

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences**  
Département de Physique

# **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Matériaux et Composants

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES FILMS MINCES  
D'OXYDE D'ETAIN DOPE ANTIMOINE PAR LA TECHNIQUE  
APCVD**

Par

**Mohamed BOUCHENAF**

Devant le jury composé de

|                |                        |                |               |
|----------------|------------------------|----------------|---------------|
| N. BACHA       | Professeur             | U.S.D de Blida | Président     |
| N. GABOUZE     | Directeur de recherche | U.D.T.S, Alger | Examineur     |
| S. ABAIDIA     | Maître de Conférences  | U. BOUMERDES   | Examineur     |
| M. DERBAL      | Chargé de cours        | U.S.D de Blida | Invité        |
| K. FERDJANI    | Maître de Conférences  | U.S.D de Blida | Rapporteur    |
| A. BOUMEDDIENE | Chargé de cours        | U.S.D de Blida | Co-rapporteur |

Blida, SEPTEMBRE 2005

## **RESUME**

Ce Mémoire présente les propriétés électriques et optiques des films minces conducteurs et transparents d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine ( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ). L'accent est mis sur les films obtenus au laboratoire LASICOM par la méthode Chimique en Phase Vapeur sous Pression Atmosphérique (APCVD). Une étude comparative est faite avec d'autres méthodes.

On présente les propriétés électriques et optiques de ces dépôts préparés sur des substrats en verre. Les méthodes de caractérisation que nous avons utilisées sont : la mesure de la conductivité et l'effet Hall à la température ambiante ainsi que les mesures des spectres de transmission optiques, l'indice de réfraction et l'épaisseur de couche. L'analyse de diagramme de diffraction X et de spectropie de rayons X (XRF), ainsi que l'étude de la texture de surface en microscopie électronique à balayage complètent notre étude. L'ensemble des résultats est interprété et analysé dans la perspective d'une utilisation de ces films dans les domaines de la conversion de l'énergie solaire et capteur de gaz.

## **ABSTRACT**

This Memory presents the electrical and optical properties of transparent conducting oxide thin films of antimony doped tin ( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ). The stress is laid on films obtained at the laboratory LASICOM by the Chemical Vapor Deposition under Atmospheric pressure (APCVD) method.

A comparative study is made with different manufacturing methods. One presents the electric and optical properties of these deposits prepared on substrates out of glass. The methods of characterization which we used are: the measurement of conductivity and the Hall effect at the ambient temperature as well as measurements of the optical spectra of transmission, the index of refraction and the thickness of layer. The analysis of diagram of X-rays diffraction and spectropy of x-rays (XRF), as well as the study of the texture of surface in scanning electron microscopy supplement our study. The whole of the results is interpreted and are analyzed from the point of view of a use of these films in the fields of the transformation energy solar and gas sensor.

## ملخص

تم خلال هذه المذكرة دراسة الخصائص الكهربائية و الضوئية للطبقات الرقيقة الناقلة الشفافة لصفائح القصدير بإضافة شوائب الانتيموان. الدراسة تمت على طبقات محضرة بمخبر السطوح و السطوح البينية و الطبقات الرقيقة بواسطة طريقة التفاعل الكيميائي في وسط غازي بضغط عادي APCVD. تحصلنا خلال هذا العمل على أحسن النتائج التجريبية مقارنة لنفس الطبقات المحضرة بطرق أخرى. نعرض خلال هذه المذكرة الخصائص الكهربائية و الضوئية و البنية المرفولوجية للطبقات الرقيقة الموضوععة فوق صفائح من الزجاج. اعتمادا على آليات و أجهزة قياس تمت دراسة هذه الخواص نذكر من بينها مفعول هول، الأشعة السينية الطيف الضوئي في المجال العياني لقياس الشفافية، كما تمت معاينة سطح الرقائق بواسطة المجهر الإلكتروني المسحي. كل هذه الدراسة تمت لهدف تطبيقي في مجال البصريات الالكترونية، الخلايا الشمسية و كاشف الغازات السامة.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Surfaces, Interfaces et Couches minces (LASICOM) de la faculté des Sciences de l'Université Saad Dahlab de Blida. Je remercie le Dr M. Sidoumou , ex-directeur du laboratoire , pour m'avoir accueilli au laboratoire.

Je remercie également le Dr K. Ferdjani, maître de conférence à l'Université de Blida et directeur du laboratoire, pour avoir accepté la lourde charge de rapporteur, ainsi que pour son encouragement constant et la grande confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie très agréablement mon co-promoteur A. Boumeddiene qui a dirigé ce mémoire et il a su guider mon travail et me faire profiter de son expérience, de sa compétence et de son savoir-faire. Je lui exprime ma gratitude et me profonde reconnaissance pour son soutien et les précieux conseils qu'il ma apportés.

J'exprime mes sincères remerciements au Professeur N. Bacha, Vice recteur de la Post-graduation à l'Université de Blida, qui m'a fait l'honneur de bien vouloir présider le Jury.

Je suis également très honoré de la présence au sein de mon jury du Dr N. Gabouze, Directeur de recherche à l'Unité de Développement de Technologie de Silicium (UDTS, Alger) dont la disponibilité et les compétences scientifiques m'ont été d'une grande aide. Je leur suis sincèrement reconnaissant pour toutes ses remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance au Dr S. Abaidia, maître de conférence à l'Université de Boumèrdes et membre de laboratoire de Minéraux, de s'être intéressé à mon travail et d'avoir accepté de faire partie du jury, sans oublier sa disponibilité pour les analyses XRF et XRD et pour leur interprétation.

Je tiens à remercier également Mr M. Derbal Chargé de cours à l'Université de Blida et membre de laboratoire LASICOM, pour sa disponibilité, ses aides précieuses et pour avoir accepté de participer à mon jury de mémoire.

Ce travail a été effectué au sein d'une équipe, que je tiens à remercier ici, Mr R . Aiad, Melle A. Ali messoud , Mme F. Bouamra, B. Boutahraoui, M. Elbaa, B. Rekik, I. Sabbour,

Mme S. Ouir, Mme A. Meroufel, Mme Lachenani. avec une pensée particulière pour S. Haireche avec lequel j'ai eu de nombreuses discussions.

Je remercie vivement le Dr M. Boumaour, maître de recherche et directeur de l'Unité de Développement de Technologie de Silicium d'Alger, et son équipe Mr Abdelghani, Mr Chafik et Mr Mahmoudi pour les mesures électriques et optiques (Ellipsométrie, Profilier à effet Hall, Résistivimètre) qu'on a fait chez eux et leur discussions scientifiques fructueuses. Je ne saurais oublier Mr Laiachi et Mme Belaroussi, membres de l'équipe de caractérisation du Centre de Développement de Technologie Avancé d'Alger (CDTA), pour leurs aides précieuses et leur maîtrise de la diffraction des RX, et qui m'ont permis de réaliser la caractérisation de mes échantillons ainsi que leur morphologie.

Je tiens à remercier également Mr N. Souami maître de recherche du centre de Recherche nucléaire d'Alger pour l'analyse de microscopé électronique à balayage. Et pour sa disponibilité qui m'avoir fait bénéficier de ses larges compétences dans le domaine du MEB.

Un grand merci à tout les autres membre du laboratoire LPTHIRM et LCPMM Permanents, doctorants et étudiants en PG, en particulier Mr M. Bentaiba, chef du département de Physique, et Mr R. Bellal, pour les « coups de mains » qu'ils m'ont donné. Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance et mon affectation aux étudiants de Graduation et Post- Graduation promotion 2000 qui pour certains, ont contribué à la vie de l'Université de Saad Dahlab de Blida.

Je ne voudrais pas oublier Mme F. Noual pour son soutien et sa bonne humeur et au sein auquel j'ai fait mes premiers pas dans la recherche.

Je tiens vivement à remercier mes amis et mes proches frères Zerrouk et Abdelkader et hayet pour leurs aides morale et matérielle.

Finalement, je transmets mes chaleureux sentiments à mes parents et mes frères pour leur patience et encouragements et pour les sacrifices auxquels ils ont consenti pendant ces années de recherche.

## TABLE DES MATIERES

|  |    |
|--|----|
| RESUME.....  |    |
| REMERCIEMENTS.....   |    |
| LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....   |    |
| TABLE DE MATIERES.....   |    |
| INTRODUCTION.....  |    |
| 1. ETAT DE L'ART.....  | 13 |
| 1.1 Introduction.....  | 13 |
| 1.2 Propriétés structurales et électroniques.....  | 14 |
| 1.2.1. Propriétés structurales.....  | 14 |
| 1.2.2 Structures électroniques et optiques.....  | 16 |
| 1.2.3 Propriétés électroniques et optiques.....  | 16 |
| 1.2.4 Les grandeurs physiques.....   | 16 |
| 1.3 Techniques de croissance cristalline de l'oxyde d'étain en couche minces.....  | 18 |
| 1.3.1 Techniques de croissance physiques.....  | 23 |
| 1.3.1.1 Pulvérisation cathodique.....  | 23 |
| 1.3.1.2 Evaporation sous vide.....   | 24 |
| 1.3.1.3 Spray.....   | 24 |
| 1.3.1.4 Hydrothermal méthode.....  | 25 |
| 1.3.2 Technique de croissance chimiques.....   | 25 |
| 1.3.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....  | 25 |
| 1.3.2.2 Oxydation thermique (RGTO).....  | 26 |
| 1.4 Techniques de dopage.....  | 27 |
| 1.5 Défauts dans les couches minces.....   | 27 |
| 1.6 Techniques d'analyses.....   | 29 |
| 2. ELABORATION DE COUCHE MINCE D'OXYDE D'ETAIN.....  | 32 |
| 2.1 Introduction.....  | 32 |
| 2.2 Technique de croissance.....   | 32 |
| 2.2.1 Dispositif expérimental.....   | 32 |
| 2.2.2 Croissance de l'oxyde d'étain en couche mince.....   | 33 |
| 2.2.3 Paramètres géométriques.....   | 35 |
| 3. MORPHOLOGIE, STRUCTURE CRISTALLINE ET COMPOSITION DE SnO <sub>2</sub><br>DEPOSE EN COUCHE MINCE SUR UN SUBSTRAT EN VERRE..... | 40 |
| 3.1 Morphologie de la surface.....   | 40 |

|  |    |
|--|----|
| 3.2 Structure cristalline.....             | 51 |
| 3.3 Composition chimique.....              | 56 |
| 4. PROPRIETES ELECTRIQUES ET OPTIQUES..... | 62 |
| 4.1 Introduction.....                      | 62 |
| 4.2 Propriétés électriques.....            | 62 |
| 4.3 Propriétés optiques.....               | 68 |
| CONCLUSION.....                            | 74 |
| REFERENCES.....                            | 75 |

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

|   |    |
|---|----|
| Figure 1.1 Cellule élémentaire de l'oxyde d'étain rutile. Le plan réticulaire (110) est parallèle à la surface stable de l'oxyde d'étain (110).   | 14 |
| Figure 1.2 Surface de l'oxyde d'étain (110) formé par 7 couches atomiques et une Cellule élémentaire (1x1)P.  | 15 |
| Figure 1.3 Zone de Brillouin du réseau tétragonale.   | 15 |
| Figure 1.4 Structure de bande de l'oxyde d'étain.   | 17 |
| Figure 1.5 Dispersion de la propagation des phonons dans les directions $\xi[001]$ et $\xi[110]$  | 17 |
| Figure 1.6 Phénomènes de surfaces.  | 21 |
| Figure 1.7 Un atome incident arrive sur une surface métallique au site I lorsqu'un deuxième atome incident arrive au même endroit, il ne pourra occuper le site I que si le premier a eu le temps de migrer sur la surface (cas a). Sinon il en résulte une croissance tridimensionnelle (cas b).                   | 22 |
| Figure 1.8 Mécanismes de croissance.  | 22 |
| Figure 1.9 Défauts en surface.  | 29 |
| Figure 1.10 Technique d'analyse spectroscopique.  | 31 |
| Figure 2.1 Dispositif expérimental de la technique de croissance cristalline APCVD.   | 33 |
| Figure 2.2 Influence du temps de déposition à (a) : $T = 375^{\circ}\text{C}$ , (b) : $T = 400^{\circ}\text{C}$ , de la température de déposition à (c) : $t = 7.5$ min, (d) : $t = 10$ min, (e) : $t = 12.5$ min et du taux de dopage sur l'épaisseur de couche des échantillons $\text{SnO}_2$ :Sb.               | 38 |
| Figure 2.3 Influence de temps à (a) : $T = 375^{\circ}\text{C}$ , (b) : $T = 400^{\circ}\text{C}$ , de la température de déposition à (c) : $t = 7.5$ min, (d) : $t = 10$ min, (e) : $t = 12.5$ min et du taux de dopage sur l'indice de réfraction des échantillons $\text{SnO}_2$ :Sb.                            | 39 |
| Figure 3.1 Morphologie des films minces de dioxyde d'étain non dopé (a, b, c) et dopé (d, e, f) à différentes conditions : (a) : $T = 375^{\circ}\text{C}$ , (b) : $T = 400^{\circ}\text{C}$ , (c) : $T = 425^{\circ}\text{C}$ à $t = 10$ min. (d, e, f) : $T = 400^{\circ}\text{C}$ , $t = 7.5$ min, $Q = 0.20$ g. | 41 |
| Figure 3.2 Topologie de $\text{SnO}_2$ non dopé à $T = 425^{\circ}\text{C}$ , $t = 10$ min.   | 42 |

|  |    |
|--|----|
| Figure 3.3 Morphologie de la surface de SnO <sub>2</sub> :Sb de Q=0.08g, déposé à T= 425°C et t=10min avant (a) et après (b) recuit  | 44 |
| Figure 3.4 Influence du taux de dopage sur les films minces SnO <sub>2</sub> :Sb à T= 425°C, t=10min et (a, d) : non dopé, (b, e) : Q = 0.08g et (c, f) : Q = 0.24g.   | 46 |
| Figure 3.5 Influence du temps de déposition sur des films SnO <sub>2</sub> dopé à T = 425°C et Q = 0.16g à : (a) : t = 7.5 min, (b) : t = 10 min, (c): t = 12.5 min et de la température de déposition sur Des films minces SnO <sub>2</sub> dopé à t=10min et Q=0.16g à : (d) : T= 375°C, (e) : T= 400°C, (f) : T= 425°C. | 47 |
| Figure 3.6 Morphologie d'un film mince d'oxyde d'étain dopé clivé à : T= 425°C t = 10min et Q = 0.16g avec un angle de clivage (a) : 4°, (b, c) : 45°.   | 48 |
| Figure 3.7 La mesure de la rugosité arithmétique moyenne R <sub>a</sub> .  | 49 |
| Figure 3.8 La rugosité moyenne des films de dioxyde d'étain non dopé à T= 425°C, t = 10min   | 49 |
| Figure 3.9 Morphologie des films d'oxyde d'étain préparés par différents réactifs.   | 50 |
| Figure 3.10 Spectre des XRD de films minces de SnO <sub>2</sub> à : T= 425°C, t=10min, (a) : non dopé, (b) : Q = 0.12g, (c) : Q= 0.16g.  | 52 |
| Figure 3.11 Spectres de XRD des films minces de SnO <sub>2</sub> non dopé (a, c, e) et dopé (b, d, f) à : T=400°C, Q = 0.16g, (a, b) : t = 7.5min, (c, d) : t = 10min, (e, f) : t = 2.5min.  | 53 |
| Figure 3.12 Spectre de XRD des films minces de SnO <sub>2</sub> non dopé (a, c, e) et dopé (b, d, f) à t = 10min, Q= 0.16g, T= 375°C (a, b) T= 400°C (c, d) T= 425°C (e, f)  | 54 |
| Figure 3.13 Maille élémentaire de dioxyde d'étain cassitérite. Groupe de Symétrie d'espace P4 <sub>2</sub> /mm, a=b= 4.737Å, c=3.186Å, α =β=γ=90°, r <sub>o</sub> =1.32Å et r <sub>Sn</sub> =0.71Å.  | 55 |
| Figure 3.14 L'analyse EDS des échantillons SnO <sub>2</sub> :Sb .  | 57 |
| Figure 3.15 Variation des quantités massiques des éléments réactifs de films mince de dioxyde d'étain en fonction de quantité de dopage.   | 58 |
| Figure 3.16 Variation du rapport de Sb/Sn et O/Sn de films minces de dioxyde d'étain en fonction de dopage. (a) : effet de temps, (b) : effet de température.  | 59 |
| Figure 3.17 L'analyse XRF d'un film mince de dioxyde d'étain dopé Antimoine à T =400°C, t=10min Q=0.16g.   | 61 |

|  |    |
|--|----|
| Figure 4.1 (a) Motifs VDP, connexion de l'échantillon au porte échantillon,<br>(b) mesure de la résistance carrée par la méthode de quatre pointes,<br>(c) contact I(V) d'un échantillon SnO <sub>2</sub> :Sb (Q=0.28g) déposé à T= 425°C et<br>t= 10 min.   | 63 |
| Figure 4.2 Influence (a) : de recuit et (b) :du temps de déposition sur la concentration<br>la mobilité de porteurs libres et la résistance en surface de l'échantillon<br>SnO <sub>2</sub> :Sb  | 65 |
| Figure 4.3 Influence (a) : de température et (b) : du dopage sur la concentration,<br>la mobilité des porteurs libres, la conductivité et la résistivité en surface de<br>SnO <sub>2</sub> :Sb.  | 67 |
| Figure 4.4 Influence (a) : de recuit sur SnO <sub>2</sub> non dopé et dopé à T= 375°C et t = 10min,<br>le temps sur (b) : SnO <sub>2</sub> non dopé et (d) : SnO <sub>2</sub> :Sb et Q= 0.16g à T = 375°C,<br>la température de déposition (c) : SnO <sub>2</sub> non dopé et (e) : SnO <sub>2</sub> :Sb et<br>Q= 16g à t = 10min, (f) : le taux de dopage sur les échantillons SnO <sub>2</sub> | 70 |
| Figure 4.5 Influence (a) : du taux de dopage sur SnO <sub>2</sub> à T= 375°C et t = 10min,<br>(b) : la température sur SnO <sub>2</sub> :Sb à t = 10min et Q= 0.16g et (c) : le temps de<br>déposition sur SnO <sub>2</sub> :Sb à T= 375°C et Q= 0.16g   | 71 |
| Tableau 1.1 Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain.   | 16 |
| Tableau 1.2 Propriétés électriques et optiques des couches minces d'oxyde d'étain dopé<br>avec différents additifs.  | 28 |
| Tableau 2. 1 Conditions expérimentales optimales.  | 35 |
| Tableau 3.1 Paramètres de maille de films mince de dioxyde d'étain en fonction des<br>conditions expérimentales.   | 55 |
| Tableau 4.1 Les valeurs de l'énergie de gap de SnO <sub>2</sub> :Sb à différentes conditions<br>expérimentales.  | 72 |
| Tableau 4.2 Les propriétés électriques et optiques de SnO <sub>2</sub> :Sb déposés par d'autres<br>techniques.   | 73 |

## INTRODUCTION

Les couches minces d'Oxyde d'étain supportées sont utilisées dans de nombreuses applications [1-8]. Ceci est due essentiellement à la stabilité et la sensibilité de la conductivité électrique en surface au contact de certains gaz inflammables ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,...) et toxiques ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , ...)[9 - 14]. Actuellement, les capteurs de gaz sont très étudiés car ils ont l'avantage d'une fabrication aisée et peu coûteuse. Cependant, ces capteurs offrent une faible sélectivité et beaucoup d'études sont à l'heure actuelle entreprises afin de trouver les additifs permettant d'obtenir des capteurs plus spécifiques. Ainsi l'incorporation appropriée dans la structure rutile de l'Oxyde d'étain d'additifs comme l'antimoine et le fluor permet d'améliorer davantage sa conductivité électrique en surface [4, 7, 14 - 22].

De nombreuses techniques existent pour déposer des couches minces d'Oxyde d'étain sur des substrats de structures cristallines différentes [23 - 26]. L'analyse microscopique montre que la morphologie des couches minces de l'Oxyde d'étain change en fonction de la technique de déposition. Il en résulte que la conductivité électrique en surface dépend également des paramètres microstructuraux tels que la rugosité, la porosité, les joints de grains....

Notre sujet de thèse s'inscrit dans cette perspective qui consiste à déposer et caractériser des couches minces d'Oxyde d'étain non dopés et dopé antimoine par la technique APCVD (Déposition Chimique en phase Vapeur sous Pression Atmosphère libre).

Nous avons présenté dans le chapitre 1 l'état de l'art sur l'Oxyde d'étain en couche mince. Puis dans le chapitre 2, nous avons donné une description détaillée du dispositif expérimental et des conditions expérimentales de déposition. Dans le chapitre 3 sont décrites la morphologie, la structure cristalline et la composition en éléments chimiques

des couches minces de l'Oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine. Les propriétés électriques et optiques des couches minces de l'Oxyde d'étain non dopé et dopé à l'antimoine sont présentées dans le chapitre 4.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

# CHAPITRE 1

## ETAT DE L'ART

### 1.1 Introduction

L'oxyde d'étain existe à l'état massif et en faible dimensionnalité sous forme de couches minces ou d'agrégats supportés. Dans son état massif, l'oxyde d'étain est un matériau cristallin isolant. Lorsqu'il est déposé en couche mince sur un substrat, il devient conducteur. La présence d'un déficit en Oxygène explique la transition de l'état isolant vers un état conducteur de l'oxyde d'étain. De plus, les couches minces de l'oxyde d'étain sont transparentes et possèdent une surface stable et sensible au contact de réactants [6, 13, 14, 23, 26 - 28]. Grâce à cela, l'oxyde d'étain en couches minces trouve un large champ d'application. Electrode transparente dans les cellules solaires et dispositifs optoélectroniques, détecteurs de gaz inflammables et toxiques, dépollution électrochimique de l'eau ...[6, 11, 13, 21, 22, 24, 29 - 31]. La performance de tels dispositifs est déterminée par les propriétés morphologiques, structurales et électroniques à la surface des couches minces de l'Oxyde d'étain. Ces dernières propriétés dépendent entièrement de la technique de déposition et éventuellement du procédé de dopage des couches minces de l'oxyde d'étain [7, 8, 14, 20, 21, 28, 32 - 38].

Dans ce chapitre nous présenterons un résumé des résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature sur l'oxyde d'étain. Nous décrivons dans un premier paragraphe les propriétés structurales et électroniques. Puis nous exposerons les techniques de croissance et de dopage pour l'obtention de l'oxyde d'étain en couche mince. Dans le dernier paragraphe, nous décrivons brièvement les techniques d'analyse des couches minces de l'oxyde d'étain.

## 1.2 Propriétés structurales et électroniques

### 1.2.1. Propriétés structurales

L'oxyde d'étain naturel ou cassitérite cristallise dans une structure rutile tétragonale, de symétrie d'espace  $P_{42}/mnm$  et de paramètres de maille  $a_1 = a_2 = 4.737 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.186 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [8, 13, 14, 28, 37, 39]. La cellule élémentaire contient 6 atomes, deux atomes d'étain (Sn) et quatre Oxygène (O) figure 1.1. La position atomique à  $300^\circ\text{C}$  dans la cellule primitive est

$$\text{Sn}(0, 0, 0), \text{Sn}(0.5, 0.5, 0.5)$$

$$\text{O}(0.305, 0.305, 0), (0.695, 0.695, 0), (0.195, 0.805, 1/2), (0.805, 0.195, 1/2).$$

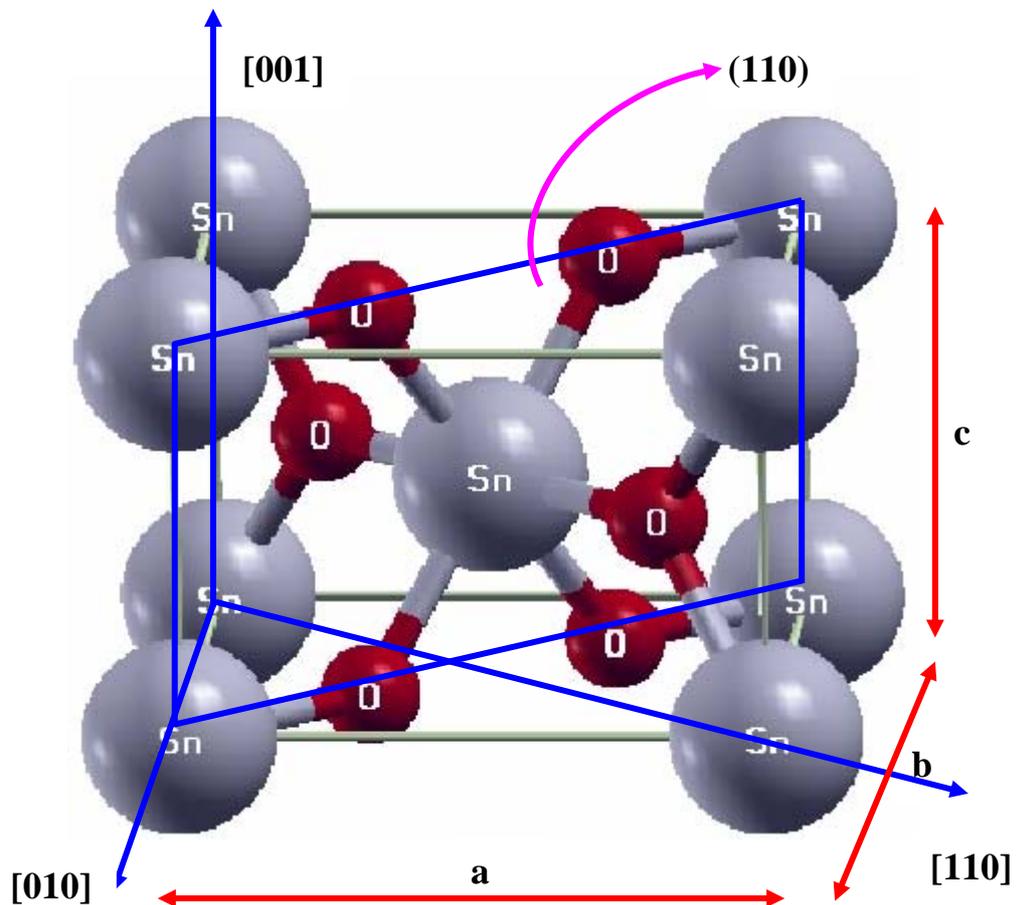


Figure 1.1: Cellule élémentaire de l'oxyde d'étain rutile. Le plan réticulaire (110) est parallèle à la surface stable de l'oxyde d'étain (110).

Les résultats expérimentaux et de calcul *ab initio* disponibles dans la littérature ont montré que la surface  $\text{SnO}_2(110)$  est la plus stable énergétiquement et thermodynamiquement. La surface  $\text{SnO}_2(110)$ , relaxée est formée de 2 à 7 couches atomiques (figure 1.2)[8, 13, 26, 28, 38, 40, 41]. Le contrôle des paramètres microstructuraux en surface responsables de la sensibilité à un phénomène physique externe des couches minces de l'oxyde d'étain est un sujet de recherche d'actualité [13, 14, 33, 35, 42 - 44].

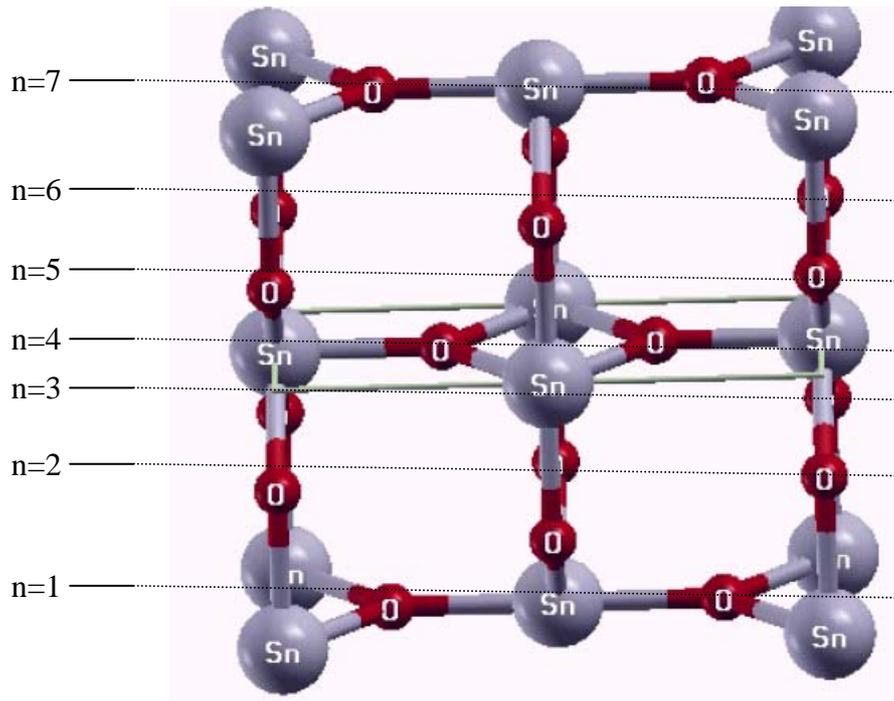


Figure 1.2 : Surface de l'oxyde d'étain (110) formé par 7 couches atomiques et une cellule élémentaire (1x1)P.

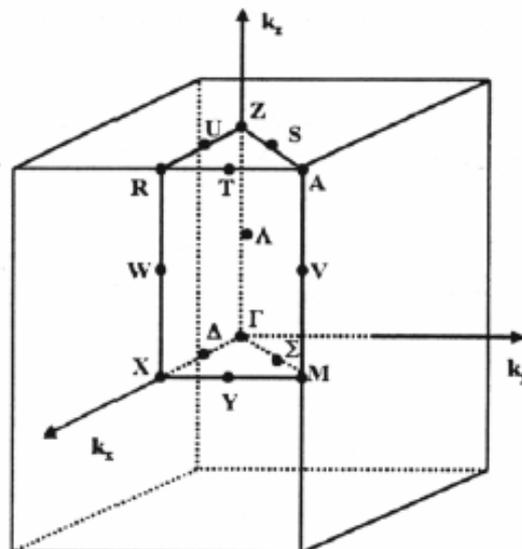


Figure 1.3 : Zone de Brillouin du réseau tétragonal.

### 1.2.2 Structures électroniques et optiques

Les structures de bandes d'énergie électroniques et de la dispersion des phonons sont tracés suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin (figure 1.3). La structure de bandes d'énergie électronique de l'oxyde d'étain massif obtenue par le calcul théorique est représentée sur la figure 1.4. Le tracé expérimental de la structure de bande d'énergie électronique n'est pas disponible. Il en est de même pour la structure de bandes d'énergie électronique de la surface de l'oxyde d'étain. La plupart des résultats expérimentaux et théoriques publiés mentionnent une énergie de gap de l'oxyde d'étain massif variable entre 3.35 eV et 3.6 eV [1, 5, 13, 15, 18, 29, 37, 39, 40, 46, 47]. La figure 1.5 représente la dispersion des phonons suivant les directions [001] et [110]. Le nombre de branche (18), composé de 3 branches acoustiques et 15 branches optiques correspond à la cellule élémentaire de la figure 1.1 [26].

### 1.2.3 Propriétés électroniques et optiques

L'oxyde d'étain est un matériau cristallin semiconducteur de type n, transparent et stable chimiquement [1, 2, 8, 23, 26, 39, 46 - 49]. Les valeurs respectives de la conductivité électrique et la mobilité des porteurs de charge libres sont de  $(80-90)(\Omega\text{cm})^{-1}$  et  $260\text{cm}^2(\text{V.S})^{-1}$ . La concentration des porteurs de charge libres est de  $(10^{19}-10^{20})\text{cm}^{-3}$  [3, 39, 50, 51]. L'indice de réfraction de l'oxyde d'étain est voisin de 2 et la transmittance est de (80-95) % [52-54].

### 1.2.4 Les grandeurs physiques

Les autres grandeurs physiques remarquables de l'oxyde d'étain sont indiquées ci-dessous :

Tableau 1.1 : propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain.

|                                    |                        |
|------------------------------------|------------------------|
| Enthalpie de formation             | $1.9.10^3\text{J/mol}$ |
| Capacité calorifique               | 52.59 J/mol. K         |
| Masse volumique                    | $6.95\text{g/cm}^3$    |
| Point d'ébullition                 | 1630°C                 |
| Point de fusion                    | 332°C                  |
| Masse atomique de SnO <sub>2</sub> | 66g/mol                |

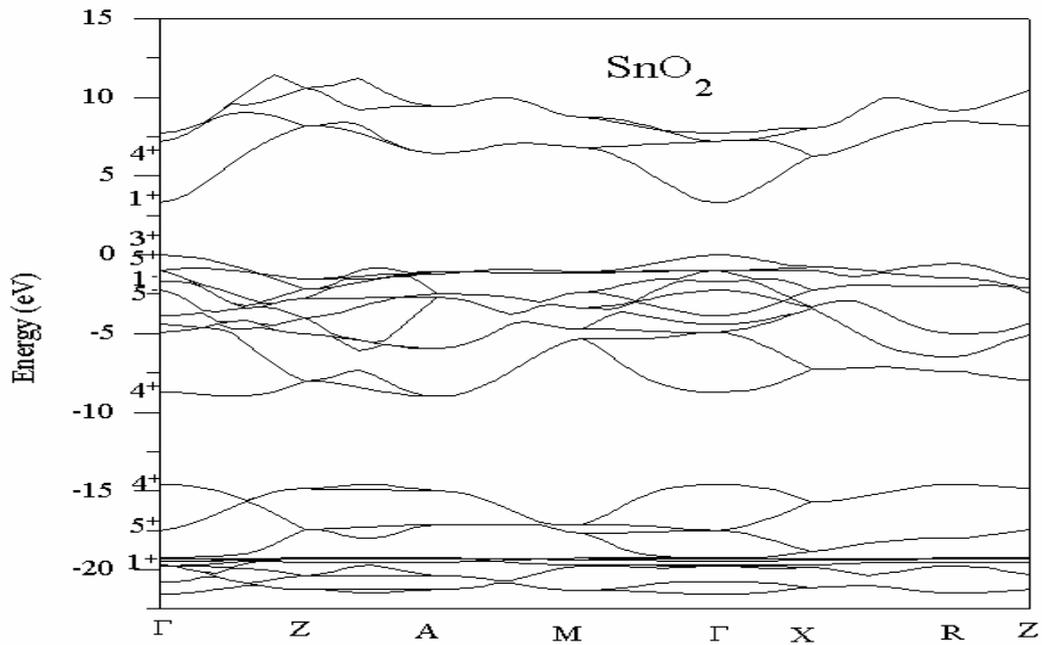


Figure 1.4 : Structure de bande de l'oxyde d'étain.

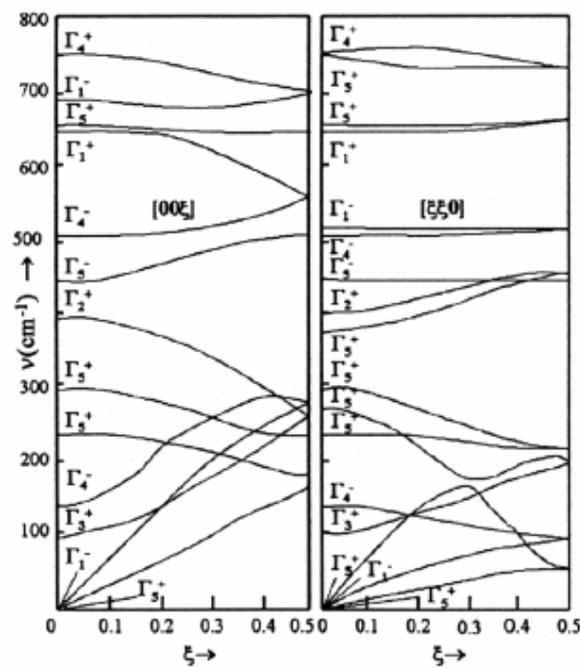


Figure 1.5 Dispersion de la propagation des phonons dans les directions  $\xi[001]$  et  $\xi[110]$ .

### 1.3 Techniques de croissance cristalline de l'oxyde d'étain en couche minces :

La matière condensée peut prendre deux états solides différents, suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe, dans lequel la disposition des atomes est aléatoire, ou un état cristallisé, caractérisé par un arrangement périodique des atomes. Les solides amorphes sont généralement appelés des verres et considérés comme des liquides de haute viscosité. Les solides cristallisés peuvent former des monocristaux, s'il existe une périodicité locale et que le solide est composé d'un ensemble de grains de taille à peu près uniforme.

La croissance cristalline a connu à travers l'histoire plusieurs développements, nous allons par la suite citer les plus importants travaux faits dans ce domaine.

Le premier qui a commencé à travailler dans ce domaine, on cite Gibbs [57] qui en 1878 a voulu résoudre le problème de la condensation de la vapeur sous forme de gouttelettes, quelque année plus tard Volmer et Weber(1926) puis Beker et Doring (1935) ont largement développé cette notion, en considérant la croissance de la phase solide [55].

En parallèle en 1927 Kossel étudia l'approche atomique des mécanismes sous principe qu'un solide simple est constitué d'atome de forme cubique et qu'il a des interconnexions ou liaisons atomiques avec ces atomes proche voisins, ceci suivant ses six faces et avec une même énergie de liaison. Ce modèle appelé : Modèle solide ou solid(SOS) traitant des atomes représentés pour des formes cubiques s'empilant les uns sur les autres et susceptibles de déplacement en surface[56]. Le modèle cubique de Kossel a permis à Burton, Cabrera et Frank en 1951 de décrire et de simuler certaines caractéristiques des processus de croissance épitaxie [57]. Ces derniers ont considéré surtout la migration des atomes adsorbés et les effets morphologiques de surface coins, marche.....etc., en analysant ainsi les modes de croissance 2D et croissance en spirale [55].

Les études de la croissance des cristaux ont pris une place significative dans la science des matériaux contemporaine avec la découverte du transistor en 1948 et l'émergence d'une technologie révolutionnaire d'électronique à l'état solide (qui dépend directement de la technologie des monocristaux). Dès lors, diverses techniques de croissance cristalline ont été développées afin de subvenir aux besoins de la recherche fondamentale et de la recherche appliquée.

Une des difficultés rencontrées dans la préparation d'une expérience de croissance cristalline réside dans le choix de la technique la plus appropriée, or ce choix s'effectue

d'autant plus facilement que l'on connaît mieux les propriétés physiques, chimiques du matériau à élaborer.

Depuis la fin des années soixante, plusieurs centaines de chercheurs de par le monde se sont entièrement spécialisés dans la préparation des couches minces. Leurs études ont été accélérées et développées, grâce à l'utilisation des différentes techniques de croissances, permettant ainsi de faire progresser la science des matériaux et l'étude des composants optiques, électriques.

La croissance des films minces sont généralement fabriqués par une technique de dépôt. 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 nanomètre et que cette faible distance entre les deux surfaces limites 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 dans les propriétés, tandis que dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

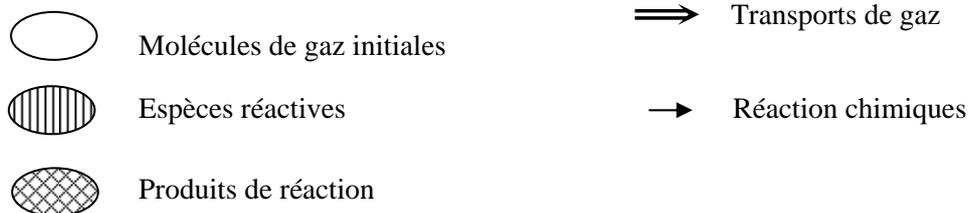
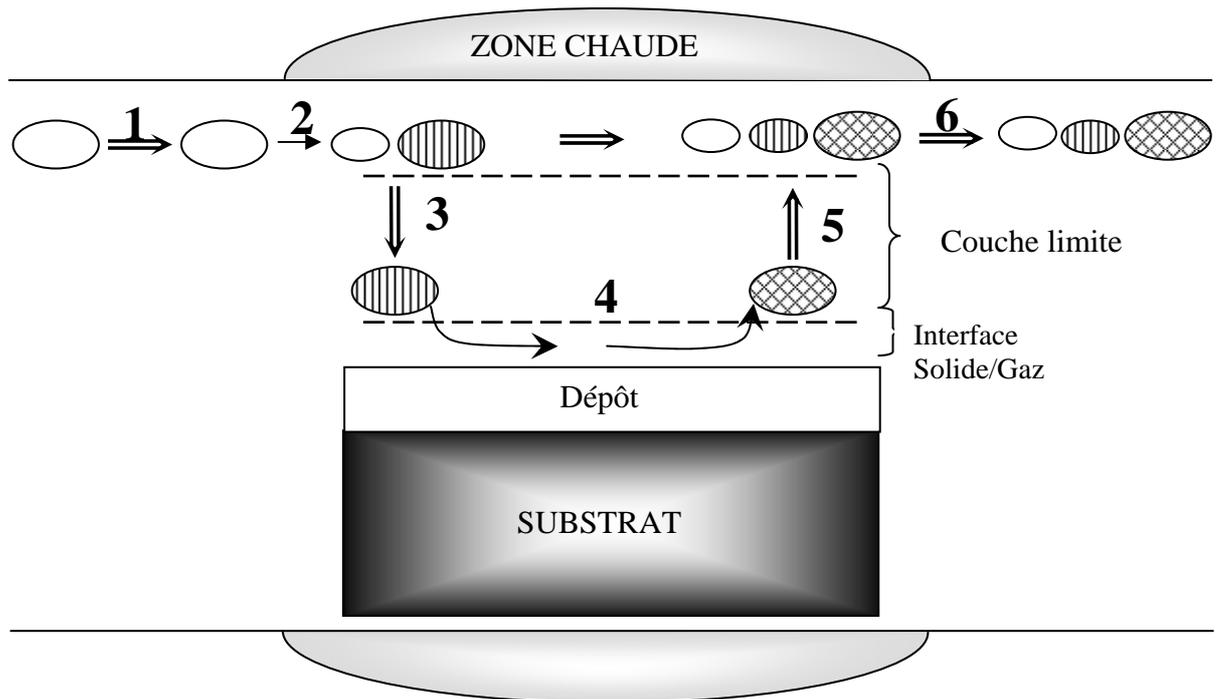
Il est évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés d'un matériau massif. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite à savoir que le support influence très fortement les propriétés de la couche qui est déposée. La figure 1. 6 représente les phénomènes de surface. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur aura des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin en silicium par exemple.

Pour obtenir un film mince de métal A, on envoie des atomes A sur un substrat B, la qualité du film ainsi obtenu dépend des compatibilités géométrique et chimique (ou électronique) du matériaux A et B. Lorsque le dépôt et le substrat sont de même nature ces désaccords disparaissent d'eux-mêmes et la qualité des films obtenus dépend uniquement de la vitesse de déposition des atomes incidents et de la température du substrat [58 - 60]. En effet, ce dernier est soumis à un flux d'atomes incidents lesquels peuvent, une fois déposés sur la surface, se déplacer (figure 1.7).

Considérons un site (I) du substrat sur lequel un atome vient d'arriver : si cet atome a le temps de se déplacer (figure 1.7 : cas a) avant qu'un nouvel atome n'arrive en(I), (I) pourra de nouveau être occupé et ainsi de suite... . si au contraire(cas b), le premier atome en (I), y reste, un second incident trouvera la place occupée et se posera sur le précédent. On voit donc que deux échelles de temps en compétition :

- Le temps nécessaire à un atome pour se déplacer sur la surface.
- Le temps s'écoulant entre les arrivées successives de deux atomes incidents sur un même site de la surface.

Le premier est caractéristique de la mobilité des atomes en surface qui dépend elle-même de la température du substrat, une température élevée va de pair avec une mobilité accrue. Le second est caractéristique de la vitesse de déposition ou du flux d'atomes incidents. Pour résumer, un faible flux et une température du substrat élevée favorisent en général une croissance bien ordonnée, dans le cas idéal, une croissance couche atomique par couche atomique ; ou contraire, une température basse entraîne en principe, la construction d'une surface rugueuse.



1. Transport par convection forcée
2. Réactions chimiques en phase homogène      (a) adsorption des espèces réactives
3. Transport par diffusion                              (b) réactions à la surface
4. Réaction chimiques hétérogènes                  © désorption des produits gazeux
5. Transport par diffusion
6. Transport par convection forcée

Figure 1.6. Phénomènes de surfaces

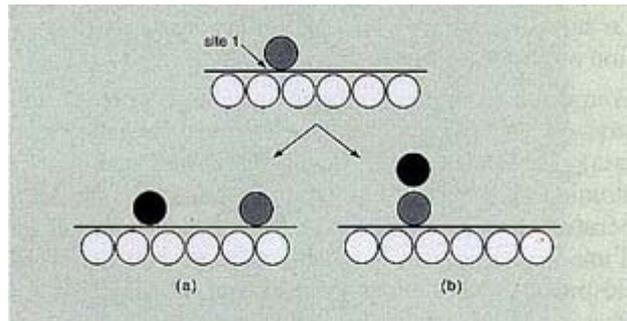
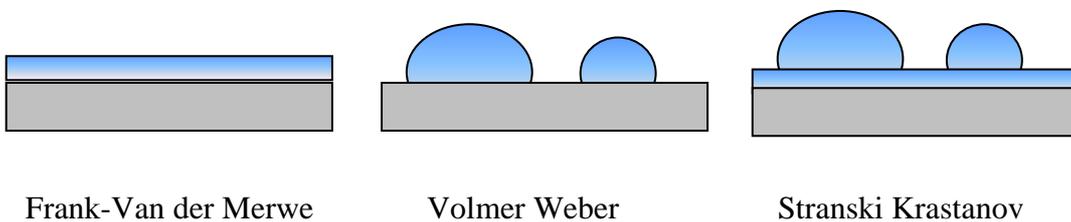


Figure 1.7 : Un atome incident arrive sur une surface métallique au site I lorsqu'un deuxième atome incident arrive au même endroit, il ne pourra occuper le site I que si le premier a eu le temps de migrer sur la surface (cas a). Sinon il en résulte une croissance tridimensionnelle (cas b).

Jusqu'à présent, la donnée physique de base manipulée dans tous les dispositifs micro-électroniques est la charge de l'électron. Le plus souvent, ces dispositifs nécessitent de réaliser dans un premier temps du dépôt en films minces, dont les épaisseurs varient de 1 à 100nm typiquement. Il est donc devenu absolument nécessaire de bien connaître et comprendre les mécanismes de la croissance en film mince pour la réalisation de ces dispositifs. La croissance des films minces est réalisée selon trois mécanismes figure I.8 [55]:

- Frank-Van der Merwe
- Volmer Weber
- Stranski Krastanov



Frank-Van der Merwe

Volmer Weber

Stranski Krastanov

Figure. I.8 Mécanismes de croissance.

Cependant, la croissance tri-dimensionnelle, ou croissance de Volmer-Weber, des petits germes sont formés à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour donner une couche mince continue.

La croissance bidimensionnelle, couche par couche ou croissance Frank-Van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est moindre ou égale à celle entre la couche mince et le substrat (substrat de même nature que le dépôt).

La troisième mode de croissance, ou mode de Stranski-Krastanov, est la combinaison des deux modes (3D) et (2D), après une croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance, alors que la formation d'îlot devient énergétiquement favorable. Ce changement de croissance due à la relaxation de l'énergie élastique emmagasiné dans une hétérostructure contrainte.

Dans la pratique, il s'agit de fabriquer des matériaux en couches minces et l'étude de la croissance, de la structure, de la morphologie des couches concerne évidemment tous ces thèmes. De plus, il existe un objectif commun à tous ces thèmes : on a souvent besoin d'obtenir des dépôts continus avec des interfaces les plus planes possibles. Différentes techniques de synthèse conduisant à des dépôts amorphes, poly cristallins ou mono cristallin sont utilisées selon les thèmes d'étude. Bien souvent, il n'est pas nécessaire de fabriquer des films minces mono cristallin. Il est donc utile dans un premier temps de passer en revue ces principales techniques de synthèse de films minces métalliques utilisées actuellement.

On distingue deux catégories de techniques de croissance cristalline de matériau en couche mince : les techniques physiques et chimiques. Dans les techniques physiques, le dépôt est obtenu par la pulvérisation d'atomes. Le dépôt obtenue par les techniques chimiques est le résultat des réactions chimiques en phase vapeur (VP) ou en phase liquide (LP). Les deux techniques sont également utilisées pour déposer l'oxyde d'étain polycristallin, monocristallin en couche mince ou sous forme d'agrégats [25, 26, 43, 59, 60]. Nous donnons ci-dessous la description des principales techniques utilisées actuellement dans la croissance de couches minces d'oxyde d'étain.

### 1.3.1 Techniques de croissance physiques

#### 1.3.1.1 Pulvérisation cathodique

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible. Les atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques KeV appliqué entre l'anode et la cathode entraîne une décharge auto entretenue si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mtorr). Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la

méthode de dépôt. Le grand intérêt de la pulvérisation cathodique est sa capacité à synthétiser rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables. Pour l'étude de la magnétorésistance géante où il est nécessaire de synthétiser un grand nombre de multicouches à épaisseur de l'espace variable, la pulvérisation cathodique a été la technique la plus souvent utilisée pour cette raison. Notons qu'il est maintenant possible, en diminuant la pression dans les enceintes, et en diminuant la vitesse de croissance [25, 26, 43].

#### 1.3.1.2 Evaporation sous vide

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV ou à l'aide d'un laser [23, 25, 26,43, 61, 62]. Le premier sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôts dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat. Elle varie classiquement de 1nm/min-10µm/min. L'évaporation est la méthode 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 du 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 technique 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 peut être lente ou rapide.

#### 1.3.1.3 Spray

La méthode pyrolysis, est aujourd'hui reconnue comme étant l'un des procédés d'élaboration de couches minces les plus performants au regard de la quantité des couches minces déposés et de son coût de revient. De plus le procédé spray permet la réalisation de films minces de qualité sur des surfaces de dépôts de plusieurs cm<sup>2</sup>, voire des surfaces bien

plus grandes dans le domaine industriel. La méthode spray permet l'élaboration d'une grande variété d'oxyde sous différentes configurations (films minces, fibres,...)[25, 43]. Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique. Le principe de base du procédé est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques à température ambiante. La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool) [4, 20, 35, 64]. Les films sont déposés sur des substrats en verre pyrex, céramique, quartz, ou un autre matériau SC lorsque le but est la réalisation d'une hétéro jonction.

#### 1.3.1.4 Hydrothermal méthode

Il consiste sur l'immersion d'un substrat dans une solution aqueuse de l'oxyde d'étain aux température au-dessus de 100°C pendant plusieurs heures. La température est un autre paramètre qui affecte la cristallinité [79]. Dans des techniques de dépôt de film, il y a une température minimum de formation de bioxyde d'étain, et en général, une augmentation de la température de dépôt augmente la cristallinité du film déposé. Mais l'étude des défauts devient particulièrement importante dans la surface parce que les différents traitements thermiques mènent à différents types.

### 1.3.2 Technique de croissance chimiques

#### 1.3.2.1 Déposition chimique en phase vapeur (CVD)

Le premier dépôt CVD a été réalisé par D. j. peacock en 1966. Depuis, cette technique n'a cessé d'être améliorée, actuellement, elle est la plus couramment utilisée dans beaucoup d'application de la couche mince. Elle est employée dans l'industrie de microélectronique pour faire de films, les diélectriques, conducteurs, des barrières d'oxydation, d'autres application des matériaux à haute température (Tungstène, Céramique, etc.), et la production des piles solaire [1, 51, 58, 59, 63 - 66]. Afin de s'adapter à chacune des applications, les différentes variantes de la CVD ont été développées.

La déposition en phase vapeur (CVD) est un procès par lequel un matériau plein soit déposé à partir d'une vapeur par une réaction chimique sur un substrat. Les composés

volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans un réacteur où sont placés les substrats [1, 25, 43, 67, 68].

Ils existent deux types de réacteurs : le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froid. Dans le cas du réacteur à paroi chaud, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression : à peu près 75mtorr, pour lesquels des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Low-Pressure Chemical Vapor Deposition). Dans le cas du réacteur froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé ; elle se produit à pression atmosphérique. Les Avantages de ce procédé sont les suivants : il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques. On obtient une bonne qualité des couches, un excellent recouvrement des marches, et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production. De plus, elle offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs. Les inconvénients sont les suivants : les films peu denses, ils sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (Hydrogène, fluor, chlore...) [58, 59]. Notre but, c'est l'élaboration des films minces des oxydes transparents conducteurs TCO (Transparent Conducting Oxides) comme le ZnO, CdO, SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub> : Sb. Plusieurs techniques déposaient l'étain conducteur et les films sur ce matériau. la déposition en phase vapeur est particulièrement utile pour des dopants à grande échelle aux taux de croissance élevés. Elle peut être actionnée aux états de pression atmosphérique ou basse.

#### 1.3.2.2 Oxydation thermique (RGTO)

Les agrégats ou les couches minces d'oxyde d'étain monocristallin sont obtenus par oxydation thermique de l'étain. Le processus de croissance, appelé RGTO (Croissance rheotaxial d'oxydation thermique) comprend deux étapes : dépôt d'agrégats ou de couche mince d'étain puis croissance cristalline sur celui-ci de l'oxyde d'étain. On obtient ainsi des agrégats ou des couches minces d'oxyde d'étain monocristallin déposés sur un substrat d'étain. Les dépôts d'agrégats ou des couches minces d'étain sont en général obtenus par les techniques d'évaporation sous atmosphère contrôlée. La croissance de l'oxyde d'étain est réalisée par oxydation thermique des dépôts d'agrégats ou des couches minces d'étain [69, 70]. La température d'oxydation thermique varie progressivement entre la température ambiante à une température maximale de 700°C.

#### 1.4 Techniques de dopage

L'incorporation d'additifs dans les couches minces d'oxyde d'étain modifie les propriétés intrinsèques de celles-ci. Les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain contenant des additifs sont déterminées par la nature des additifs, la technique et les voies d'incorporation des additifs dans la matrice de l'oxyde d'étain. Les travaux publiés portent dans leur majorité sur l'étude de l'influence d'additifs de nature métallique de métaux de transition sur les propriétés électriques, optiques et la sensibilité chimique des couches minces d'oxyde d'étain [14, 23, 46, 49].

Ils existent deux techniques d'incorporation d'additifs dans les couches minces d'oxyde d'étain : les techniques d'incorporation directe et indirecte. Dans le mode d'incorporation directe, les additifs sont mélangés avec les réactifs en phase solide sous forme de poudre, liquide ou vapeur. Les additifs se déposent en même temps que la matrice de l'oxyde d'étain pour former des couches minces d'oxyde d'étain dopées [9, 15, 16, 29, 48, 49]. Le mode d'incorporation indirecte consiste à faire introduire les additifs dans la matrice de l'oxyde d'étain après formation de celle-ci. Les additifs en phase gazeuse ou liquide sont incorporés dans la matrice de l'oxyde d'étain par diffusion thermique [71, 72].

L'incorporation des additifs par substitution et insertion affecte différemment les propriétés intrinsèques de la matrice de l'oxyde d'étain. Ceci est valable également pour la mode d'incorporation direct. Le (Tableau I.2) Présente différents dopants de dioxyde d'étain.

#### 1.5 Défauts dans les couches minces

Ils existent dans les couches minces réelles deux sortes de défauts : les défauts intrinsèques et extrinsèques. Ils se manifestent en volume de la couche mince, à la surface de celle-ci et à l'interface couche mince/substrat. Leur présence dans les couches minces est due aux techniques de dépôt et de dopage utilisées et à la nature de la surface du substrat. On retrouve dans les couches minces, en plus des défauts de surface, les défauts ponctuels et linéaires des matériaux cristallins massifs. Ainsi les dislocations sont également des défauts linéaires intrinsèques des couches minces. De même les lacunes et l'occupation irrégulière par les atomes des sites interstitiels représentent les défauts ponctuels intrinsèques des couches minces. Les défauts extrinsèques des couches minces sont également des défauts ponctuels et linéaires. Leur apparition dans les couches minces est provoquée par l'incorporation volontaire ou involontaire d'impureté dans la matrice de la couche mince et à la formation d'une interface couche mince/substrat stable [73, 74].

La surface réelle est caractérisée par différentes sortes de défauts géométriques et luniques. La sensibilité chimique et les propriétés électroniques de la surface des couches minces sont fortement dépendantes des défauts de surface. On peut classer parmi les défauts géométriques de la surface ceux qui sont périodiques localement ou à grande distance tels que les domaines, les marches ou les terrasses, d'autres non périodiques du type vacance, angles et butes (figure: I. 9). Les liaisons chimiques (covalentes, ioniques ou métalliques) pendantes en surface suite à la coupure du matériau sont des défauts chimiques. ces derniers sont exploités dans l'étude des phénomènes d'adsorptions et d'adhérence sur la surface des couches minces.

Tableau I.2 Les propriétés électriques et optiques des couches minces SnO<sub>2</sub> dopées par différents d'aditifs.

| Méthode d'élaboration SnO <sub>2</sub> | Propriétés électriques                     |                          |  |                                      | Propriétés optiques |            |
|--|--|--------------------------|--|--------------------------------------|---------------------|------------|
|  | N(/cm <sup>3</sup> )                       | μn(cm <sup>2</sup> /V.S) | σ(Ω.cm) <sup>-1</sup> /ρ(Ω.cm)               | R <sub>sh</sub> (Ω/□)                | T%                  | Eg(eV)     |
| Sputtering ITO [86]                    |  |                          | /1.8.10 <sup>-4</sup> -2.10 <sup>3</sup>     |                                      | 95                  |            |
| CVD ATO [32]                           |  |                          |  | 55-420                               | 90.6 - 95           |            |
| RF magnetron Sputtering ITO [87]       |  |                          | / 10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-3</sup>         | 81-187                               | 80                  |            |
| Reactive ITO Evaporation [88]          | 2.10 <sup>21</sup>                         | 10 -15                   | /2.10 <sup>-4</sup>                          | 2.10 <sup>3</sup> -2.10 <sup>4</sup> | 75 - 95             |            |
| RF magnetron Sputtering ATO[84]        | 7.10 <sup>19</sup> -3.10 <sup>20</sup>     | 10                       | /2.10 <sup>-3</sup>                          |                                      | 80                  | 3.07-3.8   |
| APCVD FTO [89]                         | 6.10 <sup>20</sup>                         | 42                       | 3.10 <sup>3</sup>                            | 10 -22                               |                     |            |
| CVD SnO <sub>2</sub> :As [42]          | 3.10 <sup>26</sup> -9.10 <sup>26</sup>     | 30-45                    | /1.5.10 <sup>-6</sup> - 7.10 <sup>-4</sup>   | 15 - 673                             |                     | 3.87       |
| RF magnetron sputtering ITO [18]       | 8.10 <sup>19</sup> -5.10 <sup>20</sup>     | 3.5 – 7.5                | /6 – 10 <sup>-3</sup>                        |                                      | 85                  | 3.63 -3.67 |
| ESAVD FTO [4]                          |  |                          | / 1.2.10 <sup>-6</sup> – 5.10 <sup>-4</sup>  |                                      | 78                  |            |
| Vacuum e. beam evaporation ATO[33]     |  |                          | /5.10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-3</sup>        |                                      | 90                  |            |
| Spray pyrolysis FTO [62]               | 1.1.10 <sup>21</sup>                       | 19.2                     | 3.4.10 <sup>3</sup>                          |                                      |                     |            |
| Spray FTO [17]                         | 1.5.10 <sup>20</sup> -7.5.10 <sup>20</sup> | 2 - 18                   | /9.5.10 <sup>-2</sup> – 9.8.10 <sup>-4</sup> |                                      | 65 - 95             |            |
| APCVD                                  | (0.772-10.3).10 <sup>16</sup> en surface   | 11.33-0.054              | /(13.4-3.66).10 <sup>-3</sup>                | 361-9.23                             | 91-33               | 2-4.1      |

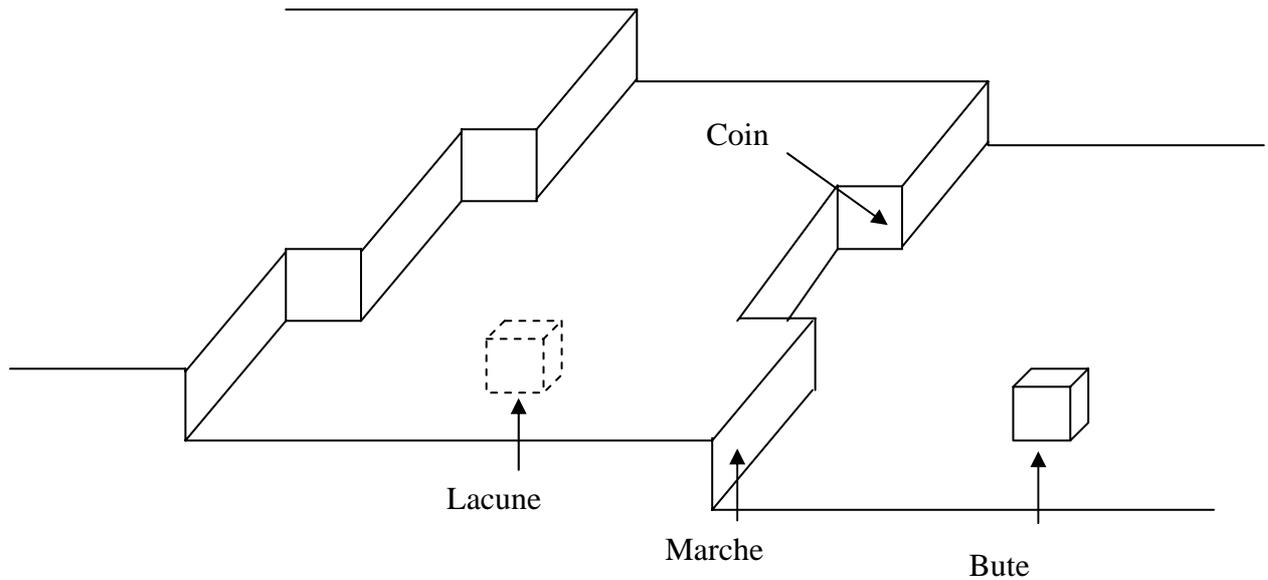


Figure I.9. Défauts en surface

### 1.6 Techniques d'analyses

Les propriétés structurales, électriques et optiques des couches minces sont déterminées par trois techniques différentes : les techniques électriques, optiques et spectroscopiques. Le principe des techniques spectroscopiques consiste à analyser les phénomènes d'interaction rayonnement-matière. L'analyse des informations contenues dans le rayonnement émis par la couche mince, sous l'effet d'un rayonnement incident, permet de déterminer les propriétés structurales de celles-ci. Ils existent trois familles de techniques spectroscopiques : les techniques de diffraction de rayonnement particulaire (électrons, ions, neutrons) et électromagnétiques (RX), les techniques de spectrométrie de rayons X, d'ions et d'électrons et les techniques de microscopie électronique (figure :1.10 ). Les différentes techniques sont complémentaires. Les propriétés caractéristiques des couches minces pouvant être obtenues par chacune des techniques sont indiquées en parenthèses sur la figure 1.10. Souvent on intègre dans le même dispositif expérimental, une technique de diffraction avec une technique de spectrométrie et une autre technique de microscopie électronique. Dans notre travail, nous avons utilisé une technique parmi les trois familles de techniques spectroscopiques, à savoir XRD, XRF et MEB.

L'épaisseur, l'indice du milieu, la transparence, l'énergie de gap et la rugosité sont mesurés par les techniques optiques. L'Ellipsométrie, la spectrophotométrie, la

photoluminescence et la profilométrie sont les techniques optiques les plus utilisées [7, 13, 37, 73].

Les techniques électriques se résument essentiellement à des mesures d'effet Hall et de résistance carrée par la méthode des quatre pointes [14, 22, 25].

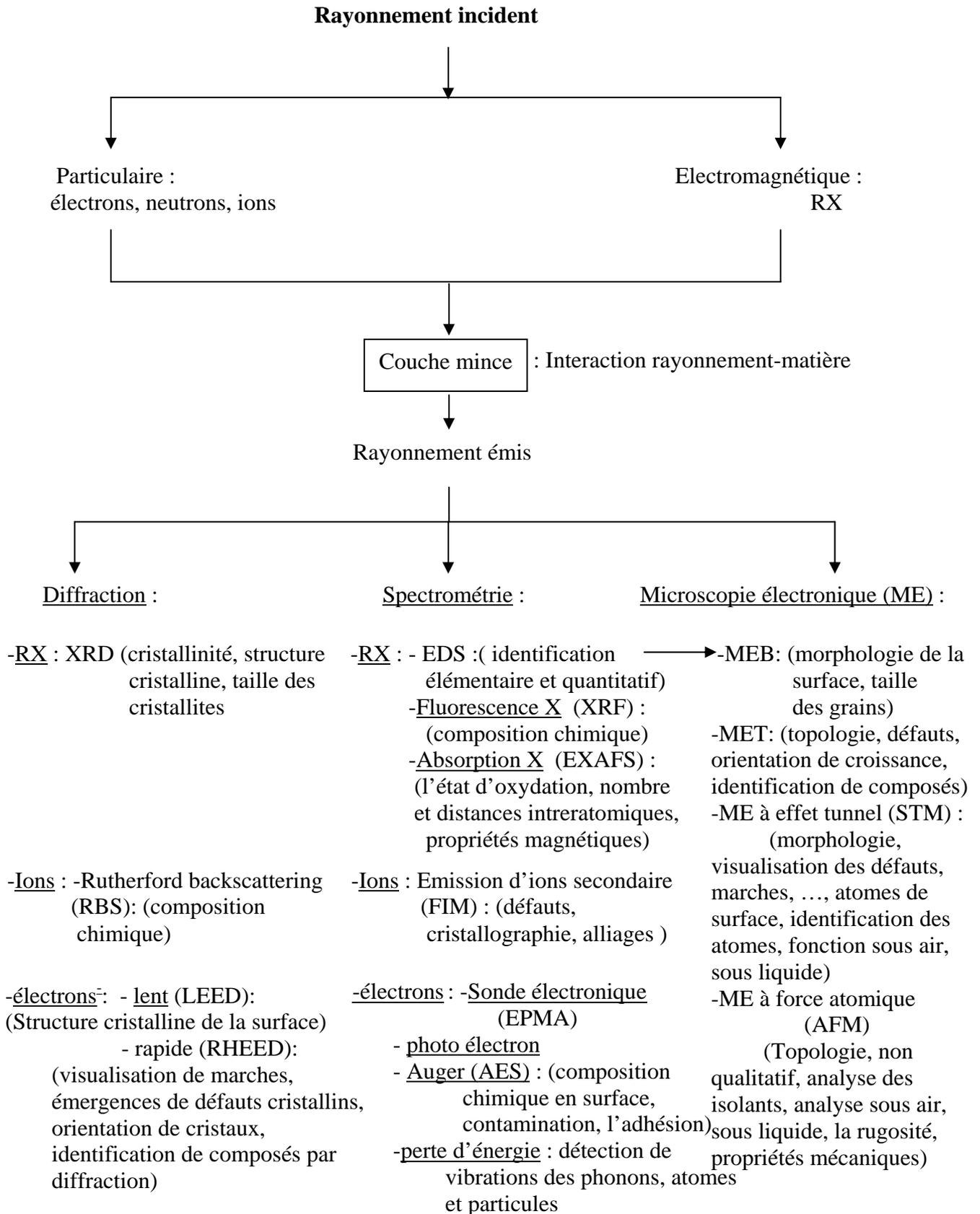


Figure 1.10 : Technique d'analyse spectroscopique

## CHAPITRE 2

### ELABORATION DE COUCHES MINCES D'OXYDE D'ETAIN

#### 2.1 Introduction

La technique APCVD utilisée dans le présent travail est présentée dans la première partie de ce chapitre à travers son dispositif expérimental et son principe. Toute croissance cristalline simple dans le principe, est rendue complexe par de nombreux paramètres interdépendants, et parfois incontrôlables, qui sont à l'origine d'imperfections dans le cristal élaboré. Nous avons pris en compte quelques uns de ces paramètres, appelés conditions expérimentales, dans le but de montrer comment leur maîtrise peut contribuer à un contrôle de la perfection cristalline, de l'orientation et de la taille des cristaux. L'influence de ces paramètres sur l'épaisseur et l'indice de réfraction de dépôts que nous avons obtenue par la technique APCVD est présentée dans la seconde partie du présent chapitre.

#### 2.2 Technique de croissance

##### 2.2.1 Dispositif expérimental

Pour obtenir des couches minces d'oxyde d'étain, nous avons utilisé la technique de croissance cristalline APCVD (Déposition Chimique en Phase Vapeur sous Pression Atmosphérique). La croissance cristalline a été réalisée dans un réacteur à paroi chaude composé de trois sources d'alimentation (Oxygène, Argon, Produits réactifs) et d'un four tubulaire horizontal modèle **Linn-Electro-Therm** (fig 2.1). Les sources d'oxygènes et d'argon sont contrôlées séparément. Les produits réactifs sous forme de poudre se composent de mélange ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) et ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}-\text{SbCl}_3$ ). Le four tubulaire horizontal est composé de trois zones avec un volume cylindrique radial creux commun aux trois zones de 5 cm de diamètre. La température maximale pouvant être atteinte dans

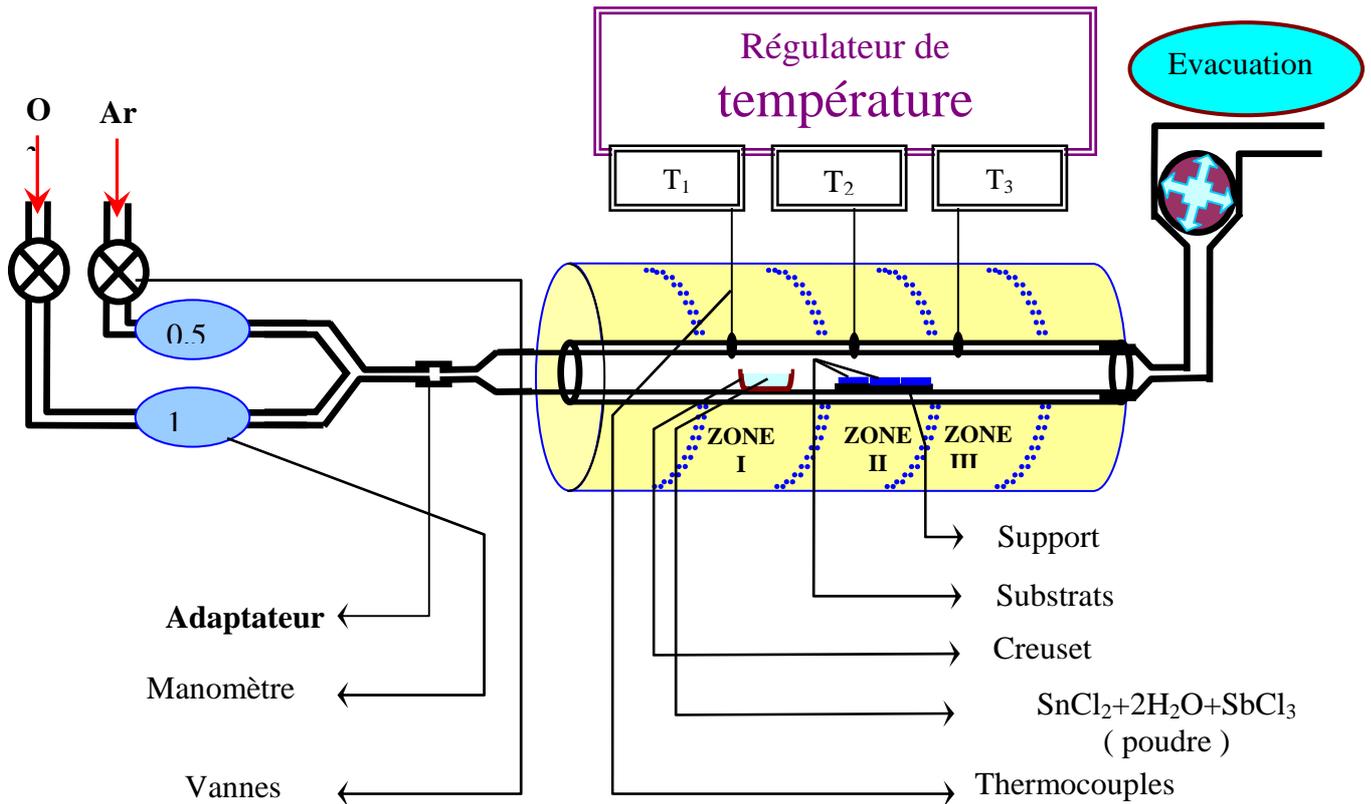


Figure 2.1 : Dispositif expérimental de la technique de croissance cristalline APCVD.

Chacune des trois zones est de 1300°C. Un régulateur relié au four permet de contrôler séparément la température d'une zone. La vitesse de régulation et la durée nécessaire pour qu'une température se stabilise sont variables. Un tube en quartz de diamètre 2 cm introduit dans le cylindre creux est utilisé simultanément comme chambre de réaction et conduit de gaz. Dans la zone une on trouve le creuset en céramique contenant le produit réactif à évaporer. Les substrats en verre (servo-prax) sur lesquels se produit la déposition sont placés dans la zone deux.

### 2.2.2 Croissance de l'oxyde d'étain en couche mince :

La déposition de l'oxyde d'étain en couche mince par la technique APCVD est le résultat de la réaction chimique :



Dans laquelle se compose  $\text{SnCl}_2$  est obtenue par évaporation du réactif  $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . Le mélange selon la réaction chimique précédente entre  $\text{SnCl}_2$  qui se dégage du réactif  $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  et le flux d'oxygène émanant de la source à vapeur secondaire composée de molécule  $\text{SnO}_2$  et  $\text{Cl}_2$ . La pression de la vapeur ainsi formée est contrôlée simultanément par les pressions des flux d'oxygène et d'argon. Ce dernier sert également de gaz porteur de la vapeur ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) à travers le conduit en quartz. En contact, les molécules  $\text{SnO}_2$  et la surface des substrats forment une interface  $\text{SnO}_x/\text{Substrat}$ . La formation de la phase solide  $\text{SnO}_x$  et le résultat des mécanismes de croissance cristalline décrits dans le Chapitre II. Notons que l'adhérence d'une phase  $\text{SnO}_x$  solide ne peut avoir lieu que si les substrats en verre sont portés à une température convenable pendant un temps suffisant à la formation d'une interface  $\text{SnO}_x/\text{Substrat}$  stable. Dans notre cas, nous avons constaté que la déposition de couche mince d'oxyde d'étain stable sur des substrats en verre commence à avoir lieu à partir d'une température de déposition de  $300^\circ\text{C}$  et un temps de déposition supérieure à 5 min.

Les couches minces de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine sont déposés sur les substrats en verre selon le mécanisme de déposition décrit précédemment. Le produit réactif est un mélange de chlorure d'étain hydraté ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) et de trichlorure d'antimoine ( $\text{SbCl}_3$ ). Les proportions  $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}/\text{SbCl}_3$  sont dans un rapport  $8 \div x$  avec  $x$  variable de 0.08g à 0.32g. Les propriétés électriques et optiques d'un matériau cristallin peuvent être affecté par la présence involontaire de concentration d'impuretés résiduelles. De ce fait, il est nécessaire dans un processus de croissance cristalline de minimiser une telle présence ou du moins la contrôler. On peut citer parmi les sources d'impuretés contaminantes, la pureté des gaz et autres produits réactifs, la contamination des substrats et du tube en quartz. Pour cela le nettoyage des substrats est une étape importante dans le processus de la croissance cristalline de matériau en couche mince ayant de bonnes qualités électriques et optiques. Ainsi nous avons lavé les substrats en verre à l'ultrason (**Bransonic 220**) dans une solution  $\text{HCl}$  pendant 5 min. Les substrats sont ensuite rincés à l'eau distillée et séchés dans une centrifugeuse. Une fois séchés, les substrats sont immédiatement rangés sur le support substrat et introduits à la température ambiante dans la zone deux du four tubulaire. Le chauffage des substrats est effectué progressivement jusqu'à atteindre la température de dépôt.

La présence de défauts tels que le déficit en Oxygène, la largeur des joints de grains et la porosité sont des paramètres microstructuraux de grande importance. De leur

contribution dépend le comportement électrique et optique des Oxydes de métaux. Pour réduire leur influence, nous avons soumis nos dépôts à un recuit classique sous atmosphère d'Argon à 200°C pendant 15 min.

Il ressort de la description précédente du dispositif expérimental et du procédé de déposition de couches minces d'Oxyde d'étain un nombre importants de paramètres expérimentaux. Les plus importants sont optimisés et résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2. 1 Conditions expérimentales optimales

|   |                                 |
|---|---------------------------------|
| <b>Temps de déposition</b>                              | <b>(7.5 – 12..5 ) min</b>       |
| <b>Température de déposition</b>                        | <b>(375 - 425)°C</b>            |
| <b>Quantité de ( SnCl<sub>2</sub> +2H<sub>2</sub>O)</b> | <b>8 g</b>                      |
| <b>Quantité de (SbCl<sub>3</sub>)</b>                   | <b>X= 0.08-0.32g</b>            |
| <b>Distance optimale Creuset - Substrats</b>            | <b>(23 - 27.5) cm</b>           |
| <b>Débits des gaz</b>                                   | <b>O<sub>2</sub> ( 1 bar )</b>  |
|   | <b>Ar ( 0.5 bar )</b>           |
| <b>Dimension de substrats</b>                           | <b>(2.5x1.2) cm<sup>2</sup></b> |
| <b>recuit</b>   | <b>T= 200°C, t = 15 min</b>     |

### 2.2.3 Paramètres géométriques

Les dimensions géométriques des couches minces de l'Oxyde d'étain déposé sur les substrats en verre sont déterminées par la géométrie du dispositif expérimental (figure 2.1) et les conditions expérimentales (tableau 2.1). Les substrats, pour être adaptés au diamètre

du tube en quartz sont découpés selon des dimensions géométrique maximales de (2.5x1.2) cm<sup>2</sup>. La longueur des substrats 2.5 cm est imposé par la distance creuset-substrat convenable à l'obtention de couches minces homogènes. L'épaisseur des couches minces est définie par le temps de déposition, la température et le taux de dopage.

L'épaisseur et l'indice de réfraction des couches minces de l'Oxyde d'étain sont mesurés simultanément par la technique d'Ellipsométrie. Pour cela, nous avons utilisé un Ellipsomètre ELX02-C. Les relations théoriques entre l'épaisseur (d) et l'indice (n) qu'utilise ce type d'Ellipsomètre sont les suivantes [73]:

$$d = \frac{\lambda}{2} \sqrt{n - \sin^2(\phi)} \dots\dots\dots(2.1)$$

$$N = \sin \phi \sqrt{1 + \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right) \cdot \text{tg}^2 \phi} \dots\dots\dots(2.2)$$

$$N = n - ik \dots\dots\dots(2.3)$$

dans lesquelles N et  $\phi$  et désignent respectivement l'indice de réfraction complexe et l'angle d'incidence du faisceau laser sur la surface de l'échantillon.  $\rho$  représente une quantité complexe définie par le rapport des composantes tangentielle et parallèles de la composante du champ électrique du faisceau laser incident.

Les résultats obtenus suite à la mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces SnO<sub>2</sub> :Sb en fonction de la quantité SbCl<sub>3</sub> dans le réactif SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, la température et le temps de déposition sont représentés sur les figures 2.2-3. La figure 2.2 montre que les couches minces de l'Oxyde d'étain non dopé et dopé Sb sont caractérisés par une épaisseur variable entre (112.4- 162.96) nm. Nous constatons que l'augmentation de la température et du temps de déposition entraîne une augmentation de l'épaisseur des couches minces de l'Oxyde d'étain non dopé. Cependant, la variation en fonction de la température et le temps de déposition de l'épaisseur des couches minces de l'Oxyde d'étain dopées Sb est aléatoire. Concernant l'effet de dopage sur l'épaisseur, nous remarquons que pour un temps et une température de déposition fixés, l'épaisseur des couches minces de l'Oxyde d'étain dopés Sb est supérieure à celle des couches minces de

l'Oxyde d'étain non dopés. Pour un temps et une température de déposition fixés, l'épaisseur des couches minces de l'Oxyde d'étain dopées croît légèrement quand on augmente la quantité  $\text{SbCl}_3$  de 0.08 à 0.32g.

L'indice de réfraction des couches minces d'Oxyde d'étain non dopé et dopé Sb varie entre 1.8 et 2.72. La dépendance entre l'indice de réfraction et les conditions expérimentales de déposition des couches minces de l'Oxyde d'étain non dopé et dopé Sb est représentée sur la figure 2.3. Cette dépendance suit une loi similaire à celle qui existe entre l'épaisseur et les conditions expérimentales de déposition discutée précédemment. Ces résultats sont comparables aux autres travaux [6, 11, 62].

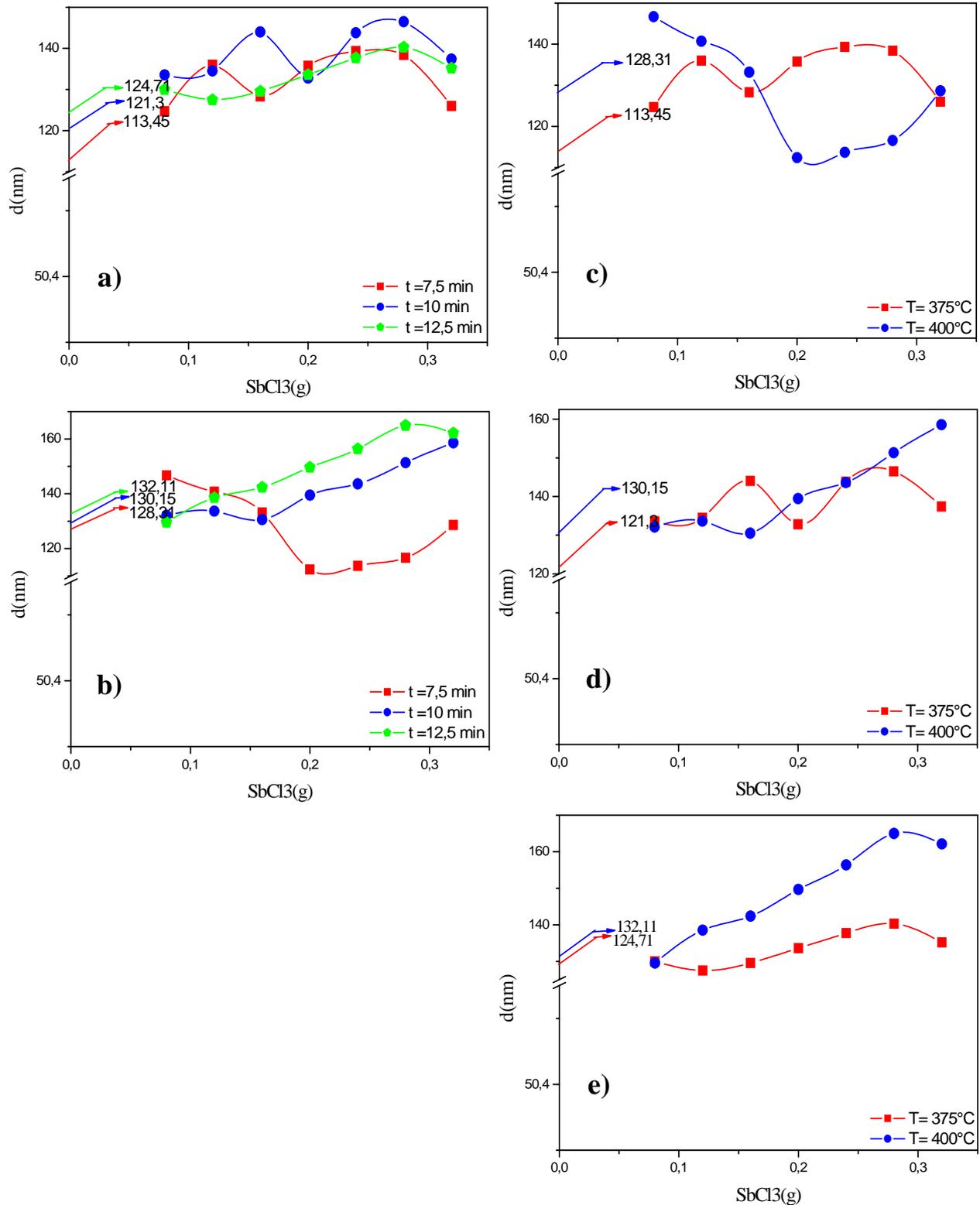


Figure 2.2 Influence du temps de déposition à (a) :  $T = 375^\circ\text{C}$ , (b) :  $T = 400^\circ\text{C}$ , de la température de déposition à (c) :  $t = 7.5$  min, (d) :  $t = 10$  min, (e) :  $t = 12.5$  min et du taux de dopage sur l'épaisseur de couche des échantillons  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ .

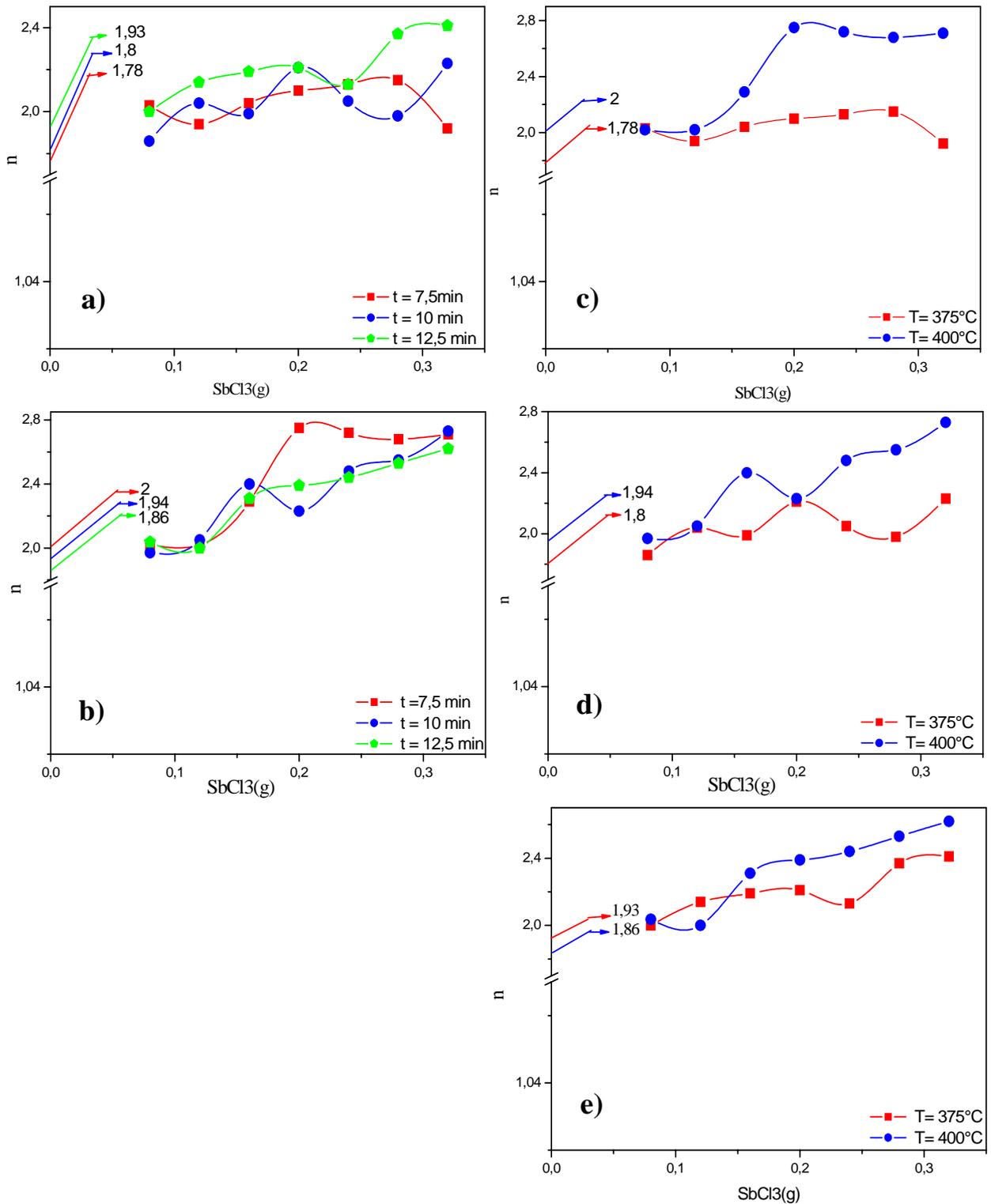


Figure 2.3 Influence de temps à (a) :  $T = 375^\circ\text{C}$ , (b) :  $T = 400^\circ\text{C}$ , de la température de dépôt à (c) :  $t = 7.5$  min, (d) :  $t = 10$  min, (e) :  $t = 12.5$  min et du taux de dopage sur l'indice de réfraction des échantillons  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ .

### **CHAPITRE 3**

## **MORPHOLOGIE, STRUCTURE CRISTALLINE ET COMPOSITION DE SnO<sub>2</sub>**

### **DEPOSE EN COUCHE MINCE SUR UN SUBSTRAT EN VERRE**

#### 3.1 Morphologie de la surface

L'étude morphologique de la surface de l'oxyde d'étain en couche mince déposé sur des substrats en verre est effectuée par microscopie électronique. L'analyse de la surface à l'aide d'un microscope électronique nous permet aussi de remonter à la chronologie des mécanismes de nucléation et de croissance cristalline [73, 74]. Pour cela il suffit d'observer plusieurs surfaces déposées avec des conditions expérimentales différentes. En faisant varier la température et le temps de déposition, on peut suivre l'évolution de la couverture de la surface des substrats en verre et de la taille des agrégats SnO<sub>2</sub>.

Pour décrire la morphologie de la surface et le mécanisme de croissance cristalline, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) type JEOL 6360-LV et Philips XL30-ESEM FEG avec une résolution de 50nm et 2nm respectivement. La figure 3.1 représente des images MEB à faible grossissement de dépôts de SnO<sub>2</sub> non dopé (figure 3.1-a-b-c) et dopé à l'antimoine (figure 3.1-d-e-f).

On observe sur les images de gauche (figure 3.1-a-b-c) l'évolution de la couverture de la surface du substrat lorsque la température de déposition croît entre 375°C et 425°C. Les pores (taches noires) présents dans l'image (a) ont tendance à disparaître dans les images b et c. Ainsi le dépôt de l'oxyde d'étain adhère progressivement sur la surface du substrat sous forme d'îlots. Nous observons sur l'image (d) de la figure 3.1 des îlots de forme dendrite séparés les uns des autres. Les dendrites sont eux mêmes formés d'îlots ou d'agrégats de petites tailles (image e et f). La migration des agrégats sur la surface vers un îlot déjà formé est à l'origine de la forme dendritique des îlots [79, 80]. Lorsqu'on augmente le grossissement on s'aperçoit que l'oxyde d'étain en couche mince est polycristallin (figure 3.2-b-c). Les cristaux sont des polygones avec une forme octaédrique

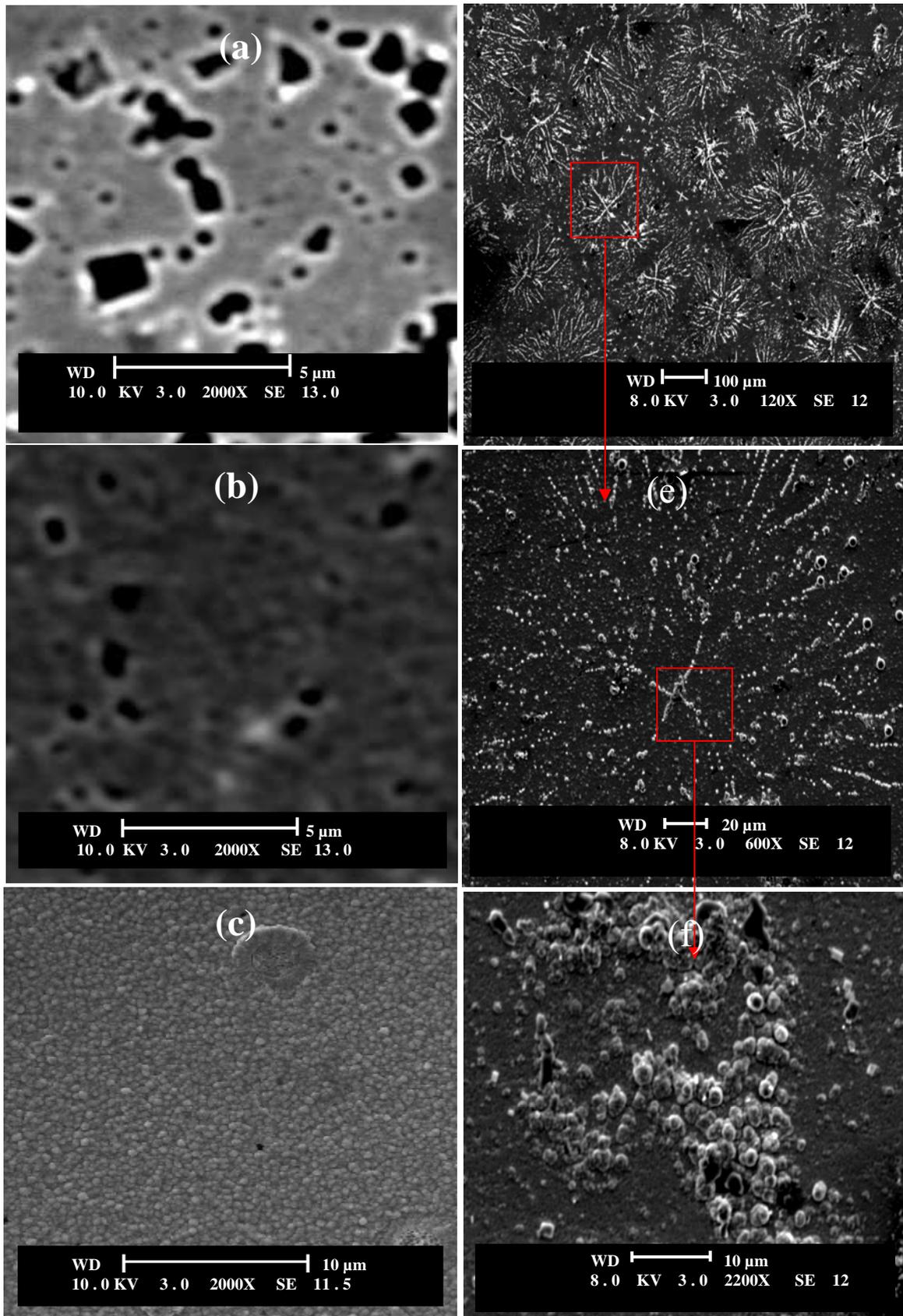


Figure 3.1 Morphologie des films minces de dioxyde d'étain non dopé (a, b, c) et dopé (d, e, f) à différents conditions : (a) :  $T = 375^{\circ}\text{C}$ , (b) :  $T = 400^{\circ}\text{C}$ , (c) :  $T = 425^{\circ}\text{C}$  à  $t = 10\text{min}$ . (d, e, f) :  $T = 400^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 7.5\text{min}$ ,  $Q = 0.20\text{g}$ .

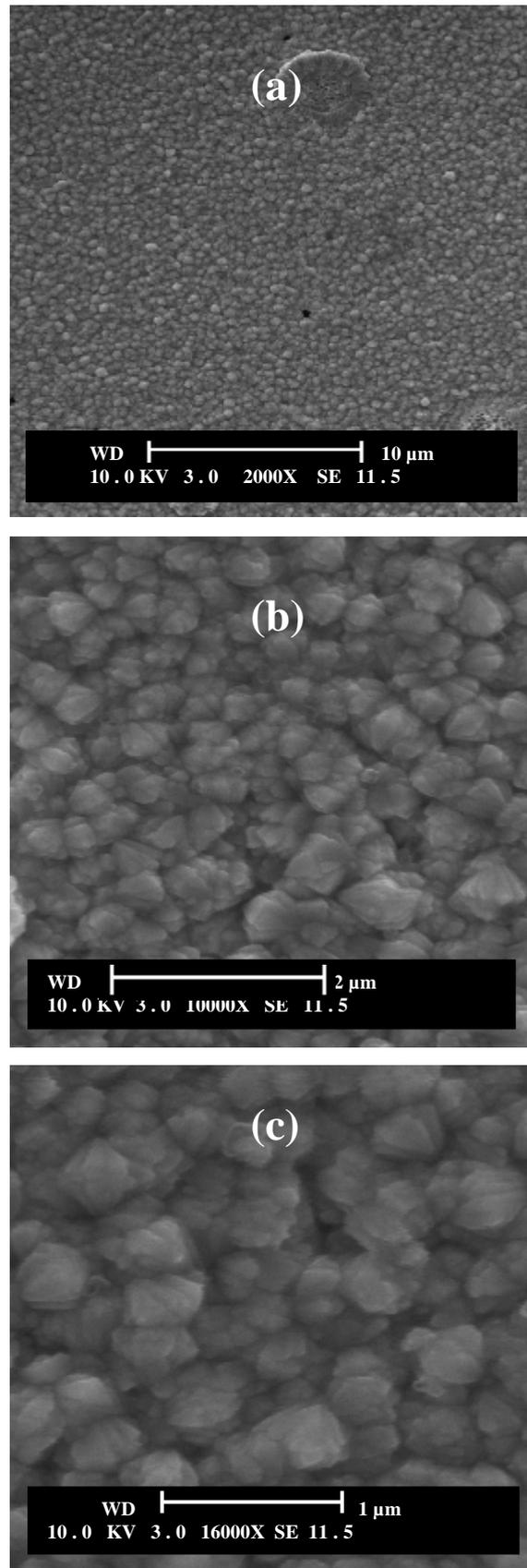


Figure 3.2 : Topologie de SnO<sub>2</sub> non dopé à T= 425°C, t=10min.

prédominante. Les orientations parallèles aux longueurs des cristaux sont aléatoirement distribuées. Les tailles des cristaux sont très variables. De ce fait, nous sommes emmenés à effectuer un calcul statistique de la taille des grains.

L'évolution en fonction des conditions expérimentales de la morphologie est décrite à partir de la mesure des paramètres géométriques des grains et de la rugosité. La mesure individuelle des paramètres géométriques des grains et l'analyse qualitative de la rugosité sont réalisées avec le logiciel Tescan (ATLAS) [41, 77]. En ce qui concerne la rugosité, nous avons effectué deux types de mesure, l'une qualitative réalisée avec le logiciel Tescan et l'autre quantitative par profilométrie.

La technique de mesure adaptée au logiciel Tescan utilise le contraste entre les couleurs d'une image MEB. La différence de couleur entre les joints de grains et les grains est exploitée pour tracer le contour des aires occupées par les grains. Dans le cas où le contraste entre les couleurs est faible, les contours des aires occupées par les grains sont ajustés sur les joints de grains par l'observation visuelle. De ce fait la qualité de la mesure est déterminée par l'appréciation visuelle. En particulier sur les images MEB où les grains de petite taille coalisent légèrement, il devient difficile de distinguer un grain d'un regroupement de grains.

Le tracé des contours détermine des grains de taille variable. Pour faire apparaître les tailles prédominantes sur une image MEB, les grains sont classés par intervalle de taille. Le classement est donné sous forme d'histogramme. L'intervalle de taille retenue est celui dont le nombre de grains est le plus élevé. La mesure qualitative de la rugosité prend en considération la différence de couleur le long d'une droite choisie arbitrairement sur une image MEB.

Les images MEB de la figure 3.3, enregistrées dans trois régions différentes du substrat (figure 3.3-a), montrent la morphologie d'un dépôt de  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  avant et après recuit à  $T=425^\circ\text{C}$  pendant 15min. Nous observons sur l'image (a) une variation de la largeur des joints de grains entre les trois régions R(I-III). Dans les régions R.II et R.III les joints de grains sont plus larges que ceux de la région I, dans laquelle les grains de petite taille ont légèrement coalisés avec les grains de grande taille voisins. Le calcul de la taille des grains montre que les échantillons de grain représentatifs des régions à (R.II-III) ont une taille comprise entre  $0.96\mu\text{m}$  et  $3.60\mu\text{m}$ . Dans la région a (R.I) les grains prédominants ont une taille très proche ( $1.32\text{-}1.98\mu\text{m}$ ). La diminution de la largeur des joints de grains et

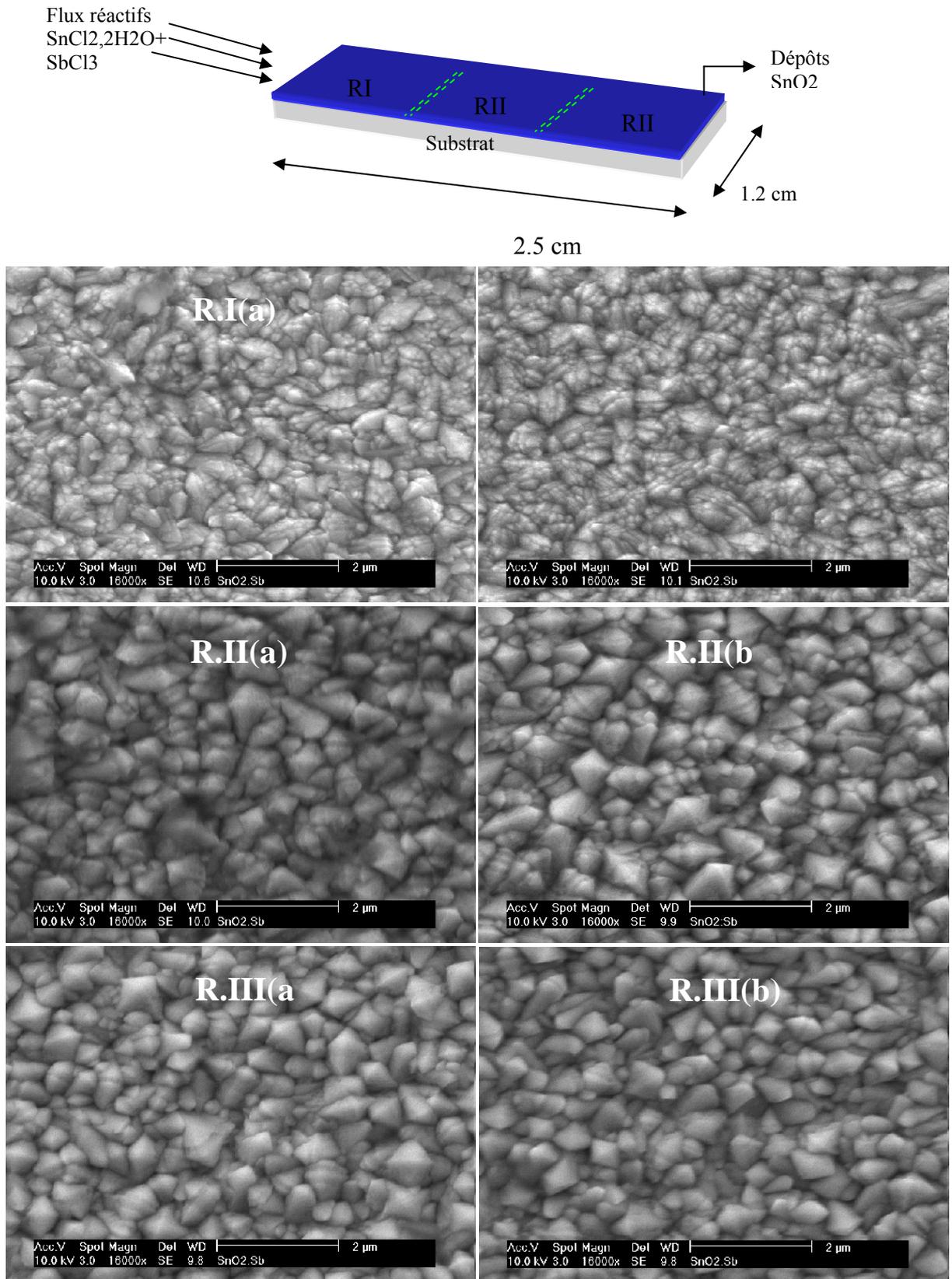


Figure 3.3 Morphologie de la surface de  $\text{SnO}_2$ :Sb de  $Q=0.08\text{g}$ , déposé à  $T=425^\circ\text{C}$  et  $t=10\text{min}$  avant (a) et après (b) recuit.

la coalescence entre les grains de petite taille peuvent être à l'origine de l'uniformité de la taille des grains dans la région a (R.I).

Après recuit, la morphologie de la surface des dépôts de SnO<sub>2</sub>:Sb est sensiblement la même. La taille des grains prédominants dans les régions b(R.I-II) varie dans les intervalles respectives (1.48-2.26) μm et (1.32-3.6)μm. Les tailles limites inférieures à 1.48 (R.I) et 1.32 (R.II) montrent que les grains de petite taille dans les régions b(R.I-II) sont moins nombreuses. La taille limite supérieure à 2.62 (R.I) montre l'apparition de grains de taille plus grande. Il en résulte que le recuit favorise dans la région b (R.I) la coalescence entre grains de petite taille [82]. Le même recuit est sans effet sur les grains de grande taille des régions b (R.II-III). Les figures 3-4 –5 présentent les images MEB de dépôts de SnO<sub>2</sub>:Sb enregistrées à des taux de dopage, de température et temps de déposition différents. Le calcul de la taille montre que lorsqu'on augmente le taux de dopage et le temps de déposition, la taille des grains et les joints de grains diminuent. Les grains de grande taille ont tendance à disparaître et la taille des grains devient plus homogène. La taille respective des grains de SnO<sub>2</sub> non dopé (fig. 3-4-a) et SnO<sub>2</sub>:Sb (Q= 0.24g) (fig. 3-4-c) se situe dans les intervalles [0.96 - 3.51]μm et [0.41- 1.90]μm. De même, on augmentant le temps de déposition de 7.5min a 12.5min, l'intervalle de la taille des grains passe de (0.46 – 1.39)μm à (0.09 – 0.83)μm. Cependant, en faisant varier la température de déposition entre 375°C et 425°C, nous n'avons pas relevé une variation significative de la taille des grains.

Pour illustrer la rugosité, nous avons d'abord enregistré des images MEB de surfaces inclinées de dépôts de SnO<sub>2</sub>:Sb. Puis, nous avons effectué des mesures qualitative et quantitative de la rugosité en fonction des conditions expérimentales. Sur la fig. 3-6, nous avons donné un exemple d'images MEB d'un échantillon SnO<sub>2</sub>:Sb enregistrées sur différentes inclinaisons. On observe une surface dont le relief est formé d'îlots de dimensions géométriques variables et distribués aléatoirement. La différence dans la hauteur des îlots montre que la surface des dépôts SnO<sub>2</sub>:Sb sont caractérisées par une forte rugosité.

Nous avons tracé sur les images des figures 3.4–5 la variation qualitative de la rugosité en fonction des conditions expérimentales. Le tracé de la rugosité représenté sur l'image b(≡f) de la figure 3- 5 confirme la nature du relief observé sur les images de la figure 3- 6. L'analyse des différents tracés ne permet pas d'établir une quelque relation entre l'évolution de la rugosité totale (R<sub>t</sub>) et les conditions expérimentales. On notera

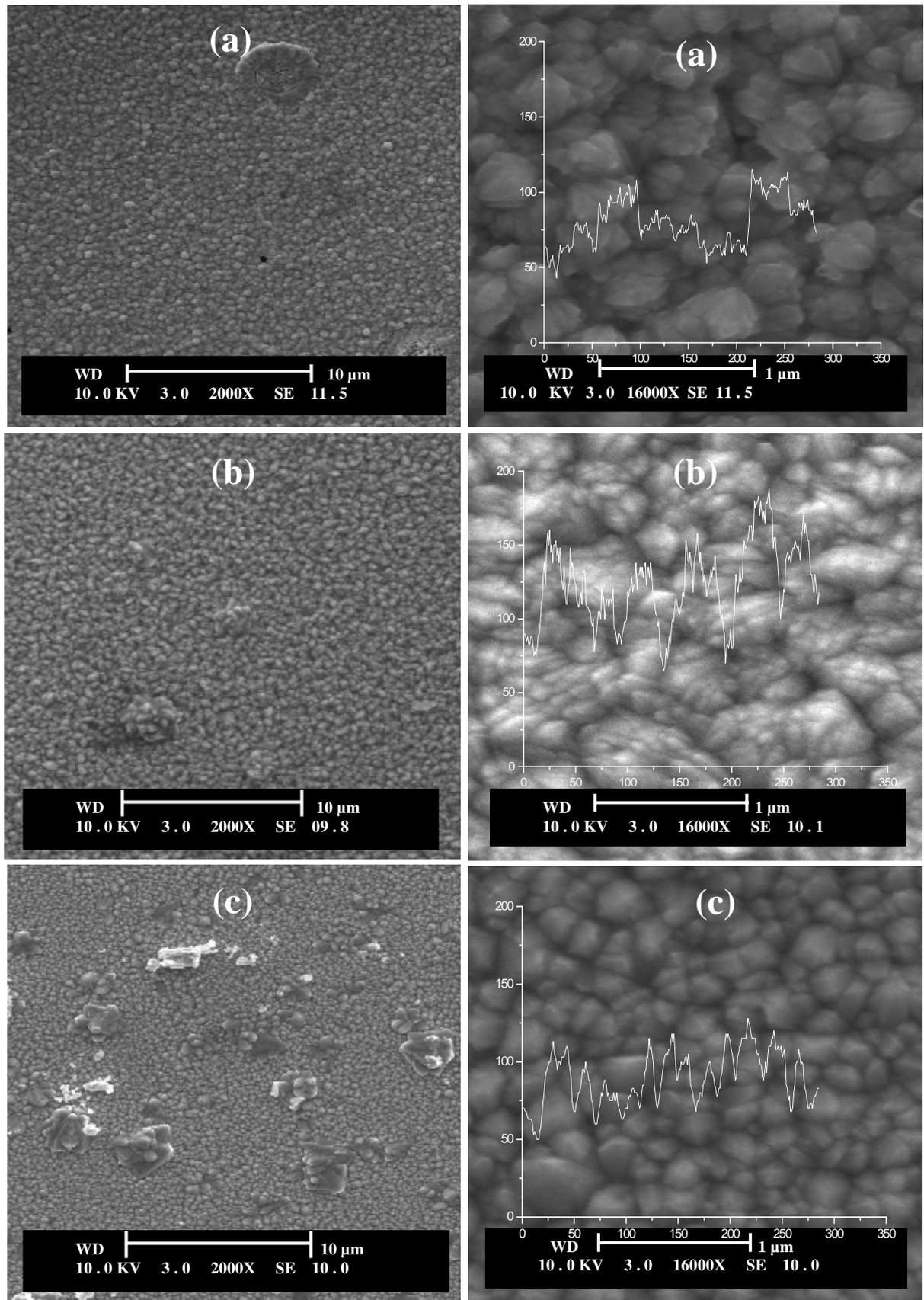


Figure 3.4 : Influence du taux de dopage sur les films minces SnO<sub>2</sub>:Sb à T= 425°C, t=10min et (a, d) : non dopé, (b, e) : Q = 0.08g et (c, f) : Q = 0.24g.

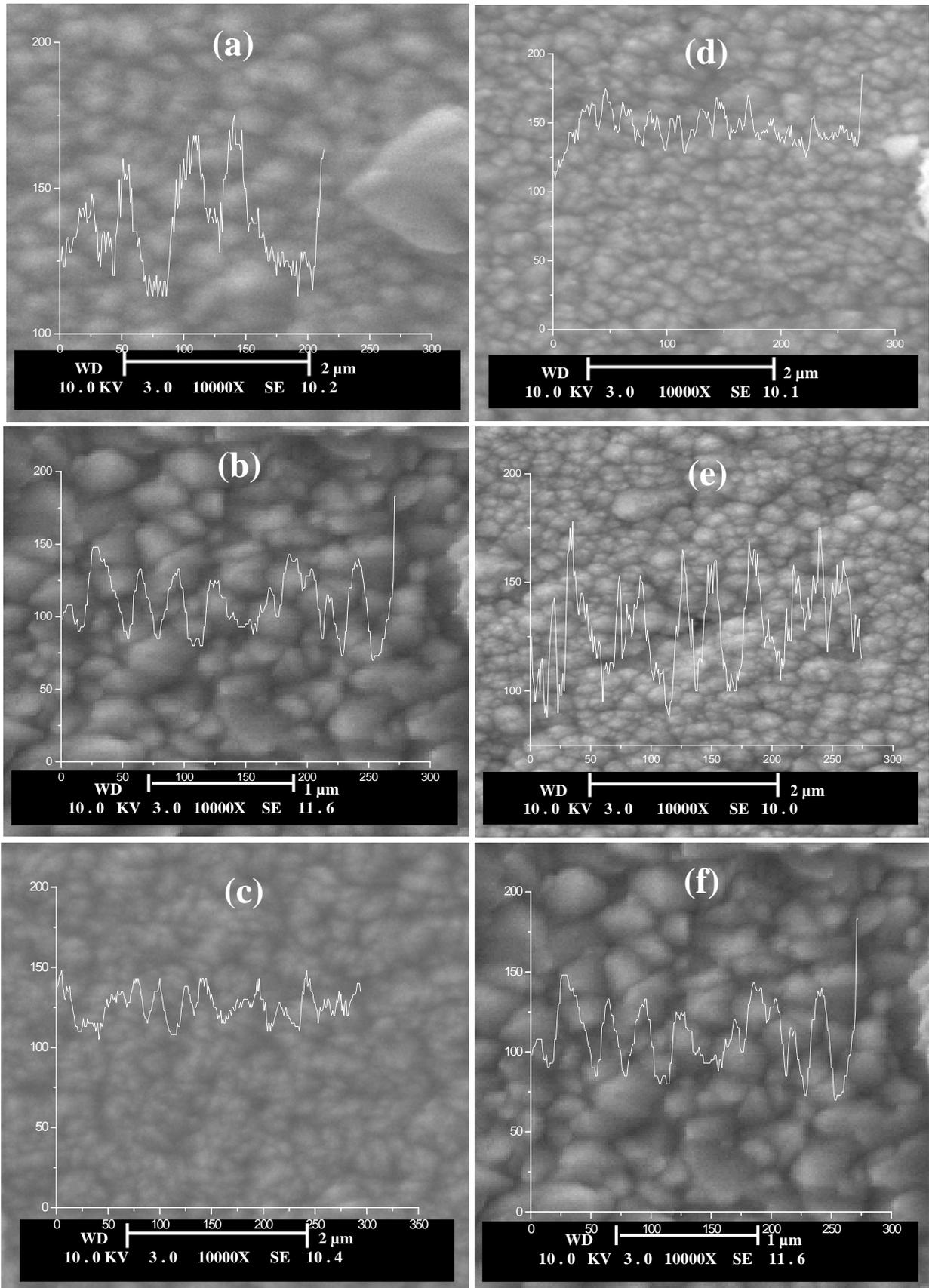


Figure 3.5 : Influence de temps de dépôt sur des films SnO<sub>2</sub> dopé à  $T = 425^\circ\text{C}$  et  $Q = 0.16\text{g}$  à : (a) :  $t = 7.5$  min, (b) :  $t = 10$  min, (c) :  $t = 12.5$  min et la température de dépôt sur Des films minces SnO<sub>2</sub> dopé à  $t=10$ min et  $Q=0.16\text{g}$  à : (d) :  $T = 375^\circ\text{C}$ , (e) :  $T = 400^\circ\text{C}$ , (f) :  $T = 425^\circ\text{C}$ .

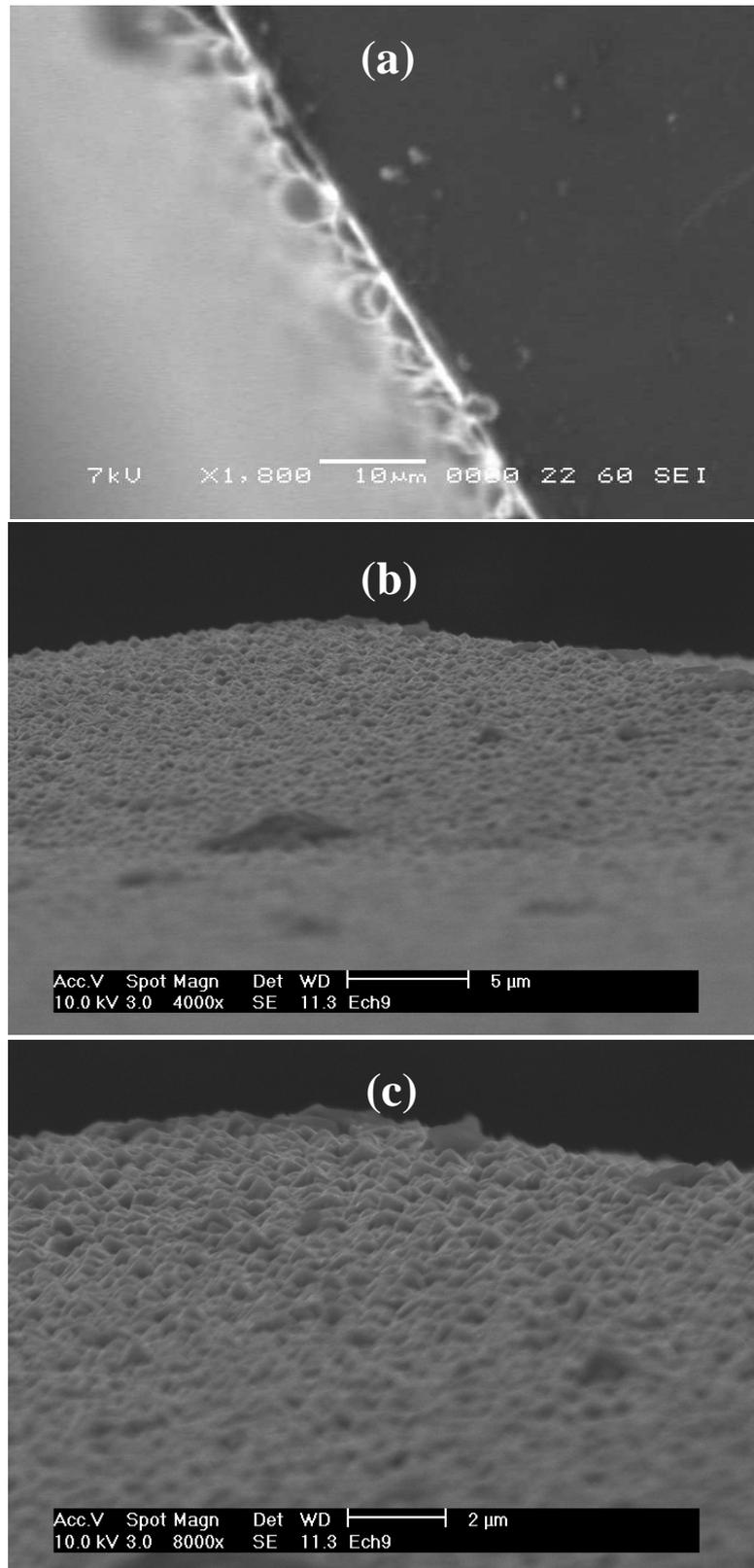


Figure V.6: Morphologie d'un film mince d'oxyde d'étain dopé clivé à :  $T = 425^{\circ}\text{C}$   
 $t = 10\text{min}$  et  $Q = 0.16\text{g}$  avec un angle de clivage (a) :  $4^{\circ}$ , (b, c) :  $45^{\circ}$ .

Seulement que la rugosité moyenne ( $R_t$ ) varie très peu en fonction des conditions expérimentales.

La mesure quantitative de la rugosité est effectuée avec un Profilomètre de Type TENCOR ALPHA STEP 250. Les paramètres géométriques mesurables sont la hauteur du pic maximal ( $R_p$ ), la profondeur ( $R_c$ ) et la rugosité totale ( $R_t$ ) (fig 3.7). Dans nos mesures, nous nous sommes intéressés seulement à la mesure de la rugosité moyenne (totale). En figure 3.8, nous avons représenté la rugosité de la surface des dépôts de SnO<sub>2</sub> non dopé. Les valeurs de la rugosité moyenne sont indiquées sur la même figure. Nous constatons, comme dans le cas de l'analyse qualitative de la rugosité. Qui il est difficile d'établir un lien entre les valeurs de la rugosité moyenne et les conditions expérimentales.

L'analyse comparative des images MEB enregistrées dans d'autres travaux montre une similitude dans la morphologie de la surface des couches minces d'oxyde d'étain dopé Sb. Indépendamment de la composition chimique du réactif utilisé, les grains ont des formes géométriques très proches et sont distribués aléatoirement (figure 3.9)

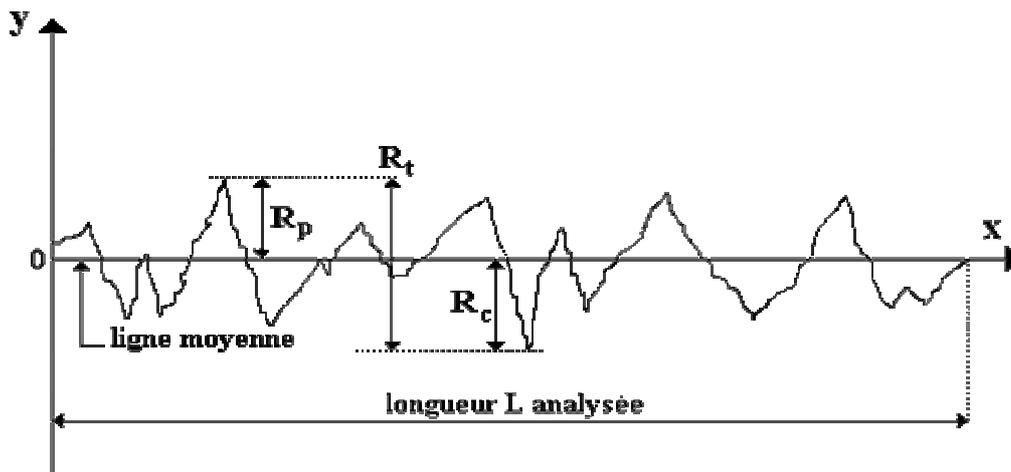


Figure 3.7. La mesure de la rugosité arithmétique moyenne  $R_a$ .

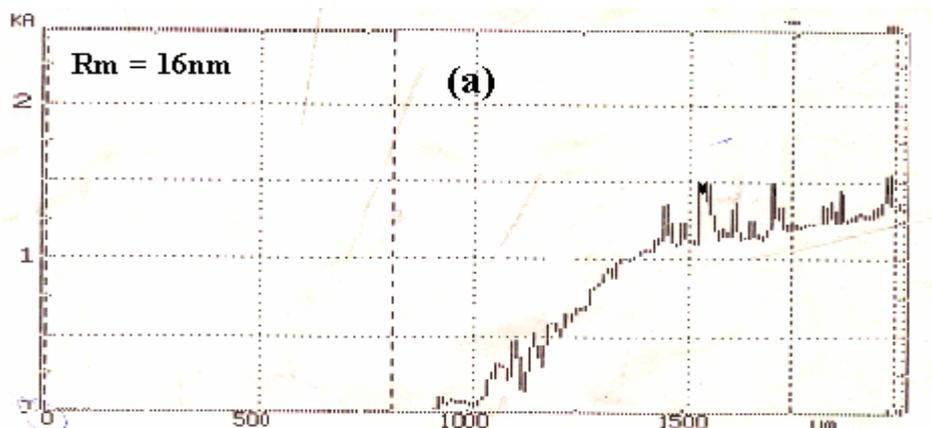


Figure 3.8 La rugosité moyenne des films de dioxyde d'étain non dopé à  $T= 425^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10\text{min}$

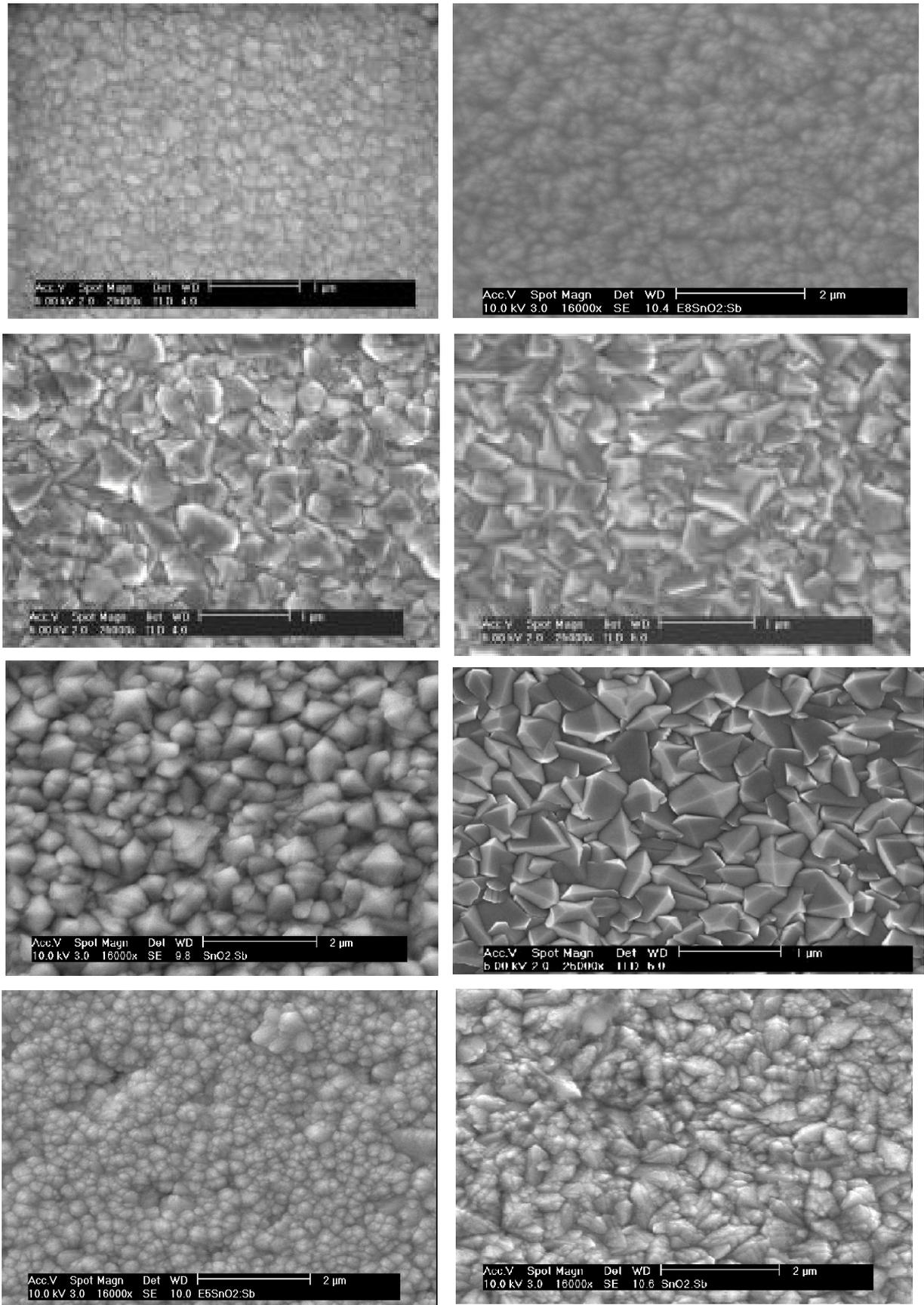


Figure 3.9 Morphologie des films d'oxyde d'étain préparés par différents réactifs.

### 3.2 Structure cristalline

L'analyse structurale des dépôts en couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés Sb est effectuée par diffraction RX (XRD). Pour cela nous avons utilisé un diffractomètre D8 BRUKER ADVANCED (Cu-K<sub>α</sub>=1.5408Å) équipé d'un système d'analyse des spectres de diffraction. L'indexation des raies, la structure cristalline et la distance réticulaire sont déterminés par identification aux fiches ASTM. Afin d'étudier l'influence des conditions expérimentales sur les propriétés structurales des dépôts SnO<sub>2</sub>, nous avons tracé des spectres de diffraction en fonction de la quantité de dopage, de la température et du temps de déposition (figures 3.10-12). L'existence des pics d'intensité de diffraction montre que le dépôt de couche mince SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé Sb n'est pas amorphe. La superposition des spectres de diffraction des figures 3.10-12 avec les spectres étalon des fiches ASTM montre que SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>:Sb déposés en couche mince sur des substrats en verre cristallisent dans la phase cassitérite synthétique. Le système cristallin est tetragonal de symétrie P4<sub>2</sub>/mm (figure 3.13). Les plans réticulaires, indexés sur les raies caractéristiques des spectres de diffraction (figures 3.10-12) sont donnés également par les fiches ASTM. Les orientations préférentielles respectives des structures cristallines de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé antimoine (Sb) sont (101) et (110). Nos résultats sont confrontés à des autres travaux [7, 8, 20, 22, 31] Les paramètres de maille (tableau 3.1) pour différents conditions expérimentales sont calculés à partir de la relation :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Dans laquelle la distance réticulaire  $d_{hkl}$  est donnée par la relation de Bragg :

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

Les valeurs obtenues montrent que les paramètres de maille  $a$  et  $c$  varient très peu en fonction de la température et le temps de déposition. De même l'incorporation d'une quantité massique (W%) d'impureté Sb inférieure à 10% provoque une légère augmentation des paramètres de maille de SnO<sub>2</sub> non dopé (tableau 3.1). On notera que les valeurs des paramètres de maille que nous avons obtenue sont très proches de celles des autres travaux [8, 20, 28, 37, 38, 79].

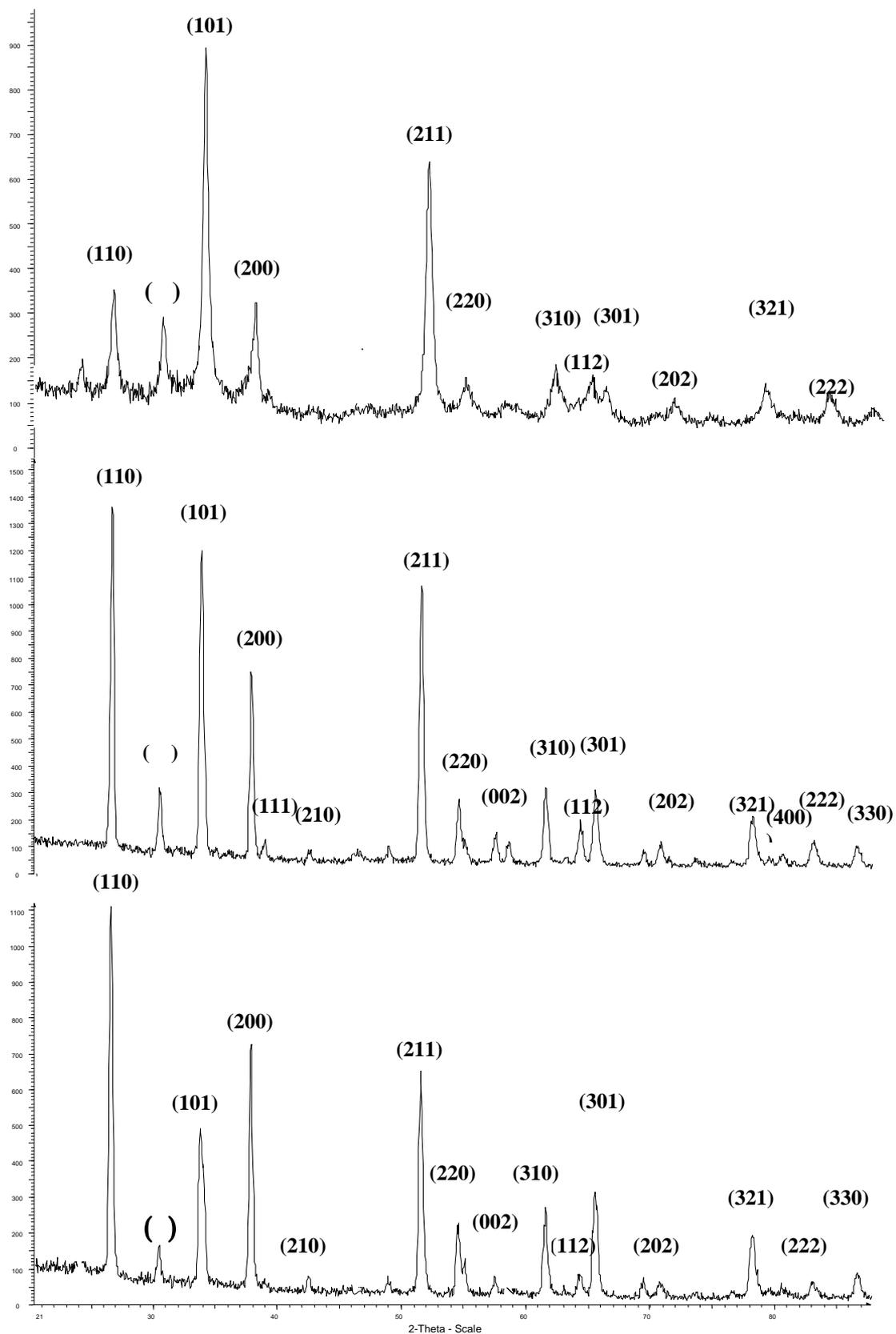


Figure 3.10 : Spectre des XRD de films minces de SnO<sub>2</sub> à : T= 425°C, t =10min,  
 (a) : non dopé, (b) : Q = 0.12g, (c) : Q= 0.16g.

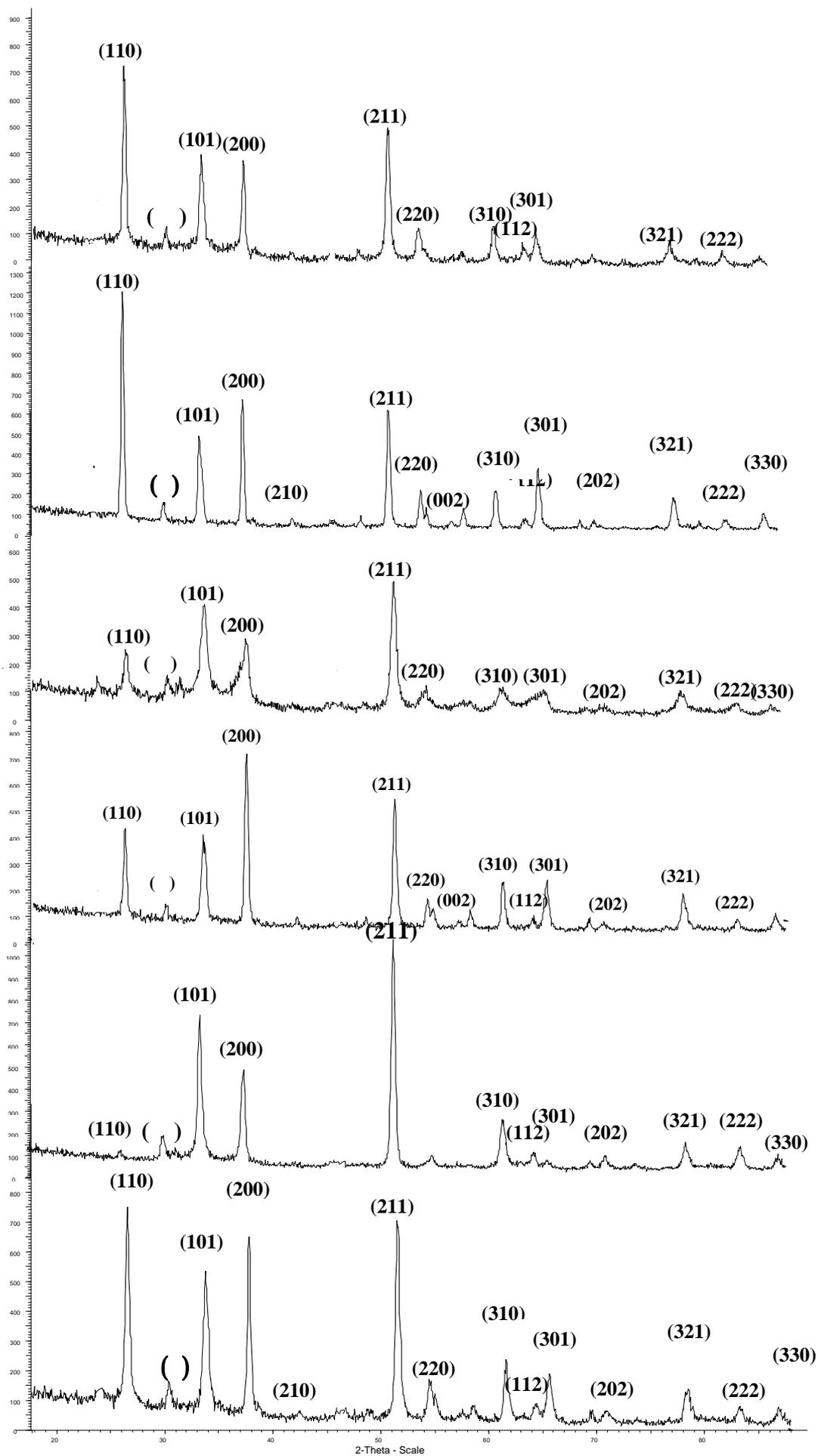


Figure 3.11 : Spectres de XRD des films minces de  $\text{SnO}_2$  non dopé (a, c, e) et dopé (b, d, f) à :  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $Q = 0.16\text{g}$ , (a, b) :  $t = 7.5\text{min}$ , (c, d) :  $t = 10\text{min}$ , (e, f) :  $t = 12.5\text{min}$ .

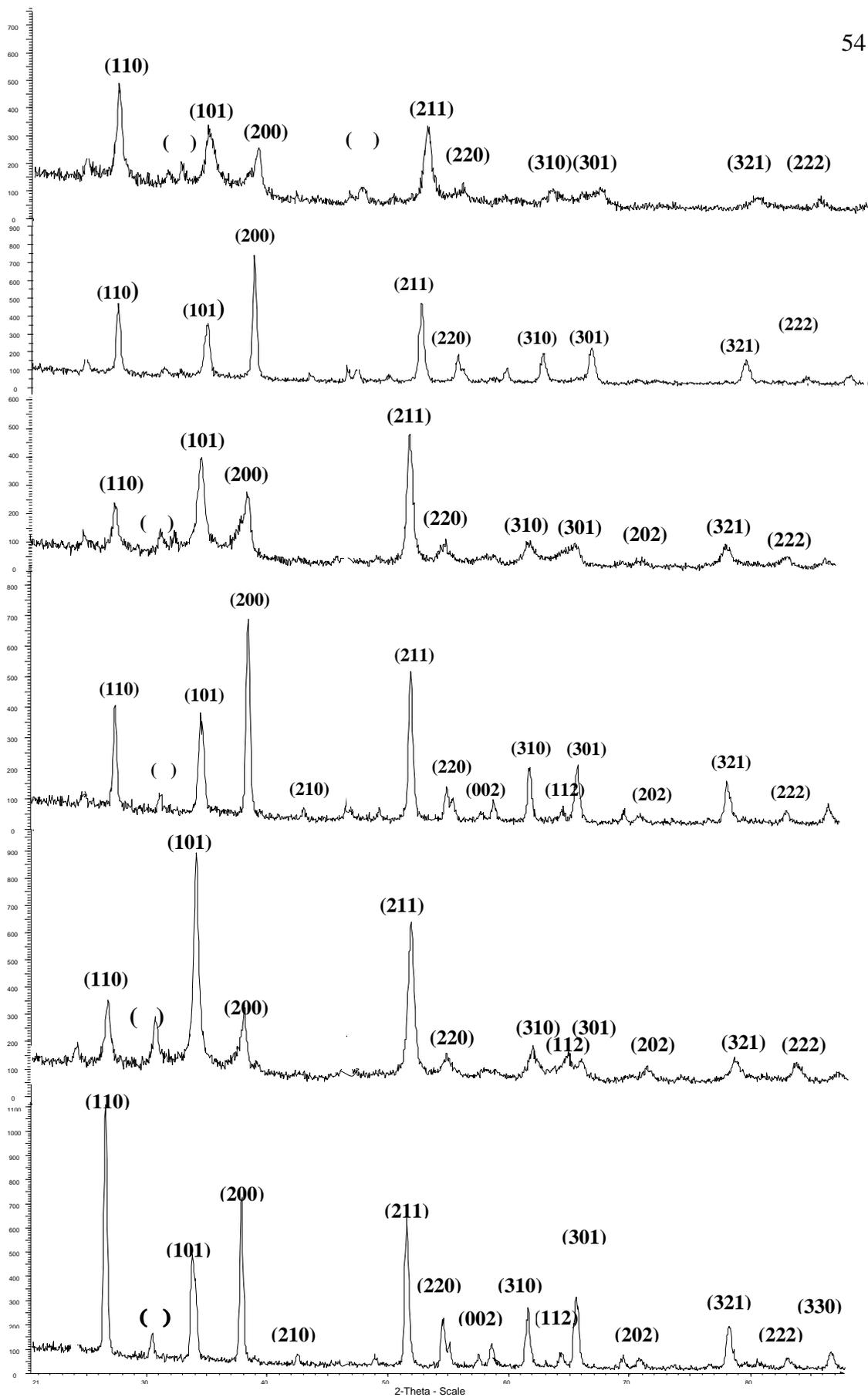


Figure 3.12 : Spectre de XRD des films minces de SnO<sub>2</sub> non dopé (a, c, e) et dopé (b, d, f) à  $t = 10\text{min}$ ,  $Q = 0.16\text{g}$ ,  $T = 375^\circ\text{C}$  (a, b)  $T = 400^\circ\text{C}$  (c, d)  $T = 425^\circ\text{C}$  (e, f).

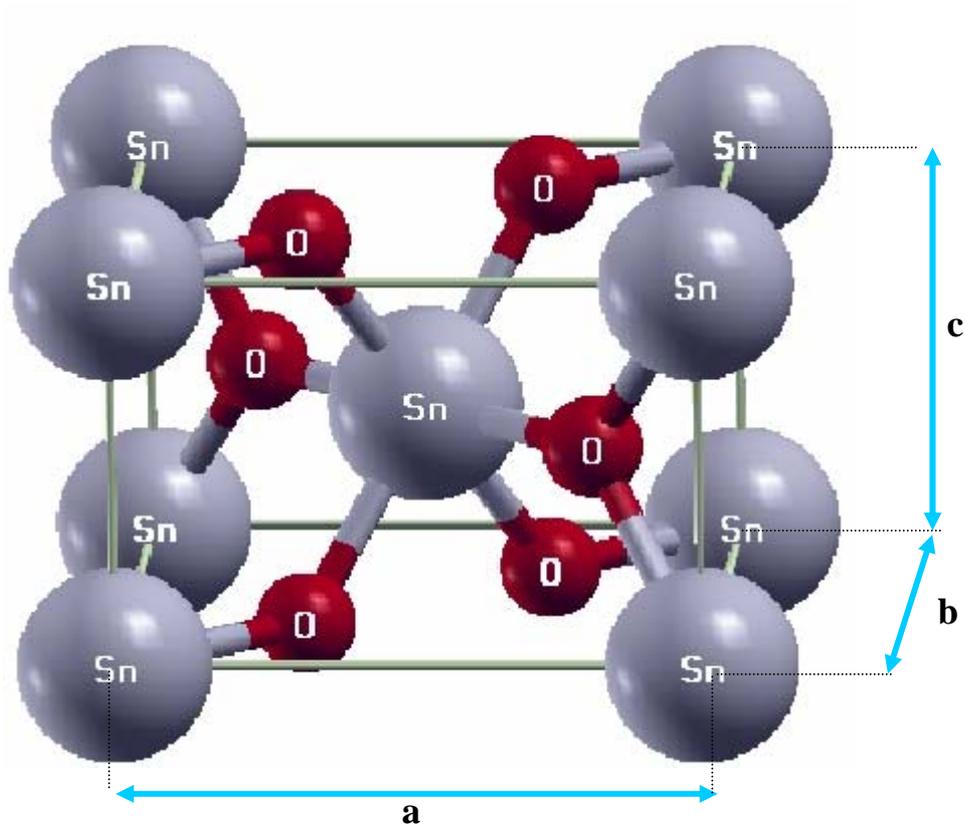


Figure 3.13: Maille élémentaire de dioxyde d'étain cassitérite. groupe de Symétrie d'espace  $P4_2/mnm$ ,  $a=b= 4.737\text{\AA}$ ,  $c=3.186\text{\AA}$ ,  $\alpha =\beta=\gamma=90^\circ$ ,  $r_o=1.32\text{\AA}$  et  $r_{Sn}=0.71\text{\AA}$ .

Tableau 3.1 : Paramètres de maille de films mince de dioxyde d'étain en fonction des conditions expérimentales.

| Température de dépôt ( $^\circ\text{C}$ ) | Temps de dépôt (min) | SnO2 non dopé |          | SnO2 dopé (Q=0.16g) |         |
|---|----------------------|---------------|----------|---------------------|---------|
|   |                      | a             | c        | a                   | c       |
| 375                                       | 7.5                  | 4.74795       | 3.170431 | 4.755246            | 3.20364 |
|   | 10                   | 4.7361        | 3.1875   | 4.7648              | 3.1896  |
| 400                                       | 7.5                  | 4.73901       | 3.18151  | 4.76472             | 3.2050  |
|   | 10                   | 4.74562       | 3.18477  | 4.76382             | 3.19967 |
|   | 12.5                 | 4.74218       | 3.17989  | 4.75512             | 3.20548 |
| 425                                       | 7.5                  | 4.75478       | 3.17854  | 4.76314             | 3.19465 |
|   | 10                   | 4.74624       | 3.18226  | 4.76516             | 3.2008  |

L'analyse des spectres de diffraction représentés aux figures 3.10-12 montre que la variation du taux de dopage, de la température et du temps de déposition est sans effet sur la position des pics de diffraction. Nous constatons que les pics de diffraction situés dans la même position sont de même indice (hkl). Il en résulte que les systèmes cristallins de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé Sb, déposés en couche mince sur un substrat en verre sont identiques et de même paramètre de maille. Dans l'ensemble les pics de diffraction intenses sont situés dans l'intervalle des positions  $20^\circ \leq \theta \leq 54^\circ$ , à partir la position  $\theta = 54^\circ$ , l'intensité des pics est atténuée. L'influence des conditions expérimentales se manifeste essentiellement dans l'amplitude des pics de diffraction [7, 8, 20, 21, 31]. Leur intensité relative varie en fonction de la température et le temps de déposition figures (3.11-12). L'augmentation de l'intensité des pics est attribuée à l'amélioration de la cristallinité et à la croissance de la taille des grains. On notera également que les pics de diffraction de SnO<sub>2</sub> dopé Sb sont plus intenses que ceux de SnO<sub>2</sub> non dopé figures (3.10-12).

### 3.3 Composition chimique

La concentration des éléments présents sur la surface du substrat, dans la couche mince de l'oxyde d'étain non dopé et dopé Sb est déterminée par les techniques d'analyses EDS et XRF [73, 74, 80]. Les analyses respectives EDS et XRF sont réalisés avec EDAX type et un Spectromètre Philips Mgix.

Pour s'assurer de la qualité des substrats en verre que nous avons utilisé pour déposer l'oxyde d'étain, nous avons effectué une analyse EDS de la surface des substrats. L'analyse est effectuée après nettoyage des substrats. Le spectre EDS et les concentrations des éléments présents a la surface des substrats sont donnés en figure 3.14 (a). Les concentrations en Oxygène et Silicium sont les plus élevées, la valeur du rapport O/Si proche de 2 est caractéristique d'une composition stœchiométrique de SiO<sub>2</sub>. Des concentrations plus faibles d'impuretés métallique et organique sont également présentes dans nos substrats en verre (tableau 3.14.a).

L'incorporation d'impuretés Sb dans le dépôt SnO<sub>2</sub> provoque une diminution des quantités massiques (W%) de O et Sn. Lorsqu'on augmente la masse du dopant Sb<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> entre 0.1g et 0.24 g, la quantité massique de Sb varie légèrement et aléatoirement jusqu'à atteindre une valeur maximale de l'ordre de 10%. Ceci explique la ressemblance dans l'évolution en fonction du taux de dopage des quantités massiques de O et Sn. De plus, nous avons constaté que la quantité massique maximale de Sb (10%) ne dépend pas de la température et du temps de déposition. Pour cela l'évolution en fonction de la température

de déposition des quantités massiques de O et Sn est sensiblement la même. Il en est de même pour l'évolution en fonction du temps de déposition des quantités massiques de O et Sn (figure 3.15).

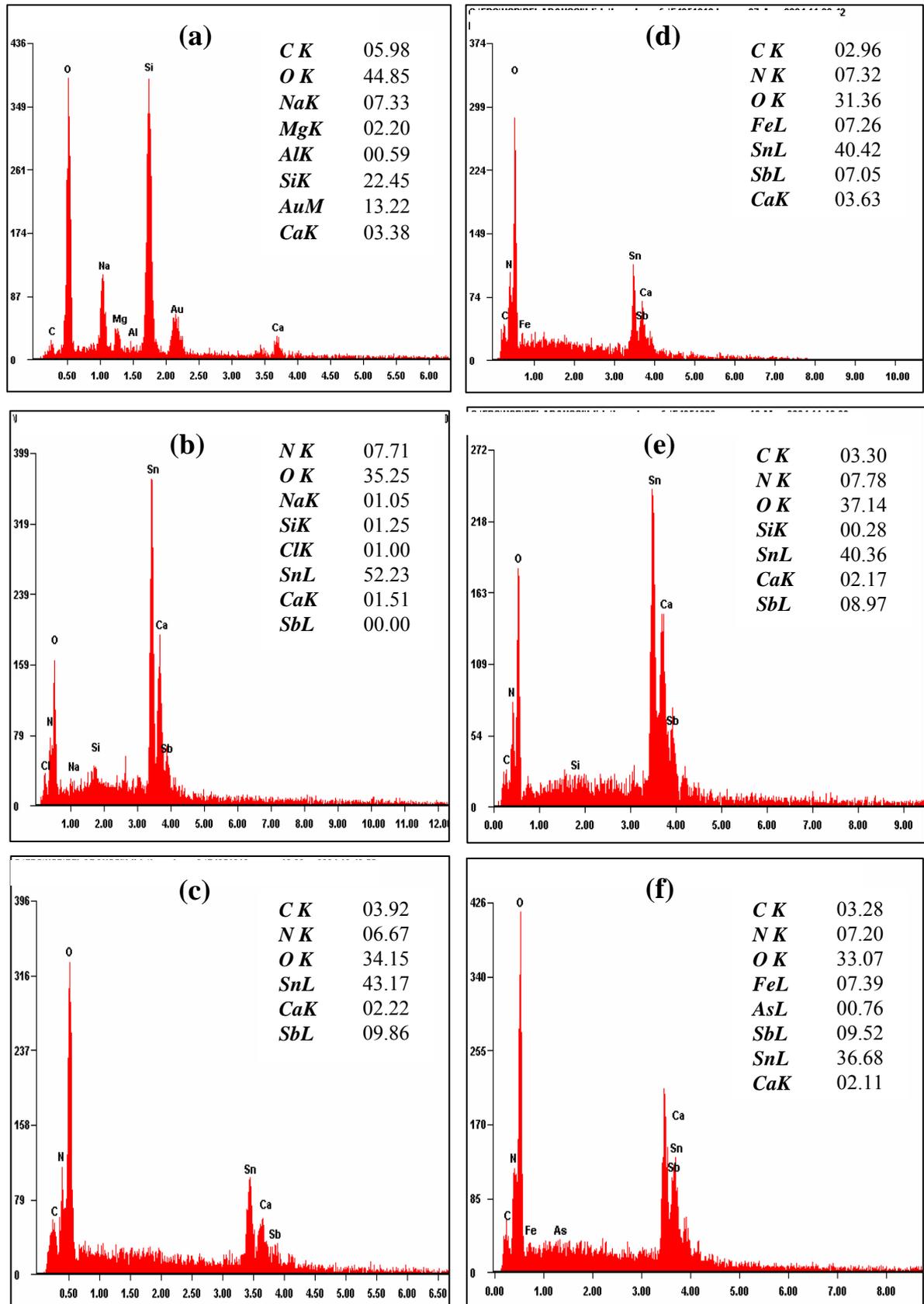


Figure 3.14 : L'analyse EDS des échantillons SnO2 :Sb

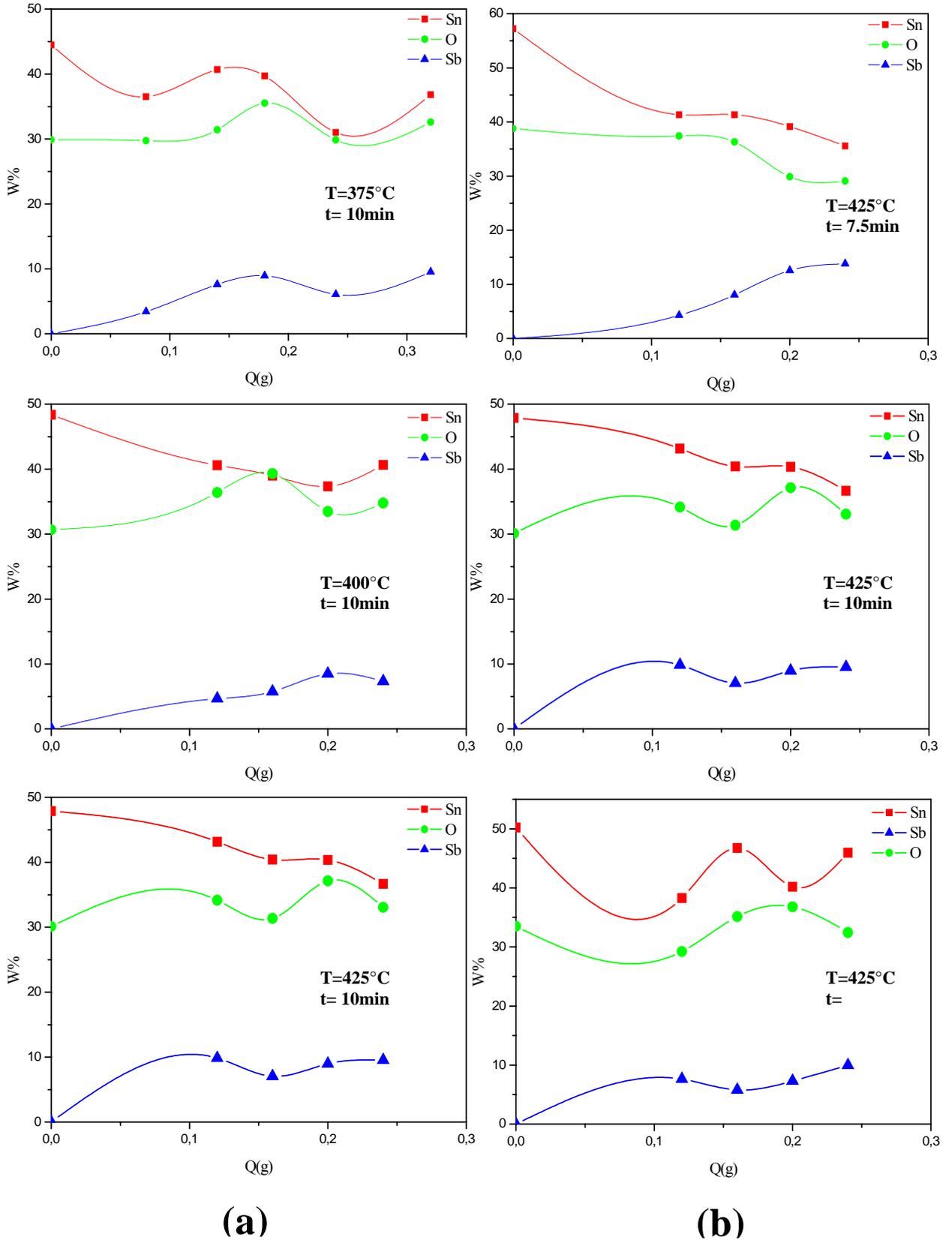


Figure 3.15: Variation des quantités massiques des éléments réactifs de films mince de dioxyde d'étain en fonction de quantité de dopage.

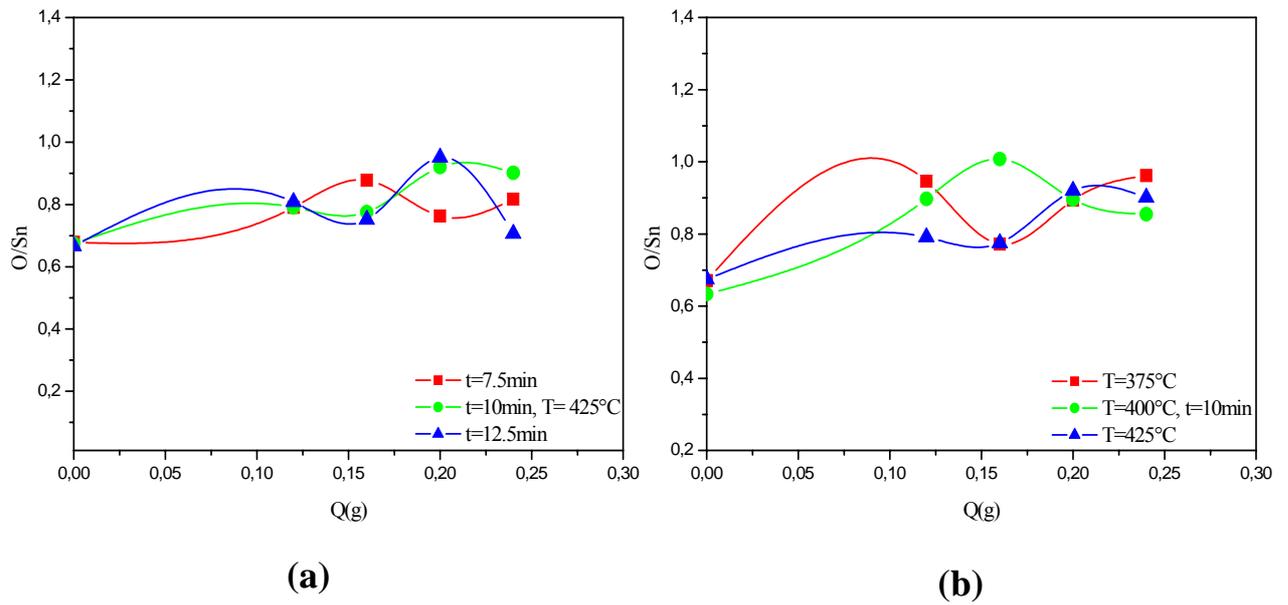
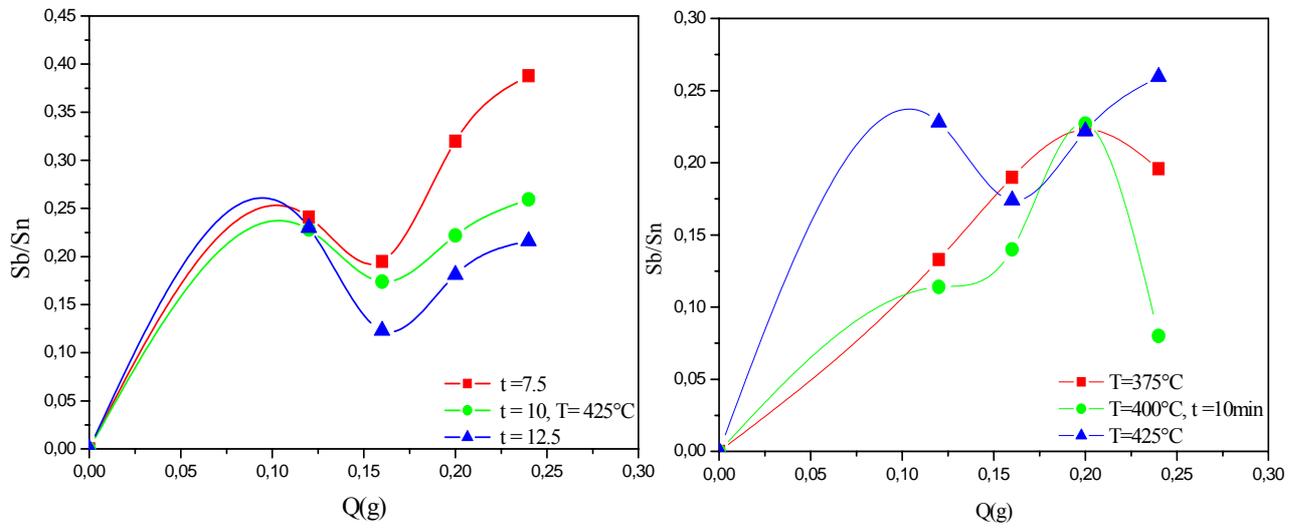


Figure 3.16: Variation de rapport de Sb/Sn et O/Sn de films mince de dioxyde d'étain en Fonction de dopage. (a) : effet de temps, (b) : effet de température.

L'analyse EDS montre que nos dépôts contiennent également des éléments chimiques résiduels de natures métalliques et organiques figure 3.14. Ceux sont des impuretés essentiellement des réactifs et de qui proviennent l'environnement durant la croissance des dépôts. La concentration et le type d'impuretés déterminent la qualité électrique et optique de nos dépôts.

Pour déterminer la phase prédominante en surface, nous avons étudié l'évolution des rapports O/Sn et Sb/Sn en fonction de la masse du dopant  $\text{SbCl}_3$ , la température et le temps de déposition (figure 3.16). Le rapport O/Sn, inférieure ou égale à 1 est caractéristique d'une composition stœchiométrique  $\text{SnO}_x$  avec  $1 \leq x < 2$ . La valeur de  $x$  varie en fonction du temps et de la température de déposition.

Les propriétés électriques et optiques de  $\text{SnO}_2$ :Sb en couche mince dépendent non seulement de la quantité du dopant Sb présente dans la couche mince  $\text{SnO}_2$ :Sb mais également de la nature des sites occupés par les atomes Sb. Selon le taux de dopage, les impuretés Sb occupent des sites différents. Lorsque le taux de dopage est faible, les atomes Sb se substituent aux atomes Sn [7, 8, 20, - 22, 29, 31, 37]. A partir d'un taux de dopage équivalent à un rapport  $\text{Sb/Sn} \approx 0.05$ , les atomes Sb se fixent dans les sites interstitiels pour former des phases  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  [88]. L'évolution du rapport  $\text{Sb/Sn}$  représentée en figure 3.16 : montre que quelque soit le taux du dopage, le temps et la température de déposition, on n'est au dessus de la valeur limite  $\text{Sb/Sn}=0.05$ . On peut ainsi prévoir qu'il s'agit d'un dopage par insertion.

La détection par analyse XRF de la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (figure 3.17 ) confirme la discussion précédente sur le mode de dopage par insertion. D'autre part, l'analyse XRF montre que le dépôt cristallise dans une structure stœchiométrique  $\text{SnO}_2$ . La même structure a été obtenue précédemment par l'analyse XRD.

Les résultats des analyses XRD, EDAX et XRF montrent que nos dépôts présentent deux phases, une phase SnO<sub>2</sub> en volume et une autre phase SnO<sub>x</sub> (1 < x < 2) en surface [12, 19, 1].

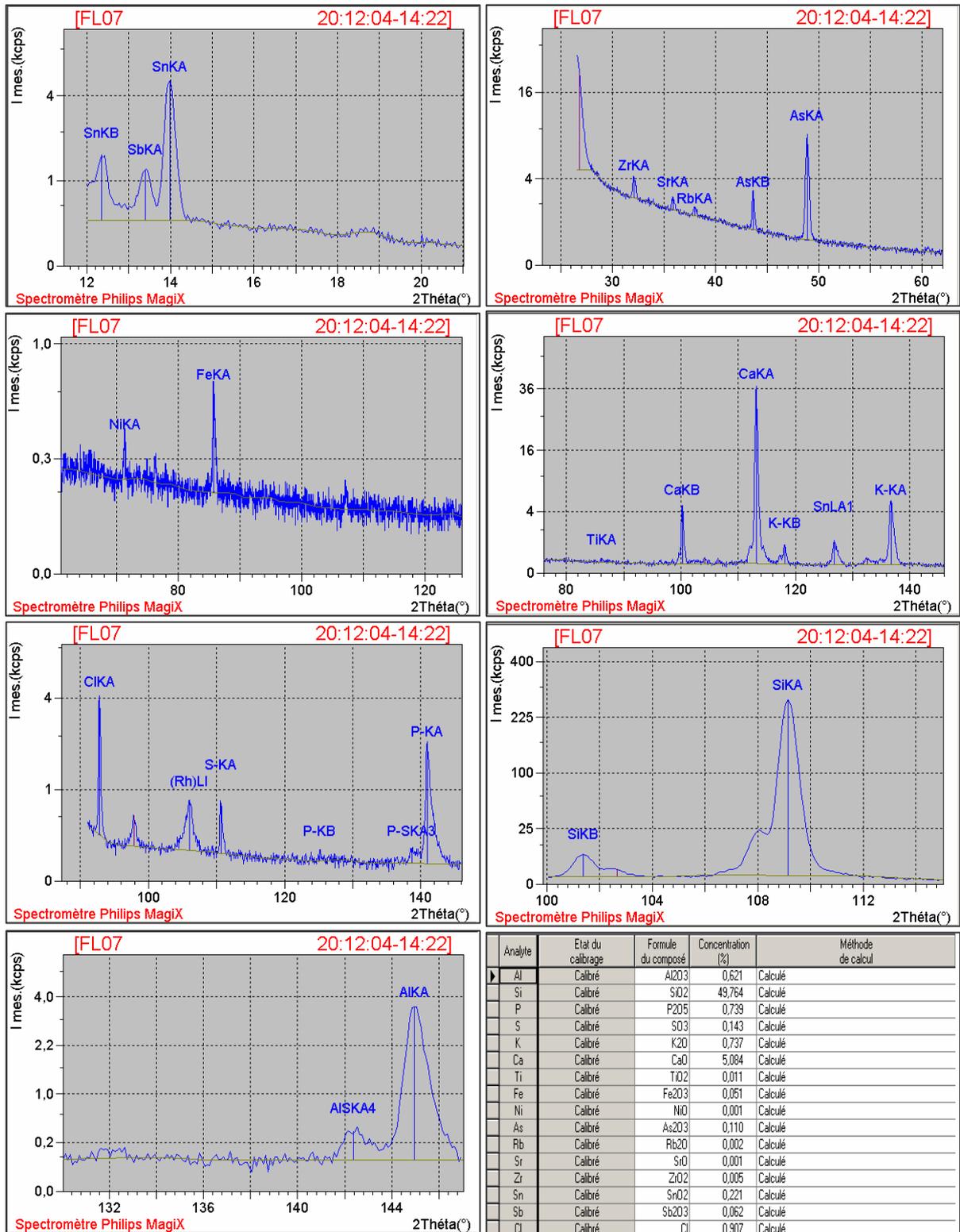


Figure 3.17: L'analyse XRF d'une films minces de dioxyde d'étain dopé Antimoine à  
T =400°C, t=10min Q=0.16g.

## CHAPITRE 4

### PROPRIETES ELECTRIQUES ET OPTIQUES

#### 4.1 Introduction

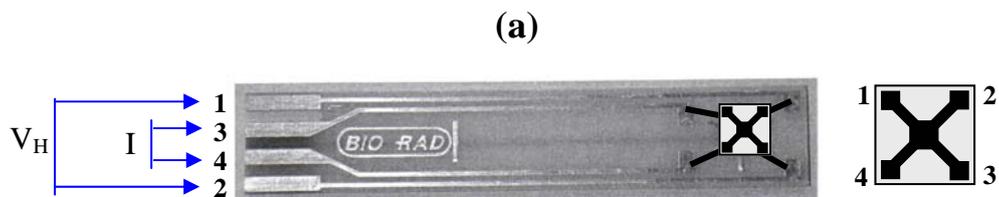
La conductivité électrique et la transmittance des matériaux polycristallins tels que l'oxyde d'étain en couche mince dépend de plusieurs paramètres microstructuraux. Parmi ces paramètres, on peut citer les joints de grains, la porosité, la phase SnO<sub>x</sub> en surface avec x variable, les voies d'incorporations de Sb dans la structure rutile SnO<sub>2</sub> et le type d'impuretés résiduelles [1, 2, 12, 13, 14, 18, 26, 28, 34, 44, 46, 72]. A travers ce chapitre, nous avons tenté d'établir le lien entre l'ensemble de ces paramètres, les propriétés électriques et optiques des échantillons SnO<sub>2</sub>:Sb.

#### 4.2 Propriétés électriques

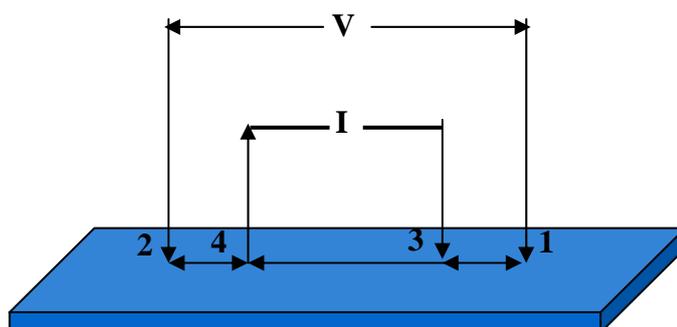
La conductivité électrique de la surface des couches minces de **SnO<sub>2</sub>** est déterminée à la température ambiante par des mesures d'effet Hall et de résistance carrée ( $R_{sh}$ ). Pour cela nous avons utilisé un Profileur à effet Hall HL5900Pc. La résistance en surface est mesurée par la méthode des quatre pointes (figure (4.1.a)) intégrée au profileur à effet Hall.

Les mesures d'effet Hall sont effectuées sur des échantillons de configuration géométrique Van der Pauw, qu'on fixe sur un porte échantillon muni de quatre bornes par l'intermédiaire de fils fins en cuivre (figure 4.1.b). Pour réaliser les contacts, nous avons utilisé une colle conductrice type **IECOLIT**. L'ohmicité des contacts est vérifié par le tracé de la caractéristique I(V) (figure 4.1.c). La constante de Hall, la concentration et la mobilité des porteurs de charge en surface sont calculées à partir des relations suivantes :

$$R_{Hs} = \frac{V_H}{IB} \quad N(x) = \frac{\sigma}{q\mu} = \frac{(\delta\sigma_s)^2}{q\delta x \cdot \delta(R_{Hs} \sigma_s^2)}$$



(b)



(c)

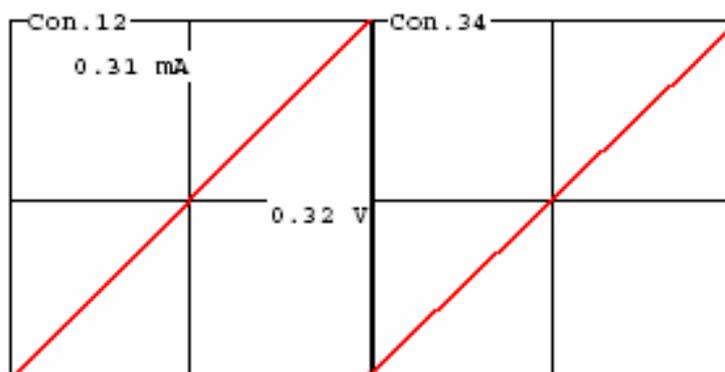


Figure4.1 : (a) : Motifs VDP, connexion de l'échantillon au porte échantillon, (b) : mesure de la résistance carrée par la méthode de quatre points, (c) : contact  $I(V)$  d'un échantillon  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  ( $Q=0.28\text{g}$ ) déposé à  $T=425^\circ\text{C}$  et  $t=10$  min.

la résistivité et la résistance en surface sont calculée à partir des expressions approximatives de VALDES [54, 2, 81] :

$$\rho_s = \frac{\pi}{2 \ln 2} \left[ \frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right] \cdot F(Q), \quad R_{sh} = \frac{\rho}{d} en\Omega$$

$$F(Q) = 1 - 0.34657A - 0.09236A^2$$

$$A = \left( \frac{Q-1}{Q+1} \right) \quad \text{et} \quad Q = \frac{V_{43} \cdot I_{14}}{V_{23} \cdot I_{12}}$$

ou  $V_{43}$ ,  $V_{23}$ ,  $I_{14}$  et  $I_{12}$  désignent dans l'ordre les différences de potentiels mesurées entre les bornes 2, 3 et 4 et le courant injecté dans les bornes 1, 2 et 4.

La tension de Hall ( $V_H$ ) est obtenue avec un champ magnétique ( $B$ ) d'amplitude 0.32T et un courant injecté ( $I$ ) de 0.04mA–2 mA. La conductivité en surface ( $\delta\sigma_s$ ) est mesurée sur une profondeur  $\delta x$ .

Les mesures électriques effectuées sur des échantillons SnO2 non dopé et dopé Sb déposés avec différentes conditions expérimentales ont montré que la tension de Hall ( $V_H$ ) est négative. Ce résultat confirme que nos dépôts sont des semiconducteurs de type n.

Pour faire apparaître l'effet de recuit sur les propriétés électriques, nous avons effectué des mesures d'effet Hall avant et après recuit des échantillons SnO2 :Sb. Par la suite, nous avons étudié uniquement l'influence des conditions expérimentales sur les propriétés électriques des échantillons SnO2 :Sb recuits.

La figure (4.2.a) montre l'effet de recuit sur la concentration des porteurs de charge, la mobilité et la résistance surfacique d'échantillons SnO2 :Sb déposés avec différentes conditions expérimentales. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la concentration des porteurs de charge, la mobilité et la résistance surfacique d'échantillons SnO2 non dopé. L'effet de recuit sur la concentration des porteurs de charge, la mobilité et la résistance est similaire sur les échantillons SnO2 non dopé et dopé Sb. Toutefois on ne peut séparer l'effet de recuit sur les propriétés électriques des échantillons dopés de celui du dopage.

La concentration des porteurs de charge, la mobilité et la résistance en surface mesurées avant et après recuit des échantillons SnO2, sont différentes. Les mesures effectuées après

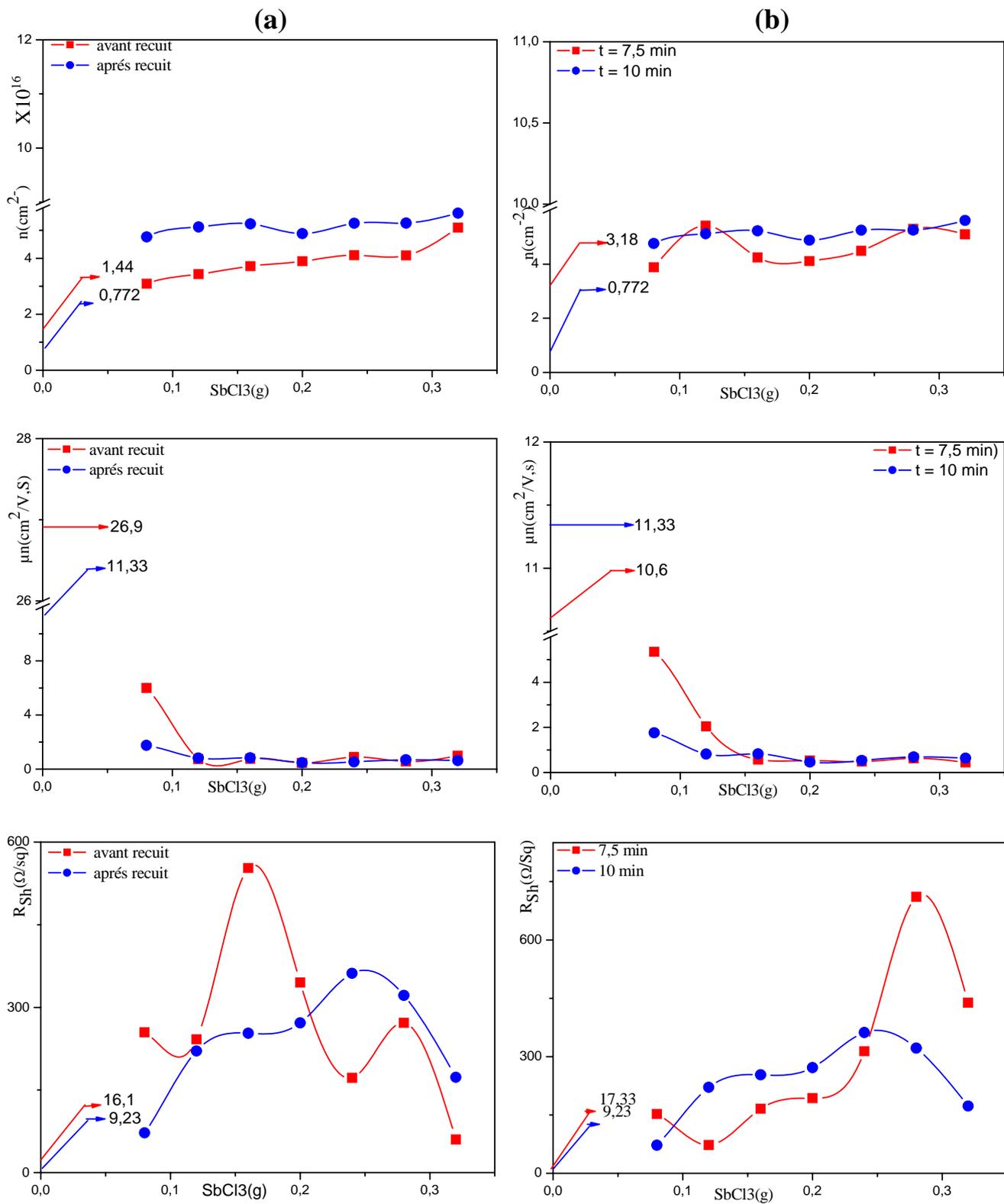


Figure 4.2 : Influence (a) : du recuit et (b) :du temps de déposition sur la concentration, la mobilité de porteurs libres et la résistance en surface de d'échantillon SnO<sub>2</sub> :Sb.

recuit montrent que la mobilité et la résistance en surface sont atténuées tandis que la concentration des porteurs de charge des échantillons SnO<sub>2</sub> dopés augmente. Par contre la concentration des porteurs de charge des échantillons non dopés diminue. L'effet de recuit sur la mobilité est significatif seulement pour les quantités SbCl<sub>3</sub> inférieures à 0.12g. Pour les quantités SbCl<sub>3</sub> supérieures à 0.12g, le recuit est sans effet sur la mobilité. Concernant l'effet de recuit sur la résistance  $R_{Sh}$ , nous remarquons que l'écart entre les valeurs extrêmes de  $R_{Sh}$  mesurées avant recuit est réduit. Il en résulte une meilleure uniformité de la variation en fonction de la quantité SbCl<sub>3</sub> de la résistance  $R_{Sh}$ .

La figure 4.2.b représente l'effet du temps de déposition sur la concentration des porteurs de charge, la mobilité et la résistance  $R_{Sh}$ . La comparaison avec les courbes de la figure (4.2.a) montre un effet du temps de déposition similaire à celui du recuit. Nous pouvons expliquer l'effet du recuit et du temps de déposition sur la résistance en surface  $R_{Sh}$  par leur effets sur l'évolution de la taille des grains au détriment des joints de grains [7, 8, 20, 22, 28, 31, 37].

En terme de résistance, cela correspond à une diminution de la contribution de la résistance due aux joints de grains dans la résistance totale en surface.

La variation de la résistance  $R_{Sh}$  en fonction de la proportion SbCl<sub>3</sub> dans le réactif SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, la température de déposition et le rapport Sb/Sn est représentée sur la figure 4.3-a. Lorsqu'on augmente la quantité SbCl<sub>3</sub>, nous constatons que la résistance  $R_{Sh}$  croît, passe par un maximum en  $Q(SbCl_3) \approx (0.20- 0.24)g$  puis elle chute jusqu'à atteindre une valeur maximale en  $Q(SbCl_3) \approx 0.32g$ . Les valeurs extrêmes de la résistance  $R_{Sh}$  changent en fonction de la température de déposition. Pour une quantité de dopage SbCl<sub>3</sub> comprise entre 0.12g et 0.28g, la résistance diminue lorsque la température de déposition augmente entre 375°C et 425°C. La valeur maximale de la résistance  $R_{Sh}$  des échantillons SnO<sub>2</sub>:Sb déposés aux températures 375°C et 425°C passe de 361.92  $\Omega cm^{-2}$  à 1660  $\Omega cm^{-2}$ . On notera que quelque soient la quantité de SbCl<sub>3</sub> présente dans le réactif SnO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, le temps et la température de déposition, la résistance  $R_{Sh}$  mesurée sur les échantillons SnO<sub>2</sub> dopés est plus élevée que celle des échantillons non dopés.

La figure 4.3.b représente l'évolution de la concentration des porteurs de charge, la mobilité et la conductivité électrique surfacique en fonction de la quantité SbCl<sub>3</sub> et du rapport Sb/Sn. La dépendance entre la concentration des porteurs de charge (figure 4.3.a) et la quantité SbCl<sub>3</sub> suit une loi presque linéaire. Il en est de même de la dépendance entre la concentration des porteurs de charge et de la mobilité en

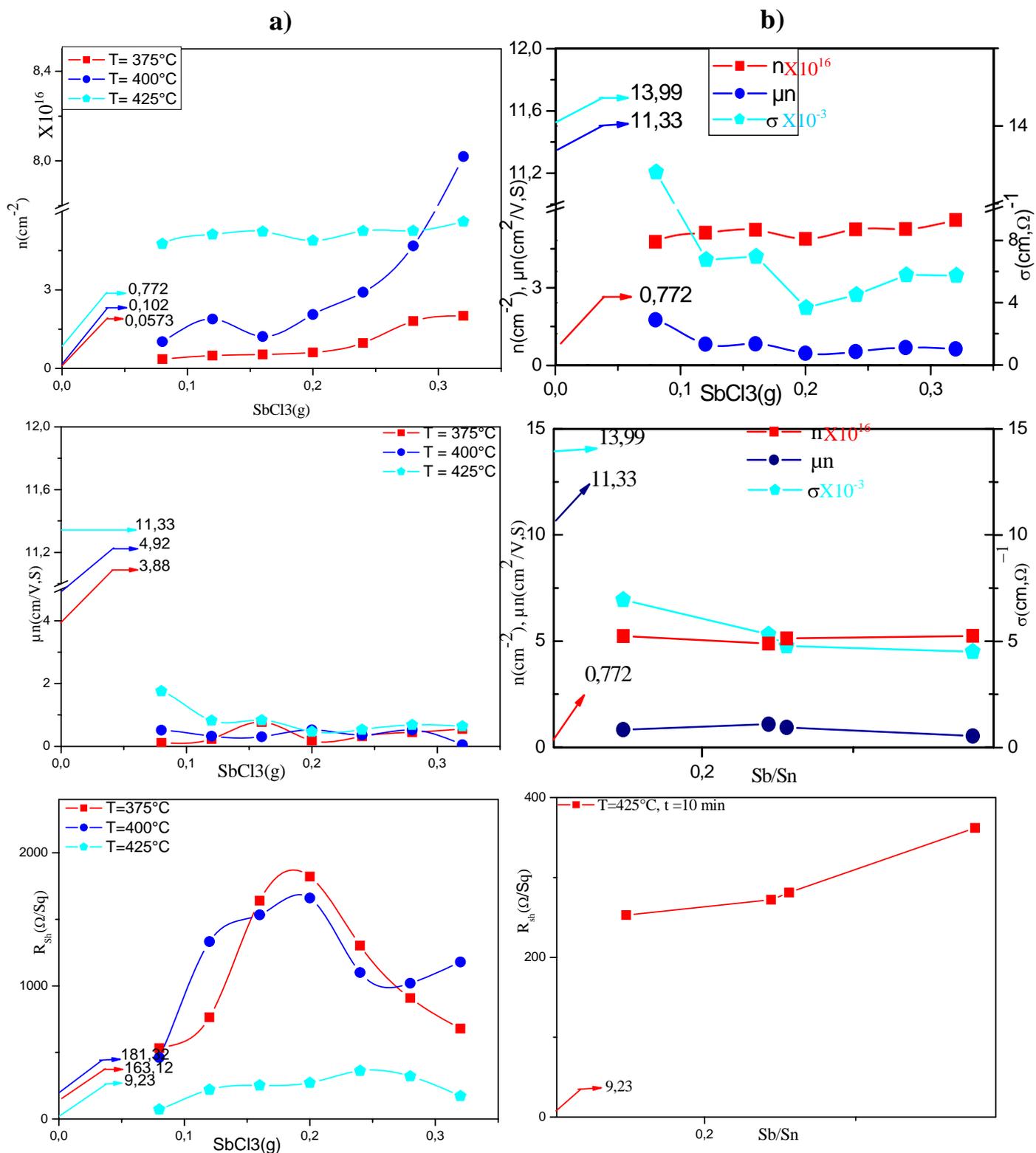


Figure 4.3: Influence (a) : de la température et (b) : du dopage sur la concentration, la mobilité des porteurs libres, la conductivité et la résistivité en surface de  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ .

fonction du rapport Sb/Sn. L'influence du dopage sur la mobilité et la conductivité électrique apparaît seulement pour les quantités SbCl<sub>3</sub> inférieures à 0.12g. Pour des quantités SbCl<sub>3</sub> comprises entre 0.12g et 0.32g, la mobilité et la conductivité sont constantes. L'augmentation de la température de déposition entraîne une augmentation de la concentration des porteurs de charge libres. Cela est valable également pour la concentration des porteurs de charge dans les échantillons SnO<sub>2</sub> non dopés. Les chutes de la mobilité, de la conductivité et l'augmentation de

la résistance  $R_{sh}$ , peuvent être attribués à la [7 – 9, 12, 20, 22, 28, 31, 37, 52, 53, 82, 83] :

- i) Précision sur la pression du débit d'oxygène et à l'origine de la phase surfacique SnO<sub>x</sub> (x variable).
- ii) Concentration non contrôlée et type des impuretés résiduelles. Jouant le rôle de centre donneur ou accepteur, ils peuvent affecter fortement les propriétés électriques.
- iii) Voie d'incorporation de Sb dans la structure rutile SnO<sub>2</sub>. Quand Sb est en faible quantité, il se substitue à Sn dans la forme Sb<sup>+5</sup>. on assiste ainsi à une amélioration des propriétés électriques. Cependant, lorsque la quantité Sb augmente (nos dépôts), l'excès de charge se localise sur Sb<sup>+5</sup> déjà présent. Ce dernier, réduit à Sb<sup>+3</sup>, se place dans les sites interstitiels pour former des oxydes Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. ceci engendre des perturbations structurales et une chute de la mobilité des porteurs de charge.

#### 4.3 Propriétés optiques

La caractérisation optique consiste à étudier l'évolution de la transmittance et de l'énergie de gap ( $E_g$ ) en fonction des conditions de dépositions des échantillons SnO<sub>2</sub>:Sb. La transmittance est mesurée à la température ambiante avec un spectrophotomètre UV-Visible 1201 SHIMADZU ( $\lambda=200-1100nm$ ). L'énergie de gap ( $E_g$ ) est calculée au voisinage du centre  $\Gamma(k = 0)$  de la première zone de Brillouin par la relation [1, 15, 18, 22, 45] :

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^x \dots\dots\dots(1)$$

Où  $\alpha$  désigne l'absorption fondamentale,  $h\nu$  est l'énergie du photon incident. Le paramètre  $x$  est définie par le type de transition permise entre la bande de valence et de conduction. Pour un matériau semiconducteur à transition directe tel que l'oxyde d'étain, la valeur de  $x$  est égale à 1/2. Ainsi la valeur de  $E_g$  peut être estimée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe :

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 = f(h\nu) = (h\nu - E_g) \dots\dots\dots(2)$$

Pour étudier l'évolution de la transmittance en fonction du dopage, nous avons considéré comme référence la transmittance maximale des échantillons SnO<sub>2</sub> non dopé. Les mesures de transmittance ont montré que les échantillons SnO<sub>2</sub> non dopé, déposés à la température 375°C et un temps de déposition de 10 min sont caractérisés par une meilleure transmittance. La valeur correspondante, mesurée après recuit et de 87.7 % (fig 4.4-a). Nous remarquons sur la même figure que la transmittance est faiblement atténuée par l'effet de recuit. Ceci peut être expliqué par la coalescence entre les grains qui favorisée par l'effet de recuit provoque une diminution de la transmittance [78].

Les figures 4.4-b-e représentent la variation des spectres de la transmittance dans UV-VIS-NIR des échantillons SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>:Sb en fonction de la température et le temps de déposition. On observe sur les figures 4-4b, d que la transmittance des échantillons SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>:Sb évolue différemment en fonction du temps de déposition. Dans UV-Visible, la transmittance des échantillons SnO<sub>2</sub> déposés avec des temps de déposition de 7.5 min, 10 min et 12.5 min est pratiquement constante. L'influence du temps de déposition se manifeste dans NIR ( $\lambda = 800\text{nm}$ ) par une faible diminution de la transmittance des échantillons SnO<sub>2</sub>. Pour une quantité de dopage SbCl<sub>3</sub> fixe, la transmittance des échantillons SnO<sub>2</sub>:Sb diminue fortement lorsqu'on augmente le temps de déposition. Les écarts entre les transmittances des échantillons SnO<sub>2</sub>:Sb déposés avec des temps de déposition différents ont tendance à se réduire dans NIR. La transmittance varie également en fonction de la température de déposition des échantillons SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>:Sb. L'augmentation de la température de déposition entraîne une diminution de la transmittance plus particulièrement dans UV-Visible [19, 21].

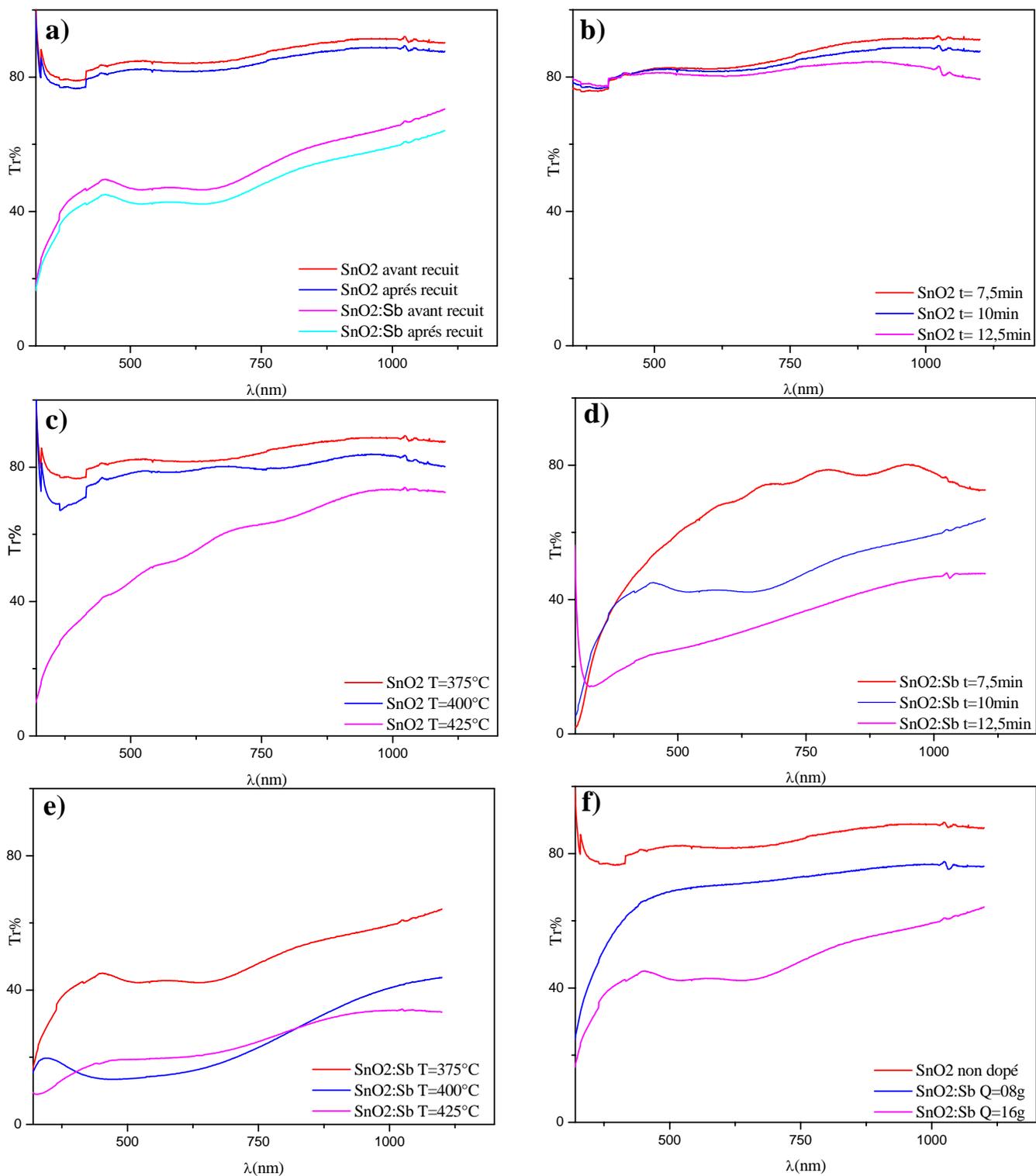


Figure 4.4 : Influence (a) : du recuit sur  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopé à  $T = 375^\circ\text{C}$  et  $t = 10$  min, le temps de déposition sur (b) :  $\text{SnO}_2$  non dopé et (d) :  $\text{SnO}_2$  :Sb et  $Q = 0.16$  g à  $T = 375^\circ\text{C}$ , la température de déposition (c) :  $\text{SnO}_2$  non dopé et (e) :  $\text{SnO}_2$  :Sb et  $Q = 0.16$  g à  $t = 10$  min, (f) : le taux de dopage sur les échantillons  $\text{SnO}_2$ .

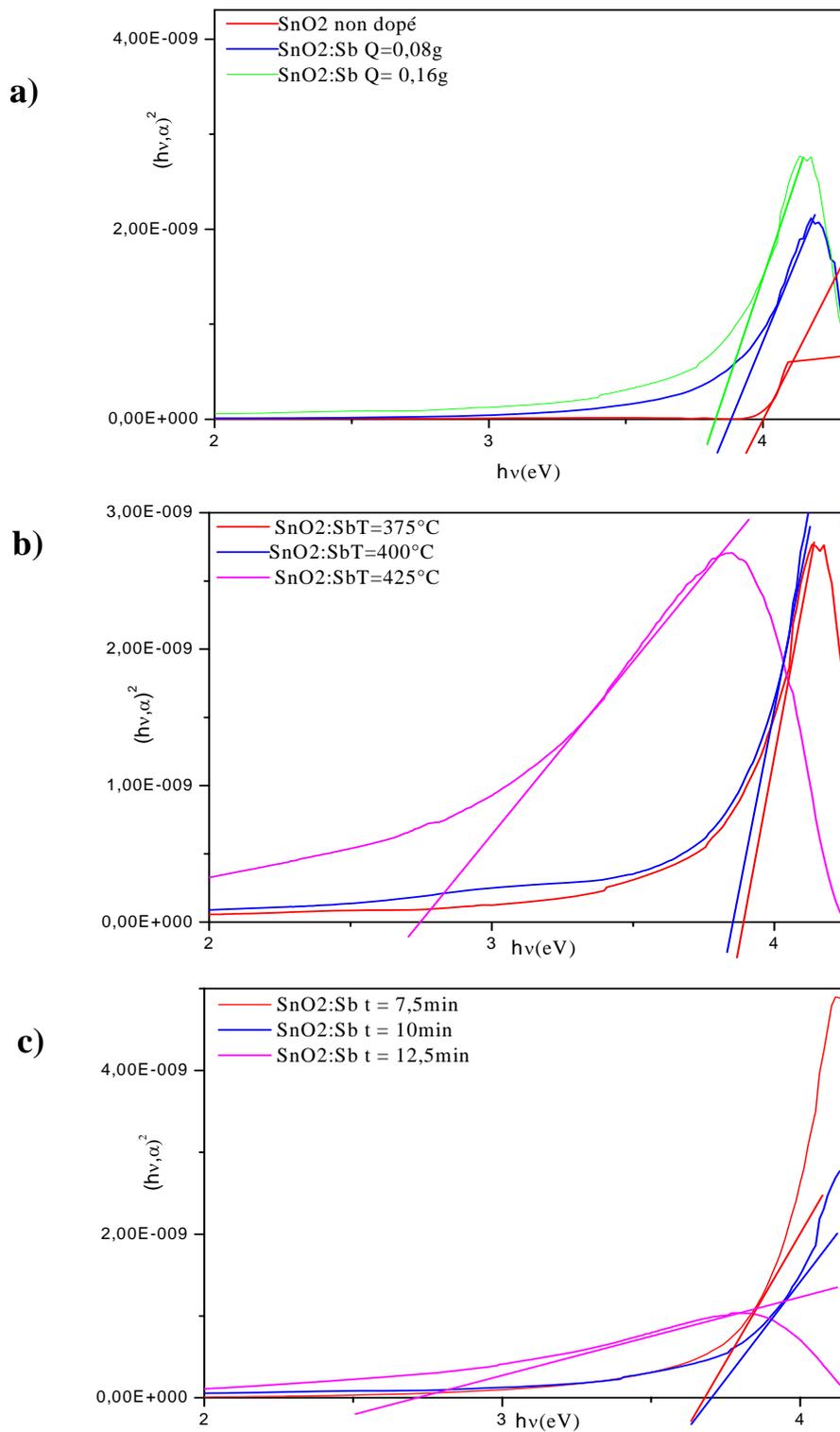


Figure 4.5 : Influence (a) : du taux de dopage sur SnO<sub>2</sub> à T= 375°C et t = 10min, (b) : la température sur SnO<sub>2</sub> :Sb à t = 10min et Q= 0.16g et (c) : le temps de déposition sur SnO<sub>2</sub> :Sb à T= 375°C et Q= 0.16g.

Tableau 4.1: les valeurs de l'énergie de gap de SnO<sub>2</sub>:Sb à différents conditions expérimentales.

| T <sub>d</sub> (°C) | t <sub>d</sub> (min) | E <sub>g</sub> (eV) | Le taux de dopage (g) |      |      |      |      |      |      |
|---------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
|                     |                      |                     | 0                     | 0.08 | 0.12 | 0.16 | 0.20 | 0.24 | 0.28 |
| 375                 | 7.5                  |                     | 3.77                  | 3.5  | 3.35 | 3.3  | 2.85 | 2.6  | 2.3  |
|                     | 10                   |                     | 4                     | 3.87 | 3.25 | 3.82 | 2.7  | 2.93 | 2.85 |
|                     | 12.5                 |                     | 3.35                  | 3.35 | 3.2  | 3    | 2.8  | 3.2  | 2.85 |
| 400                 | 7.5                  |                     | 3.78                  | 3.02 | 2.8  | 2.75 | 2.85 | 2.7  | 2.9  |
|                     | 10                   |                     | 3.7                   | 3    | 2.95 | 3.8  | 2.72 | 2.8  | 2.75 |
|                     | 12.5                 |                     | 3.7                   | 3    | 2.95 | 2.9  | 2.7  | 3    | 3    |
| 425                 | 7.5                  |                     | 3.4                   | 3.2  | 3.12 | 2.7  | 3    | 2.7  | 2.8  |
|                     | 10                   |                     | 3.3                   | 3.25 | 3    | 2.75 | 3.1  | 3.22 | 1.8  |

La transmittance des échantillons SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>:Sb est représentée sur la figure 4.4.a. Les spectres de la transmittance des échantillons SnO<sub>2</sub>:Sb sont tracés pour des quantités SbCl<sub>3</sub> de 0.08g, 0.16g. Comme on peut le voir sur la même figure, la transmittance des échantillons SnO<sub>2</sub>:Sb est plus faible que celle des échantillons SnO<sub>2</sub>. De plus, la transmittance des échantillons SnO<sub>2</sub>:Sb décroît quand la quantité de dopage SbCl<sub>3</sub> augmente. La décroissance de la transmittance peut être due à la croissance de l'adsorption par les porteurs de charge libres [22, 29, 32, 84].

Les valeurs de l'énergies E<sub>g</sub> estimées par extrapolation de la partie linéaire de la fonction  $(h\nu)^2$  sur l'axe des énergies  $h\nu$  se situent entre 2.7 eV et 3.78 eV. La variation de E<sub>g</sub> entre ces valeurs extrêmes provient essentiellement de l'incorporation de l'antimoine dans la structure rutile SnO<sub>2</sub>. Lorsqu'on augmente la quantité SbCl<sub>3</sub> de 0g à 0.28 g dans le réactif SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, nous constatons que l'énergie E<sub>g</sub> décroît.

Pour conclure ce chapitre, nous avons confronté nos résultats avec ceux des autres travaux (tableau 4.1). Il ressort de cette confrontation que les propriétés électriques et optiques des couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé Sb dépendent de la technique de croissance et de la composition du réactif.

Tableau 4.2: les propriétés électriques et optiques de SnO<sub>2</sub> :Sb déposés par  
D'autres techniques

| Méthode d'élaboration SnO <sub>2</sub> :Sb | Propriétés électriques                                   |                          |  |                       | Propriétés optiques |       |
|--|--|--------------------------|--|-----------------------|---------------------|-------|
|  | N(/cm <sup>3</sup> )                                     | μn(cm <sup>2</sup> /V.S) | σ(Ω.cm) <sup>-1</sup> /ρ(Ω.cm)                             | R <sub>Sh</sub> (Ω/□) | T%                  | Eg    |
| Vacum e.beam evaporation [32]              |  |                          | /5.10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-3</sup>                      |                       | 90                  |       |
| Spray pyrolysis [62]                       | 6.9.10 <sup>20</sup> -1.1.10 <sup>21</sup>               | 18.5-19.2                | 2.10 <sup>3</sup> -3.4.10 <sup>3</sup>                     |                       | 90                  |       |
| CMD méthode[90 ]                           | 0.8.10 <sup>20</sup> -3.2.10 <sup>20</sup>               | 1-2                      | /4.10 <sup>-3</sup> -2.5.10 <sup>-3</sup>                  |                       | 85-65               |       |
| CVD [85 ]                                  |  |                          | /6.78.10 <sup>-3</sup>                                     | 55                    | 90                  |       |
| CVD [15 ]                                  | >10 <sup>20</sup>  | 15-30                    | /10 <sup>-3</sup>  |                       | 80                  |       |
| Sol-gel [16]                               |  |                          | /3.3.10 <sup>-2</sup>                                      | 600                   | 85                  |       |
| RF magnetron sputtering [21]               | 1.5.10 <sup>20</sup>                                     | 13                       | /3.7.10 <sup>-3</sup>                                      |                       | 70-90               |       |
| RF magnetron sputtering [22]               | 6.10 <sup>19</sup> -22.5.10 <sup>19</sup>                | 2.2-14                   | 6.5.10 <sup>-3</sup>                                       |                       | 85                  | 4.2   |
| RF Spray [84]                              | 3.10 <sup>20</sup><br>10 <sup>19</sup> -10 <sup>20</sup> | 10<br>30                 | /2.10 <sup>-3</sup><br>/10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-3</sup> |                       |                     |       |
| CVD  | 2.10 <sup>19</sup> -5.10 <sup>20</sup>                   | 18-35                    | /10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-3</sup>                        |                       |                     |       |
| Spray [33,38]                              | 10 <sup>19</sup> -6.8.10 <sup>21</sup>                   | 109-3                    |  | 2.17-38.22            | 54                  |       |
| RF magnetron Sputtering [7]                | 6.10 <sup>19</sup> -1.65.10 <sup>20</sup>                | 3.5-19                   | /(3-2).10 <sup>-3</sup>                                    |                       | 80-85               |       |
| RF bias Sputtering [31]                    | (10-18).10 <sup>19</sup>                                 | 15-20                    | /(0.5-3.7).10 <sup>-3</sup>                                |                       | 70-72               |       |
| PECVD [28]                                 | 7.10 <sup>19</sup> -10 <sup>21</sup>                     | 1.5 - 8                  | /50 - 10 <sup>-3</sup>                                     |                       |                     |       |
| Spray [8]                                  | (1.67-9.52).10 <sup>20</sup>                             | 7-9.6                    | /5.10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-4</sup>                      | 8.1                   |                     |       |
| APCVD                                      | (0.772-10.3).10 <sup>16</sup> en surface                 | 11.33-0.054              | /(13.4-3.66).10 <sup>-3</sup>                              | 361-9.23              | 91-33               | 2-4.1 |

## CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons déposé par la technique APCVD des couches minces d'Oxyde d'étain non dopé et dopé Sb sur des substrats en verre. L'épaisseur des couches minces obtenues varie entre 112.4nm et 162.13nm. L'indice de réfraction est proche de 2.

Nous avons montré à travers l'analyse MEB que l'Oxyde d'étain en couche mince est polycristallin. La distribution des grains est aléatoire. La taille des grains et les joints de grains évoluent en fonction des conditions expérimentales.

Nous avons montré à travers des mesures de Profilométrie que la surface des couches minces obtenues est rugueuse.

Nous avons établi par l'analyse EDAX que la phase en surface est  $\text{SnO}_x$  avec  $x$  variable entre 1 et 2. la valeur de  $x$  dépend des flux d'oxygène et d'argon.

Nous avons montré à travers l'analyse XRF la présence d'une phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . la présence d'une telle phase confirme la voie d'incorporation de Sb par insertion.

Nous avons montré par des mesures d'effet Hall et résistance en surface que la conductivité électrique des couches minces dopés diminue. Cela est due à la présence de la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Nous avons montré que la transmittance diminue lorsqu'on augmente la quantité de dopage. L'atténuation due à l'adsorption par les porteurs de charge libres.

Comme perspective à cette étude expérimentale, il peut être envisagé d'étudier l'évolution de la phase  $\text{SnO}_x$  en surface en fonction du débit d'Oxygène. D'autre part, on pouvait également s'intéresser à la relation qui existe entre l'évolution de la taille des grains, les joints de grains, la distribution des grains et la conductivité électrique en surface. Puis on pouvait envisager de mettre au point un procédé expérimental qui nous permet de contrôler les voies d'incorporation des impuretés par insertion ou substitution.

## REFERENCES

1. Lou J.C, Lin M. S, Chyi J. I. and Shieh.J.H., « Process study of chemically vapour-deposited SnO<sub>x</sub>(X≈2) films » thin solid films, 106(1983) 163-173.
2. Cavicchi R., Sukharev V. and Semancik S., « Time-dependent conductance of Pd-dosed SnO<sub>2</sub> (110) », surface science 418 (1998) L81-L88.
3. Koutsogianni. A. and Tsamakis. D., « Tin oxide APCVD thin films grown by SnCl<sub>4</sub> oxidation on glass and Si substrates in a cold wall reactor », J. Phys. IV France 11(2001) 377-373.
4. Chandrasekhar R. and Choy K. L., « Electrostatic spray assisted vapour deposition of fluorine doped tin oxide », Journal of Crystal Growth 231 (2001) 215-221.
5. Hayashi Y., Kondo K., Murai K., Moriga T., Nakabayashi I., Fukumoto H. and Tominaga K., « ZnO-SnO<sub>2</sub> transparent conductive films deposited by opposed target sputtering system of ZnO and SnO<sub>2</sub> targets », Vacuum 74 (2004) 607-611
6. Chang S. T., Leu I. C. and Hon M. H., « Electrodeposition of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> coatings with two-layer microstructure » Journal of crystal growth 273 (2004) 195-202.
7. Ma J., Hao X., Huang S., Huang J., Yang Y. and Ma H., « Comparison of the electrical and optical properties for SnO<sub>2</sub>:Sb films deposited on polyimide and glass substrates » Applied Surface Science 214 (2003) 208-213.
8. Thangaraju B., « Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO<sub>2</sub> thin films from SnCl<sub>2</sub> precursor » Thin Solid films 402 (2002) 71-78.
9. Kozyrkin B., « Investigation of composition, optical and electrophysical properties of tin dioxide films made by oxidative pyrolysis of tetraethyltin » J.Phys. IV france 11 (2001) 617-619.
10. Sun K., Liu J. and Browning N. D., « Correlated atomic resolution microscopy and spectroscopy studies of Sn(Sb)O<sub>2</sub> nanophase catalysts », Journal of catalysis 205 (2002) 266-277.
11. Ciriaco F., Cassidei L., Cacciatore M. and Petrella G., « First principle study of processes modifying the conductivity of substoichiometric SnO<sub>2</sub> based materials upon adsorption of Co from atmosphere » Chemical Physics 303 (2004) 55-61.

12. Ramamoorthy R., Kennedy M. K., Nienhaus H., Lorke A., Kruis F. E. and Fissan H., « Surface oxidation of monodisperse SnO<sub>x</sub> nanoparticles » *Sensors and Actuators B* 88 (2003) 281-285.
13. Sergent N., « Dioxyde d'étain : Synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différents gaz polluants. Application a la catalyse de No<sub>x</sub> », thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-etienne (2003).
14. Bouduin N., « Dépôt de couches minces d'Oxyde d'étain pur ou dopé par procédé plasma CVD basse pression. Caractérisation énergétique et réactionnelle de la décharge par techniques spectroscopiques et modélisation » thèse de doctorat, Université de Paris 2001.
15. Hoflund. G. B., Cos. D. F. and Woodson. G. L., « Surface characteristics of antimony-doped tin oxide films », *thin solid films*, 78 (1981) 357-363.
16. Orel. B., Stangar. L. U. and Kalcher K., « Electrochemical and structural properties of SnO<sub>2</sub> and Sb:SnO<sub>2</sub> transparent electrodes with mixed electronically conductive and ion-storage characteristics », *J. Electrochem. Soc*; Vol. 141, No. 9 (1994) L127-L130.
17. Agashe C. and Marathe B., « Influence of film thickness and substrate on the growth of sprayed SnO<sub>2</sub> :F films », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26 (1993) 2049-2054.
18. Wu. W. and Chiou. B., « Effet of annealing on electrical and optical properties of RF magnetron sputtered indium tin oxide films », *applied surface science* 68 (1993) 497-504.
19. Guadarrama. G. V., Juarez. A. S., Silver. A. T. and Ortiz. A., « Properties of SnO<sub>x</sub> :F thin films prepared by pyrolysis of SnCl<sub>2</sub> » 2<sup>nd</sup> world conference and exhibition on photovoltaic solar energy conversion (1998) 724-727.
20. Elangovan E., Ramesh K. and Ramamurthi K., « Studies on the structural and electrical properties of spray deposited SnO<sub>2</sub>:Sb thin films as a function of substrate temperature », *Solid State Communications* 130 (2004) 523-527.
21. Xiaotao hao J., Ma H., Xu X., Yang Y., Huang S., Zhang D. and Cheng C., « RF magnetron sputtering SnO<sub>2</sub> :Sb films deposited on organic substrates », *Solid state communications* 121 (2002) 345-349.
22. Ma H., Hao X., Ma J., Yang Y., Huang J., Zhang D. and Xu X., « Thickness dependence of properties of SnO<sub>2</sub>:Sb films deposited on flexible substrates » *Applied Surface Science* 191 (2002) 313-318.
23. Pan X. and Zheng J. G., « Microstructure of and crystal defects in the nanocrystalline tin dioxide thin films », *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 472 (1997) 87-91.

24. Nehasil V., Janecek P., Korotchenkov G. and Matolin V., « Investigation of behaviour of Rh deposited onto polycrystalline SnO<sub>2</sub> by means of TPD, AES and EELS » *Surface Science* 532-535 (2003) 415-419.
25. Vaufrey D., « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO/ Semiconducteurs organiques », thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon (2003).
26. Delgado R., « Tin oxide gas sensors : An electrochemical approach », thèse de doctorat, Université de Barcelona (2002).
27. Matsui Y., Yamamoto Y. and Takeda S., « Stability in electrical properties of Ultra thin tin oxide films », *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 621* (2000) Q4.9.1-Q4.9.6.
28. Kim K., Yoon S., Lee W. And Kim K., « Surface morphologies and electrical properties of antimony-doped tin oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition » *Surface and coating Technology* 138 (2001) 229-236.
29. Bernardi M. I. B., Soledade L. E., Santos I. A., Leite E. R., Longo E. and Varela J. A., « Influence of the concentration of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films produced by the pechini method », *Thin Solid Films* 405 (2002) 228-233.
30. Kaplan R. and Kaplan B., « Characterization of the SnO<sub>2</sub>/P contact resistance and SnO<sub>2</sub> properties in operating a-Si :H P-I-n Solar cells » *J. Phys* 26 (2002) 459-463.
31. Hao X., Ma J., Zhang D., Yang Y., Xu X., Chen F. and Ma H., « Electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub> :Sb films prepared on polyimide substrate by r.f. bias sputtering » *Applied Surface Science* 189 (2002) 157-161.
32. He Y. S., Campbell J. S. and Murphy R. C., « Electrical and optical characterization of Sb:SnO<sub>2</sub> », *J. Mater. Res;* Vol. 8, No. 12 (1993) 3131-3135.
33. Ramamurthi K. and Elangovan E., « Studies on optical properties of polycrystalline SnO<sub>2</sub> :Sb thin films prepared using SnCl<sub>2</sub> precursor », *cryst. res. technol.* 38, No. 9 (2003) 779-784.
34. Acosta. D. R., Estrada. W., Castanedo. R., Maldonado. A., Valenzuela. M. A., « Structural and surface studies of tin oxide films doped with fluorine » *thin solid films* 375 (1998) 147-150.
35. Ying M., Xia Y., Sun Y., Ma Y. and Zhao M., « Emission properties of laser ablation of SnO<sub>2</sub> : Sb transparent conducting film and KTiOPO<sub>4</sub> crystal », *Optics et Laser Technology* 35 (2003) 475-480.
36. Canut B., Teodorescu V., Roger J. A., Blanchin M. G., Daoudi K. and Sandu C., «Radiation-induced densification of sol-gel SnO<sub>2</sub> :Sb films » *Nuclear instruments and methods in physics research B* 191 (2002) 783-788.

37. Leite E. R., Bernardi M. I. B., Longo E., Varela J. A. and Paskocimas C. A. « Enhanced electrical property of nanostructured Sb-doped SnO<sub>2</sub> thin film processed by soft chemical method » *Thin solid films* 449 (2004) 67-72.
38. Elangovan E. and Ramamurthi K., « A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films », *Applied Surface Science* xxx (2005) xxx-xxx.
39. Ebski J., « Oxide semiconductors », Pergamon press 1973, Vol 4.
40. Oviedo J. and Gillan M. J., « Reconstruction of strongly reduced SnO<sub>2</sub>(110) studied by first-principles methods », *Surface Science* 513 (2002) 26-36.
41. Batzill M., Katsiev K. and Diebold U., « Surface morphologies of SnO<sub>2</sub>(110), *Surface Science* 529 (2003) 295-311.
42. Vishwakarma. S. R., Upadhyay. J. P. and Prasad. H. C., « Physical properties of arsenic-doped tin oxide thin films », *thin solid films*, 176 (1989) 99-110.
43. Jiang Y., (Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur », thèse de doctorat, Université de Paris-sud centre d'Orsay (1992).
44. Schmid W., « Consumption measurements on SnO<sub>2</sub> sensors in low and normal oxygen concentration », thèse de doctorat, Université de Tubingen (2004).
45. Qadri. S. B., Kim. H., Khan. H. R., Piqué. A., Horwitz. J. S., Chrisey. D., Kim. W. J. and Skelton. E.F., « Transparent conducting films of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and ZnO-ZrO<sub>2</sub> » *thin solid films* 377-378(2000) 750-754.
46. Szczuko. D., Xwerner. J., Oswald. S., Behr. G. and Wetzig. K., « XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO<sub>2</sub> » *applied surface science* 179 (2001) 301-306.
47. Chen M., ei Z. L. Wang X, Yu Y. H., Liu X. H, Sun C. and Wen L. S. « Intrinsic limit of electrical properties of transparent conductive oxide films », *J. Phys.* 33 (2000) 2538-2548.
48. Morgan D. V., Aliyu Y. H., Bunce R. W. and Salehi A., « Annealing effects on optoelectronic properties of sputtered and thermally evaporated indium-tin-oxide films », *thin solid films* 312 (1998) 268-272.
49. Kololuoma T., Karkkainen A. H. O., Tolonen A. and Rantala J. T., « Lithographic patterning of benzoylacetone modified SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>:Sb thin films » *Thin solid films* 440 (2003) 184-189.
50. Minami T., Kakumu T. Shimokawa K. and Takata S., « New transparent conducting ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> thin films prepared by magnetron sputtering », *thin solid films* 317 (1998) 318-321.
51. Ikuta A., « Tin dioxide thin films prepared by chemical vapor deposition », *solar energy materials and solar cells* 28 (1992) 209-215.

52. Melsheimer J. and Ziegler D., « Thin tin oxide films of low conductivity prepared by chemical vapour deposition », thin solid films. 109 (1983) 71-83.
53. Murty N. S., Bhagavat G. K. and Jawalekar S.R., « Physical properties of tin oxide films deposited by oxidation of SnCl<sub>2</sub> », thin solid films, 92 (1982) 347-354.
54. Ocampo E., Arce R., Koropecski R. R. and Buitrago R. H., « Effects of the carrier gas on properties of SnO<sub>2</sub> deposited by pyrolysis », Solar energy materials and solar cells 36 (1995) 327-337.
55. Volmer M. and Weber A., « Keimbildung übersättigten gebilden », Z. phys. Chem, vol 119, 227 (1926) 277-301.
56. Kossel W. « Zur theorie des kristallwachstums », Nachr. Ges. wiss. Göttingen, pp 135 (1927) 135-143.
57. Mraouefel A., « Modelisation et simulation, a l'échelle atomique, de la croissance cristalline homoépitaxiale de quatre couches atomiques de GaAs/GaAs (100) : étude de la diffusion inter et intra-couches », mémoire de magister (2002).
58. Werner K. and Ban V. S., « Thin film processes », Academic Press. Inc (1978).
59. Galerie A., « Traitements de surfaces en phase vapeur », Hermès Science Publications (2002).
60. Boch P., « Propriétés et applications des céramiques », Hermès Science Publications (2001).
61. Ma J., Ji F., Ma H. and Li S., « Preparation and characterization of ZnO films by an evaporating method », J. Vac. Sci. Technol. A 13(1) (1995)92-94.
62. Kishinau., « Spray-deposited SnO<sub>2</sub>-nSi solar cells » applied physics.
63. Ristov M. and Sinadinovski G., « Chemical deposition of Cu<sub>2</sub>O thin films », thin solid films . 123 (1985) 63-67.
64. Jonsson U., Olofsson G., Malmqvist M. and Ronnberg I., « Chemical vapour deposition of silanes », Sixth international conference on thin films, Stockholm, Sweden, 13-17 (1984).
65. Pauleau Y., « Chemical vapour deposition of tungsten films for metallization of integrated circuits », thin solid films. 122 (1984) 243-258.
66. Sundaram K. B. and Bhagavat G. K. « X-Ray and electron diffraction studies of chemically vapour-deposited tin oxide films », thin solid films, 78 (1981) 35-40.
67. Jansson U. and Carlsson J. O., « Chemical vapour deposition of Boron carbides in the temperature range 1300-1500 K and at a reduced pressure », Sixth international conference on thin films, Stockholm, Sweden , august13-17 (1984).

68. Kojima M., Kato H. and Imai A., « Electronic conduction of tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition », *J. Appl. Phys.* 64 (4) (1988) 1902-1905.
69. Hellmich W., Braunmuhl C. B., Muller G., Sberveglieri G., Berti M. and Perego C., « The kinetics of formation of gas-sensitive RGTO-SnO<sub>2</sub> films », *Thin Solid Films* 263 (1995) 231-237.
70. Aste T., Beruto D., Botter R., Ciccarelli C., Giordani M. and Pozzolini P., « Microstructural development during the oxidation process in SnO<sub>2</sub> thin films for gas sensors », *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994) 637-641.
71. Korotcenkov G., Macsanov V., Brinzari V., Tolstoy V., Schwank J., Cornet A. and Morante J., « Influence of Cu<sup>-</sup>, Fe<sup>-</sup>, Co<sup>-</sup>, and Mn-oxide nanoclusters on sensing behavior of SnO<sub>2</sub> films » *Thin solid films* 467 (2004) 209- 214.
72. Castro R. H. R., Hidalgo P., Muccillo R. and Gouvea D., « Microstructure and structure of NiO-SnO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> systems » *Applied Surface Science* 214 (2003) 172-177.
73. Ohring M., « *Materials Science of thin films deposition and structure* », second edition, Academic Press (2002).
74. Luth H., « *Solid surfaces, interfaces and thin films* », 4<sup>ème</sup> edition, Springer (2001).
75. Kessler D. A., Olami Z., Oz J., Procaccia I., Somfai E. and Sander L. M., « Diffusion-limited aggregation and viscous fingering in a wedge : Evidence for a critical angle » *Physical Rev E*, Vol 57, No 6 (1998) 6913-6916.
76. Parkinson J., Kadler K. and Brass A., « Simple physical model of collagen fibrillogenesis based on diffusion limited aggregation » *J. Mol. Bio* 247 (1994) 823-8310.
77. Maffei T. G. G., Owen G. T., Penny M., Ferkel H. S. and Wilks S. P., « STM patterning of SnO<sub>2</sub> nanocrystalline surfaces », *Applied Surface Science* 234 (2004) 2-10.
78. Leite E. R., Giraldo T. R., Pontes F. M. and Longo E., « Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature », *Applied Physics Letters* Vol 83 No 8 (2003) 1566-1568.
79. Zhang J. and Gao L., « Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles by a new hydrothermal method », *Materials Chemistry and Physics* 87 (2004) 10-13.
80. Braz A. B., Kahn H., Ratti G. and Tassinari M. M. L., « Technological characterization of low grade phosphate from salitre , MG-Brazil », *Applied Mineralogy*, Pecchio et al. (2004). 981-984.
81. Schroder D., « *Semiconductor material and device characterization* », wiley Interscience (1990).

82. Murty N. S. and Jawalekar S. R., « Structural studies of chemically vapour-deposited tin oxide films », thin solid films. 100 (1983) 219-225.
83. Murty N. S. and Jawalekar S. R., « Effect of deposition parameters on the microstructure of chemically vapour-deposited SnO<sub>2</sub> films », thin solid films, 102 (1983) 283-289.
84. Suzuki. K. and Mizuhashi. M., « Structural, electrical and optical properties of R.F-magnetron- sputtered SnO<sub>2</sub> :Sb films », thin solid films, 97 (1982) 119-127.
85. Murty N. S. and Jawalekar. S. R., « Characterization of antimony-doped tin oxide films for solar cell applications », thin solid films, 108 (1983) 277-283.
86. Ray S., Dutta J. and Barua A. K., « Bilayer SnO<sub>2</sub> : In/SnO<sub>2</sub> thin films as transparent electrodes of amorphous silicon solar cells », Thin Solid Films, 199 (1991) 201- 207.
87. Quintela B. M. and Martins R., « Electro-optical properties of large area ITO layers produced by RF magnetron sputtering », 14<sup>th</sup> European photovoltaic solar energy conference, Barcelona, Spain (1997).
88. Laser D., « Properties of indium oxide films prepared by the reactive evaporation of indium », Thin Solid Films, 90 (1982) 317-321.
89. Hu J. and Gordon R. G., « Electrical and optical properties of doped Tin and Zinc oxide thin films by atmospheric pressure chemical vapor deposition », American Institute of Physics (1992) 381-387.
90. Iida H., Mishuku T., Ito A., Kato K., Yamanaka M. and Hayashi Y., « Sb-doped SnO<sub>2</sub> films deposited by the CMD (Chemical Mist Deposition) method », Solar Energy Materials 17 (1988) 407-423.