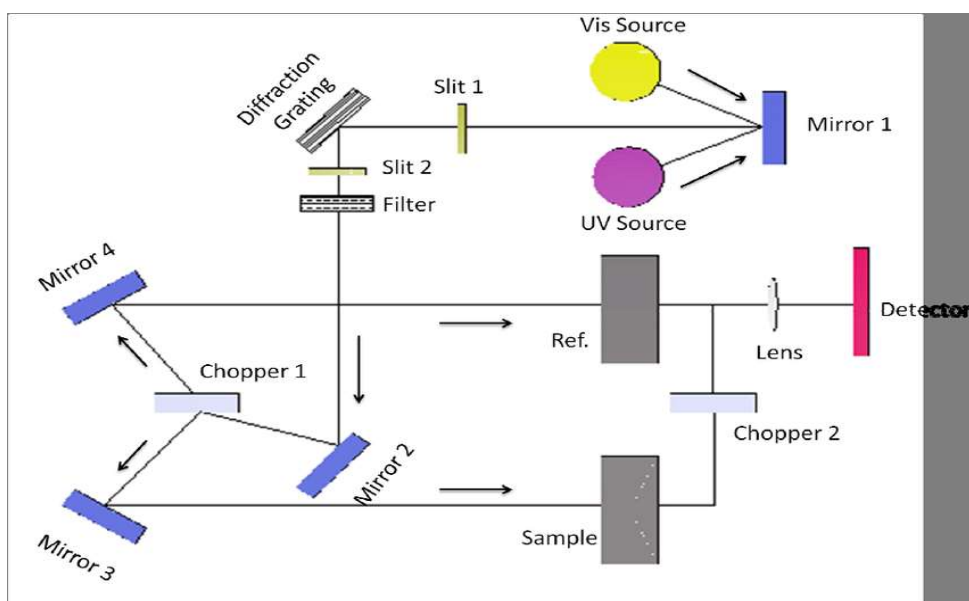


Figure II.6: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible .

II.3.2.2. Mesure de l'épaisseur

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. Ainsi que nous le verrons ultérieurement, les propriétés physiques d'une couche mince et tout particulièrement les propriétés de transport sont très fortement dépendantes de l'épaisseur, il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible.

Pour notre travail et pour mesurer l'épaisseur de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode des franges d'interférences qui sera décrite dans le paragraphe suivant. Cette technique repose sur la connaissance des interfranges dans les spectres de transmission dans le visible [40].

II.3.2.3. La méthode des franges d'interférence

Une région de forte transparence, où on a observé des franges d'interférence qui sont caractérisées, par les ondulations de la transmission. Les mesures et les techniques d'analyse sont comme suit. (Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la *figure II.7*.)

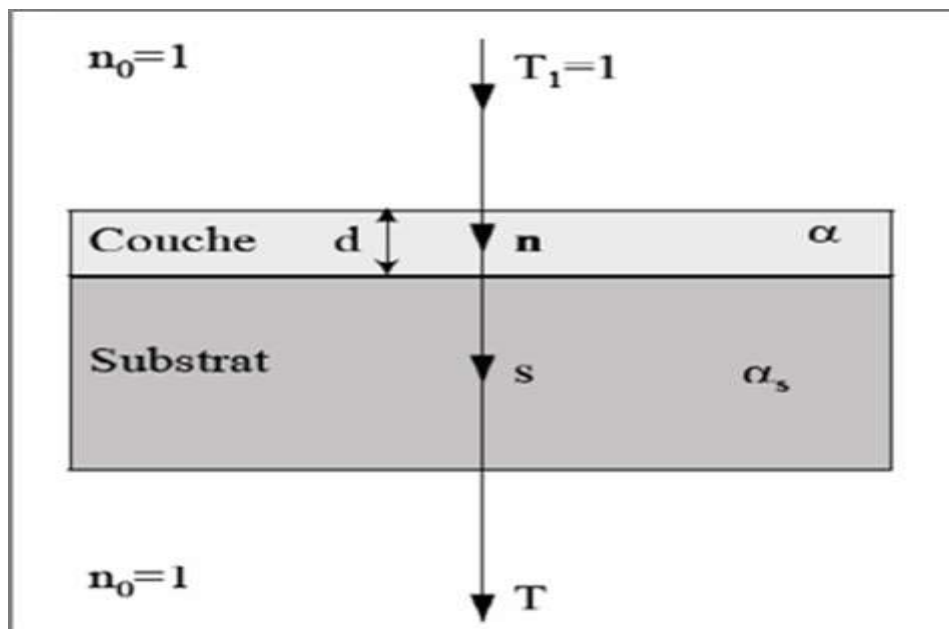


Figure II.7: *Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.*

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 le coefficient de transmission, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur de la lumière incidente, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement. En utilisant les paramètres physiques définis dans le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche comme suit : 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 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. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (**Figure II.8**).

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 déterminée à partir de la relation [41] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots\dots\dots(\text{II. 3})$$

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = [N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

S : indice de réfraction du substrat

et $N_{1,2}$ calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \cdot \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \dots\dots(\text{II.5})$$

T_M : la transmittance maximale.

T_m : la transmittance minimale.

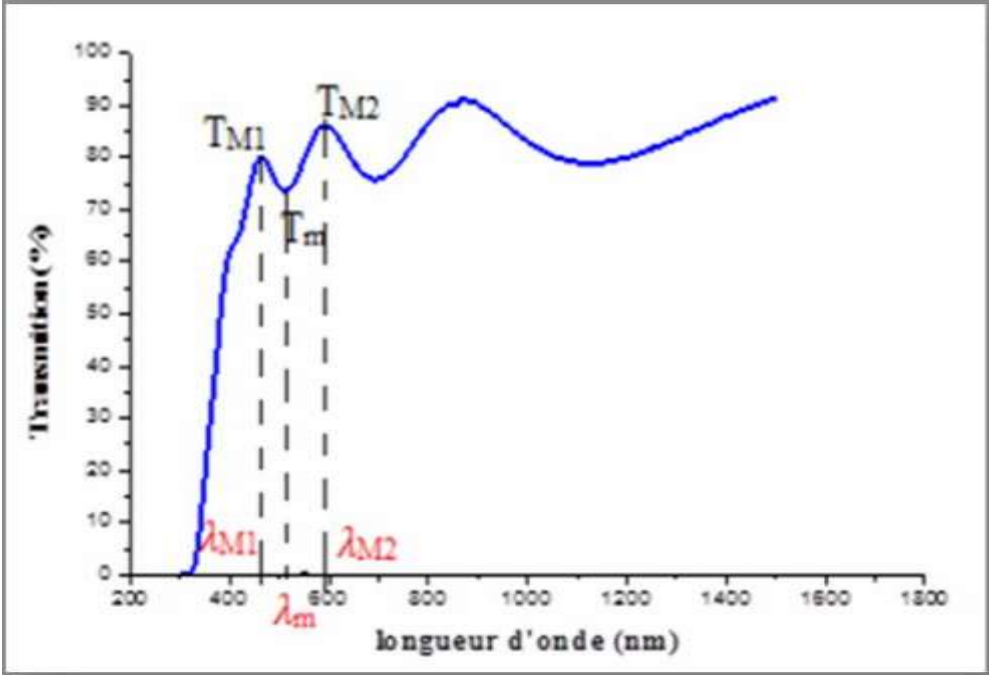


Figure II.8: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

II.3.2.4. Coefficient d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, nous pouvons déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie selon la loi de Beer-Lambert [2].

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Ln} \frac{1}{T} \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

Connaissant l'épaisseur de la couche, d, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie.

II.3.2.5. 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 ZnO ou In₂O₃, le coefficient d'absorption (α) s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [42] :

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photo

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)$ en fonction de l'énergie d'un photon

$E = h\nu$ (sachant que : $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$) 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.9) :

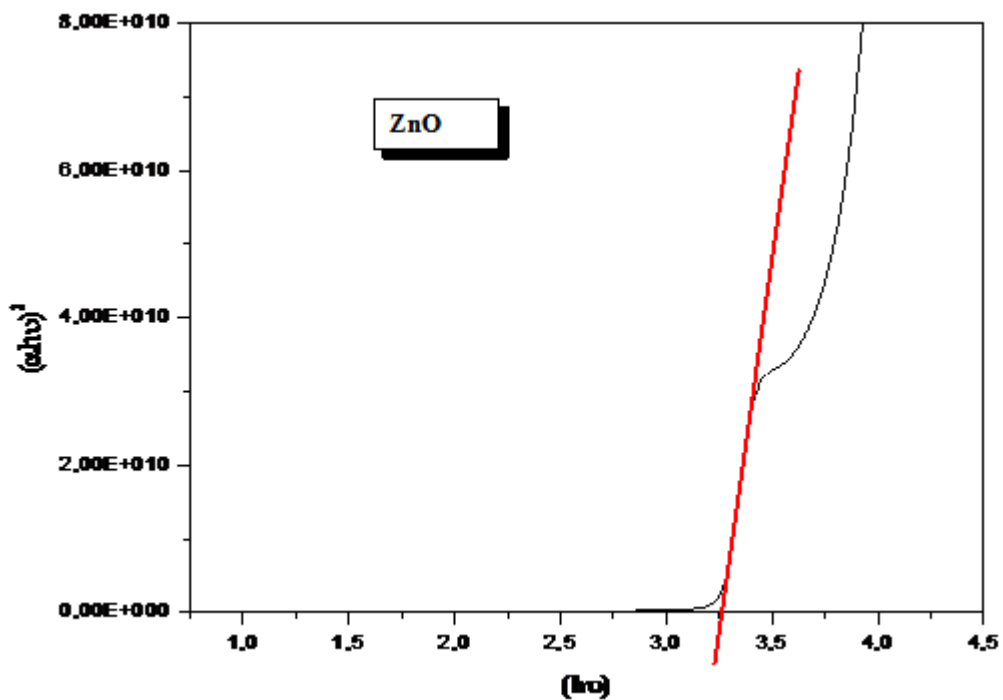


Figure II.9 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.

Pour le mélange : $Zn_{(0.5)} In_{(0.5)} O$

Le gap optique calculé à partir de cette relation :

$$E_g = X E_{g(ZnO)} + (1-X) E_{g(In_2O_3)} \dots\dots\dots(II.8)$$

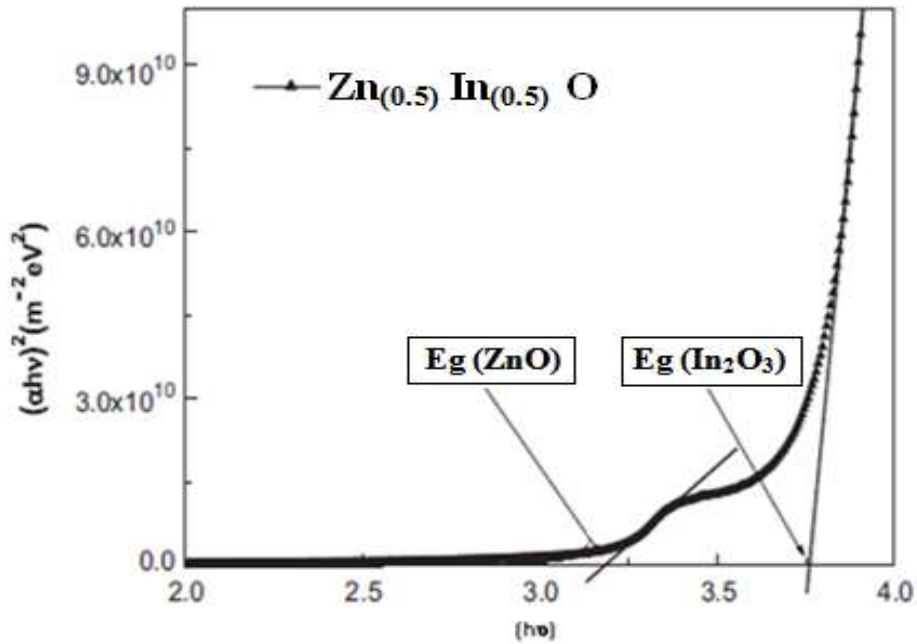


Figure II.10 : Détermination du gap optique d'énergie $Zn_{(0.5)} In_{(0.5)} O$.

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». C'est un 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 [43] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots(II.9)$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de (hv) **Figure II.10**, on peut accéder à la détermination de la valeur d' E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_{00}} \dots\dots\dots(II.10)$$

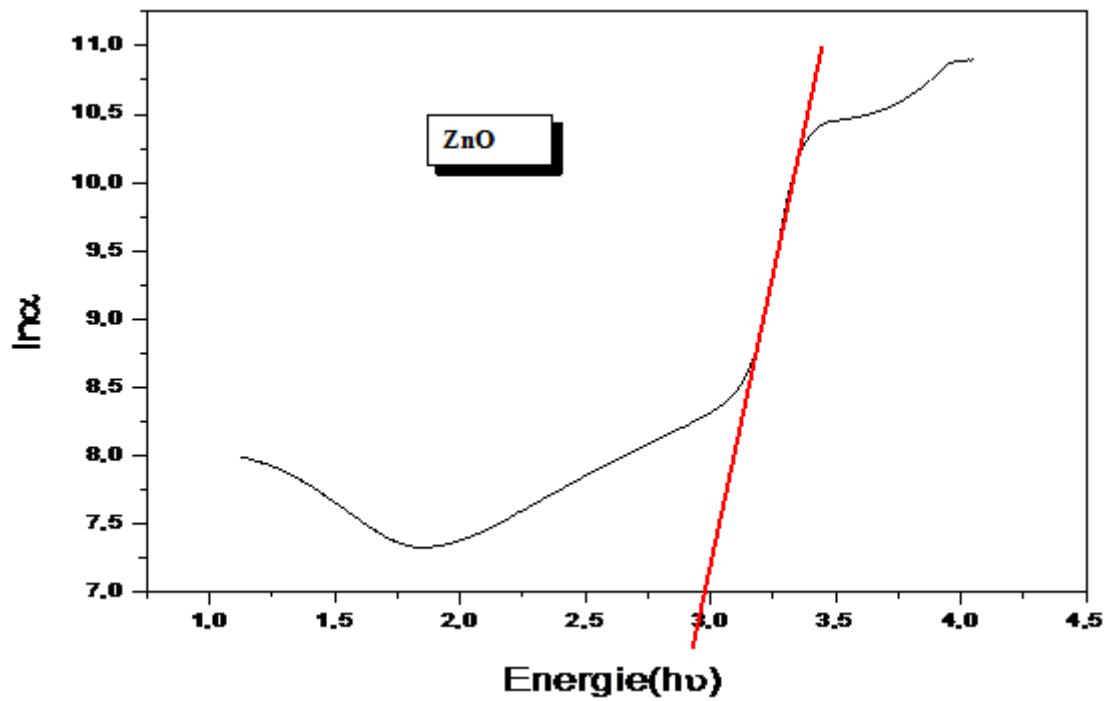


Figure II.11 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces de ZnO, Zn_{0.5}In_{0.5}O et In₂O₃ déposées par la technique de spray pyrolyse. L' influence de pourcentage de phase sur les différentes propriétés optiques et structurales et a été étudiée.

III.1. La vitesse de croissance

Les valeurs des épaisseurs de nos couches sont représentées sur le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Les valeurs d'épaisseurs de nos couches minces.

Films	ZnO	ZnO _{0.5} In _{0.5} O	In ₂ O ₃
Epaisseur (nm)	429.87	318.52	293.40

Sur la *figure III.1* nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance en fonction de pourcentage de phase. On constate que la vitesse de croissance des films est élevé dans le cas de ZnO pure, mais il suffit un rajout d'un autre oxyde, la vitesse se trouve réduite.

Nous remarquons que la vitesse de croissance la plus élevée est celle du ZnO, puis de mélange (Zn_{0.5}In_{0.5}O) et la plus faible c'est du In₂O₃. Ce résultat est en bon accord avec l'énergie de formation des deux oxydes: 3,6 eV (ZnO) et 5.2 eV (In₂O₃) [44] .En effet l'oxyde qui a la plus faible énergie de formation q la plus grande vitesse de croissance.

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

La variation de la vitesse de croissance avec le pourcentage de phase est due essentiellement au pourcentage des deux phases présent dans le film et à la direction de croissance de chaque phase. Dans le cas ou les deux phases sont égales ou la direction de croissance du ZnO est suivant l'axe (002) parallèle à la surface du substrat.

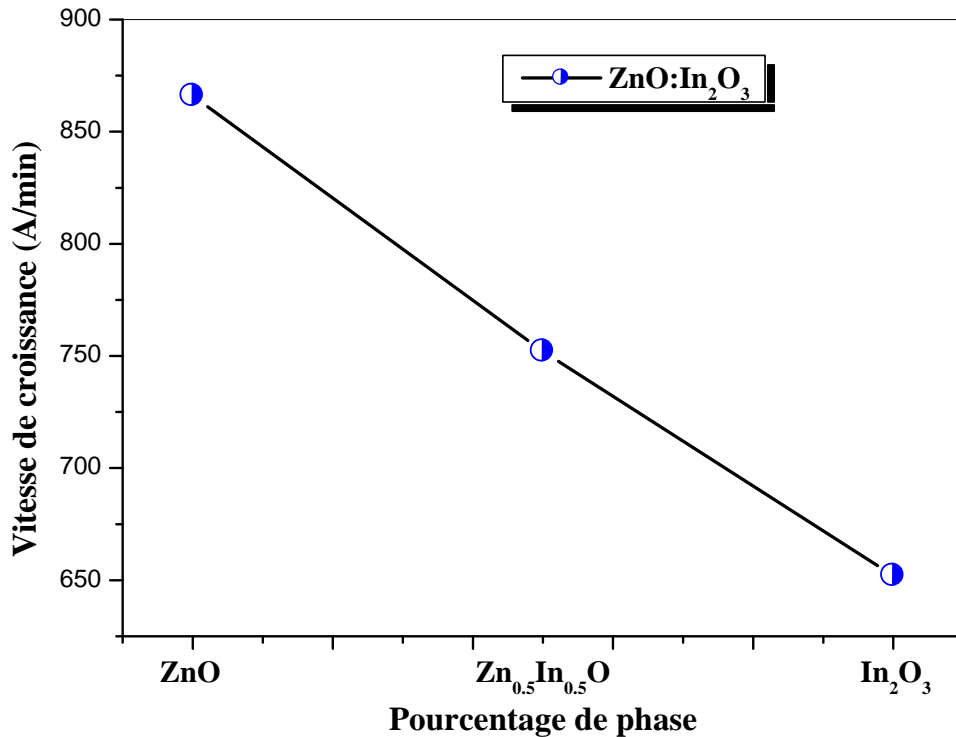


Figure III.1: La variation de la vitesse de croissance en fonction des pourcentages de phase.

III.2. Les propriétés optiques :

Les spectres typiques de transmission obtenus pour des couches minces de ZnO, Zn_{0.5}In_{0.5}O et In₂O₃ déposée sur les substrats de verre à 300 °C sont présentés sur la *figure III. 2* dans la gamme de 200 à 1100 nm. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions:

- Une région de forte transparence située entre 400 et 1100 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 70 à 85%. Cette valeur, rapportée par plusieurs auteurs [c,a], confère aux couches minces de ZnO, Zn_{0.5}In_{0.5}O et In₂O₃, le caractère de transparence dans le visible. Dans cette gamme de longueur d'onde, on observe des franges d'interférences dans le cas des films de ZnO pure. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film [45].

- Une région ($\lambda < 400 \text{ nm}$) caractérisé par une forte absorption et une faible transmission de la couche qui correspond à l'absorption fondamentale dans les films de ZnO, $\text{Zn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}$ et In_2O_3 . Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap [46].

Avec l'ajout d'indium (In), l'effet de la contribution d' In_2O_3 augmente au détriment de ZnO. La hauteur de la bosse augmente pour coïncider enfin avec celle de l'oxyde d'indium comme il est montré dans la **figure III.2**. Ceci confirme la ségrégation de phase ZnO et de phases In_2O_3 comme déduit de l'analyse de XRD et indique que les films déposés ont une structure hétérogène composée de ZnO et In_2O_3 séparant des phases[47].

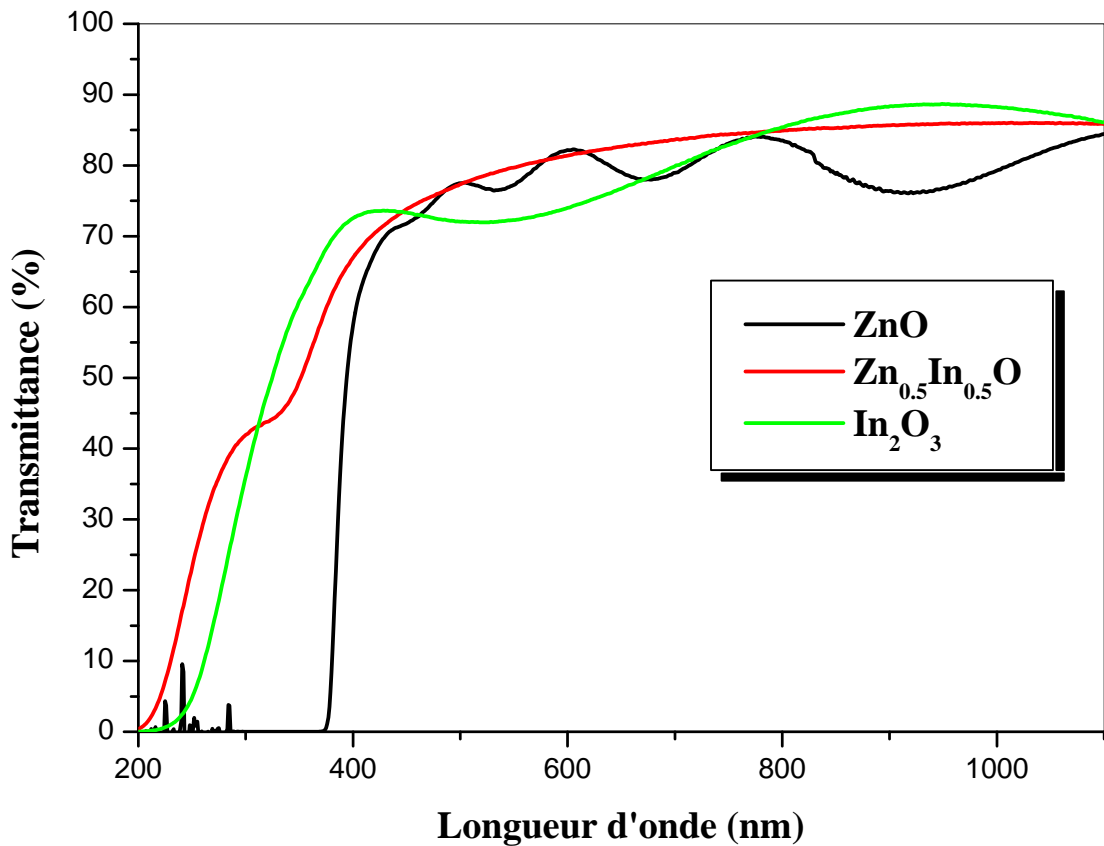


Figure III.2 : Variation de la transmittance en fonction de longueur d'onde.

III.2.1. Gap optique :

Sur la *figure III. 3*, nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO, $\text{Zn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}$ et In_2O_3 en fonction de pourcentage de phase.

Comme on peut le voir le gap du ZnO (3.3 eV) et plus petit que celui du In_2O_3 (3.75 eV). Puisque le traitement des spectres des rayons X nous donne, deux phases séparées, et la caractérisation optique nous donne une superposition de deux spectres; l'un de ZnO et l'autre de In_2O_3 (X=0.5), l'ajout d'un autre oxyde (In_2O_3) au ZnO a tendance à augmenter le gap. En effet, il est bien connu, que la variation du gap est, principalement, causée par la concentration des électrons libres (transition de Zn^{2+} à In^{3+})[48] . Donc dans ce cas, l'augmentation du gap optique est due essentiellement à la contribution de la phase secondaire (In_2O_3). Lorsque la concentration de la phase secondaire augmente, il y a une augmentation de la concentration des électrons libres qui vient de cette phase jusqu'à ce qu'il atteigne au gap de cette phase (In_2O_3).

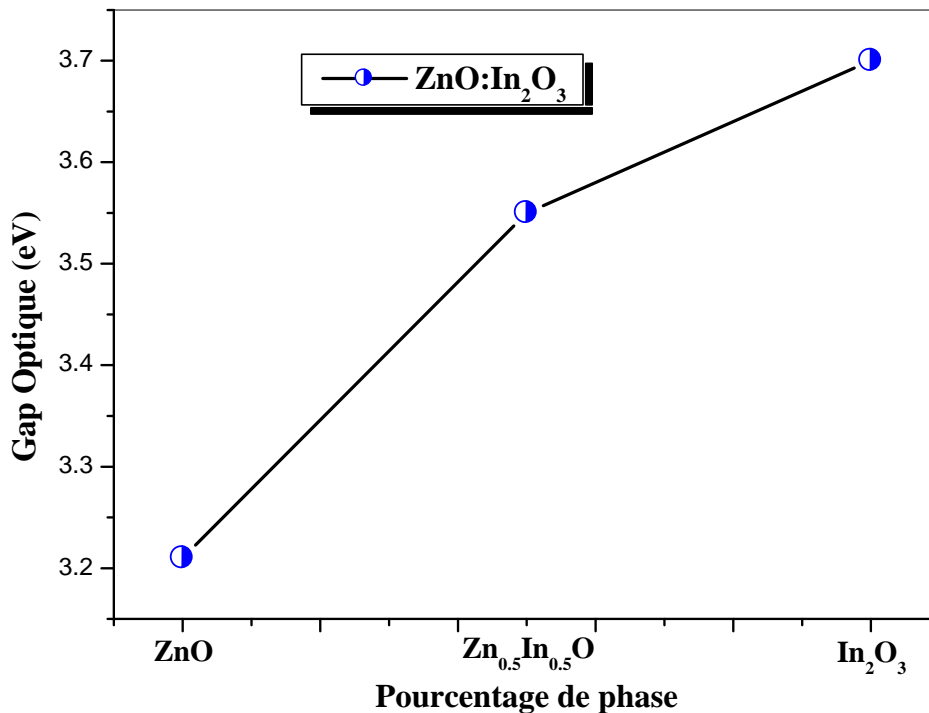


Figure III.3 : La variation du gap optique en fonction des pourcentages de phase.

III.2.2. Désordre :

Le spray pyrolyse est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation 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 de la liaison Zn-O ou In-O. Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. 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.4*

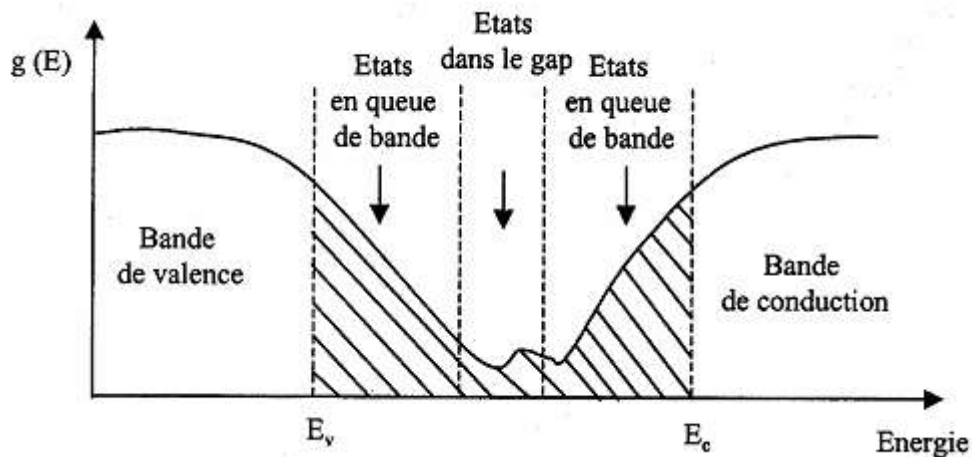


Figure III.4 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [49].

Sur la *figure III.5*, nous avons rapporté la variation du désordre des films ZnO, $Zn_{0.5}In_{0.5}O$ et In_2O_3 en fonction de pourcentage de phase. Comme on peut le voir, l'ajout d'indium (In) a tendance à diminuer le désordre quelque soit le pourcentage. Comme les deux oxydes ont des faibles tailles (Zn^{2+} : 0.74 Å, In^{3+} : 0.92 Å) [50]. Il est possible que dans le mélange les atomes de Zinc sont insérés dans les sites interstitielles ce qui diminue ce désordre. En effet, cette diminution du désordre est due à l'augmentation du gap optique.

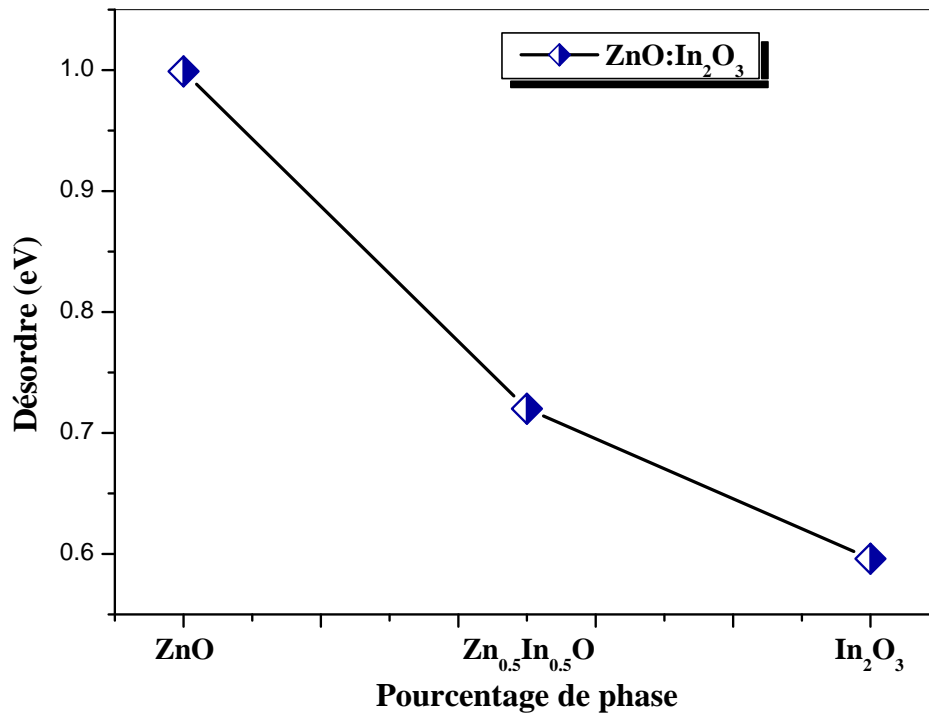


Figure III.5 : La variation du désordre en fonction des pourcentages de phase.

III.3. Propriétés structurales :

Nous avons rapporté, sur les *figure III.6*, les spectres de diffractions des rayons X de série étudié (ZnO:In₂O₃) en fonction de pourcentage de phase.

Pour cette figure nous remarquons que :

Pour les fortes concentrations du ZnO et Zn_{0.5}In_{0.5}O, le pic relatif à l'orientation (002), observé autour de $2\theta=34^\circ$, est le plus intense, puis diminue progressivement avec le pourcentage phase pour devenir du même ordre que les pics des autres orientations, on remarque qu'en plus de la direction normale (002). Ce résultat confirme que la phase majoritaire est de ZnO. Ce résultat est en bon accord avec l'énergie de formation des deux oxydes [51].

Pour la couche In_2O_3 en remarque d'après le spectre de diffraction il est bien cristallisé et avec une orientation (222).

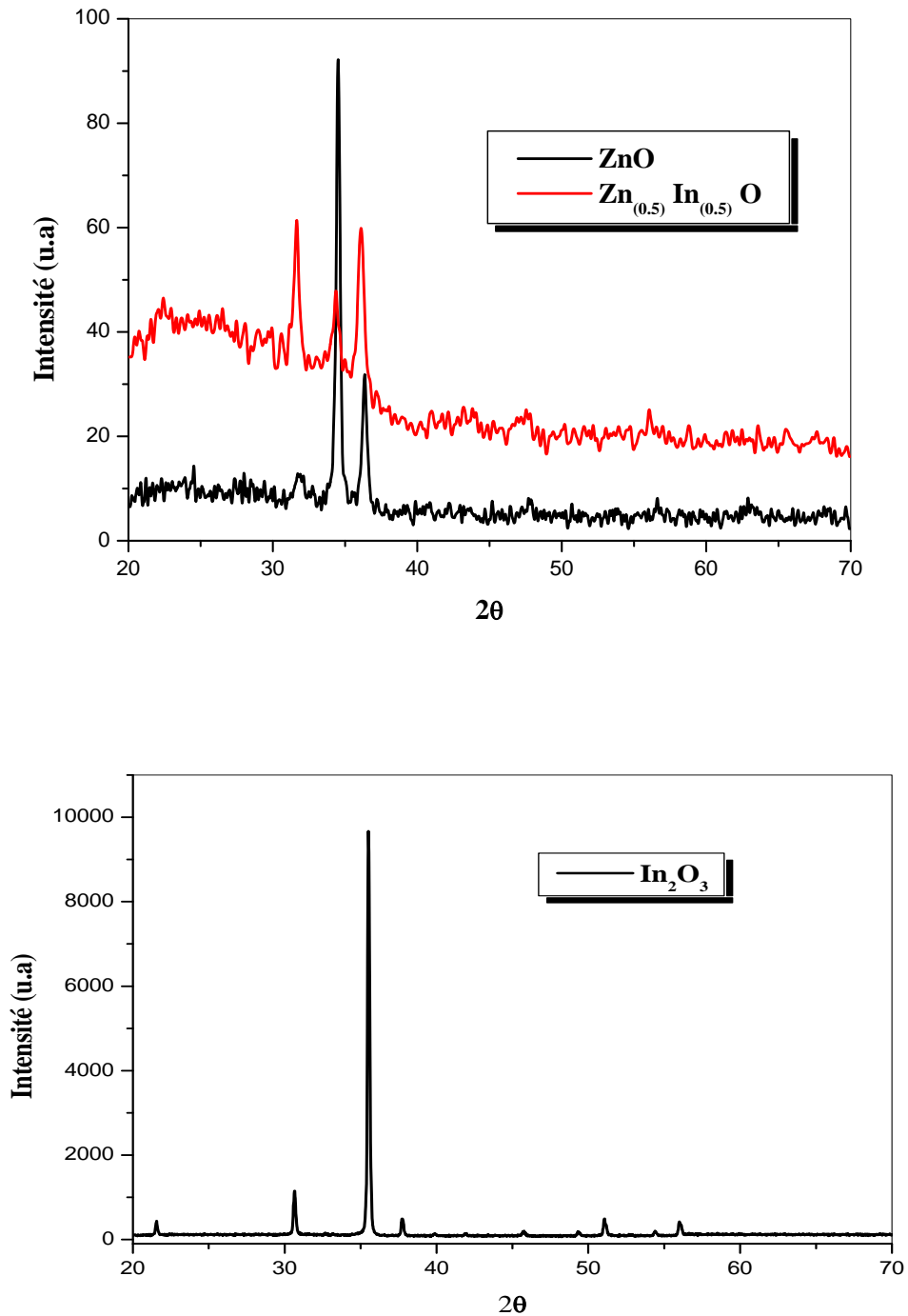


Figure III.6 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO, $\text{Zn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}$ et In_2O_3 .

Dans la série étudiée on remarque l'absence des alliages (ZnInO , ZnInO_3 , ...etc.), les oxydes sont distincts, il y a une ségrégation des différents oxydes. Chaque oxyde se forme seul. Cependant les alliages se forment à très haute température supérieure à 700°C ($>700^\circ\text{C}$); par conséquent, vu que nous avons utilisé des basses températures ; les alliages ne se forment pas [52].

III.3.1. Taille des grains :

Comme nos couches sont formées d'un composé binaire, nous avons pris en considération l'existence simultanée de deux types de grains différents. La taille moyenne des grains pour chacune des deux phases qui coexistent dans nos films a été calculée en utilisant la formule de Scherrer [2] :

Pour nos films, nous avons utilisé les pics (101), (002) et (100) respectivement du ZnO et (222) pour In_2O_3 .

Les résultats de la variation, en fonction de pourcentage de phase, de la taille des grains sont présentés sur la *figure III.7*.

- La réduction de la taille des grains de la phase principale est causée par l'émergence d'autres plans de croissance en plus des pics (002), (101), (100) relatifs aux ZnO . La taille moyenne des grains, déduits à partir des évolutions des pics, varie de 15 à 55 nm. Notons que les valeurs de la taille des grains de nos films sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature [53] . Avec l'ajout d'In, l'effet de la contribution d' In_2O_3 augmente au détriment de ZnO . Pour le ZnO pur 30 nm et In_2O_3 pur 55 nm. Comme il a été observé par S. Mrozati et al [54], il y a une dégradation structurale des films déposés par spray lorsque le pourcentage du mélange est élevé. Cette dégradation est synonyme à la disparition de l'orientation préférentielle du réseau cristallin du film.

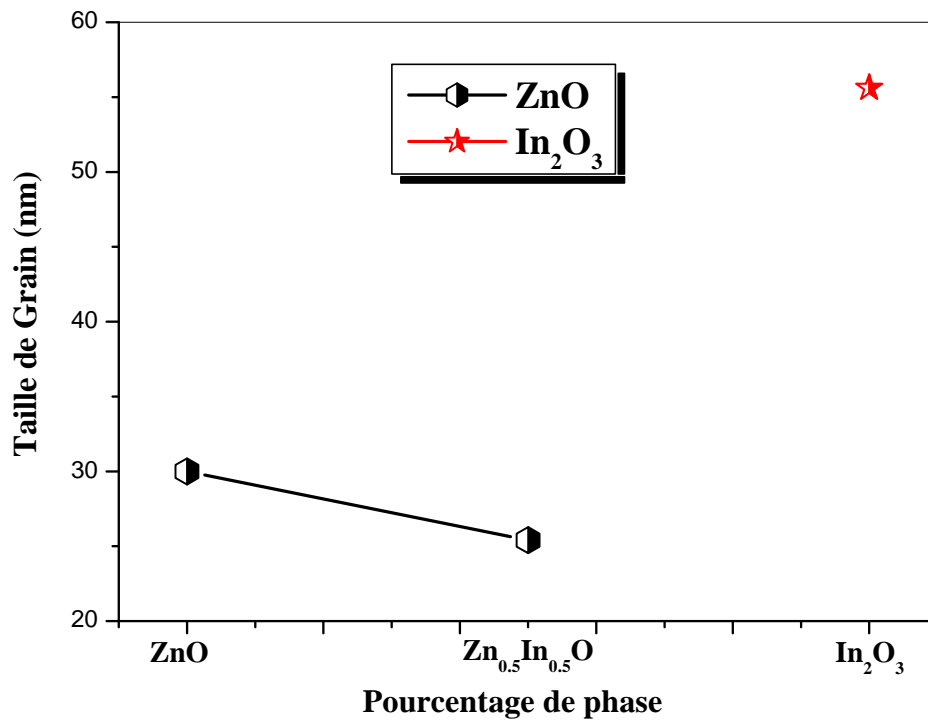


Figure III.7 : Evolution de la taille des grains en fonction des pourcentages de phase.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les couches minces ZnO:In₂O₃ ont été déposées par la technique de spray pyrolyse, sur des substrats de verre chauffés (300 °C) et à différents pourcentage de phase (ZnO, Zn_{0.5}In_{0.5}O et In₂O₃), en utilisant pour la pulvérisation la solution de l'acétate de zinc et chlorure d'indium en tant que précurseur dissout dans le méthanol avec une concentration de 0,1 mol/l. On a fait une étude sur l'influence de pourcentage de phase sur les propriétés structurale et optiques des couches déposées.

Nous avons caractérisé les couches minces ZnO:In₂O₃ par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale et la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques. Nous avons plus particulièrement porté notre attention sur l'effet de pourcentage de phase dans le film.

L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que les films (ZnO et Zn_{0.5}In_{0.5}O) déposés ont une orientation préférentielle selon la direction (002), ce résultat confirme que la phase majoritaire est de ZnO, ceci confirme la ségrégation de phase ZnO et de phases In₂O₃.

Le spectrophotomètre UV- Visible confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents avec une transmittance de 70 à 85% dans le visible. Les valeurs des énergies de bande interdite sont déterminées à partir des spectres de transmission. Elles sont trouvées de 3,2 à 3,75 eV. L'augmentation de la largeur de la bande interdite avec le pourcentage de phase due à l'augmentation des porteurs libres. La diminution d'énergie d'Urbach se traduit par la l'augmentation du gap optique.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la technique spray pyrolyse est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces TCO de bonne qualité.

Références

- [1] A. Hafdallah « Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices », Thèse de doctorat, Université de Constantine 1 (2016).
- [2] A. Hafdallah « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de magister, Université de Constantine (2007).
- [3] Chelouche Salim « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », Mémoire de magister, Université de setif (2018).
- [4] L. Baghriche, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique », Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine (2006).
- [5] S. Abed « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », Thèse magister, Université de Constantine (2005).
- [6] A. Gahtar « Elaboration et caractérisation des couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique », Mémoire de magister, Université el oued (2010).
- [7] Randy L. Hoffman « Development, Fabrication, and Characterization of Transparent
- [8] MELOUKI Mohamed "Réalisation et caractérisation des couches minces SnO₂,TiO₂ pour cellules solaires de type Gratzel" Thèse de magister Université d'Oran 2012
- [9] B. Lilie, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, mémoire de magister, Université de Constantine, (2006).
- [10] N. BOUHSSIRA, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation, mémoire de magister, Université de Constantine,(2005).
- [11] S. HARIECH, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), mémoire de magister, université de Constantine, (2009).
- [12] Nora Abdellaoui " Croissance, structuration et analyse de films synthétisés par PLD couplant des ions terres rares luminescents et des nanostructures métalliques (Al, Ag) en vue

d'application à la conversion spectrale UV-Visible" Université Claude Bernard - LYON I 1992

[13] HAMDANI Khalida "de semi-conducteurs absorbeurs pour les applications photovoltaïques" UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR ANNABA 2018

[14] BENZAROUK Hayet, "Étude des propriétés physico-chimiques des oxydes transparents conducteurs (OTC) en couches minces. Application à l'énergie solaire", Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhar Annaba, 2013.

[15] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426 (1996) 399.

[16] 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-Lyon1, (2002).

[17] 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).

[18] A. Bougrine , A. El Hichou , M. Addou, J. Ebothé , A. Kachouane , M. Troyon, Materials Chemistry and Physics, 80 (2003) 438–445.

[19] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004). I.4 Propriétés générales de ZnO

[20] N. Chahmat, Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2014).

[21] F.Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Mémoire de magister, Université Constantine 1 (2010).

[22] K. Lagha-Menouer, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouche du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri – Tizi-Ouzou (2011).

- [23] L. Herissi, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques*, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi (2016).
- [24] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid films* 1 (1986) 102.
- [25] H. K. Muller, *Phys. Status Solidi*, 27 (1968) 723.
- [26] R. L. Weiher and R. P. Ley, *J. Appl. Phys*, 37 (1966) 299.
- [27] J. C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. perotin and R. Stuck, *Mater. Res. Bull*, 14 (1979) 163.
- [28] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Compte-Rendu Chimie*, 9 (2006) 717.
- [29] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, *Science*, 316 (2007) 102.
- [30] 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 (2009) 5157-5160.
- [31] 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 (2005) 42-45,.
- [32] 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).
- [33] A.Ortiz, M.Garcia, J.C. Alonso,C. Falcony and J.A. Hernandez, *Thin Solid Film* 293 (1997) 103-107.
- [34] C. Gümüş, O.M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 8 (2006) 299–303.
- [35] L. Herissi, *Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt*, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi (2008).

- [38] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2104–2111.
- [37] M. Mena, Influence du recuit sur les propriétés optoélectroniques des couches minces de $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{NiO})_x$, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2015).
- [38] S. Ivanova, “Formation de nanoparticules d’or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique” thèse de doctorat, Université Louis Pasteur (2004).
- [39] R.singh, K. Rajakarana, D. E. Brodie, *IEEE Transaction on electron devices*, 27 (1980) 656 – 662.
- [40] I. Irodov, “Problème de physique général” ed. Mir- Moscou, (1983).
- [41] H-L Chen, Y-M Lu, W-S Hwang, *Mater. Trans.* 46 (2005) 872–879.
- [42]. T. Güngör, *Journal of Research in physics* 27 (1998) 9 – 14.
- [43]. T. Gungor and H. Tolunay, *Turk. J. Phys* (2002) 269-275.
- [44] Fayssal Ynineb, Abdelkader Hafdallah, Nadhir Attaf, Mohammed Salah Aida, Jamal Bougdira and Hervé Rinnert, *Int. J. Nanoparticles*, 6 (2013) 252-262.
- [45] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 7267–7270.
- [46] Radhouane Bel-Hadj-Tahar, Abdellatif Belhadj Mohamed, *New Journal of Glass and Ceramics*, 4 (2014) 55-65.
- [47] Hafdallah Abdelkader, Guedri Aimane, Aida Mohamed Salah, Attaf Nadhir, *Diffusion Foundations*, 18 (2018) 113-117.
- [48] S. Marikkannu, M. Kashif, A.Ayeshamariam, V. S. Vidhya, N.Sethupathi, Shakkthivel Piraman and M.Jayachandran, *Int. J. Nanoelectronics and Materials*, 8 (2015) 99-110.
- [49] Abdelkader HAFDALLAH, Abdelhamid FERDI, Mohamed Salah AIDA, Nadhir ATTAF and Abdelaziz AMARA, *International Journal of Advanced Research*, 3 (2015) 240-246.

- [50] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 2021–2027.
- [51] O. Edynoor, A.R.M. Warikh, T. Moriga, K. Murai and M.E.A. Manaf, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 49 (2017) 150-157.
- [52] Abdulhadi Kadhim, Farah T.M. Noori and Nawres D. Hamza, *Engineering and Technology Journal*, 36 (2018) 53-58.
- [53] Hector Eduardo Silva-Lopez, Becerril Silva Marcelino, Angel Guillen-Cervantes, Orlando Zelaya-Angela, Rafael Ramirez-Bon, *Materials Research*. 21 (2018) 1-6.
- [54] S. M ROZATI and Z. BARGEVIDIN, *Bull. Mater. Sci.*, 36 (2013) 553- 558.

Abstract

In the present work we prepared conducting and transparent thin films ZnO:In₂O₃ by pyrolysis spray technique on glass substrates. These films are obtained starting from solution of zinc acetate and indium chlorid dissolved in methanol, at substrate temperature 300°C. Our interest is on the investigation of percentage of phase on the structural and optical properties of these films. For that we used the x-ray diffraction for the structural characterizations, The structural analysis, showed that the films ZnO and Zn_{0.5}In_{0.5}O deposited have a preferential orientation according to the direction (002), this result confirms that the majority phase is of ZnO. UV-Visible spectrophotometer confirms that it is possible to obtain good transparent films with a transmittance from 70 to 85% in the visible. The increase in Sn increases the optical band gap. This last varies from 3.2 to 3.75 eV.

Key words: Thin films, ZnO:In₂O₃, Spray pyrolysis, DRX, Transmission,

ملخص

في هذا العمل قمنا بتحضير شرائح رقيقة شفافة وناقلة لأكسيد الزنك و ثاني أكسيد القصدير ($ZnO:In_2O_3$) باستعمال تقنية الرش الحراري، وهذا باستعمال أسيتات الزنك و كلوريد الأنديوم في درجة حرارة $300\text{ }^\circ\text{C}$ على حوامل (صفائح) من زجاج، الهدف من هذا العمل هو دراسة مفعول نسبة الطور على الخصائص البنيوية و الضوئية لهذه الشرائح. من اجل هذا استخدمنا انعراج الأشعة السينية من اجل الخصائص البنيوية، من خلال أطياف الأشعة السينية تبين لنا أن الشرائح المحضرة ZnO و $Zn_{0.5}In_{0.5}O$ ذات وجهة مفضلة في الاتجاه (002) هذه النتائج أثبتت أن الطور الأكثر هو طور أكسيد الزنك. مطيافية الضوء المرئي و فوق البنفسجية من اجل الخصائص الضوئية وانعراج الأشعة السينية من اجل الخصائص البنيوية. مطيافية الضوء المرئي و فوق البنفسجية بينت لنا إمكانية الحصول على شرائح شفافة، حيث تتراوح الشفافية بين 70%-85 في المجال المرئي، الزيادة في الأنديوم تزيد الفجوة البصرية. قيم العصابة الممنوعة تتراوح بين 3.2 و 3.75 إلكترون فولط .

الكلمات الدالة: الشرائح الرقيقة، $ZnO:In_2O_3$ ، الرش الحراري، إنعراج الأشعة السينية، النفاذية.

Résumé

Dans ce travail nous avons préparé des couches minces transparentes conductrices ZnO:In₂O₃ par la technique spray pyrolyse sur des substrats en verre. Ces films sont obtenus à partir de solution d'acétate de zinc et du chlorure d'indium dissous dans le méthanol, à une température de substrat fixe 300°C. Notre intérêt porte sur l'effet de pourcentage de phase sur les propriétés structurales et optiques de ces couches. Pour cela nous avons utilisé la diffraction des rayons x pour les caractérisations structurales, l'analyse structurale, a montré que les films ZnO et Zn_{0.5}In_{0.5}O déposés ont une orientation préférentielle selon la direction (002), ce résultat confirme que la phase majoritaire est de ZnO. Le spectrophotomètre UV-Visible confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents avec une transmittance de 70 à 85% dans le visible. L'accroissement d'indium augmente le gap optique. Ce dernier varie de 3.2 jusqu'à 3.75 eV.

Mots clés : Couches minces, ZnO:In₂O₃, Spray pyrolyse, DRX, Transmittance,